

CARLOS MANUEL GILES ANTUNEZ DE MAYOLO

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM ÂNGULOS DE BRAGG
EM TORNO DE $\pi/2$

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

CURITIBA
1991



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

ATA DA DEFESA DE TESE DE MESTRADO DO SR. CARLOS MANUEL GILES
ANTUNEZ DE MAYOLO

TÍTULO DA TESE: "Difração de Raios-X em Ângulos de Bragg em Torno
de $\Pi/2$ ".

Em sessão pública de defesa de tese, iniciada às
quinze horas e trinta minutos, nesta data, após um seminário so-
bre o assunto da tese e arguição pela banca, esta decidiu atri-
buir Conceito A.

Curitiba, 22 de março de 1991.

Banca Examinadora:

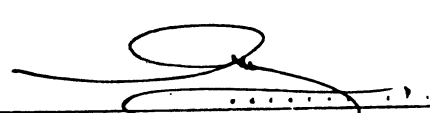


Prof. CESAR CUSATIS

Presidente/Orientador - UFPR



Prof. FRANCISCO CESAR DE SÁ BARRETO
UFMG



Prof. ANTONIO RICARDO BROHER RODRIGUES
LNLS e IFQSC/USP

**A meus pais e amigos
Antonio e Barbara**

Aos meus irmãos Tony, Carla,
Felipe e Dani,
Luciana, Ariel e Lucas

Agradecimentos

A Cesar Cusatis pela orientação, dedicação, amizade e entusiasmo que sempre manifestou durante a minha formação profissional desde os tempos da iniciação científica.

A todo o Grupo de Optica de Raios-x e Instrumentação pelo apoio e amizade que me ofereceram tornando possível a realização deste trabalho.

Ao Prof. Colella e Dr. Durbin da universidade de Purdue (Indiana-EUA) que autorizaram o uso do programa de teoria dinâmica de n-feixes. A Liu Lin pela ajuda na instalação deste programa no computador do LNLS.

Ao prof. Parente pelo empréstimo do bloco de germânio utilizado neste trabalho.

Aos professores V. Dumke e R. Robert pela ajuda e "dicas" em diversas fases deste trabalho.

Aos meus amigos e colegas da pós-graduação e graduação em Física.

A Clarinda que me mostrou o significado da vida e do Amor. A amiga que se entregou e acreditou em mim, a companheira que esteve do meu lado nos momentos mais difíceis, à pessoa que como poucos está engajada na luta por um mundo melhor.

Ao Sergio que mesmo não estando mais conosco iluminou o meu caminho para a chama do conhecimento de uma vida de paz.

A Baba meu Professor e Amigo.

SUMARIO

Lista de Tabelas	vii
Lista de Figuras	viii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
Capitulo I. Introdução	1
Capitulo II. Teoria Dinâmica de Difração de Raios-x	3
A. Histórico	3
B. Teoria Dinâmica	7
1. Constante Dielétrica, Fator de Estrutura e Índice de Refração	9
2. Equação Fundamental da Teoria Dinâmica	14
3. Caso de Dois Feixes	16
C. Refletividade e Transmissividade no Caso Bragg	26
1. Expressões para a Lâmina Fina	26
2. Refletividade para o Cristal Semi-Infinito	30
Capitulo III. Teoria Dinâmica para o Caso em que $\theta_B \approx \pi/2$	32
A. Revisão da teoria dinâmica para o caso em que $\theta_B \approx \pi/2$	32
1. Expressões propostas por Caticha e Caticha-Ellis	34
2. Expressões propostas por Graeff e Materlik	36
3. Comparação das expressões propostas por (C.&C.E.) e (G.&M.)	37
4. Comparação dos procedimentos de obtenção de expressões válidas para o caso em que $\theta_B \approx \pi/2$	39

5. Algumas expressões de Hashizume e Nakahata	42
B. Expressões gerais para o parâmetro y e para a lei de Bragg	42
1. Comentários sobre a lei de Bragg	43
2. Expressão geral para o parâmetro y	44
3. Dependência de y com o ângulo de incidência	45
4. Dependência de y com o comprimento de onda ou expressão geral para a lei de Bragg	48
5. Expressão geral para a resolução em energia	50
C. Características e particularidades da difração de raios-x com $\theta_B \approx \pi/2$	52
1. Caso do cristal semi-infinito	54
2. Caso da lâmina plana e paralela com espessura finita	58
3. Formalismo matricial da teoria dinâmica e o programa de n-feixes	62
 Capítulo IV. Difratométrica de duplo cristal na difração de raios-x com $\theta_B \approx \pi/2$	64
A. Introdução	64
B. Medidas de perfis de linha de monocristal com $\theta_B \approx \pi/2$	65
1. Descrição do experimento	65
2. Resultados	66
3. Análise e interpretação dos resultados experimentais	69
C. Medidas de perfis de linha de duplo cristal com $\theta_B \approx \pi/2$	71
1. Descrição do experimento	72
2. Perfis de linha de duplo cristal	73
3. Determinação da resolução em energia do feixe ..	82

D. Análise e discussão	84
1. Diagrama de Dumond para $\theta_B \approx \pi/2$	84
2. Análise da teoria do espectrômetro de duplo cristal para $\theta_B \approx \pi/2$	90
a. Correções para a determinação do ângulo de Bragg	96
b. Aplicação de expressões da teoria do espectrômetro de duplo cristal para $\theta_B \approx \pi/2$	100
c. Conclusões	101
Capítulo V. Monocromador de alta resolução em energia e difração de Bragg com $\theta_B \approx \pi/2$ em cristais finos.	103
A. Monocromador de cristal sulcado com $\theta_B \approx \pi/2$	103
1. Descrição do dispositivo	103
2. Propriedades e características do dispositivo ..	105
a. Número de reflexões do MCS	105
b. Divergência angular do feixe de saída do MCS .	107
c. Resolução em energia do MCS	108
d. Algumas particularidades do MCS	109
3. Caracterização do feixe de saída do dispositivo	112
a. Divergência angular do feixe de saída do MCS .	112
b. Caracterização do feixe de saída do MCS por perfis de linha de duplo cristal.	117
B. Medidas de perfis de difração do feixe transmitido em cristais finos com $\theta_B \approx \pi/2$	121
1. Descrição do experimento	121
2. Perfis de difração do feixe transmitido	123
3. Determinação da resolução em energia do feixe ..	132

4. Características de perfis de difração calculados para o caso da difração em $\theta_B \approx \pi/2$ em cristais finos.	134
C. Ocorrência de difração múltipla na difração de Bragg com $\theta_B = \pi/2$	139
1. Influência da divergência angular do feixe incidente	139
2. Comportamento com variações de temperatura da LF	141
3. Origem do "pico central" no perfil de difração do feixe transmitido em $\theta_B \approx \pi/2$	143
 Capítulo VI. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	 149
A. Conclusões	149
B. Sugestões para trabalhos futuros	151
 Capítulo VII. Apêndices	 152
A. Programa de teoria dinâmica. Caso do cristal semi-infinito	152
B. Programa de teoria dinâmica. Caso da lâmina plana e paralela de espessura finita t	165
 Capítulo VIII. Referências	 179

Lista de Tabelas

Tabela 4.1	Valores de λ e θ_b correspondentes às curvas da Fig.4.4	70
Tabela 4.2	Comparação dos resultados experimentais com valores calculados	94
Tabela 4.3	Sensibilidade de θ_b e ω_{corr} com pequenas variações de T e λ	95
Tabela 4.4	Correções para a determinação do ângulo de Bragg	98

Lista de Figuras

Fig.2.1	Superfície de dispersão para o caso de dois feixes	18
Fig.2.2	Detalhe da seção transversal da superfície de dispersão	19
Fig.2.3	A superfície de dispersão nos casos Laue e Bragg	20
Fig.2.4	Casos Laue e Bragg no espaço real	24
Fig.3.1	Refletividade para o Si 333 com $\lambda = 2.0903\text{Å}$ para três temperaturas diferentes	55
Fig.3.2	Refletividade para o Ge 620 com $\lambda = 1.78896\text{Å}$ para três temperaturas diferentes	56
Fig.3.3	Refletividade para o Si 777 com $\lambda = 0.89585\text{Å}$ para três temperaturas diferentes	57
Fig.3.4	Refletividade e transmissividade para uma lâmina fina de Si 777	59
Fig.3.5	Refletividade e transmissividade para uma lâmina fina de Si 777 de $50\mu m$ de espessura com $\theta_b = \pi/2$	60
Fig.3.6	Refletividade e transmissividade para uma lâmina fina de Si 777 de $150\mu m$ de espessura com $\theta_b = \pi/2$	60
Fig.3.7	Refletividade e transmissividade para uma lâmina fina de Ge 620 de $50\mu m$ de espessura com $\lambda = 1.788965\text{Å}$ e $T = 20.0^\circ C$	61
Fig.3.8	Refletividade e transmissividade para uma lâmina fina de Ge 620 de $50\mu m$ de espessura com $T = 10.0^\circ C$, neste caso $\theta_b = \pi/2$	62
Fig.4.1	Arranjo experimental para a obtenção de perfil de linha de monocristal de Ge 620 em $\theta_b \approx \pi/2$	66

Fig.4.2	Perfil de linha de monocristal de Ge 620 em $\theta_B \approx \pi/2$	67
Fig.4.3	Perfil de linha de monocristal de Ge 620 em $\theta_B \approx \pi/2$ com varredura $(\theta - 2\theta)$	68
Fig.4.4	Refletividade do Ge 620 para 5 comprimentos de onda diferentes mas dentro da largura natural do $\text{CoK}\alpha_1$	70
Fig.4.5	Arranjo experimental utilizado para a obtenção de perfis de linha de duplo cristal com $\theta_B \approx \pi/2$	72
Fig.4.6	Perfil de linha de duplo cristal de Ge 620 no arranjo paralelo (+,-), para $\theta_B \approx \pi/2$	74
Fig.4.7	Perfil de linha de duplo cristal correspondente aos arranjos não-dispersivo e dispersivo com $T=22^\circ\text{C}$	76
Fig.4.8	Perfil de linha de duplo cristal de Ge 620 para os arranjos (+,-) e (+,+) com $T=33^\circ\text{C}$	77
Fig.4.9	Perfil de difração de duplo cristal de Ge 620 com incidência de λ_1 (ver texto)	78
Fig.4.10	Perfil de linha de duplo cristal de Ge 620 com incidência de $\lambda_2 > \lambda_1$	80
Fig.4.11	Curva não dispersiva (+,-) do perfil de duplo cristal de Ge 620 com ângulos de Bragg muito próximo de $\pi/2$	81
Fig.4.12	Perfil de difração de duplo cristal no arranjo não dispersivo e com cristais de espessura em torno de $50\mu\text{m}$	82
Fig.4.13	Intensidade do feixe difratado no arranjo de duplo cristal não dispersivo durante a variação da temperatura do segundo cristal	83
Fig.4.14	Diagrama de Dumond para ângulos de Bragg em torno de $\pi/2$ para o caso de Ge 620 com $\text{CoK}\alpha_1$	85
Fig.4.15	Diagrama de Dumond para $\theta_B \approx \pi/2$ para duas temperaturas do cristal	86

Fig.4.16	Ampliação do diagrama de Dumond para a região de $\theta_b \approx 89.5^\circ$. Mostra-se a resolução em energia obtida para uma divergência angular em torno de $3'$	88
Fig.4.17	Perfil intrínseco da difração do Ge 620, calculado com $\lambda = 1.788965\text{Å}$ e $T = 20.0^\circ\text{C}$	91
Fig.4.18	Auto-correlação do perfil da Fig.4.17	92
Fig.4.19	Perfil de difração do espectrômetro de duplo cristal no arranjo não dispersivo para o Ge 620 com $T = 20^\circ\text{C}$	93
Fig.5.1	Esquema do monocromador de cristal sulcado de Ge 620	104
Fig.5.2	Foto do monocromador de cristal sulcado de Ge 620	105
Fig.5.3	Dependência do numero de reflexões que ocorrem no MCS em função de θ_b	106
Fig.5.4	Dependência da divergencia angular máxima de passagem permitida pelo MCS em função de θ_b .	108
Fig.5.5	Foto mostrando o feixe de saída do MCS	110
Fig.5.6	Foto do feixe difratado pelo MCS quando o feixe incidente passa por uma fenda de 0.05 mm	111
Fig.5.7	Arranjo experimental utilizado para analisar o feixe monocromatizado pelo MCS de Ge 620	112
Fig.5.8	Perfil de difração do Si 111 com incidência do feixe difratado pelo MCS	113
Fig.5.9	Perfil de difração semelhante ao da Fig.5.8, obtido aumentando-se θ_b do MCS de $42'$	114
Fig.5.10	Perfil de difração de Si 111 semelhante aqueles das Figs.5.8 e 5.9, aumentou-se θ_b do MCS de $59'$	115
Fig.5.11	Perfil de difração obtido diminuindo-se a divergência angular incidente sobre o cristal analisador Si 111	116

Fig.5.12	Esquema do arranjo de duplo cristal de Si 111 não dispersivo posicionado após o MCS e utilizado para caracterizar o feixe de saída do monocromador	118
Fig.5.13	Perfil de linha de duplo cristal de Si 111, arranjo paralelo	119
Fig.5.14	Perfil de linha de duplo cristal de Si 111 arranjo anti-paralelo	120
Fig.5.15	Arranjo experimental usado para a obtenção do perfil de difração transmitido em ângulos de Bragg em torno de, e inclusive, $\pi/2$	121
Fig.5.16	Foto do arranjo experimental utilizado para a obtenção de perfis de difração do feixe transmitido por uma lâmina de Ge 620 de $50\mu m$ de espessura, em $\theta_B \approx \pi/2$	123
Fig.5.17	Perfil de difração típico do feixe transmitido por uma lâmina fina de Ge 620	124
Fig.5.18	Perfis de difração do feixe transmitido realizado por varredura angular em dois eixos perpendiculares entre si	126
Fig.5.19	Perfil de difração do feixe transmitido com $T_{MCS} = 20.5^\circ C$ e $T_{LF} = 20.0^\circ C$	127
Fig.5.20	Perfil de difração em que o ângulo de Bragg é igual a $\pi/2$	128
Fig.5.21	Perfil de difração do feixe transmitido obtido diminuindo-se a temperatura da LF para $7.5^\circ C$	129
Fig.5.22	Perfil de difração do feixe transmitido obtido diminuindo θ_B do MCS de $1.21 \times 10^{-3} rad$ em relação ao perfil da Fig.5.21	130
Fig.5.23	Perfil de difração do feixe transmitido em que θ_B do MCS foi diminuído de $3.64 \times 10^{-3} rad$ em relação a Fig.5.22	131

Fig.5.24	Seqüência de tres perfís de difração do feixe transmitido obtidos com o mesmo comprimento de onda e com temperaturas da LF de 19°C, 16°C e 12°C	132
Fig.5.25	Intensidade do feixe transmitido pela LF durante variação de sua temperatura	133
Fig.5.26	Transmissividade de LF de Ge 620 calculado com $\lambda = 1.788831\text{Å}$ e $T_{LF} = 8.3^\circ\text{C}$	134
Fig.5.27	Comparação do perfil experimental da Fig.5.23 com o perfil calculado para a curva não dispersiva do perfil de difração do feixe transmitido em $\theta_B \approx \pi/2$	135
Fig.5.28	Transmissividade da LF calculada com os valores de λ e T correspondentes ao perfil da Fig.5.20	136
Fig.5.29	Transmissividade da LF calculada com valores de λ e T correspondentes ao perfil da Fig.5.22	137
Fig.5.30	Seqüência de perfís de difração do feixe transmitido calculados com os mesmos valores de λ e T que os perfís mostrados na Fig.5.24	138
Fig.5.31	Detalhe da região central do perfil de difração do feixe transmitido por uma LF de Ge 620 ...	140
Fig.5.32	Pico central do perfil de difração transmitido em que se posicionou uma fenda de 0.5 mm entre o MCS e a LF	141
Fig.5.33	Intensidade do feixe transmitido pela LF de Ge 620 durante a variação de sua temperatura quando posicionada angularmente no pico central	142
Fig.5.34	Esquema do arranjo experimental utilizado para a determinação da origem do pico central	144
Fig.5.35	Intensidades registradas simultaneamente nos três detetores posicionados conforme descrito na Fig.5.34	145

- Fig.5.36** Ocorrência de difração múltipla durante a difração de raios-x em $\theta_B = \pi/2$ 146
- Fig.5.37** Intensidades dos feixes difratados pela LF de Ge 620 na condição de incidência normal, posicionando-se um orifício de 0.5 mm como fenda F2 antes da LF 148

RESUMO

A difração de raios-x em ângulos de Bragg em torno de $\pi/2$ foi estudada tanto do ponto de vista teórico como experimental. Foi feita uma revisão das modificações propostas para a teoria dinâmica no caso de $\theta_b \approx \pi/2$ mostrando a equivalência entre dois procedimentos de obtenção da expressão do parâmetro angular γ em função do ângulo de incidência. Obteve-se uma expressão para este parâmetro válida nos casos de ângulos de Bragg longe e próximo de $\pi/2$. Uma expressão mais geral é obtida para a lei de Bragg e para a expressão da resolução em energia após uma difração de Bragg. Foram feitas medidas de perfis de difração de mono e duplo cristal nos arranjos paralelo e anti-paralelo do espectrômetro de duplo cristal de Ge 620 com $\text{CoK}\alpha_1$, em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$. Estudou-se a sensibilidade dos perfis com variações de temperatura do cristal e comprimento de onda incidente. Foi confeccionado e caracterizado um monocromador de cristal sulcado com lâminas de Ge 620 operando em ângulos de Bragg em torno de 89.5° . Obteve-se um feixe com grande resolução em energia na direção de incidência e com escolha de λ por meio do ajuste de sua temperatura. Foram feitas medidas de perfis de difração do feixe transmitido por uma lâmina cristalina de germânio, com espessura de $50\mu\text{m}$, em ângulos de Bragg em torno de, e inclusive, $\pi/2$. Verificou-se a grande sensibilidade destes perfis com variações da temperatura da lâmina de germânio e com o comprimento de onda incidente. Determinou-se a resolução em energia do feixe transmitido nestas condições. Encontrou-se grande semelhança entre os perfis experimentais e os calculados usando a teoria dinâmica modificada para o caso de $\theta_b \approx \pi/2$. Foi caracterizada a ocorrência de difração múltipla (caso de quatro feixes) na incidência normal de feixe monocromatizado por um monocromador de cristal sulcado sobre uma lâmina fina de germânio (620).

ABSTRACT

X-ray diffraction at Bragg angles around $\pi/2$ has been studied from the theoretical and experimental points of view. The proposed corrections to the dynamical theory in the $\theta_b \approx \pi/2$ case, have been reviewed showing the equivalence between two formalisms leading to a corrected expression for the dependence of the angular parameter γ with the angle of incidence. An expression for γ valid in the conventional and $\theta_b \approx \pi/2$ cases has been obtained. A general expression for Bragg law and for energy resolution after a Bragg diffraction was also deduced. Measurements of single and double crystal rocking curves have been made on the parallel and anti-parallel settings of the double crystal spectrometer for Ge 620 reflections and $\text{CoK}\alpha_1$ radiation at $\theta_b \approx \pi/2$. The rocking curves temperature and incident wavelength sensitivity have been observed. A grooved crystal monochromator with Ge 620 reflections operating at Bragg angles around 89.5° was constructed and characterized. A monochromatized beam in the incident direction with high energy resolution and fine tuning in λ , with its temperature variation, was obtained. Transmitted rocking curves of a thin Ge 620 crystal ($50\mu\text{m}$) at Bragg angles around and including $\pi/2$ were obtained for different crystals temperatures. Rocking curves great sensitivity with crystal temperature and incident wavelength were observed. The energy resolution of the transmitted beam was determined. Good agreement between experimental and calculated diffraction patterns, using a modified dynamical theory for the $\theta_b \approx \pi/2$ case, has been obtained. Multiple diffraction occurrence (four beam case) has been observed on the normal incidence condition of a monochromatized beam on a thin germanium (620) crystal.

Capítulo I. Introdução

Desde a sua descoberta [1], a difração de raios-x tem sido uma técnica muito utilizada em várias áreas do conhecimento e em particular no estudo da estrutura cristalina da matéria condensada. A óptica de raios-x visa a compreensão dos processos físicos que ocorrem na interação da radiação com a matéria, e a sua utilização para o desenvolvimento de novas técnicas de pesquisa em ciência básica e aplicada.

A difração de raios-x em ângulos de Bragg em torno de $\pi/2$ está abrindo novos caminhos no desenvolvimento da óptica de raios-x. Este caso particular da difração de raios-x em meios cristalinos, quando o feixe difratado retorna sobre si mesmo, possui propriedades e aplicações contrastantes com o regime de difração em ângulos normais, ângulos de Bragg abaixo de 89° . A alta resolução em energia do feixe difratado e as grandes larguras nos perfis de difração, características importantes deste regime de difração, estão sendo fundamentais para novas técnicas como, por exemplo, o estudo do espalhamento inelástico de raios-x por fônons da rede cristalina e o desenvolvimento de uma nova técnica de cristalografia de superfícies em cristais mosaicos pela técnica de ondas estacionárias.

O desenvolvimento desta técnica é muito recente. Os primeiros trabalhos teóricos abordando este assunto surgiram em 1970, porém a existência de poucos trabalhos experimentais nesta área, até o presente momento, se justifica pela dificuldade experimental do uso da difração de raios-x em $\theta, \approx \pi/2$.

O objetivo deste trabalho foi o de encontrar métodos experimentais de medida e utilização do feixe de raios-x difratado em ângulos de Bragg em torno de, e inclusive em, $\pi/2$. O nosso interesse por este assunto começou a partir da possibilidade de utilização destes métodos no funcionamento de novos dispositivos interferométricos, do tipo Fabry-Perot e Michelson, para raios-x. O ponto de partida para este estudo foi o desenvolvimento de uma teoria dinâmica para o caso da difração em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$.

A seguir será apresentada a teoria dinâmica de difração de raios-x (capítulo 2) necessária para se analisar as correções que devem ser introduzidas nesta teoria para o caso da difração em ângulos de Bragg em torno de $\pi/2$ (capítulo 3). Nos capítulos 4 e 5 serão apresentados os resultados experimentais obtidos neste trabalho. A medida de perfis de difração de mono e duplo cristal em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$ se encontram no capítulo 4. Medidas de perfis de difração transmitidos em monocristais de germânio de espessura em torno de $50\mu m$, em ângulos próximos de, e inclusive, $\pi/2$ se encontram no capítulo 5. Finalmente, no capítulo 6 se encontram as conclusões e sugestões para o prosseguimento deste trabalho.

Capítulo II. Teoria Dinâmica de Difração de Raios-x

A. Histórico

A descoberta da difração de raios-x em 1912 por Laue, Fridrich e Knipping [1], marcou o nascimento da óptica de raios-x.

A comprovação da natureza ondulatória dos raios-x e da estrutura periódica dos átomos nos cristais, decorrentes da descoberta de 1912, permitiram o desenvolvimento de teorias para a explicação deste fenômeno. Basicamente duas linhas gerais foram desenvolvidas levando às teorias cinemática e dinâmica de difração de raios-x.

A teoria cinemática, desenvolvida por Darwin [2] em 1913, considera a interação de cada átomo com a onda incidente, desprezando a sua interação com as ondas espalhadas pelos outros átomos do cristal. Esta teoria explicava satisfatoriamente os resultados obtidos para a determinação de estruturas cristalinas, muito desenvolvida após a descoberta da difração de raios-x. Porém, os valores experimentais para as intensidades difratadas por cristais perfeitos não coincidiam com as previsões desta teoria. De fato as interações entre o campo de onda espalhado e o campo de onda incidente dentro do cristal têm grande influência na intensidade difratada. A consideração desta interação entre os vários campos de onda existentes no cristal é descrita pela teoria dinâmica de difração de raios-x.

O modelo usado para a descrição do meio cristalino diferencia os dois formalismos desenvolvidos para a teoria dinâmica. O formalismo de Ewald [3] desenvolvido em 1917, considera o cristal formado por uma rede tridimensional de ressoadores pontuais (dipolos oscilantes), responsáveis pelo espalhamento do campo eletromagnético. O formalismo adotado por Laue [4] em 1931, considera uma distribuição contínua da densidade de elétrons, descrita por uma constante dielétrica complexa e periódica, como havia sido feito por Bethe [5] no desenvolvimento de uma teoria dinâmica de difração de elétrons.

A teoria de Laue era restrita a um caso muito particular, o da incidência de uma onda plana e monocromática sobre um cristal estruturalmente perfeito. A ausência de um problema físico real ao qual pudesse ser aplicada, ou devido à sua particularidade teórica, levou a teoria dinâmica ao esquecimento por quase 50 anos. O desenvolvimento da física de semicondutores com a elaboração de técnicas de crescimento de monocristais com alta perfeição cristalina, após a segunda guerra mundial, permitiu a solução destes problemas ressuscitando o interesse pela teoria dinâmica de difração de raios-x.

Em 1961, Kato, baseado nos resultados da detecção de efeitos de interferência (pendellösung) [6], mostrou a necessidade da formulação de uma teoria dinâmica com incidência de ondas esféricas [7], o que foi feito em 1968 [8]. É interessante notar que a verificação experimental da existência do "pendellösung", teve que esperar 43 anos após a sua previsão para ser realizada.

O desenvolvimento da óptica de raios-x prosseguiu com o descobrimento de novas técnicas. Em 1965 Bonse & Hart [9] desenvolveram a interferometria de raios-x. A difração múltipla descoberta por Renninger [10] em 1937, desenvolveu-se a partir de 1965 [11]. A técnica de topografia de raios-x, desenvolvida no final da década de 1950, teve um grande impulso após o desenvolvimento da teoria dinâmica para cristais imperfeitos de Takagi [12] e Taupin [13] em 1962, permitindo o desenvolvimento de cálculos quantitativos de topografias de raios-x.

Em 1965 foi feita a primeira proposta de utilização da difração de raios-x com $\theta_B \approx \pi/2$. Bottom [14] propôs um dilatômetro de alta resolução para a medida da perfeição cristalina, baseado num difratômetro de duplo cristal operando em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$. Grandes ângulos de Bragg aumentariam a sensibilidade dos perfis de difração com variações do parâmetro de rede e o arranjo não dispersivo de um difratômetro de duplo cristal permitiria a

obtenção de uma baixa dispersão em energia¹. Esta idéia foi implementada pela primeira vez, para a difração de neutrons, por Alefeld [15]. Em 1970 Sykora & Peisl [16] na Alemanha e Bottom & Carvalho [17] no Brasil, utilizaram difratômetros de duplo cristal com $\theta_B \approx \pi/2$ como dilatômetros de raios-x, usando radiação branca de tubos convencionais. O mesmo método foi também utilizado por Freund [18] em 1972.

É interessante notar como os autores destes trabalhos não perceberam características muito importantes deste caso, a grande largura das curvas de difração, e a alta resolução em energia da difração em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$. De fato os trabalhos acima citados mostram curvas com largura a meia altura da ordem de vários minutos de arco. E a alta resolução em energia da difração com $\theta_B \approx \pi/2$ era considerada como um empecilho para a aplicação de uma técnica precisa de medida de parâmetros de rede ("a alta dispersão em comprimentos de onda" como citada nos trabalhos destes autores). Deve-se notar que estes trabalhos não utilizaram a teoria dinâmica de raios-x, mas simplesmente deduziram expressões a partir da lei de Bragg no caso em que $\theta_B \approx \pi/2$.

Em 1972 Kohra & Matsushita [19], a partir de considerações geométricas da superfície de dispersão da teoria dinâmica, previram larguras angulares dos perfis de difração em ângulos próximos de $\pi/2$ mil vezes maiores do que as encontradas em ângulos longe de noventa graus. Em 1979 Brummer, Hoche & Nieber [20] (B.H.&N.) propõem expressões analíticas da teoria dinâmica para a difração próxima de $\pi/2$, simultaneamente a uma proposta de um interferômetro de Fabry-Perot na região dos raios-x por Steyerl & Steinhauser [21]. O trabalho de (B.H.&N.) mostra que é necessário corrigir determinadas aproximações realizadas na teoria dinâmica convencional e, em particular, a expressão do parâmetro de incidência, y . Mostrou-se também a equivalência entre os

¹ A análise da expressão para a resolução em energia mostra que para $\theta_B \approx \pi/2$ existe uma alta dispersão em energia. Este fato dificultaria a medida precisa de variações do parâmetro de rede. A idéia apresentada por Bottom, consistia em propor uma solução para este "problema". O arranjo não dispersivo do difratômetro de duplo cristal eliminava a grande dispersão em energia na difração de Bragg com $\theta_B \approx \pi/2$.

resultados obtidos desta maneira com aqueles da chamada teoria dinâmica estendida, desenvolvida alguns anos antes [22] para o estudo da difração rasante e extremamente assimétrica. Em 1981 é publicado um trabalho por Caticha & Caticha-Ellis [23] (C.&C.E.) equivalente ao trabalho de (B.H.&N.), mas com expressões mais gerais, para o caso da difração por um cristal semi-infinito.

Em 1982 Graeff & Materlik [24] (G.&M.) obtiveram experimentalmente um feixe com alta resolução em energia (10 meV para a energia de 15.8 keV), com a difração em ângulos muito próximos de $\pi/2$, comprovando a característica de alta resolução em energia de monocromadores em retrodifração. Este trabalho deu origem à possibilidade do desenvolvimento de estudos de espalhamento inelástico de raios-x por fônons da rede cristalina, experimentos que estão sendo realizados atualmente por vários grupos [25] em todo o mundo². No trabalho de (G.&M.) existe o desenvolvimento de expressões analíticas válidas para ângulos próximos de $\pi/2$, baseadas nas equações já publicadas anteriormente por Bonse & Graeff [26], assim como uma comparação dos seus resultados experimentais com as previsões teóricas por eles desenvolvidas.

Uma característica importante da difração em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$ é a possibilidade de ocorrência de difração múltipla na condição exata de retrodifração. Vários autores já apontaram para esta característica [21,23,24] mas esta não foi considerada nos desenvolvimentos teóricos apresentados. Em 1984 Colella & Luccio [27], utilizando o desenvolvimento de um formalismo matricial da teoria dinâmica válido para o caso de n feixes [28], mostraram que o caso particular de difração com $\theta, \approx \pi/2$ pode ser estudado com vantagens a partir deste formalismo. De fato, o formalismo desenvolvido para o caso de n feixes tem como característica principal a não utilização de aproximações no desenvolvimento das expressões para a obtenção das refletividades e transmissividades na teoria dinâmica. Este

² Vários grupos em diversos laboratórios de radiação síncrotron iniciaram projetos para o estudo do espalhamento inelástico de raios-x, mas até o presente momento, de acordo com meu conhecimento, somente o grupo de Burkel e Peisl, no HASYLAB, em Hamburgo, implementaram e estão usando esta técnica.

formalismo possui ainda a vantagem que a ocorrência de difração múltipla durante a difração a $\pi/2$ não é excluída e pode ser analisada.

Finalmente deve-se mencionar o trabalho de Kushnir & Suvorov [29] que em 1986 obtiveram um perfil de difração com largura a meia altura de 30 minutos de arco para a reflexão de Ge 620 com $\theta_b \approx \pi/2$. Existe ainda um último trabalho destes autores [30] em que utilizam a reflexão de Bragg em ângulos próximos de $\pi/2$ para obter um feixe focalizado em duas direções.

O interesse atual pela difração de raios-x em ângulos próximos de $\pi/2$ se concentra no aproveitamento de características próprias a este regime de difração. Por um lado, a alta resolução em energia é explorada em experimentos que precisam de uma boa monocromatização, como é o caso do estudo de espalhamento inelástico de raios-x. Por outro lado, a pequena sensibilidade a defeitos estruturais da rede cristalina devido às grandes larguras angulares de suas curvas de difração está sendo usada para o desenvolvimento de uma técnica de ondas estacionárias em cristais mosaicos [31,32].

Outras aplicações da difração com $\theta_b \approx \pi/2$, ainda em fase de desenvolvimento, são: o aproveitamento da grande intensidade integrada e focalização possíveis neste caso e a possibilidade de uso de "espelhos" de raios-x em novos dispositivos interferométricos e em possíveis cavidades ressonantes para lasers de raios-x.

O prosseguimento deste capítulo se fará com a apresentação de mais duas seções. Em primeiro lugar se mostrará o desenvolvimento da teoria dinâmica convencional. Em seguida, será mostrada a dedução de expressões para a refletividade e a transmissividade para o caso Bragg. Estas expressões serão utilizadas para a comparação entre os perfis de difração calculados e os resultados obtidos experimentalmente, apresentados nos capítulos 4 e 5.

B. Teoria Dinâmica

O estudo da difração de raios-x consiste em resolver o problema da interação de um campo de ondas eletromagnéticas com um meio

cristalino. Esta teoria, seguindo o formalismo apresentado por Laue [1,33] em 1931, se apresenta como um problema do eletromagnetismo clássico em que se resolvem as equações de Maxwell num meio caracterizado por uma constante dielétrica complexa, anisotrópica e periódica.

Durante a propagação da onda eletromagnética neste meio, a sua interação com os elétrons provoca uma perturbação da densidade eletrônica dentro do cristal dando origem a um campo de ondas espalhadas. Ocorre portanto a interação destes dois campos de ondas formando um único campo de ondas dentro do cristal cujas condições dinâmicas de auto-consistência são descritas pelas equações de Maxwell.

Uma visão do conceito físico que está nos fundamentos da teoria dinâmica de difração de raios-x pode ser obtida através do formalismo apresentado por Ewald [34]. A teoria dinâmica é tratada como uma extensão da teoria de dispersão da óptica para a região de comprimentos de onda mais curtos. Este problema dinâmico tem uma analogia muito grande com a teoria das pequenas oscilações de um sistema mecânico em torno de suas posições de equilíbrio.

Ewald fez uma analogia entre um sistema mecânico formado por n pêndulos acoplados por molas com um campo de onda formado por n feixes. Comparando estes dois sistemas, a dependência temporal do primeiro corresponde à dependência espacial do segundo, isto é, o problema de excitar um campo de ondas de n feixes em um cristal semi-infinito a partir de uma onda incidente na superfície ($z = 0$), corresponde ao problema de encontrar o movimento do sistema de n pêndulos a partir de um impacto inicial no tempo $t = 0$.

A solução para o sistema mecânico de n pêndulos, consiste em determinar os modos naturais de oscilação do sistema, ou em outras palavras, os movimentos que são auto-consistentes no sentido em que cada parte do sistema se move devido às forças transmitidas para ele pelo acoplamento com as partes vizinhas. Estes modos naturais formam um conjunto discreto de soluções de uma equação de ordem n , a equação secular, ou a equação de dispersão. O mesmo ocorre para o sistema óptico: só existe um determinado número de pontos de excitação no espaço recíproco que satisfazem esta

condição de auto-consistência do sistema de n feixes dentro do cristal, são as raízes da equação de dispersão, ou seja, aqueles pontos que pertencem à chamada superfície de dispersão.

O desenvolvimento da teoria dinâmica que será apresentado segue o formalismo introduzido por Laue e revisto por outros autores [35-40].

Os limites da teoria em estudo são dados mediante algumas suposições simplificadoras. Considera-se que não existe transporte de carga macroscópico devido à propagação do campo de onda eletromagnético no cristal. Despreza-se a polarização magnética considerando que a permeabilidade magnética do meio é igual a um. A constante dielétrica do meio e a susceptibilidade elétrica são funções periódicas tridimensionais com o mesmo período da rede cristalina.

Somente será considerado o caso da incidência de uma onda eletromagnética plana; ou seja, não será considerado o caso estudado por Kato [8] de incidência de ondas esféricas. Esta simplificação não será uma limitação importante no caso da difração de raios-x em ângulos próximos de $\pi/2$, por motivos que serão apresentados posteriormente.

1. Constante Dielétrica, Fator de Estrutura e Índice de Refração

Antes de iniciar o desenvolvimento da teoria serão definidos os parâmetros físicos que caracterizam o meio, seguindo o modelo adotado. Serão mostradas as relações que a constante dielétrica (ou susceptibilidade elétrica), o fator de estrutura, o fator de espalhamento atômico e o índice de refração possuem entre si.

Considerando que, durante a incidência de uma onda eletromagnética no meio, as amplitudes do campo elétrico \vec{E} e do campo magnético \vec{H} são suficientemente pequenas de maneira a provocar relações lineares com os vetores polarização elétrica \vec{P} e magnética \vec{M} respectivamente tem-se:

$$4\pi\vec{P} = \chi\vec{E} \quad (2.1)$$

$$4\pi\vec{M} = \chi_m\vec{H} \quad (2.2)$$

onde χ e χ_m são as susceptibilidades elétrica e magnética, respectivamente.

Da definição do campo deslocamento elétrico e do campo magnético:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = \epsilon\vec{E} \quad (2.3)$$

$$\vec{H} = \vec{B} - 4\pi\vec{M} = \frac{1}{\mu'}\vec{B} \quad (2.4)$$

obtem-se expressões para a constante dielétrica ϵ e a permeabilidade magnética μ' :

$$\epsilon = 1 + \chi \quad (2.5)$$

$$\mu' = 1 + \chi_m \approx 1 \quad (2.6)$$

As equações (2.1) e (2.2) são as chamadas equações constitutivas do meio que, em conjunto com as equações de Maxwell, definem o problema físico a ser resolvido. A polarização magnética do meio foi desprezada em (2.6) e, portanto, toda a informação física caracterizando o meio está contida na constante dielétrica ϵ ou na susceptibilidade elétrica χ (relacionados por 2.5). Considerando a constante dielétrica periódica com o mesmo período da rede cristalina, pode-se expandir a susceptibilidade elétrica em série de Fourier:

$$\chi(\vec{r}) = \sum_{\vec{h}} \chi_h \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \quad (2.7)$$

com

$$\chi_h = \frac{1}{V} \int_{c.unit.} \chi(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) d^3r \quad (2.8)$$

onde \vec{h} é um vetor da rede recíproca e V é o volume da célula unitária. O parâmetro χ_h representa os coeficientes da expansão em série de Fourier da susceptibilidade elétrica e está relacionado com os parâmetros físicos do problema.

Considerando uma teoria semi-clássica do espalhamento da radiação por elétrons pode-se mostrar [36] que a susceptibilidade elétrica está relacionada com a densidade eletrônica do meio, $\rho(\vec{r})$, através de:

$$\chi(\vec{r}) = -\frac{e^2 \lambda^2}{\pi m c^2} \rho(\vec{r}) \quad (2.9)$$

Por outro lado, define-se o fator de estrutura como a soma dos fatores de espalhamento atômico dos átomos de uma célula unitária multiplicados por um termo de fase que leva em consideração a posição de cada átomo na célula unitária (\vec{r}_a):

$$F_S = \sum_{c. unit.} f_{aS} \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_a) \quad (2.10)$$

onde f_{aS} é o fator de espalhamento atômico e \vec{S} é o vetor de espalhamento da difração.

Devido a suposição de estrutura cristalina perfeita do meio pode-se escrever a densidade eletrônica como uma série de Fourier sobre o espaço recíproco:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_h F_h \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \quad (2.11)$$

e, conseqüentemente,

$$F_h = \int_{c. unit.} \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) dV \quad (2.12)$$

Isto é, o fator de estrutura é a transformada de Fourier da densidade eletrônica.

Portanto, substituindo (2.9) em (2.12) e comparando com (2.8), chega-se a uma relação entre χ_h e F_h :

$$\chi_h = -\frac{r_e \lambda^2}{\pi V} F_h \quad (2.13)$$

onde $r_e = e^2/mc^2$ é o raio clássico do elétron.

É por meio de (2.13) que se introduz o processo de espalhamento e absorção da radiação pela matéria na teoria dinâmica. Isto é feito por meio do fator de espalhamento atômico relacionado com o fator de estrutura por (2.10).

O fator de espalhamento atômico é definido como a razão entre as amplitudes da radiação coerentemente espalhada por um átomo e por um elétron livre, no mesmo ângulo de espalhamento, e medido a grandes distâncias do objeto comparado com suas dimensões e

comprimento de onda. É conveniente separar o fator de espalhamento atômico em duas partes, uma independente e outra dependente do comprimento de onda da radiação incidente, por meio de:

$$f_a = f_0 + f' + if'', \quad (2.14)$$

onde f_0 corresponde à "dispersão normal", independente do comprimento de onda e igual a Z para a direção de incidência e com uma dependência angular dada por $\sin\theta/\lambda$; e f' e f'' são os chamados termos de correção de dispersão anômala, e são dependentes do comprimento de onda.

A introdução de um fator de espalhamento atômico complexo impõe a necessidade de se utilizar um fator de estrutura e uma susceptibilidade elétrica complexos³:

$$F_h = F_{hr} + iF_{hi}$$

$$\chi_h = \chi_{hr} + i\chi_{hi}$$

$$\chi_0 = \chi_{0r} + i\chi_{0i}$$

Como as correções de dispersão anômala são os parâmetros que fornecem os detalhes da interação da radiação com a matéria, vale a pena mostrar sua relação com o índice de refração. O índice de refração n' é definido por meio de:

$$n' = \frac{c}{v} = \sqrt{\mu'\epsilon} = \sqrt{1 + \chi} \quad (2.15)$$

Considerando o índice de refração na direção de incidência, n , pode-se escrever:

$$n = n_r + in_i \approx 1 + \frac{\chi_0}{2} \quad (2.16)$$

Portanto, usando a relação entre os χ_h e o fator de espalhamento atômico, obtem-se:

³ O termo de fase na expressão do fator de estrutura em (2.10) é, em geral, um número complexo, só sendo real para o caso de um cristal centro-simétrico quando a origem da célula unitária é escolhida sobre o centro de inversão do cristal.

$$n_r = 1 + \chi_{0r}/2 = 1 - \text{cte.}(f_0 + f') \quad (2.17)$$

$$n_i = \chi_{0i}/2 = -\text{cte.}f''$$

Mostra-se assim que a parte real do fator de espalhamento atômico está relacionada com o índice de refração do meio e a parte imaginária está relacionada com a absorção. Portanto, a medida da parte real do índice de refração e da absorção linear do meio permite a obtenção de valores de f' e f'' . Cálculos teóricos destes parâmetros são feitos a partir de uma teoria quântica relativística [42] e medidas muito precisas de f' e f'' [43,44] são importantes, atualmente, para a determinação, por exemplo, de divergências teóricas sobre a maneira de se calcular estes parâmetros.

Só resta analisar agora a influência das vibrações térmicas no espalhamento. Estas afetam o fator de estrutura tanto no fator de espalhamento atômico como nos fatores de fase; em geral este efeito é considerado multiplicando-se o fator de estrutura por um fator de temperatura [40] $\exp(-M)$ chamado de fator Debye-Waller. O efeito das vibrações térmicas para o silício e o germânio foi determinado por Batterman e Chipman [41] obtendo,

$$M = \frac{6h_p^2 T}{mk_B \Theta^2} (1 + (\Theta/6T)^2) \cdot \left| \frac{1}{2} \vec{S} \right|^2 \quad (2.18)$$

com temperaturas de Debye Θ de:

290 ± 5K para o germânio,

543 ± 8K para o silício,

e onde T é a temperatura absoluta do cristal, h_p é a constante de Planck, k_B é a constante de Boltzmann e m é a massa do átomo vibrante.

Finalmente, pode-se reescrever a expressão para o fator de estrutura como:

$$F_n = \sum_{c. \text{ unit.}} (f_0 + f' + if'') \exp(-M) \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_a) \quad (2.19)$$

2. Equação Fundamental da Teoria Dinâmica

Considerando as equações constitutivas definidas na seção anterior, as equações de Maxwell se escrevem (no sistema de unidades CGS usado neste trabalho):

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (2.20a)$$

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.20b)$$

$$\text{div } \vec{D} = 0 \quad (2.20c)$$

$$\text{div } \vec{H} = 0 \quad (2.20d)$$

As equações de Maxwell são utilizadas para descrever a propagação de um campo de ondas eletromagnéticas no meio caracterizado pelos parâmetros físicos definidos na seção anterior. Obtem-se desta maneira uma equação de onda característica para este problema físico:

$$\nabla^2 \vec{D} + 4\pi^2 |\vec{K}|^2 \vec{D} + \text{rot rot}(\chi \vec{D}) = 0 \quad (2.21)$$

onde $|\vec{K}| = \frac{1}{\lambda}$

A solução procurada para esta equação de onda é uma superposição de ondas planas na forma de uma onda de Bloch,

$$\vec{D} = \exp\{2\pi i [\nu t - (\vec{k}_0 \cdot \vec{r})]\} \sum_m \vec{D}_m \exp[-2\pi i (\vec{h}_m \cdot \vec{r})], \quad (2.22)$$

mas impondo a condição de que os vetores de onda destas ondas planas (\vec{k}_0, \vec{k}_m) satisfaçam à lei de Bragg⁴,

$$\vec{k}_m = \vec{k}_0 + \vec{h}_m \quad (2.23)$$

onde \vec{h}_m é um vetor da rede recíproca, obtem-se,

⁴ Em (2.23) está implícita a condição de que o vetor de difração \vec{S} é igual a um vetor da rede recíproca \vec{h} . Este fato, associado com a suposição de espalhamento elástico, $|\vec{k}_m| = |\vec{k}_0|$, levam à expressão conhecida para a lei de Bragg.

$$\vec{D} = \exp(2\pi i \nu t) \sum_m \vec{D}_m \exp[-2\pi i (\vec{k}_m \cdot \vec{r})] \quad (2.24)$$

Esta onda de Bloch descreve um campo de ondas consistindo de um número infinito de ondas planas com vetores de onda \vec{k}_m .

Substituindo esta solução na equação de onda encontra-se a condição para que (2.24) seja a solução.

Usando (2.7) e o fato que, $\vec{k}_n + \vec{h} = \vec{k}_{n+h}$, tem-se:

$$\chi \vec{D} = \exp(2\pi i \nu t) \sum_{h,n} \chi_h \vec{D}_n \exp[-2\pi i (\vec{k}_{n+h} \cdot \vec{r})] \quad (2.25)$$

e, escolhendo outro índice de soma, $m = n + h$, obtem-se:

$$\chi \vec{D} = \exp(2\pi i \nu t) \sum_{m,n} \chi_{m-n} \vec{D}_n \exp[-2\pi i (\vec{k}_m \cdot \vec{r})]. \quad (2.26)$$

Por outro lado, para qualquer onda plana harmonica $\vec{A} = \vec{A}_0 \exp[2\pi i (\nu t - \vec{k} \cdot \vec{r})]$, vale

$$\begin{aligned} \nabla^2 \vec{A} &= -4\pi^2 k^2 \vec{A} \\ \text{rot rot } \vec{A} &= -4\pi^2 \vec{k} \times [\vec{k} \times \vec{A}] \\ \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} &= -4\pi^2 \nu^2 \vec{A} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Portanto, a substituição de (2.24) em (2.21), leva a

$$\sum_m \exp[2\pi i (\nu t - \vec{k}_m \cdot \vec{r})] \left\{ \left(\vec{k}_m^2 - \frac{\nu^2}{c^2} \right) \vec{D}_m + \sum_n \chi_{m-n} \vec{k}_m \times (\vec{k}_m \times \vec{D}_n) \right\} = 0 \quad (2.28)$$

Como as funções $\exp[2\pi i (\nu t - \vec{k}_m \cdot \vec{r})]$ são linearmente independentes,

$$\frac{k_m^2 - K^2}{k_m^2} \vec{D}_m = \sum_n \chi_{m-n} \vec{D}_{n[m]}, \quad (2.29)$$

onde $\vec{D}_{n[m]}$ é o componente de \vec{D}_n normal a \vec{k}_m , e $k_m^2 = \vec{k}_m \cdot \vec{k}_m$.

O sistema de equações (2.29) é denominado de equações fundamentais da teoria dinâmica e é a condição para que a onda de Bloch (2.24) seja solução da equação de onda (2.21).

Embora a onda de Bloch represente uma superposição de um número infinito de ondas planas, vê-se, de (2.29), que apenas algumas ondas terão amplitudes apreciáveis: aquelas em que $|\vec{k}_m| \approx K$. Isto significa que podem ocorrer casos em que existam vários feixes sendo difratados simultaneamente, porém todos eles fazendo parte de um único campo de onda dentro do cristal e interagindo dinamicamente entre si⁵.

3. Caso de Dois Feixes

Considerando que apenas dois pontos da rede recíproca estão muito próximos ou sobre a esfera de Ewald, obtem-se:

$$(K^2 - k_0^2)\vec{D}_0 + \chi_0 k_0^2 \vec{D}_0 - \chi_h [(\vec{k}_0 \cdot \vec{D}_h)\vec{k}_0 - k_0^2 \vec{D}_h] = 0 \quad (2.30)$$

$$(K^2 - k_h^2)\vec{D}_h - \chi_h [(\vec{k}_h \cdot \vec{D}_0)\vec{k}_h - k_h^2 \vec{D}_0] + \chi_0 k_h^2 \vec{D}_h = 0$$

É interessante notar que na teoria dinâmica convencional é usual fazer aproximações desprezando termos da ordem de χ^2 . No presente desenvolvimento a única aproximação (de termos da ordem de χ^2) feita até a equação (2.30) foi na dedução da equação de onda (2.21). Estas aproximações poderiam ser responsáveis pela não validade da teoria dinâmica para o caso em que $\theta_B \approx \pi/2$ que será analisado no próximo capítulo. A partir de agora serão indicadas as passagens em que são feitas aproximações destes termos no desenvolvimento da teoria dinâmica.

Multiplicando cada equação do sistema (2.30), respectivamente, por

$$\frac{\vec{D}_0}{D_0} \quad 1/k_0^2(1 - \chi_0) \quad \text{e} \quad \frac{\vec{D}_h}{D_h} \quad 1/k_h^2(1 - \chi_0)$$

⁵ A teoria que leva em conta todos os possíveis feixes difratados dentro do cristal é o caso geral da teoria dinâmica, sendo que usualmente, por simplicidade, estuda-se somente o caso em que existem duas ondas difratadas. A descrição de um desenvolvimento teórico levando em conta todos os n possíveis feixes durante uma difração será discutida mais adiante.

e desprezando termos de ordem χ^2 , obtem-se:

$$\frac{k^2 - k_0^2}{K^2} D_0 + C \chi_{\bar{h}} D_h = 0 \quad (2.31)$$

$$C \chi_h D_0 + \frac{k^2 - k_h^2}{K^2} D_h = 0$$

onde

$$k = K \left(1 + \frac{1}{2} \chi_0 \right) \quad (2.32)$$

é o número de onda dentro do cristal (com a correção para o índice de refração, e C é o fator de polarização definido por:

$$C = \frac{\vec{D}_0 \cdot \vec{D}_h}{D_0 D_h} = \begin{cases} 1 & \text{polariz. } \sigma \\ \cos 2\theta_B & \text{polariz. } \pi \end{cases} \quad (2.33)$$

onde θ_B é o ângulo definido pela lei de Bragg.

A polarização σ se refere ao caso em que os vetores \vec{D}_0 e \vec{D}_h são perpendiculares ao plano de incidência definido pelos vetores \vec{k}_0 e \vec{k}_h e a polarização π acontece quando os referidos vetores são paralelos ao plano de incidência.

O sistema (2.31) terá soluções não triviais apenas quando o determinante for igual a zero:

$$\begin{vmatrix} \frac{k^2 - k_0^2}{K^2} & \chi_{\bar{h}} \\ \chi_h & \frac{k^2 - k_h^2}{K^2} \end{vmatrix} = 0, \quad (2.34)$$

que é chamada de relação de dispersão, pois relaciona os vetores de onda \vec{k}_0 e \vec{k}_h com sua frequência $\nu = c/\lambda = cK$.

A equação (2.34) determina os vetores \vec{k}_0 e \vec{k}_h que satisfazem a condição de auto-consistência do campo de onda dentro do cristal. Mesmo estes vetores de onda sendo complexos é conveniente representar suas partes reais no espaço recíproco seguindo a construção de Ewald. Usando a relação $\vec{k}_h = \vec{k}_0 + \vec{h}$ pode-se representar os dois vetores de onda por meio de um único ponto no espaço

recíproco chamado de ponto de enlace ("tiepoint"). O conjunto de pontos de enlace representado pela equação de dispersão forma a superfície de dispersão.

Pode-se obter uma interpretação desta superfície analisando a equação

$$(k^2 - \bar{k}_0^2)(k^2 - (\bar{k}_0 + \bar{h})^2) - K^4 \chi_h \chi_{\bar{h}} = 0 \quad (2.35)$$

A partir desta equação vê-se que a superfície de dispersão é formada praticamente por duas esferas de raio k , centradas em O e H , com uma deformação da forma esférica nas proximidades da interseção das duas esferas como é visto na Fig.2.1.

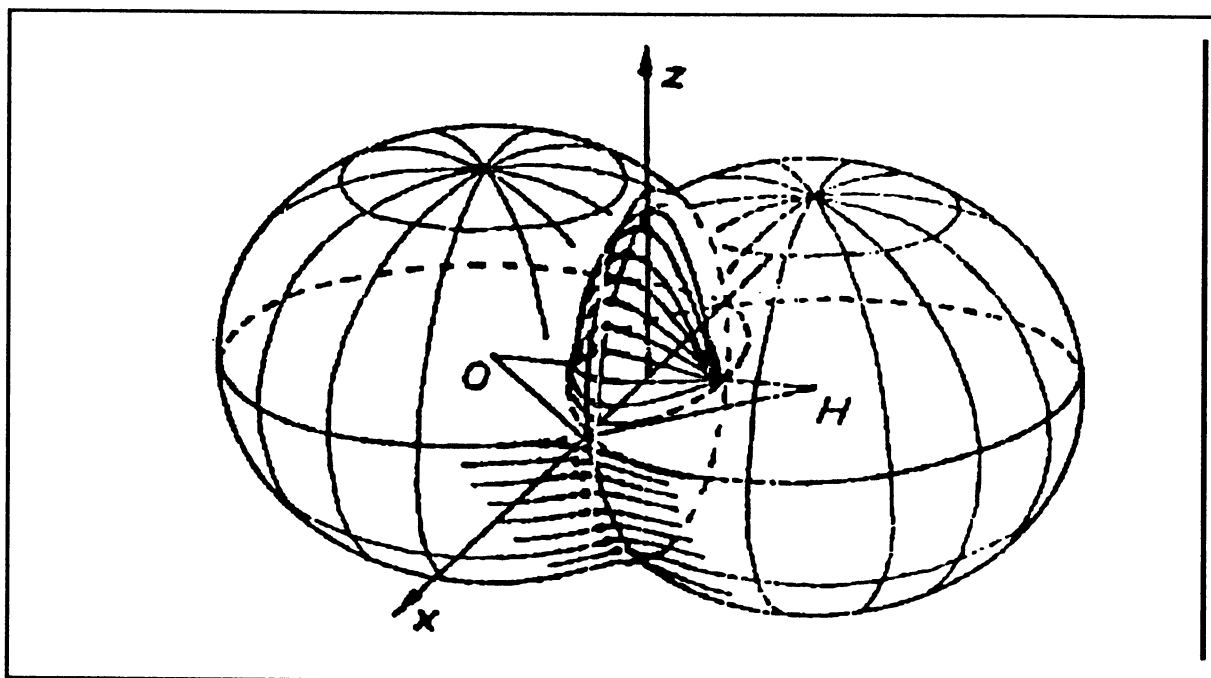


Fig.2.1 A superfície de dispersão para o caso de dois feixes.

Na Fig.2.1 deve-se observar que a superfície de dispersão está dividida em duas partes. A primeira superfície ou primeiro ramo da superfície é composta pela superfície das duas esferas externas à região de interseção. O segundo ramo da superfície de dispersão é composto pela superfície das regiões da esfera que estão próximas da interseção e entre elas, formando uma superfície em forma de um disco na posição vertical.

É conveniente definir dois parâmetros, chamados de defeito de ressonância ("Resonanzfehler"), por:

$$\xi_0^{(i)} = k_0^{(i)} - k \quad (2.36)$$

$$\xi_h^{(i)} = k_h^{(i)} - k$$

onde $k_0^{(i)}$ e k são os módulos dos vetores \vec{k}_0 e \vec{k} que são, em geral, números complexos.

Os defeitos de ressonância possuem uma interpretação geométrica simples na superfície de dispersão.

Analisando a Fig.2.2 é possível ver que estes parâmetros representam acréscimos ou decréscimos ao vetor de onda num meio com índice de refração $n = 1 + \chi_0/2$. Isto é, estes parâmetros são apreciáveis quando estamos próximos da condição de Bragg ou, em outras palavras, "próximos da ressonância".

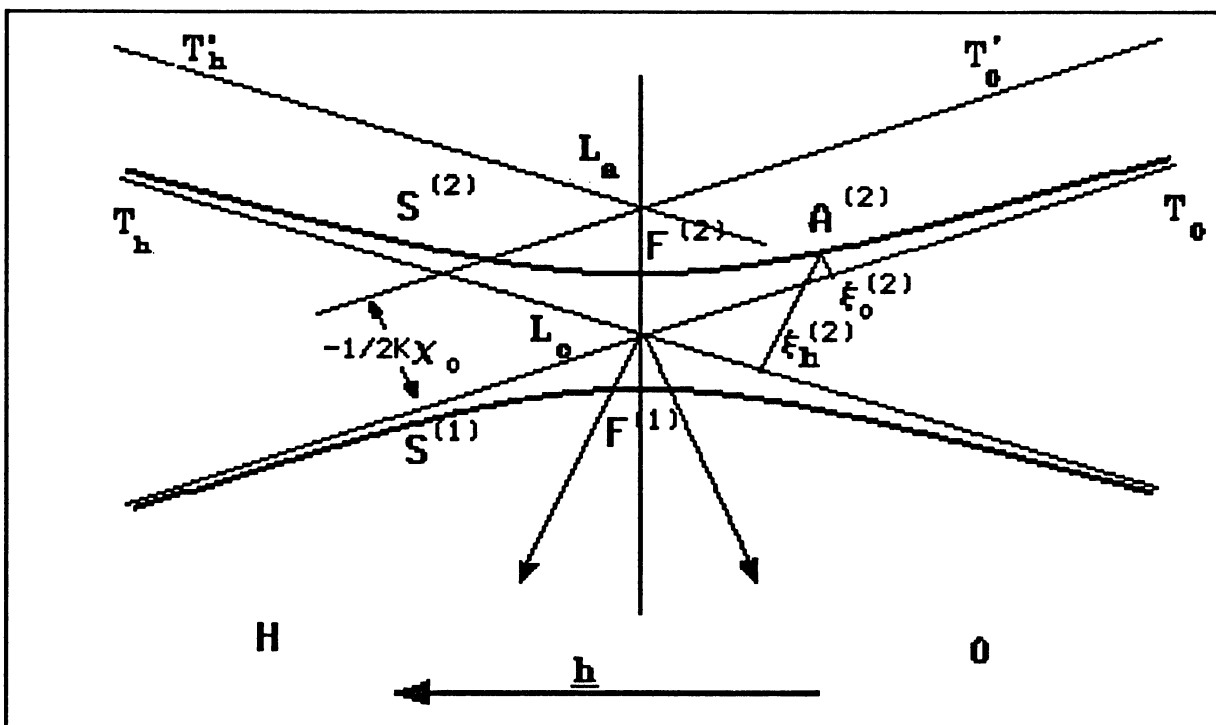


Fig.2.2 Detalhe da seção transversal da superfície de dispersão.

Em geral, no caso de dois feixes, são excitados dois pontos de enlace um sobre cada ramo da superfície de dispersão (para o caso Laue). O índice superior (i), onde $i = 1, 2$, refere-se aos

campos de onda gerados por cada ponto de enlace excitado. A diferença entre as superfícies de dispersão nos casos Laue e Bragg pode ser observada na Fig.2.3.

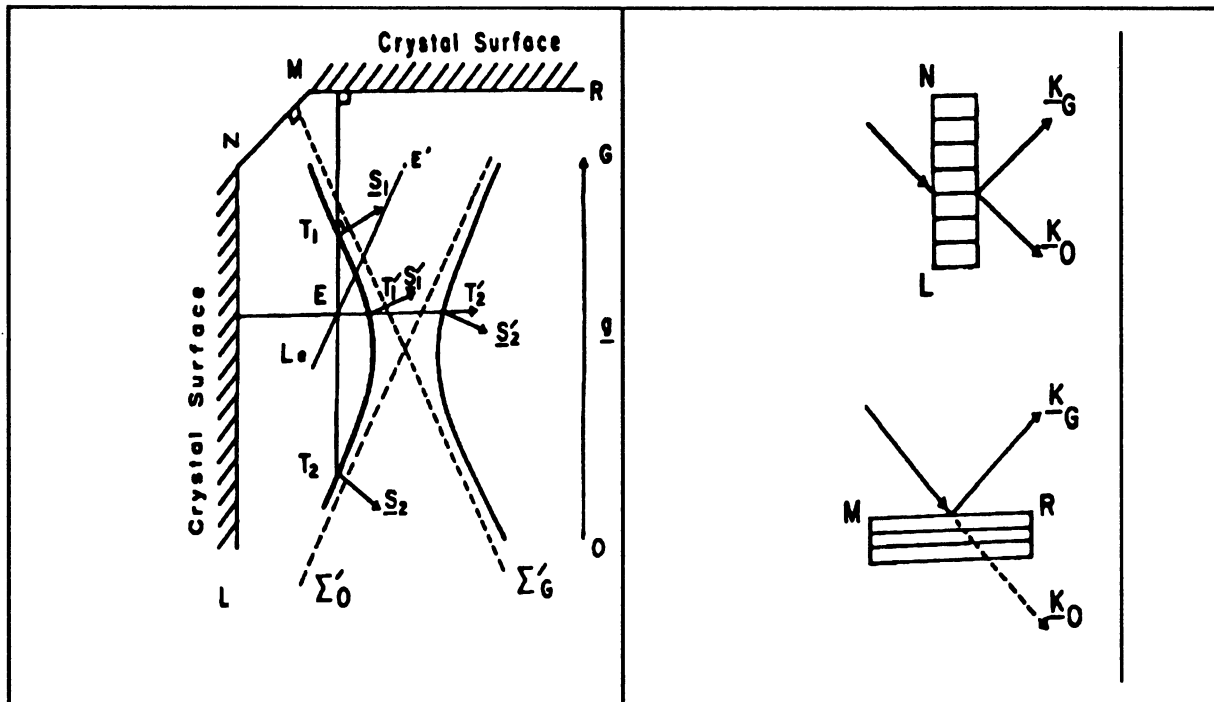


Fig.2.3 A superfície de dispersão nos casos Laue e Bragg.

No desenvolvimento da teoria dinâmica convencional é usual fazer uma aproximação na expressão da equação de dispersão (2.35). Lembrando que a equação (2.31) foi obtida a partir de (2.30) desprezando termos da ordem de χ^2 , obtem-se outras expressões através de outra aproximação:

$$k_0^2 = k^2 + 2K \left(1 + \frac{1}{2} \chi_0 \right) \xi_0 + \xi_0^2 \approx k^2 + 2K \xi_0 \quad (2.37)$$

$$k_h^2 = k^2 + 2K \left(1 + \frac{1}{2} \chi_0 \right) \xi_h + \xi_h^2 \approx k^2 + 2K \xi_h$$

Esta aproximação significa desprezar a curvatura da superfície de dispersão, isto é, considerar que as assíntotas da superfície de dispersão na Fig.2.3 são linhas retas.

Utilizando esta aproximação o sistema (2.31) se escreve:

$$\xi_0 D_0 - \frac{1}{2} K \chi_{\bar{h}} D_h = 0 \quad (2.38)$$

$$-\frac{1}{2} K \chi_h D_0 + \xi_h D_h = 0$$

e obtem-se para a equação de dispersão:

$$\xi_0 \xi_h = \frac{1}{4} K^2 \chi_h \chi_{\bar{h}} \quad (2.39)$$

A partir do sistema de equações (2.38) definem-se os parâmetros chamados de razão das amplitudes dos campos de onda,

$$c^{(i)} = \frac{D_h^{(i)}}{D_0^{(i)}} = \frac{2\xi_0^{(i)}}{K\chi_{\bar{h}}} = \frac{K\chi_h}{2\xi_h^{(i)}} = \sqrt{\frac{\xi_0^{(i)}\chi_h}{\xi_h^{(i)}\chi_{\bar{h}}}} \quad (2.40)$$

que, juntamente com as condições de contorno, serão utilizados para determinar as expressões da refletividade e da transmissividade.

Para a determinação dos vetores de onda $\vec{k}_0^{(i)}$ e $\vec{k}_h^{(i)}$ ou os pontos de enlace de determinado problema, devem-se considerar as condições de contorno dos vetores de onda e das amplitudes de campo.

Serão analisadas agora as condições de contorno sobre os vetores de onda.

O campo de onda dentro do cristal é induzido pela onda incidente e o vetor de onda dentro do cristal \vec{k}_0 é uma continuação do vetor de onda $\vec{k}_0^{(a)}$ no vácuo. Neste caso as velocidades de fase ao longo da superfície de contorno, e portanto as componentes tangenciais dos vetores de onda, devem ser iguais. Portanto, os vetores de onda devem ser iguais ou podem, no máximo, diferir por um vetor normal à superfície, assegurando fisicamente a continuidade da fase da frente de onda incidente.

Esta condição se traduz analiticamente pela expressão

$$\vec{k}_0^{(i)} = \vec{k}_0^{(a)} - K\delta^{(i)}\hat{n} \quad (2.41)$$

onde $\vec{k}_0^{(a)}$ é o vetor de onda no vácuo e \hat{n} é um vetor unitário normal à superfície e entrando na superfície.

É conveniente obter uma expressão do parâmetro $\delta^{(i)}$ ("Anpassung"), em função do defeito de ressonância, $\xi_0^{(i)}$. Elevando ao quadrado as equações (2.36) e (2.41) obtem-se para $\delta^{(i)}$

$$\delta^{(i)} = -\left(\frac{\frac{1}{2}K\chi_0 + \xi_0^{(i)}}{\vec{K}_0 \cdot \hat{n}}\right), \quad (2.42)$$

onde foram desprezados termos de ordem de χ^2 .

Como pode ser visto em (2.40) a razão das amplitudes (que será utilizada para a determinação de grandezas como a refletividade e a transmissividade), depende diretamente dos defeitos de ressonância $\xi_0^{(i)}$ e $\xi_h^{(i)}$. Portanto, deve-se determinar a dependência dos defeitos de ressonância com o ângulo de incidência.

Em primeiro lugar obtem-se uma expressão de $\xi_h^{(i)}$ em função de $\xi_0^{(i)}$, elevando ao quadrado a equação $\vec{k}_h = \vec{k}_0 + \vec{h}$ e substituindo expressões obtidas a partir de (2.36) e (2.40), chega-se a

$$\xi_h = \frac{K\chi_0}{2}\left(\frac{1-b}{b}\right) + \xi_0 \frac{1}{b} + \frac{1}{2}aK, \quad (2.43)$$

onde foram definidos os seguintes parâmetros:

$$b = \frac{\hat{n} \cdot \vec{K}_0}{\hat{n} \cdot (\vec{K}_0 + \vec{H})} \quad (2.44)$$

$$a = K^{-2}(2\vec{K}_0 \cdot \vec{H} + H^2) \quad (2.45)$$

Substituindo (2.43) em (2.39), tem-se

$$\xi_0^{(i)} = \frac{K}{2}\left(-z \pm \sqrt{z^2 + b\chi_h\chi_{\bar{h}}}\right), \quad (2.46)$$

onde

$$z = \frac{\chi_0}{2}(1-b) + \frac{1}{2}ab \quad (2.47)$$

Neste ponto introduz-se uma variável auxiliar y definida por

$$y = \frac{z}{\sqrt{|b|\chi_h\chi_{\bar{h}}}} = \frac{\chi_0(1-b) + ab}{2|b|^{1/2}(\chi_h\chi_{\bar{h}})^{1/2}} = y_r + iy_i, \quad (2.48)$$

de maneira que pode-se reescrever, para o defeito de ressonância,

$$\xi_0^{(i)} = \frac{1}{2}K|b|^{1/2}(\chi_h\chi_{\bar{h}})^{1/2} \left(-y \pm \sqrt{y^2 + \frac{b}{|b|}}\right), \quad (2.49)$$

que é a expressão que depende do ângulo de incidência por meio dos parâmetros a e b . Portanto, só resta determinar a dependência destes parâmetros com o ângulo de incidência.

Na teoria dinâmica para a difração de Bragg para ângulos muito próximos de $\pi/2$ proposta por C.&C.E. [23], a correção imposta sobre a teoria dinâmica convencional está unicamente nas expressões destes dois parâmetros (a e b). Todas as outras expressões são mantidas, inclusive a utilização de uma equação de dispersão em que se despreza a curvatura da superfície de dispersão. Serão mostradas agora as aproximações para estes parâmetros usadas na teoria dinâmica convencional. No próximo capítulo se apresentarão as correções feitas nestas expressões para o caso de $\theta_B \approx \pi/2$.

As expressões para a e b utilizadas são:

$$b \approx \frac{\hat{n} \cdot \vec{K}_0}{\hat{n} \cdot \vec{K}_h} = \frac{\gamma_0}{\gamma_h} = \text{cte.} \quad (2.50)$$

onde foi feita a aproximação $\vec{K}_h \approx \vec{K}_0 + \vec{H}$.

Por outro lado, a partir de

$$\vec{K}_0 \cdot \vec{H} = -KH \sin \theta_0 \quad (2.51)$$

$$H = 2K \sin \theta_0 \quad (2.52)$$

e substituindo em (2.45), obtem-se

$$a \approx 2\Delta\theta_0 \sin 2\theta_B, \quad (2.53)$$

onde θ_0 é o ângulo de incidência e $\Delta\theta_0 = \theta_0 - \theta_B$.

A variável auxiliar y (2.48), torna-se

$$y = \frac{\frac{1}{2}\chi_0\left(1 - \frac{\gamma_0}{\gamma_h}\right) + \frac{\gamma_0}{\gamma_h}\Delta\theta_0 \sin 2\theta_B}{\left|\frac{\gamma_0}{\gamma_h}\right|^{1/2} (\chi_h\chi_{\bar{h}})^{1/2}} \quad (2.54)$$

Finalmente, deve-se lembrar que para a obtenção da refletividade e da transmissividade só resta impor as condições de contorno sobre as amplitudes de campo nas superfícies de entrada e de saída do cristal (se for o caso do cristal finito).

Existem dois tipos de condições de contorno para as amplitudes de campo, que se diferenciam em função do ângulo formado entre os planos cristalinos escolhidos para a difração e a superfície do cristal.

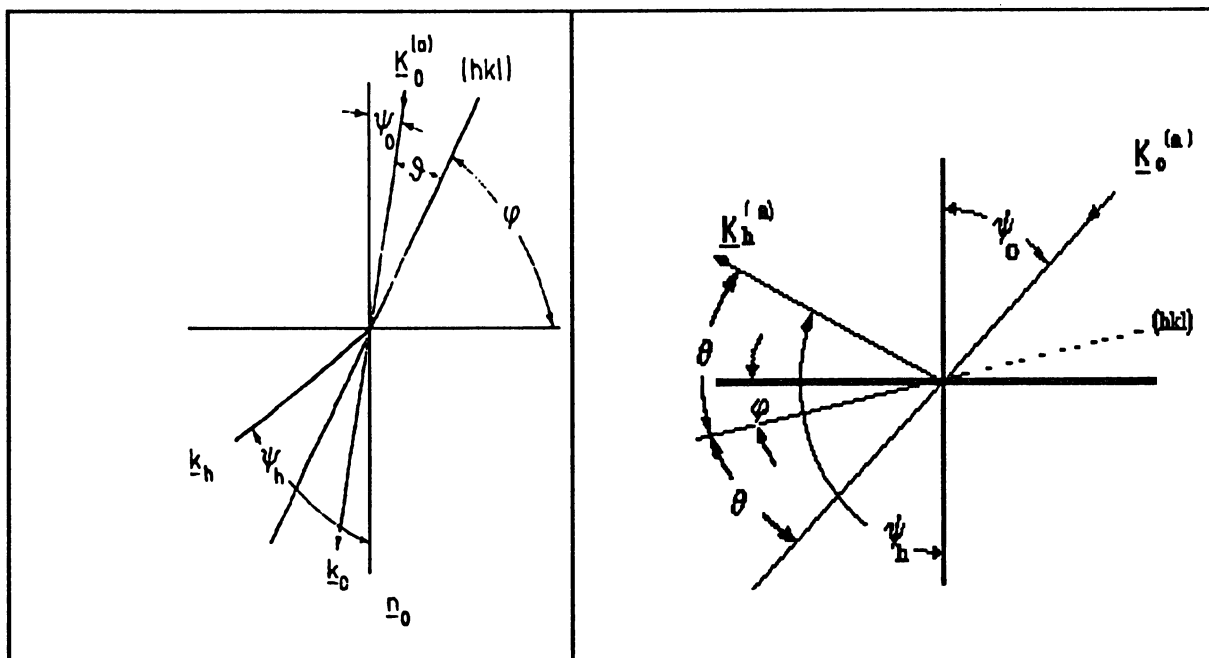


Fig.2.4 Casos Laue e Bragg no espaço real.

Na Fig.2.4 podem-se distinguir os dois casos em função dos valores dos cossenos diretores γ_0 e γ_h . O caso Laue definido por

$$\gamma_0 = \vec{K}_0 \cdot \hat{n} > 0 \quad (2.55)$$

$$\gamma_h = \vec{K}_h \cdot \hat{n} > 0$$

e o caso Bragg

$$\gamma_0 > 0 \quad (2.56)$$

$$\gamma_h < 0$$

Estes dois casos diferem entre si no processo físico de propagação do campo de onda dentro do cristal. Uma análise destes dois casos na superfície de dispersão (Fig.2.3) mostra que a principal diferença entre eles é a de que, no caso Laue, são excitados dois pontos de enlace em ramos diferentes da superfície de dispersão, enquanto que, no caso Bragg, os dois pontos de enlace pertencem ao mesmo ramo da superfície de dispersão.

A partir de uma análise sobre a superfície de dispersão mostra-se que a direção de propagação da onda difratada dentro do cristal é diferente nestes dois casos. É assim que costuma-se diferenciar estes casos: se o feixe difratado se propagar para fora do cristal pela superfície de entrada tem-se o caso Bragg e se o feixe difratado se propaga para dentro do cristal tem-se o caso Laue.

A distinção entre estes dois casos na teoria dinâmica é introduzida arbitrariamente na aplicação das condições de contorno para as amplitudes de campo na superfície de entrada do cristal.

Para o caso Laue usam-se as seguintes condições de contorno:

$$D_0^{(\alpha)} = D_0^{(1)} + D_0^{(2)} \quad (2.57)$$

$$0 = D_h^{(1)} + D_h^{(2)}$$

e para o caso Bragg:

$$D_0^{(\alpha)} = D_0^{(1)} + D_0^{(2)} \quad (2.58)$$

$$D_h^{(\alpha)} = D_h^{(1)} + D_h^{(2)}$$

Portanto, usando estas condições de contorno⁶, juntamente com as expressões para a razão das amplitudes, chega-se às expressões para a refletividade e a transmissividade do cristal na teoria dinâmica de difração de raios-x.

C. Refletividade e Transmissividade no Caso Bragg

A seguir se fará a dedução das expressões da refletividade R, e transmissividade T, para o caso Bragg com absorção, no caso geral de uma lâmina plana e faces paralelas e de espessura t.

1. Expressões para a Lâmina Fina

As expressões das amplitudes de campo (refletido e transmitido), fora do cristal, em função da amplitude de campo incidente, são obtidas a partir das seguintes expressões: condições de contorno de entrada e de saída das amplitudes de campo, condição de contorno dos vetores de onda e dos parâmetros, razão das amplitudes e defeitos de ressonância.

As condições de contorno para as amplitudes de campo para a superfície de entrada são (de acordo com 2.58):

$$D_0^{(a)} = D_0^{(1)} + D_0^{(2)} \quad (2.59)$$

$$D_h^{(a)} = c^{(1)}D_0^{(1)} + c^{(2)}D_0^{(2)}$$

e, para a superfície de saída,

$$D_0^{(a)} \exp(-2\pi i K_{0z}^{(a)} t) = \phi_1 D_0^{(1)} + \phi_2 D_0^{(2)} \quad (2.60)$$

$$0 = c^{(1)}\phi_1 D_0^{(1)} + c^{(2)}\phi_2 D_0^{(2)}$$

onde

$$\phi_j = \exp(2\pi i K \delta^{(j)} t) \quad (2.61)$$

⁶ Devem-se especificar também as condições de contorno na superfície de saída para o caso da difração de um cristal finito (em oposição ao cristal semi-infinito).

e $\vec{K}_{0z}^{(a)}$ é a componente tangencial ao vetor de onda $\vec{K}_0^{(a)}$ e $\delta^{(i)}$ vem da condição de contorno para os vetores de onda (2.41).

A expressão (2.42) pode ser escrita como:

$$\delta^{(i)} = -\frac{\chi_0}{2\gamma_0} - \frac{\xi_0^{(i)}}{K\gamma_0} \quad (2.62)$$

A razão das amplitudes $c^{(i)}$, definida por (2.40), é usada como

$$c^{(i)} = \frac{2\xi_0^{(i)}}{K\chi_{\bar{h}}} \quad (2.63)$$

Nas equações (2.62) e (2.63) será usada a expressão do defeito de ressonância em função do parâmetro y (2.49). Reescritas explicitamente para os campos de onda (1) e (2), se tornam

$$\xi_0^{(1)} = \frac{K}{2}|b|^{1/2}(\chi_h\chi_{\bar{h}})^{1/2}\left(-y - \sqrt{y^2 + \frac{b}{|b|}}\right) \quad (2.64)$$

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

lembrando que a expressão de y , no caso geral, é dada por (2.48).

Resolvendo os sistemas de equações (2.59) e (2.60) simultaneamente, chega-se às seguintes expressões:

$$D_0^{(a)} \exp(-2\pi i K_{0z}^{(a)} t) = \frac{c^{(2)}\phi_2\phi_1 - c^{(1)}\phi_1\phi_2}{c^{(2)}\phi_2 - c^{(1)}\phi_1} D_0^{(a)} \quad (2.65)$$

$$D_h^{(a)} = \frac{c^{(1)}c^{(2)}(\phi_2 - \phi_1)}{c^{(2)}\phi_2 - c^{(1)}\phi_1} D_0^{(a)},$$

que são as expressões utilizadas para obter-se a refletividade e a transmissividade:

$$R = \frac{|\gamma_h|}{\gamma_0} \left| \frac{D_h^{(a)}}{D_0^{(a)}} \right|^2 \quad (2.66)$$

$$T = \left| \frac{D_0^{(a)}}{D_0^{(a)}} \right|^2 \quad (2.67)$$

em função do parâmetro γ .

Para chegar às expressões finais (2.66) e (2.67) deve-se substituir as expressões (2.61), (2.62) e (2.63) em (2.65), e, após um pouco de álgebra, chega-se a

$$D_0^{(a)} = \exp(2\pi i K_{0z}^{(a)} t) \exp\left[\frac{\pi i K t}{\gamma_0} (A y - \chi_0)\right] \sqrt{y^2 + \frac{b}{|b|}} D_0^{(a)} \times \\ \left\{ i y \sin\left(\frac{\pi K t}{\gamma_0} A \sqrt{y^2 + \frac{b}{|b|}}\right) + \sqrt{y^2 + \frac{b}{|b|}} \cos\left(\frac{\pi K t}{\gamma_0} A \sqrt{y^2 + \frac{b}{|b|}}\right) \right\}^{-1} \quad (2.68)$$

$$D_h^{(a)} = \frac{b}{|b|^{1/2}} \frac{(\chi_h \chi_{\bar{h}})^{1/2}}{\chi_{\bar{h}} C} i \sin\left(\frac{\pi K t}{\gamma_0} A \sqrt{y^2 + \frac{b}{|b|}}\right) D_0^{(a)} \times \\ \left\{ i y \sin\left(\frac{\pi K t}{\gamma_0} A \sqrt{y^2 + \frac{b}{|b|}}\right) + \sqrt{y^2 + \frac{b}{|b|}} \cos\left(\frac{\pi K t}{\gamma_0} A \sqrt{y^2 + \frac{b}{|b|}}\right) \right\}^{-1} \quad (2.69)$$

onde, para simplificar a notação, utilizou-se:

$$A = |b|^{1/2} (\chi_h \chi_{\bar{h}})^{1/2}$$

Assim, multiplicando (2.68) e (2.69) pelos seus conjugados complexos e substituindo em (2.66) e (2.67), chega-se a

$$R = \frac{|(\chi_h \chi_{\bar{h}})^{1/2}|^2}{4C^2 |\chi_{\bar{h}}|^2} \{2 \cosh(2B_r) - 2 \cos(2B_i)\} \times \left\{ \frac{1}{4} |y|^2 \times (2 \cosh(2B_r) - \right. \\ \left. - 2 \cos(2B_i)) + \frac{1}{4} \left| \left(y^2 + \frac{b}{|b|} \right)^{1/2} \right|^2 (2 \cosh(2B_r) + 2 \cos(2B_i)) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} [(y_r W_r + y_i W_i) 2 \sinh(2B_r) - (y_i W_r - y_r W_i) 2 \sin(2B_i)] \right\}^{-1} \quad (2.70)$$

$$\begin{aligned} T = & \exp(2P_r)(W_r^2 + W_i^2) \left\{ \frac{1}{4}(y_r^2 + y_i^2)(2\cosh(2B_r) - 2\cos(2B_i)) + \right. \\ & + \frac{1}{4}(W_r^2 + W_i^2)(2\cosh(2B_r) + 2\cos(2B_i)) + \frac{1}{2}[(y_r W_r + y_i W_i) \times \\ & \left. \times 2\sinh(2B_r) - (y_i W_r - y_r W_i) 2\sin(2B_i)] \right\}^{-1}, \quad (2.71) \end{aligned}$$

onde foi usada a seguinte notação:

$$\sqrt{y^2 + \frac{b}{|b|}} = W_r + iW_i, \quad (2.72)$$

com

$$W_r = \frac{\text{Sign}(Z_i)}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{Z_r^2 + Z_i^2} + Z_r \right)^{1/2} \quad (2.73)$$

$$W_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{Z_r^2 + Z_i^2} - Z_r \right)^{1/2}$$

$$Z_r = y_r^2 - y_i^2 + \frac{b}{|b|} \quad (2.74)$$

$$Z_i = 2y_r y_i$$

Também usou-se

$$\frac{\pi i K t}{\gamma_0} A \sqrt{y^2 + \frac{b}{|b|}} = B_r + iB_i \quad (2.75)$$

onde

$$B_r = -\frac{\pi K t |b|^{1/2}}{\gamma_0} (X_r W_i + X_i W_r) \quad (2.76)$$

$$B_i = -\frac{\pi K t |b|^{1/2}}{\gamma_0} (X_i W_i - X_r W_r)$$

$$(X_h X_{\bar{h}})^{1/2} = \sqrt{\phi_h + i\psi_h} = X_r + iX_i \quad (2.77)$$

As expressões para as partes real e imaginária do parâmetro y em função do ângulo de incidência são determinadas para cada caso em estudo. As equações (2.48), (2.50) e (2.53) são utilizadas para o caso em que o ângulo de Bragg não está próximo de $\pi/2$. As expressões equivalentes, para o caso de $\theta_B \approx \pi/2$, serão mostradas no próximo capítulo.

2. Refletividade para o Cristal Semi-Infinito

O caso da difração por um cristal semi-infinito resulta em expressões analíticas para a refletividade muito mais simples do que no caso estudado na seção anterior. Esta simplicidade se deve ao fato de que, no caso do cristal espesso, só existe um campo de ondas que contribui para a intensidade difratada. Os termos de interferência devido à contribuição de dois campos de ondas desaparecem.

O procedimento descrito a seguir está baseado num trabalho realizado por Fingerland [45].

Mostra-se que a refletividade, neste caso, pode ser escrita como

$$R = \left| \frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}} \right| [L - (L^2 - 1)^{1/2}], \quad (2.78)$$

onde
$$L = |y|^2 + |y^2 - 1| \quad (2.79)$$

e a expressão $y = y(\theta_0)$ é definida por (2.48).

Em (2.48) deve-se notar que tanto y_r como y_i são funções de θ_0 . Fingerland mostra que a determinação da refletividade em função de θ_0 é realizado em três etapas:

a) mostra-se que a parte imaginária y_i depende linearmente de y_r :

$$y_i = M y_r + N \quad (2.80)$$

definindo-se as constantes M e N .

b) faz-se a transformação de variável de y_r para a variável angular θ_0 e obtem-se, assim, os valores de y_r e y_i para cada θ_0 correspondente.

c) determina-se o valor de L por meio de (2.79) que, explicitada para as partes reais e imaginárias de y , se escreve

$$L = y_r^2 + y_i^2 + [(y_r^2 - y_i^2 - 1)^2 + (2y_r y_i)^2]^{1/2}. \quad (2.81)$$

E, finalmente, utiliza-se a eq.(2.78) para a obtenção de R .

A dependência linear de y_i com y_r , é obtida escrevendo-se o parâmetro y sob a forma:

$$y = \alpha f(\theta_0) + \beta \quad (2.82)$$

onde, $f(\theta_0)$ é uma função real e

$$\alpha = \alpha_r + i \alpha_i \quad (2.83)$$

$$\beta = \beta_r + i \beta_i$$

são complexos.

Separando-se a expressão (2.82) (complexa), em duas equações reais, e eliminando $f(\theta_0)$ deste sistema obtém-se

$$y_i = M y_r + N = \frac{\alpha_i}{\alpha_r} y_r + \beta_i - \frac{\alpha_i \beta_r}{\alpha_r} \quad (2.84)$$

que é a relação linear de y_i com y_r .

Finalmente, a transformação da escala y_r para a escala θ_0 é obtida por meio de (2.54) para o caso de ângulos de Bragg longe de $\pi/2$.

Serão analisadas agora as correções que devem ser feitas na teoria dinâmica para a obtenção de uma teoria válida para ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$.

Capítulo III. Teoria Dinâmica para o Caso em que $\theta_B \approx \pi/2$

Neste capítulo pretende-se estudar as correções necessárias à teoria dinâmica convencional a fim de se obter expressões que possam ser utilizadas para o caso da difração de raios-x em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$. Em primeiro lugar, se fará uma revisão das expressões já propostas para o tratamento deste caso particular. Em seguida, serão apresentadas expressões mais gerais válidas para os casos de ângulos de Bragg longe e perto de $\pi/2$. Finalmente se analisarão características próprias deste regime de difração e serão descritos alguns programas desenvolvidos e utilizados para estudos com a teoria dinâmica e para o cálculo de perfis de difração.

A. Revisão da teoria dinâmica para o caso em que $\theta_B \approx \pi/2$

A teoria dinâmica convencional, mostrada no capítulo anterior, possui expressões que não podem ser usadas no caso em que $\theta_B \approx \pi/2$. Em geral isto acontece em certas expressões, como por exemplo a largura angular do perfil intrínseco e a refletividade integrada, devido a termos que divergem (tendem ao infinito) no limite em que o ângulo de Bragg se aproxima de $\pi/2$. A origem destes problemas é o uso de aproximações em determinadas expressões da teoria dinâmica.

A primeira análise da teoria dinâmica para o caso de $\theta_B \approx \pi/2$ [19] foi realizada por meio do estudo da superfície de dispersão. Esta análise mostra claramente a particularidade deste caso, pois a superfície de dispersão se deforma bastante em relação ao caso usual. Este tipo de análise [19,20,24] proporciona uma compreensão qualitativa muito boa do processo físico que ocorre durante a difração de raios-x em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$, mas não será refeita neste trabalho. Com o objetivo de calcular perfis de linha teóricos que possam ser comparados com os resultados experimentais, serão analisadas as expressões para este caso.

Existem vários trabalhos que tratam da teoria dinâmica para $\theta_b \approx \pi/2$ e, basicamente, existem três maneiras diferentes de se chegar a expressões válidas para este caso. O primeiro deles foi introduzido por Brummer, Hoche e Nieber (B.H.&N.) [20] e seguido por Graeff e Materlik (G.&M.) [24]. O formalismo consiste em desenvolver expressões para a teoria dinâmica a partir de uma equação secular quadrática (isto é, usa-se (2.34) no lugar de (2.38)), para se deduzir expressões da refletividade e da transmissividade. A teoria desenvolvida a partir deste procedimento foi denominada de teoria dinâmica estendida e foi originalmente usada para o estudo do caso de difração extremamente rasante e assimétrica [22]. Devido à dificuldade analítica de se tratar este caso, a teoria dinâmica estendida, utilizada por (B.&H.N.), fornecia unicamente soluções numéricas sem apresentar expressões analíticas que pudessem ser comparadas com aquelas propostas por outros trabalhos. Porém, no trabalho de (G.&M.), existe um desenvolvimento analítico dessas expressões.

A segunda maneira de se chegar a expressões válidas para o caso de $\theta_b \approx \pi/2$ foi proposta, independentemente, por Caticha e Caticha-Ellis (C.&C.E.) [23] e por (B.H.&N.) [20]. Esta consiste em se deduzir expressões mais exatas para o parâmetro angular y em função do ângulo de incidência, mantendo idênticas todas as outras expressões da teoria dinâmica. É interessante notar que no procedimento adotado por (G.&M.), chega-se à conclusão que, definindo-se uma nova expressão para y em função do ângulo de incidência, pode-se manter todas as outras variáveis da teoria dinâmica idênticas às da teoria dinâmica convencional.

Finalmente, percebendo que a origem dos problemas da teoria dinâmica convencional para o caso de $\theta_b \approx \pi/2$ está nas aproximações utilizadas durante o seu desenvolvimento, fica evidente que o desenvolvimento de expressões sem aproximações leva a uma teoria dinâmica que vale para os casos extremos e, em particular, para o caso de $\theta_b \approx \pi/2$. Assim, o desenvolvimento de um formalismo matricial para a teoria dinâmica realizado por Colella [28], pode ser usado satisfatoriamente para este caso, tendo inclusive, a vantagem de que a ocorrência de difração múltipla pode ser estudada.

A seguir serão analisadas e comparadas as expressões propostas por estes métodos a fim de se mostrar a concordância destes formalismos na dedução de expressões válidas para o caso de $\theta_b \approx \pi/2$.

1. Expressões propostas por Caticha e Caticha-Ellis

A modificação à teoria dinâmica proposta por (C.&C.E.) consiste em partir da expressão de y sem aproximações (2.48) e encontrar novas expressões para os parâmetros α e b .

Será mostrada a seguir uma dedução das expressões propostas por (C.&C.E.) mais simples do que aquela apresentada por estes autores [23]. Esta consiste em deduzir expressões exatas para α e b e em seguida utilizar aproximações para as expressões envolvendo a variável angular θ_0 , quando $\theta_0 \approx \pi/2$.

Equações iniciais:

$$y = \frac{\chi_0(1-b) + ab}{2|b|^{1/2}(\chi_h\chi_{\bar{h}})^{1/2}} \quad (2.48)$$

$$b = \frac{\hat{n} \cdot \vec{K}_0}{\hat{n} \cdot (\vec{K}_0 + \vec{H})} \quad (2.44)$$

$$\alpha = K^{-2}(2\vec{K}_0 \cdot \vec{H} + H^2) \quad (2.45)$$

Usa-se a seguinte notação:

$$\delta\theta_0 = \pi/2 - \theta_0$$

$$\tau = \text{tg} \alpha$$

$$\epsilon = \frac{\lambda}{2d} - 1,$$

onde θ_0 é o ângulo de incidência, d é a distância entre os planos de Bragg, α é o ângulo entre os planos de Bragg e a superfície do cristal e ϵ representa um desvio da condição de difração em ângulos de Bragg exatamente a $\pi/2$.

A partir da notação acima pode-se escrever,

$$\hat{n} \cdot \vec{K}_0 = K \cos(\alpha - \delta\theta_0)$$

$$\hat{n} \cdot \vec{H} = -H \cos \alpha$$

que, substituídas em (2.44), levam a

$$b = \frac{\cos(\alpha - \delta\theta_0)}{\cos(\alpha - \delta\theta_0) - \lambda/d \cos \alpha}, \quad (3.1)$$

que é a equação exata para b .

Para o caso em que $\theta_B \approx \pi/2$ os parâmetros $\delta\theta_0$ e ϵ se tornam muito pequenos. Logo, podem ser feitas as seguintes aproximações:

$$\cos \delta\theta_0 \approx 1$$

$$\sin \delta\theta_0 \approx \delta\theta_0$$

$$\lambda/d = 2(1 + \epsilon) \approx 2$$

que, utilizadas em (3.1), levam à expressão obtida para b por (C.&C.E.):

$$b \approx -1 - 2\tau \delta\theta_0 \quad (3.2)$$

Partindo de (2.45) e usando

$$\vec{K}_0 \cdot \vec{H} = -HK \sin \theta_0,$$

chega-se à expressão exata para α :

$$\alpha = \frac{\lambda}{d} \left(-2 \sin \theta_0 + \frac{\lambda}{d} \right) \quad (3.3)$$

Usando as aproximações para o caso de $\theta_B \approx \pi/2$:

$$\sin \theta_0 = \cos \delta\theta_0 \approx 1 - \frac{\delta\theta_0^2}{2}$$

$$\frac{\lambda}{d} \approx 2$$

chega-se à expressão proposta por (C.&C.E.):

$$\alpha \approx 2\delta\theta_0 + 4\epsilon \quad (3.4)$$

Portanto, substituindo as equações (3.2) e (3.4) em (2.48), chega-se a:

$$y = -(\chi_h \chi_{\bar{h}})^{-1/2} [\tau \delta\theta_0^3 + \delta\theta_0^2 + 2\epsilon \tau \delta\theta_0 - (\chi_0 - 2\epsilon)], \quad (3.5)$$

que é a expressão para o parâmetro y proposta por (C.&C.E.).

Para o caso de uma reflexão simétrica ($\tau=0$) num cristal centro-simétrico obtem-se:

$$y = [-\delta\theta_0^2 + (\chi_0 - 2\epsilon)] / (\chi_h \chi_{\bar{h}})^{1/2} \quad (3.6)$$

e, separando as partes reais e imaginárias, obtem-se¹:

$$y_r = [-\delta\theta_0^2 + \chi_{0r} - 2\epsilon] / |\chi_h| \quad (3.7)$$

$$y_i = \chi_{0i} / |\chi_h|$$

2. Expressões propostas por Graeff e Materlik

Graeff e Materlik mostram que a partir de uma equação de dispersão quadrática (2.34), obtem-se expressões similares para os parâmetros razão das amplitudes e "Anpassung", se o parâmetro y for definido por:

$$y = \frac{|(1 - \chi_0)|}{|\chi_h \chi_{\bar{h}}|^{1/2}} \left(\delta\theta_0^2 + 1 - 4 \frac{d^2}{\lambda^2} \frac{(1 - \chi_0)}{(1 - \chi_0)^2 - (\chi_h \chi_{\bar{h}})} \right) \quad (3.8)$$

Desprezando termos da ordem de χ^2 , obtem-se:

$$y = \frac{|1 - \chi_0|}{|\chi_h \chi_{\bar{h}}|^{1/2}} \left(\delta\theta_0^2 + 1 - 4 \frac{d^2}{\lambda^2} (1 + \chi_0) \right) \quad (3.9)$$

Separando as partes real e imaginária e desprezando, novamente, termos da ordem de χ^2 , resulta

$$y_r = \left(\delta\theta_0^2 + 1 - \chi_{0r} - \frac{4d^2}{\lambda^2} \right) / |\chi_h| \quad (3.10)$$

$$y_i = - \frac{4d^2}{\lambda^2} \frac{\chi_{0i}}{|\chi_h|}$$

Considerando o caso $\theta_b \approx \pi/2$ em que $\lambda \approx 2d$ obtem-se:

¹ Nas eqs. (3.7) considera-se que $(\chi_h \chi_{\bar{h}})^{1/2} = |\chi_h|$; esta aproximação equivale a substituir $(\chi_h \chi_{\bar{h}})^{1/2}$ pelo seu módulo, simplificando as expressões de y_r e y_i .

$$y_r = \left(\delta\theta_0^2 - \frac{4d}{\lambda} + 2 - \chi_{0r} \right) / |\chi_h| \quad (3.11)$$

$$y_i = - \frac{\chi_{0i}}{|\chi_h|}$$

O sistema de equações (3.11) é apresentado e utilizado no trabalho de (G.&M.). Esta expressão de y é, a menos de termos da ordem de χ^2 , equivalente à equação (3.8). Pode-se perceber que estas expressões são muito parecidas com as expressões propostas por (C.&C.E.), (3.7). Uma análise mais detalhada destas duas expressões será feita na próxima seção.

3. Comparação das expressões propostas por (C.&C.E.) e (G.&M.)

Em primeiro lugar serão comparadas as expressões para y ((3.7) e (3.11)) correspondentes aos formalismos apresentados por (C.&C.E.) e (G.&M.). Reescrevendo as partes reais destas expressões, vem

$$y_{rCat} = \left(-\delta\theta_0^2 - 2\frac{\lambda}{2d} + 2 + \chi_{0r} \right) / |\chi_h| \quad (3.12)$$

$$y_{rGM} = \left(\delta\theta_0^2 - 2\frac{2d}{\lambda} + 2 - \chi_{0r} \right) / |\chi_h| \quad (3.13)$$

e definindo

$$\epsilon_{Cat} = \frac{\lambda}{2d} - 1 = \frac{\lambda - 2d}{2d} \quad (3.14)$$

$$\epsilon_{GM} = 1 - \frac{2d}{\lambda} = \frac{\lambda - 2d}{\lambda} \quad (3.15)$$

obtem-se

$$y_{rCat} = (-\delta\theta_0^2 - 2\epsilon_{Cat} + \chi_{0r}) / |\chi_h| \quad (3.16)$$

$$y_{rGM} = (\delta\theta_0^2 + 2\epsilon_{GM} - \chi_{0r}) / |\chi_h| \quad (3.17)$$

Comparando as expressões (3.14) e (3.15) para ϵ_{Cat} e ϵ_{GM} , respectivamente, vê-se que para ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$

os denominadores destas expressões possuem, praticamente, o mesmo valor, pois $\lambda \approx 2d$. Isto mostra que os parâmetros ϵ_{cat} e ϵ_{GM} têm os mesmos valores quando o ângulo de Bragg é próximo de $\pi/2$.

Portanto, comparando as expressões y_{rcat} e y_{rGM} , verifica-se que estas são idênticas, mas com sinais opostos. Isto também ocorre para a expressão da parte imaginária do parâmetro y .

A diferença de sinal entre (3.12) e (3.13) é estranha pois a expressão para y usada por Bonse e Graeff [26], no caso normal de ângulos de Bragg longe de $\pi/2$, e usada por (G.&M.), possui o mesmo sinal que a expressão de Zachariasen [35], usada por (C.&C.E.). Isto significa que as expressões de y para o caso de $\theta_B \approx \pi/2$ de (G.&M.) e (C.&C.E.) deveriam ter o mesmo sinal².

Uma inversão no sinal do parâmetro y implica que, no momento da transformação de escala, os perfis de difração calculados se encontrarão com escalas angulares invertidas. Isto pode ser observado claramente nas equações abaixo:

$$\delta\theta_{GM} = \left(\frac{\pi}{2} - \theta_0 \right)_{GM} = \pm (y_{GM} |\chi_h| - 2\epsilon_{GM} + \chi_{or})^{1/2} \quad (3.18)$$

$$\delta\theta_{cat} = \left(\frac{\pi}{2} - \theta_0 \right)_{cat} = \pm (-y_{cat} |\chi_h| - 2\epsilon_{cat} + \chi_{or})^{1/2} \quad (3.19)$$

Estas são as expressões utilizadas para a transformação da escala parametrizada y para a escala angular θ_0 . Por outro lado, percebe-se que o parâmetro y também possui uma dependência com o comprimento de onda. Pode-se, portanto, obter um perfil de difração em escala de comprimentos de onda (ou energia) para um determinado ângulo de incidência. Explicitando o comprimento de onda nestas expressões, obtém-se:

$$\lambda_{GM} = \frac{4d}{\delta\theta^2 + 2 - \chi_{or} - y_{GM} |\chi_h|} \quad (3.20)$$

$$\lambda_{cat} = d(-\delta\theta^2 + 2 + \chi_{or} - y_{cat} |\chi_h|) \quad (3.21)$$

² Será mostrado adiante que o sinal das expressões de (G.&M.) está errado e deve ser trocado.

Apesar da aparente diferença nestas expressões é fácil verificar que, no limite em que $\lambda = 2d$, elas são equivalentes (a menos da diferença no sinal de y). Definindo um $\Delta\lambda$ como a largura em comprimento de onda correspondente ao intervalo $y=1$ e $y=-1$, obtem-se para as duas expressões (caso simétrico e polarização σ),

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = |\chi_h|. \quad (3.22)$$

Portanto, a previsão para a largura em energia é a mesma para os dois casos. A diferença entre as duas expressões provém da definição do parâmetro ϵ . É interessante notar que, mesmo utilizando procedimentos diferentes para a dedução das expressões para y por (G.&M.) e (C.&C.E.), chega-se a expressões analiticamente idênticas a menos do sinal. Este fato sugere que deve existir uma equivalência no procedimento de dedução destas expressões. Uma verificação desta equivalência pode ser obtida analisando a origem da expressão para y nos procedimentos adotados pelos autores dos dois trabalhos.

4. Comparação dos procedimentos de obtenção de expressões válidas para o caso em que $\theta_B \approx \pi/2$

Aparentemente, os procedimentos utilizados por (C.&C.E.) e (G.&M.) para chegar à teoria dinâmica válida para o caso de $\theta_B \approx \pi/2$ são bem diferentes. (C.&C.E.) partem da expressão de $y=y(\theta_0)$ (2.49), obtida na teoria dinâmica convencional para definir uma nova expressão menos aproximada que considera até termos de segunda ordem em χ . (G.&M.) partem de uma equação de dispersão quadrática (2.34) e mostram que, definindo-se uma nova expressão de $y=y(\theta_0)$, chega-se às mesmas expressões para a refletividade e à transmissividade da teoria dinâmica convencional.

Em ambos os casos nota-se que a única modificação necessária nas expressões para R e T , para o caso de $\theta_B \approx \pi/2$, consiste na substituição da expressão $y=y(\theta_0)$. Porém, como foi mostrado na seção anterior as expressões propostas por (C.&C.E.) e (G.&M.), (3.16) e (3.17) respectivamente, são equivalentes sugerindo a equivalência dos procedimentos.

O objetivo desta seção é o de mostrar esta provável equivalência. Assim, se analisará em primeiro lugar a influência da equação de dispersão na definição da expressão de $y = y(\theta_0)$ (2.48). Em seguida se analisarão as modificações provocadas pela utilização de uma equação de dispersão quadrática.

A definição do parâmetro y é feita durante a dedução da expressão de ξ_0 em função do ângulo de incidência θ_0 (2.49). Esta dedução foi realizada no capítulo 2 mas convém ressaltar que ela é obtida a partir da utilização de duas expressões, as equações (2.43) e (2.39).

A equação (2.43) é uma expressão que relaciona os parâmetros ξ_h com ξ_0 . Ela é obtida utilizando (2.23), (2.36) e (2.41), chegando-se a

$$\xi_h = \frac{K\chi_0}{2} \left(\frac{1-b}{b} \right) + \xi_0 \left(\frac{1}{b} \right) + \frac{\alpha K}{2}, \quad (2.43)$$

onde

$$\alpha = K^{-2} (2\vec{K}_0 \cdot \vec{H} + H^2) \quad (2.44)$$

$$b = \frac{\hat{n} \cdot \vec{K}_0}{\hat{n} \cdot (\vec{K}_0 + \vec{H})}. \quad (2.45)$$

Nota-se, portanto, que a expressão (2.43) e, da mesma forma, os parâmetros α e b , independem da equação de dispersão utilizada.

A outra relação necessária para a obtenção de (2.49) é a própria equação de dispersão (2.39), escrita sob a forma

$$\xi_0 \xi_h = \frac{1}{4} K^2 \chi_h \chi_{\bar{h}}. \quad (2.39)$$

O uso de (2.43) e (2.39) levam a

$$\xi_0 = \frac{1}{2} K |b|^{1/2} (\chi_h \chi_{\bar{h}})^{1/2} \left(-y \pm \sqrt{y^2 + \frac{b}{|b|}} \right) \quad (2.49)$$

$$y = \frac{\chi_0(1-b) + \alpha b}{2|b|^{1/2} C(\chi_h \chi_{\bar{h}})^{1/2}}. \quad (2.48)$$

Portanto, a contribuição da equação de dispersão para a definição do parâmetro y reside unicamente nesta última passagem.

Como já foi mencionado anteriormente a utilização de uma equação de dispersão quadrática na teoria dinâmica equivale a considerar que as assíntotas da superfície de dispersão (ver Fig.2.2) não são linhas retas, mas descrevem uma superfície esférica como ilustrado na Fig.2.1. Os parâmetros que descrevem as propriedades da superfície de dispersão são os defeitos de ressonância ξ_0 e ξ_h , cuja interpretação geométrica no diagrama da superfície de dispersão já foi discutida no capítulo 2.

O ponto essencial desta análise consiste na comparação das expressões para o defeito de ressonância quando utiliza-se uma equação de dispersão linear ou uma quadrática. No caso da teoria dinâmica convencional estes parâmetros são definidos por meio de (2.36). Mostra-se que, considerando a forma esférica da superfície de dispersão, deve-se definir o defeito de ressonância por meio de

$$\xi_0 = \frac{k_0^2 - k^2}{2k} \quad (3.23)$$

$$\xi_h = \frac{k_h^2 - k^2}{2k}.$$

É interessante verificar que esta expressão de ξ_0 é uma das soluções obtidas para a equação

$$k_0^2 = k^2 + 2k\xi_0 + \xi_0^2, \quad (3.24)$$

ao elevar-se ao quadrado a expressão para ξ_0 (2.36), (uma análise análoga vale para a expressão de ξ_h).

Durante a dedução de expressões para a teoria dinâmica convencional realiza-se o caminho inverso: a expressão da equação de dispersão (2.34) é aproximada de maneira a que os defeitos de ressonância sejam definidos por meio de (2.36).

Estas observações mostram que as expressões para ξ_0 e ξ_h , válidas quando se considera uma superfície de dispersão sem aproximações, são aquelas descritas por (3.23). Esta conclusão é essencial para mostrar a equivalência dos procedimentos de (C.&C.E.) e (G.&M.).

Substituindo (3.23) na equação de dispersão utilizada por (G.&M.) eq.(2.34), esta pode ser reescrita como

$$\xi_0 \xi_h = \frac{1}{4} K^2 \chi_h \chi_{\bar{h}} / \left(1 + \frac{\chi_0}{2} \right)^2 \quad (3.25)$$

Nota-se que, desprezando termos da ordem de χ^2 , esta expressão possui a mesma forma que a equação de dispersão usada por (C.&C.E.), fato este que demonstra a equivalência entre os dois procedimentos estudados.

5. Algumas expressões de Hashizume e Nakahata

Para tornar esta revisão mais completa serão analisadas agora algumas expressões apresentadas por Hashizume e Nakahata [32] (H.&N.), para o caso em que $\theta_b \approx \pi/2$.

(H.&N.) partem da expressão geral para y (2.48), da expressão para α e b (3.1 e 3.3), e apresentam uma expressão para a energia da radiação difratada em função de y ,

$$E(\text{keV}) = \frac{12.4}{2d(\text{\AA})} (1 - \chi_{0r}/2 + yC|\chi_h|/2) \quad (3.26)$$

e uma expressão alternativa para a contribuição da divergência angular $\Delta\theta$ na resolução em energia,

$$\frac{\Delta E}{E} = -\frac{(\Delta\theta)^2}{2} \quad (3.27)$$

Estas expressões apresentadas por (H.&N.) serão discutidas e analisadas na próxima seção quando será apresentado um desenvolvimento geral de expressões relacionadas com o parâmetro y .

B. Expressões gerais para o parâmetro y e para a lei de Bragg

Como já foi mostrado, a equação (2.48) que define o parâmetro y é geral e vale para qualquer caso incluindo o caso de $\theta_b \approx \pi/2$. Esta expressão será o ponto de partida para o desenvolvimento de expressões gerais para a dependência de y com as variáveis independentes existentes durante a difração de raios-x em meios cristalinos.

1. Comentários sobre a lei de Bragg

Antes de mostrar o desenvolvimento destas expressões serão feitos alguns comentários relacionados com a utilização da lei de Bragg nas expressões da teoria dinâmica. A lei de Bragg pode ser escrita como

$$\lambda = 2d \sin \theta_0 \quad (3.28)$$

descrevendo a relação existente entre as três variáveis independentes (λ , d e θ_0) quando acontece a difração de raios-x.

A simplicidade analítica desta equação esconde a complexidade conceitual que está nos fundamentos da lei de Bragg. Em primeiro lugar deve-se comparar esta equação com a chamada lei de Bragg cinemática:

$$\lambda_B = 2d_{hkl} \sin \theta_B \quad (3.29)$$

reescrita com a interpretação que, para um determinado plano cristalino (hkl), existe um ângulo θ_B definido, para a incidência de uma onda plana monocromática com comprimento de onda λ_B , em que ocorre a difração.

A equação (3.29) introduz o conceito normalmente utilizado na lei de Bragg, mas não prevê todos os efeitos que ocorrem experimentalmente. Dois pontos devem ser considerados quando se deseja chegar a uma expressão que considere estes efeitos. O primeiro deles consiste em levar em conta os efeitos de refração que ocorrem durante a difração. Este efeito pode ser descrito da seguinte maneira: a radiação incidente (de comprimento de onda λ no vácuo) sofre uma variação de comprimento de onda devido à refração dentro do cristal, fazendo com que o ângulo de Bragg em que ocorre a difração (θ_b) seja diferente do ângulo de Bragg nominal (θ_B). Uma lei de Bragg com esta correção do índice de refração pode ser escrita como

$$\lambda_B = 2d_{hkl} \sin \theta_b (1 + \chi_0/2) = 2d_{hkl} \sin \theta_B \quad (3.30)$$

onde λ_B é o comprimento de onda no vácuo e θ_b é o ângulo de Bragg corrigido pelo índice de refração, para o caso Bragg.

O segundo é que, para um determinado λ , não existe somente um ângulo de difração, mas um intervalo angular conhecido como largura intrínseca do perfil de linha (ou "largura Darwin-Prins" ou "região de reflexão total"), em que ocorre a difração. Da mesma forma existe uma banda espectral $\Delta\lambda$, para valores fixos de θ_0 e d , em que ocorre a difração. Este fato, associado à existência experimental de uma divergência angular e uma largura em energia do feixe de raios-x incidente, torna o problema complexo e difícil de ser analisado. Todos estes fatores não aparecem na lei de Bragg.

Considerando que, experimentalmente, é possível durante a difração, variar independentemente as três quantidades relacionadas por (3.28) deve-se tomar cuidado, e se possível evitar, a introdução desta equação nas expressões da teoria dinâmica. Se isto for feito, é possível estudar a dependência, por exemplo, da refletividade e da transmissividade com cada uma das variáveis independentes do problema.

2. Expressão geral para o parâmetro y

Será apresentada agora a dedução de uma expressão geral para o parâmetro y levando em conta as considerações feitas acima. A partir de (2.48) e considerando $(\chi_h \chi_{\bar{h}})^{1/2} = |\chi_h|$,

$$y = \frac{\chi_0(1-b) + ab}{2|b|^{1/2}C|\chi_h|}, \quad (2.48)$$

e das expressões para a e b definidas por (3.3) e (3.1),

$$a = \frac{\lambda}{d} \left(-2 \sin \theta_0 + \frac{\lambda}{d} \right) \rightarrow a = f(\theta_0, \lambda, d) \quad (3.3)$$

$$b = \frac{\sin(\theta_0 + \alpha)}{\sin(\theta_0 + \alpha) - \frac{\lambda}{d} \cos \alpha} \rightarrow b = f(\theta_0, \lambda, d), \quad (3.1)$$

onde foi tomado o cuidado de não substituir nenhuma das variáveis independentes, chega-se à seguinte expressão para y :

$$y = \frac{1}{2|b|^{1/2}C|\chi_h|} \left(b \frac{\lambda^2}{d^2} - \frac{2\lambda b \sin \theta_0}{d} + \chi_0(1-b) \right) \quad (3.31)$$

$$\Rightarrow y = f(\theta_0, \lambda, d).$$

Torna-se claro, agora, que o parâmetro y depende não somente do ângulo de incidência θ_0 , como normalmente considerado, mas também depende do comprimento de onda e do parâmetro de rede.

3. Dependência de y com o ângulo de incidência

Analisando agora a dependência de y com o ângulo de incidência chega-se à seguinte expressão

$$\sin \theta_0 = \frac{d}{2\lambda} \chi_0 \left(\frac{1}{b} - 1 \right) + \frac{\lambda}{2d} - \frac{d|b|^{1/2}}{\lambda b} C |\chi_h| y \quad (3.32)$$

Esta é a expressão que relaciona o ângulo de incidência com o parâmetro y no caso geral. Esta expressão mostra que a dependência entre θ_0 e y não é nem linear, como encontrado na teoria dinâmica convencional (2.54), nem quadrática, como nas expressões propostas para o caso de $\theta_B \approx \pi/2$ (3.6 e 3.11), mas é uma função senoidal. A equação (3.32) é geral e pode ser usada nos casos em que o ângulo de Bragg é próximo de $\pi/2$ e longe de $\pi/2^3$.

Para comprovar que esta expressão é válida para todos os casos, inclusive o de $\theta_B \approx \pi/2$, serão deduzidas as expressões usuais para o caso normal e para o caso de $\theta_B \approx \pi/2$ a partir de (3.32). Antes devem ser feitas algumas considerações.

A dedução de expressões válidas para os casos de $\theta_B \approx \pi/2$ e θ_B longe de $\pi/2$ diferem em um ponto essencial. Devido à alta sensibilidade dos perfis de difração com o comprimento de onda (ou alta resolução em energia) no caso de $\theta_B \approx \pi/2$ não se deve substituir a variável λ , em (3.32), utilizando a expressão para a lei de Bragg. Isto é, deve-se manter a dependência explícita com o comprimento de onda em (3.32). Para o caso de ângulos de Bragg longe de $\pi/2$, a sensibilidade com o comprimento de onda não é mais fundamental, sendo uma boa aproximação a substituição de λ por $\lambda_B = 2d \sin \theta_B$. Fazendo esta substituição em (3.32), obtém-se

³ O limite entre os casos, ângulos de Bragg próximos ou longe de $\pi/2$, não é fixo ele se manifesta pelo fato que as larguras angulares começam a se tornar muito grandes e pelo limite em que o termo $\Delta\theta_{div} \cotg \theta$ começa a ser comparável com o valor de χ_h para a reflexão utilizada. Normalmente isto começa a acontecer em ângulos acima de 89° .

$$\sin \theta_0 - \sin \theta_B = \frac{1}{2 \sin \theta_B} \left[\frac{\chi_0}{2} \left(\frac{1}{b} - 1 \right) - \frac{|b|^{1/2}}{b} C |\chi_h| y \right]$$

$$\Delta \theta = (\theta_0 - \theta_B) = \frac{1}{\sin 2\theta_B} \left[\frac{\chi_0}{2} \left(\frac{1}{b} - 1 \right) - \frac{|b|^{1/2}}{b} C |\chi_h| y \right] \quad (3.33)$$

A equação (3.33) é a expressão utilizada na teoria dinâmica convencional e foi obtida a partir de (3.32) simplesmente eliminando-se a dependência com λ desta expressão.

A obtenção de uma expressão válida somente para o caso em que $\theta_B \approx \pi/2$ é obtida mantendo a dependência com o comprimento de onda e simplesmente substituindo,

$$\sin \theta_0 = \cos \delta \theta_0 \approx 1 - \frac{\delta \theta_0^2}{2}$$

Assim chega-se a:

$$\delta \theta_0^2 = 2 \left(1 - \frac{\lambda}{2d} \right) + \frac{2d}{\lambda} \left[\frac{|b|^{1/2}}{b} C |\chi_h| y - \frac{\chi_0}{2} \left(\frac{1}{b} - 1 \right) \right] \quad (3.34)$$

$$\left(\frac{\pi}{2} - \theta_0 \right) = \pm \left[-2\epsilon + \frac{2d}{\lambda} \left(\frac{|b|^{1/2}}{b} C |\chi_h| y - \frac{\chi_0}{2} \left(\frac{1}{b} - 1 \right) \right) \right]^{1/2} \quad (3.35)$$

A equação (3.35), que relaciona o ângulo de incidência com y para o caso de $\theta_B \approx \pi/2$, deve ser comparada com as equações (3.18) e (3.19) propostas por (G.&M.) e (C.&C.E.), respectivamente. Lembrando que essas expressões valem para o caso Bragg simétrico ($b = -1$) e considerando que $2d/\lambda \approx 1$, obtem-se a partir de (3.35):

$$\delta \theta_0 = \pm (-C |\chi_h| y - 2\epsilon + \chi_0)^{1/2} \quad (3.36)$$

A equação (3.36), deduzida a partir de uma expressão geral de θ_0 em função de y , é idêntica, com mesmo sinal, à equação (3.19) proposta por (C.&C.E.). Isto leva à conclusão que o sinal correto para a expressão de y é aquele dado nas expressões de (C.&C.E.) e não o de (G.&M.).

Uma outra consequência interessante da equação (3.32) é a possibilidade da dedução de expressões para a largura intrínseca do perfil de difração.

Para o caso de θ_B longe de $\pi/2$ e definindo-se dois ângulos $\theta(1)$ e $\theta(-1)$ correspondentes aos valores de $y=1$ e $y=-1$ (em 3.32), respectivamente, e substituindo λ por $2d\sin\theta_B$, obtém-se

$$\sin\theta(1) - \sin\theta(-1) = 2\cos\theta_B \sin\frac{(\theta(1) - \theta(-1))}{2} = \frac{C|\chi_h|}{\sin\theta_B} \frac{1}{|b|^{1/2}}$$

$$\omega = \theta(1) - \theta(-1) = \frac{2C|\chi_h|}{\sin 2\theta_B} \frac{1}{|b|^{1/2}}. \quad (3.37)$$

Esta expressão coincide com a expressão para a largura intrínseca dada na teoria dinâmica convencional.

Agora será feita a dedução de uma expressão equivalente para o caso de $\theta_B \approx \pi/2$. Definem-se os ângulos $\theta(1)$ e $\theta(0)$ como correspondentes aos valores de $y=1$ e $y=0$ em (3.32),

$$\sin\theta(1) = \frac{d}{2\lambda} \chi_0 \left(\frac{1}{b} - 1 \right) + \frac{\lambda}{2d} - \frac{d|b|^{1/2}}{\lambda b} |\chi_h|$$

$$\sin\theta(0) = \frac{d}{2\lambda} \chi_0 \left(\frac{1}{b} - 1 \right) + \frac{\lambda}{2d}.$$

Portanto,

$$|\sin\theta(1) - \sin\theta(0)| = -\frac{dC|\chi_h|}{\lambda |b|^{1/2}}$$

e considerando que $\sin\theta(1) \approx 1 - [\pi/2 - \theta(1)]^2/2$ e $\sin\theta(0) \approx 1$, obtém-se:

$$\omega = 2[\pi/2 - \theta(1)] = 2 \left[\frac{2dC|\chi_h|}{\lambda |b|^{1/2}} \right]^{1/2} \quad (3.38)$$

ou, para o caso Bragg simétrico e considerando $\lambda/2d \approx 1$,

$$\omega = 2\sqrt{C|\chi_h|} \quad (3.39)$$

Este é um dos resultados importantes da teoria dinâmica válida para o caso de $\theta_B \approx \pi/2$. Ele mostra que a largura angular do perfil intrínseco é proporcional à raiz quadrada do coeficiente de Fourier da susceptibilidade elétrica, fazendo com que as larguras angulares em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$ sejam muito maiores do que no caso convencional (3.37)⁴.

⁴ A ordem de grandeza do parâmetro $|\chi_h|$ é 10^{-6} e, portanto, $\sqrt{|\chi_h|} \approx 10^{-3}$.

É importante notar que a transição entre estes dois casos não ocorre de maneira brusca ou descontínua; ela é determinada pela expressão geral de $y=y(\theta_0)$, equação (3.32).

4. Dependência de y com o comprimento de onda ou expressão geral para a lei de Bragg

A partir de (3.31) verifica-se que y é função do quadrado do comprimento de onda λ , logo, pode-se obter

$$\lambda^2 - 2\lambda d \sin \theta_0 + \chi_0 d^2 \left(\frac{1}{b} - 1 \right) - 2y d^2 \frac{|b|^{1/2}}{b} C |\chi_h| = 0 \quad (3.40)$$

cujas soluções são

$$\lambda_1 = 2d \sin \theta_0 \left\{ 1 - \frac{\chi_0}{4 \sin^2 \theta_0} \left(\frac{1}{b} - 1 \right) + \frac{|b|^{1/2} y C |\chi_h|}{b \cdot 2 \sin^2 \theta_0} \right\} \quad (3.41)$$

$$\lambda_2 = \frac{\chi_0 d}{2 \sin \theta_0} \left(\frac{1}{b} - 1 \right) - \frac{|b|^{1/2} y d C |\chi_h|}{b \sin \theta_0} \quad (3.42)$$

Para a solução λ_2 não se encontrou um significado físico; λ_2 é igual a zero para o caso Laue simétrico e $y=0$ e é igual a um número muito pequeno para o caso Bragg. Por outro lado a solução λ_1 (3.41) é bastante interessante.

Reescrevendo esta equação para o caso Bragg simétrico, obtém-se

$$\lambda_1 = 2d \sin \theta_0 \left\{ 1 + \frac{\chi_0}{2 \sin^2 \theta_0} - \frac{y C |\chi_h|}{2 \sin^2 \theta_0} \right\} \quad (3.43)$$

A equação (3.43) pode ser interpretada como uma "lei de Bragg dinâmica", isto é, uma lei de Bragg que considera a correção para o índice de refração (o segundo termo dentro das chaves) e também a correção para a posição angular do cristal dentro da região de reflexão total (terceiro termo da equação). A equação (3.41) é a expressão geral para esta lei de Bragg dinâmica. Serão analisados agora alguns casos particulares importantes (será omitido o índice inferior de λ).

Para o caso Laue simétrico, obtém-se

$$\lambda = 2d \sin \theta_0 \left\{ 1 + \frac{yC |\chi_h|}{2 \sin^2 \theta_0} \right\} \quad (3.44)$$

Esta expressão mostra que no caso Laue simétrico a lei de Bragg não é corrigida pelo índice de refração (resultado obtido na teoria dinâmica convencional).

Observa-se que para o centro da região de reflexão total ($y=0$), chega-se à expressão da lei de Bragg (3.28),

$$\lambda = 2d \sin \theta_0.$$

Para o caso Bragg simétrico e $y=0$,

$$\lambda = 2d \sin \theta_0 \left\{ 1 + \frac{\chi_0}{2 \sin^2 \theta_0} \right\}$$

Esta equação se encontra no livro de Zachariasen [35], como uma expressão para a lei de Bragg corrigida pelo índice de refração.

Verificando que a correção introduzida pelo termo $\sin^2 \theta_0$, nos denominadores dos termos de χ_0 e χ_h de (3.43), é muito pequena⁵, obtem-se para o caso Bragg simétrico com qualquer valor de y ,

$$\lambda = 2d \sin \theta_0 \left\{ 1 + \frac{\chi_{0r}}{2} - \frac{yC |\chi_h|}{2} \right\} \quad (3.45)$$

Esta equação é muito parecida com a equação para a lei de Bragg corrigida para o índice de refração (eq.3.30), acrescida de um termo que leva em conta a largura da região de reflexão total.

A partir da equação (3.45) pode-se deduzir uma expressão válida só para o caso de $\theta_B \approx \pi/2$, aproximando a expressão $\sin \theta_0$ por $1 - \delta\theta_0^2/2$:

$$\lambda = d(-\delta\theta_0^2 + 2 + \chi_{0r} - yC |\chi_h|), \quad (3.46)$$

onde foram desprezados termos da ordem de χ^2 . Comparando esta equação com as expressões λ_{GM} e λ_{cat} , (3.20) e (3.21) respectivamente, verifica-se que esta é equivalente a (3.21), deduzida a partir

⁵ Esta simplificação vale desde que θ_0 não seja muito próximo de zero.

da expressão para y no caso Bragg simétrico. Substituindo em (3.46) o comprimento de onda pela energia E do feixe difratado ($E(\text{keV}) = 12.4/\lambda(\text{Å})$), chega-se a

$$E(\text{keV}) = \frac{12.4}{2d(\text{Å})} \left(1 + \frac{\delta\theta_0^2}{2} - \frac{\chi_0}{2} + \frac{yC|\chi_h|}{2} \right). \quad (3.47)$$

Comparando esta equação com (3.26) proposta por (H.&N.), percebe-se que elas são praticamente iguais a menos do termo quadrático em $\delta\theta_0$ que é desprezado na equação de (H.&N.). Portanto, percebe-se que a partir de (3.41), válida para o caso geral, consegue-se obter outras expressões válidas para cada caso particular como o analisado acima. Para terminar esta seção será obtida uma expressão para a largura espectral da região de reflexão total da difração de Bragg a partir de (3.41) que representa a "lei de Bragg dinâmica" para o caso geral.

Definindo dois comprimentos de onda $\lambda(1)$ e $\lambda(-1)$ correspondentes aos valores dados por (3.41) para o caso em que $y=1$ e $y=-1$ respectivamente, tem-se:

$$\Delta\lambda = \lambda(1) - \lambda(-1) = 2d \sin\theta_0 \left\{ \frac{|b|^{1/2} C |\chi_h|}{b \cdot 2 \sin^2\theta_0} \right\}$$

$$\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \right)_i = \frac{C |\chi_h|}{|b|^{1/2} \sin^2\theta_0} \quad (3.48)$$

que é uma expressão geral, válida para todos os casos. No caso em que $\theta_0 \approx \pi/2$ torna-se evidente que (3.48) é idêntica às expressões deduzidas pelos outros formalismos analisados anteriormente (3.22). Finalmente, deve-se lembrar que esta expressão representa a largura espectral (ou banda de passagem em energia) de uma reflexão de Bragg e não a expressão para a resolução em energia obtida a partir da diferenciação da lei de Bragg, cuja dedução será realizada a seguir.

5. Expressão geral para a resolução em energia

Considerando válida a nova expressão para a lei de Bragg (equação 3.41 no caso geral ou 3.45 no caso Bragg simétrico), será feita, a seguir, a dedução de uma expressão geral para a

resolução em energia de uma difração de Bragg. A diferença neste caso é considerar que o comprimento de onda do raio difratado depende explicitamente de três variáveis independentes:

$$\lambda = f(d, \theta_0, y) \quad (3.49)$$

Portanto, a expressão correta para o quadrado do desvio médio quadrático em λ , é:

$$(\Delta\lambda)^2 = \left(\frac{\partial\lambda}{\partial d}\right)^2 (\Delta d)^2 + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial\theta_0}\right)^2 (\Delta\theta_0)^2 + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial y}\right)^2 (\Delta y)^2 \quad (3.50)$$

Utilizando (3.45) para a expressão de λ , obtem-se, após o desenvolvimento das derivadas parciais,

$$\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2 + (\cotg \theta_0 \Delta\theta_{div})^2 + \left(\frac{-C |\chi_h| / 2}{1 + \chi_0 / 2 - y C |\chi_h| / 2}\right)^2 (\Delta y)^2$$

mas, desprezando termos da ordem de χ^2 no último termo desta equação e considerando que $\Delta y = 2$, obtem-se

$$\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2 + (\cotg \theta_0 \Delta\theta_{div})^2 + (C |\chi_h|)^2 \quad (3.51)$$

A equação (3.51) representa uma expressão completa para a resolução em energia durante a difração de Bragg. O termo angular desta expressão leva em conta o ângulo de incidência θ_0 em que está ocorrendo a difração e a divergência angular do feixe incidente $\Delta\theta_{div}$. Para o caso de cristal perfeito e baixas energias (abaixo de raios- γ) o primeiro termo do lado direito de (3.51) pode ser desprezado. No caso em que o ângulo de incidência se aproxima muito de $\pi/2$, o segundo termo do lado direito também tende a zero sendo, portanto, o último termo o limite para a resolução em energia após uma difração de Bragg.

Vale a pena fazer uma análise do termo $\cotg \theta_0 \Delta\theta_{div}$ para o caso em que $\theta_0 \approx \pi/2$ e compará-lo com (3.27). Considerando que $\delta\theta_0$ é muito pequeno:

$$\cotg \theta_0 \approx \delta\theta_0 + \frac{\delta\theta_0^3}{2} \approx \delta\theta_0$$

chega-se a,

$$(\cotg \theta_0) \Delta \theta_{div} \approx \delta \theta_0 \Delta \theta_{div} = \left(\frac{\pi}{2} - \theta_0 \right) \Delta \theta_{div}. \quad (3.52)$$

A equação (3.52) é uma boa aproximação para a contribuição angular na resolução em energia no caso limite de ângulos de incidência muito próximos de $\pi/2$. Nesta expressão é levada em conta não somente a divergência angular do feixe incidente mas também o afastamento da posição de incidência normal. Esta expressão deve ser comparada com (3.27) apresentada por (H.&N.). Estes autores não consideraram a contribuição independente da divergência angular e do afastamento do ângulo de incidência da posição de incidência normal.

Percebe-se, que devido às grandes larguras angulares dos perfis de difração no caso de $\theta_b \approx \pi/2$, haverá resolução em energia diferente em função do afastamento angular do raio incidente da posição de incidência normal. Isto é, por exemplo, a contribuição deste termo na resolução em energia para um feixe com divergência angular $\Delta \theta_{div} \approx \omega_i$ será igual a zero para o raio que incide na posição normal e igual a $\Delta \theta_{div}^2/2$ para o raio que incide com $\delta \theta_0 = \Delta \theta_{div}/2$.

Portanto, foram obtidas expressões gerais para o parâmetro y em função das variáveis independentes do problema, a expressão para uma "lei de Bragg dinâmica" e uma expressão geral para a resolução em energia após uma difração de Bragg. Vale a pena salientar que a obtenção de expressões válidas para o caso de $\theta_b \approx \pi/2$ não ficou condicionada a aproximações de termos da ordem de χ^2 (que não foram evitadas) mas unicamente à não aproximação da dependência senoidal do ângulo de incidência dada por (3.32).

A seguir, serão analisadas características próprias do caso da difração de raios-x com $\theta_b \approx \pi/2$. Serão descritos também alguns programas desenvolvidos para a obtenção de perfis de difração utilizando a teoria dinâmica apresentada acima.

C. Características e particularidades da difração de raios-x com $\theta_b \approx \pi/2$

O estudo da teoria dinâmica para o caso de $\theta_b \approx \pi/2$ prossegue nesta seção com o objetivo de analisar o comportamento dos perfis

de difração refletido e transmitido quando o ângulo de incidência se aproxima de $\pi/2$. Antes, porém, convém ressaltar as diferenças entre a teoria dinâmica convencional e aquela válida para $\theta_B \approx \pi/2$.

Em primeiro lugar, deve ficar claro que a única modificação nas expressões da teoria dinâmica, para se chegar ao caso de $\theta_B \approx \pi/2$, é feita na expressão do parâmetro y em função de outras variáveis (θ_0 , λ , etc.). Isto mostra que os perfis de difração refletido e transmitido obtidos na teoria dinâmica convencional na escala y são válidos também para o caso em que $\theta_B \approx \pi/2$. A diferença nas larguras angulares é explicitada durante a transformação da escala angular utilizando as equações (3.33) e (3.35), respectivamente, para cada caso.

Este fato sugere que todos os fenômenos relacionados com a variação do ângulo de incidência que ocorrem durante a difração em ângulos de Bragg "normais" também ocorrem para o caso de $\theta_B \approx \pi/2$, mas, de uma certa forma, "amplificados" pela transformação da escala angular y para θ_0 . Consequência disto são as grandes larguras angulares e a alta refletividade integrada encontrada na difração em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$. Outro exemplo são as grandes distâncias angulares entre os máximos e mínimos das oscilações do tipo "pendellosung" na difração por um cristal fino.

Em segundo lugar deve-se perceber que a diferença introduzida pela modificação do parâmetro y não está unicamente na sua dependência com o ângulo de incidência. A modificação do parâmetro y mostra claramente que existe uma dependência também com o comprimento de onda e com o parâmetro de rede. Porém, somente no caso de ângulos de incidência próximos de $\pi/2$ é que a dependência de y com o comprimento de onda se torna importante. Isto pode ser deduzido através da análise da expressão para a resolução em energia (3.51). Em (3.51) existe um termo que depende da largura em energia da reflexão mas somente quando $\theta_B \approx \pi/2$ este termo torna-se considerável. No caso usual este termo pode ser desprezado em comparação com a contribuição do termo angular, levando à expressão usual para a resolução em energia.

Assim, vale a pena salientar que outras características da difração de raios-x do caso normal, como efeito Borrmann, ondas estacionárias, "pendellösung", etc., também ocorrem no caso de $\theta_B \approx \pi/2$. Logo, o estudo destes fenômenos, considerando as diferenças salientadas acima, podem dar origem a novas técnicas e métodos na óptica de raios-x e em ciências dos materiais.

Será analisado agora o comportamento dos perfis de difração no caso em que $\theta_B \approx \pi/2$, para diferentes casos. Em primeiro lugar, será analisada a refletividade na difração por um cristal semi-infinito e, em seguida, a relação entre a refletividade e transmissividade para uma lâmina fina, plana e com faces paralelas. Nestes casos serão utilizados os desenvolvimentos do final do capítulo 2. Finalmente, será analisada a possibilidade de utilização de um formalismo de n-feixes para o estudo da teoria dinâmica para $\theta_B \approx \pi/2$.

1. Caso do cristal semi-infinito

Para o estudo de perfis de difração para este caso desenvolveu-se um programa (em Quick-Basic) baseado nas equações para a refletividade mostradas no capítulo 2 (2.78 e 2.79). A transformação da escala y para a escala θ_0 é feita usando a equação (3.5), proposta por (C.&C.E.). O programa foi desenvolvido de maneira a calcular a refletividade para qualquer reflexão do silício e do germânio e para qualquer ângulo de Bragg. Também podem ser escolhidas outras variáveis do problema como a absorção, a polarização do feixe, o ângulo de assimetria da reflexão, o comprimento de onda incidente, temperatura do cristal, etc. (A listagem deste programa se encontra em anexo, apêndice A.)

Como exemplo ilustrativo dos resultados deste programa, mostra-se na Fig.3.1 três perfis de difração com ângulos de Bragg muito próximos de 90° , correspondentes à reflexão do Si 333. (Esta reflexão foi medida por Freund no seu trabalho [18]). As curvas foram calculadas para a incidência de uma onda plana com comprimento de onda igual a 2.0903Å , e para três temperaturas diferentes do cristal.

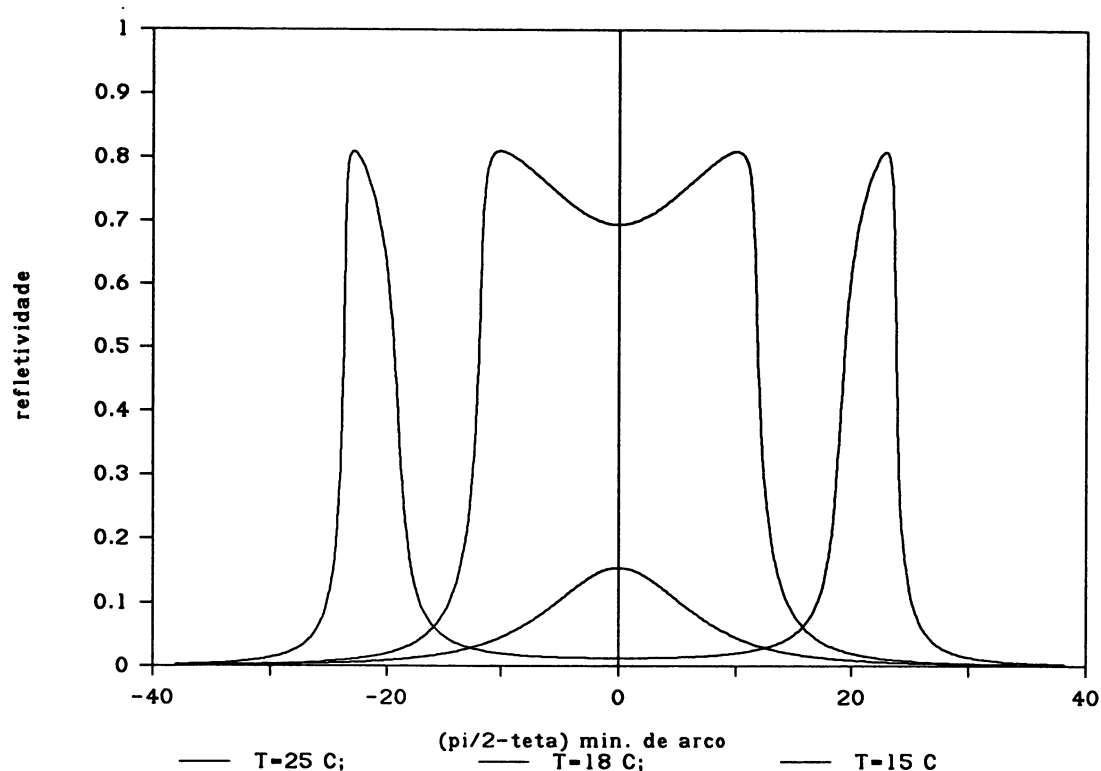


Fig.3.1 Refletividade para o Si 333 com $\lambda=2.0903\text{\AA}$, para três temperaturas diferentes do cristal $T=25.0^{\circ}\text{C}$, $T=18.0^{\circ}\text{C}$ e $T=15.0^{\circ}\text{C}$. Os ângulos de Bragg correspondentes são: 89.64° , 89.90° e 90.36° .

Esta figura mostra com clareza o comportamento do perfil de linha quando o ângulo de Bragg se aproxima de $\pi/2$ e ilustra os três casos diferenciados para este regime de difração. Em primeiro lugar existem duas curvas separadas com ângulos de Bragg θ_B e $\pi - \theta_B$, respectivamente. Esta curva corresponde ao caso I, os perfis de difração são equivalentes àqueles do caso normal. A medida que o ângulo de Bragg se aproxima de $\pi/2$ as duas curvas tendem a unir-se formando um único e largo perfil de difração, correspondendo ao caso II. Finalmente, quando o ângulo de Bragg vai se tornando maior que $\pi/2$, a refletividade diminui constantemente até desaparecer⁶, correspondendo ao chamado caso III. Estes três casos correspondem aos três regimes de difração diferenciados pela primeira vez por Kohra e Matsushita [19]. A

⁶ Uma análise da superfície de dispersão para este caso mostra que nestas condições as duas esferas de Ewald deixam de se tocar impedindo que exista difração. Este é um caso em que a "condição de Bragg" não é mais satisfeita, isto é, não está ocorrendo o espalhamento Rayleigh pela rede cristalina ideal, e poderia ser usado para a determinação da absorção do feixe de raios-x (medida de f'') pelo método proposto por Cusatis [44].

variação de temperatura escolhida para os três perfis corresponde unicamente a uma escolha de ângulos de Bragg mais próximos de $\pi/2$.

Como foi mostrado na seção anterior, a largura angular do perfil de difração é proporcional à raiz quadrada do χ_h e, portanto, depende da reflexão utilizada. Isto pode ser visto claramente nas Figs. 3.2 e 3.3, correspondentes às reflexões do Ge 620 e do Si 777, respectivamente. A reflexão do Ge 620 é um caso muito interessante pois pode ser estudado em um laboratório convencional. Isto é, o comprimento de onda que corresponde a ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$ para esta reflexão é muito próximo da raia característica $\text{CoK}\alpha_1$, na temperatura ambiente [19].

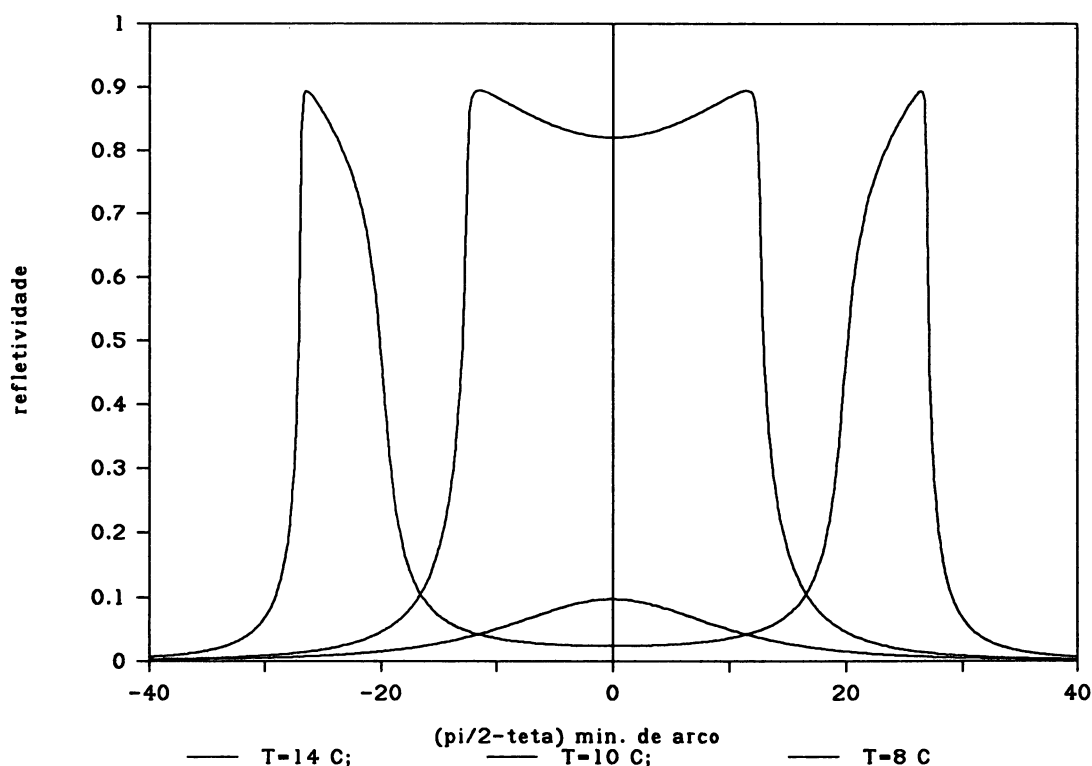


Fig.3.2 Refletividade para a reflexão do Ge 620 com $\lambda=1.788965\text{\AA}$ e para três temperaturas diferentes. Os ângulos de Bragg correspondentes são: 89.31° , 90.00° e 90.03° .

Na Fig.3.2 mostra-se três perfis de difração em temperaturas diferentes, cada uma correspondendo a um dos três casos citados acima. Nota-se que a largura angular do perfil com ângulos de Bragg igual a $\pi/2$ é da ordem de 30 minutos de arco. Já na Fig.3.3, correspondente à reflexão do Si 777, a largura angular do perfil com ângulo de Bragg igual a $\pi/2$ é da ordem de 4 minutos de arco.

Esta diferença se deve à diferença dos valores da susceptibilidade elétrica para as reflexões do Ge 620 e do Si 777. Este parâmetro também determina o limite máximo para a resolução em energia de uma reflexão com ângulo de Bragg próximo de $\pi/2$. Com uma reflexão do Si 777 chega-se a uma resolução em energia do feixe difratado de $\Delta E/E \approx 10^{-7}$, enquanto que com a reflexão do Ge 620 chega-se a valores de $\Delta E/E \approx 10^{-5}$.

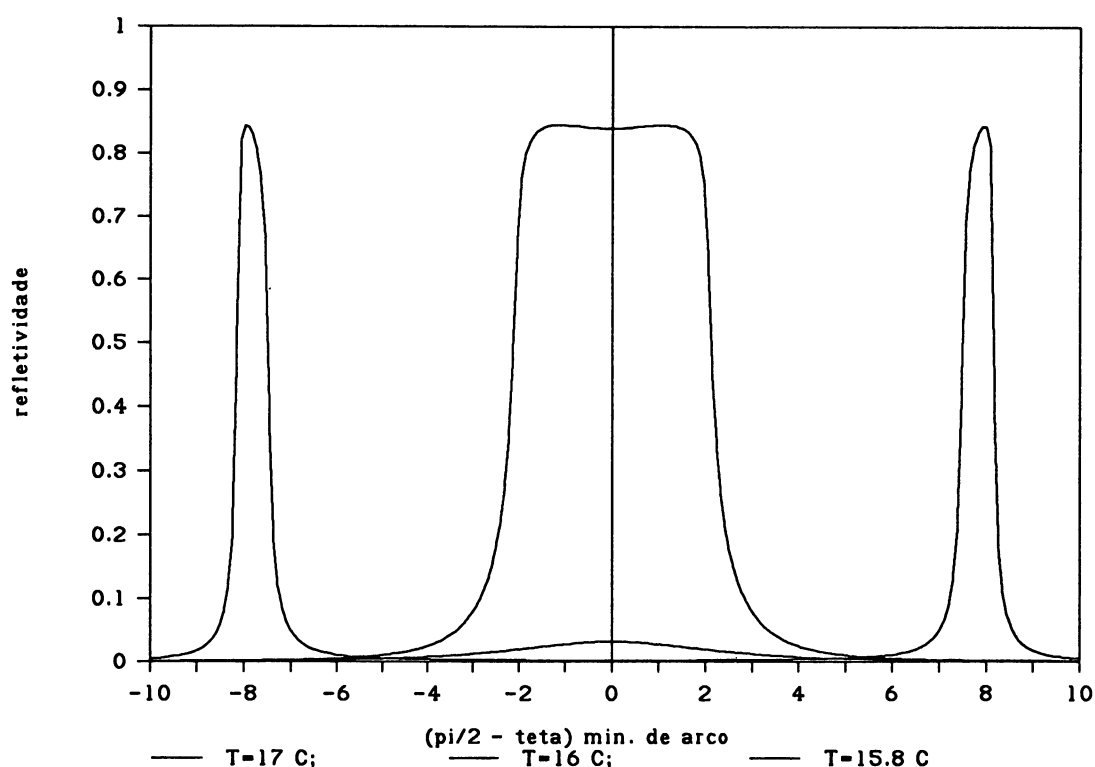


Fig.3.3 Refletividade para o Si 777. $\lambda=0.89585\text{\AA}$, e temperaturas de 17.0°C, 16.0°C e 15.8°C. Os ângulos de Bragg correspondentes são de: 89.87°, 90.00° e 90.04°

A partir da Fig.3.3 percebe-se como a influência de variações de temperatura do cristal está relacionada com a capacidade de monocromatização da reflexão. Isto é, para a reflexão do Si 777, que possui uma largura em energia muito pequena (alta resolução em energia), a sensibilidade com variações térmicas do cristal aumenta drasticamente. Pode-se observar na Fig.3.3 que uma variação da temperatura de 0.2°C provoca uma grande variação na forma e refletividade do perfil de difração (a refletividade cai de mais de 80% para menos do que 5%). A reflexão Si 777 é atualmente utilizada no monocromador INELAX do HASYLAB em Hamburgo para experimentos de espalhamento inelástico de raios-x com alta resolução em energia [Dorner & Peisl,25].

2. Caso da lâmina plana e paralela com espessura finita

Para o estudo deste caso desenvolveu-se um programa, similar ao descrito acima, mas utilizando expressões para a refletividade e a transmissividade do trabalho de Bonse e Graeff [26], e a equação (3.8) para a transformação da escala y para a escala θ_0 , obtida por (G.&M.). Para poder pôr em funcionamento o programa utilizou-se, na realidade, a expressão para o parâmetro y com sinal trocado. (Sem esta troca de sinal os perfis de difração não podiam ser calculados devido a diversos erros que surgiam durante a execução do programa, ou seja, isto mostra novamente que o sinal de (3.13) está errado.)

Este programa (a listagem se encontra em anexo, apêndice B) foi desenvolvido de maneira a permitir o cálculo do perfil transmitido ou refletido para os casos Laue e Bragg e para ângulos de Bragg longe e perto de $\pi/2$. Portanto, ele pode ser utilizado para cálculos de perfis de difração em qualquer caso. O programa também inclui a opção de se fazer a auto-correlação de qualquer perfil de difração, necessário para a comparação com as curvas experimentais do arranjo de duplo cristal.

Nosso interesse por este programa se concentrou no caso de perfis de transmissão para lâminas finas. Mostra-se, a seguir, alguns exemplos de como se comporta a refletividade e a transmissividade para o caso de uma lâmina fina e para $\theta_B \approx \pi/2$.

Nas Figs.3.4 e 3.5 mostra-se a refletividade e transmissividade para duas temperaturas diferentes de uma lâmina fina ($50\mu m$) de Si 777. Na Fig.3.4 a temperatura é de $17.0^\circ C$ e o ângulo de Bragg correspondente é de 89.87° . Devido ao valor de μt ser menor do que um observa-se que não ocorre o efeito Borrmann neste caso, isto é, a intensidade transmitida diminui no momento da difração. Outro fato interessante é a relação existente entre os perfis transmitido e refletido. Conhecendo-se a forma de qualquer um deles pode-se obter informação sobre a forma do outro (a menos da absorção). Finalmente, vale a pena observar que nestes perfis aparecem oscilações devido ao efeito de interferência dos campos de onda dentro do cristal (pendellösung).

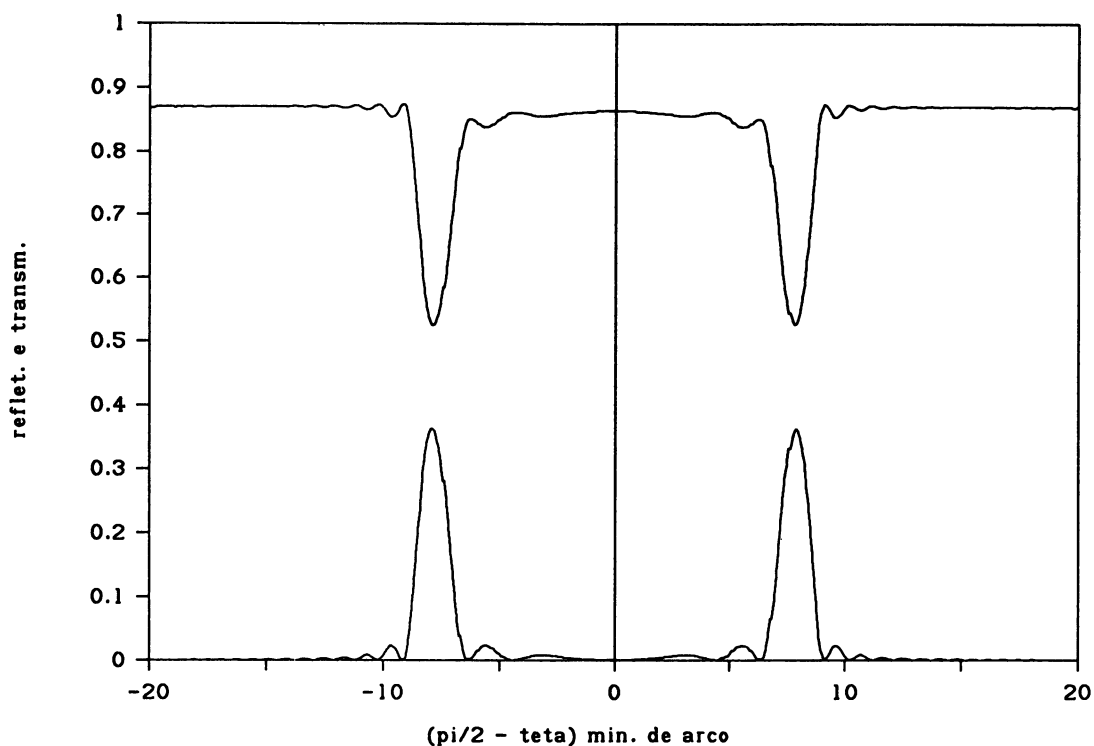


Fig.3.4 Refletividade e transmissividade para uma lâmina fina de Si 777. ($\lambda=0.89585\text{\AA}$, $t=50\mu\text{m}$, $T=17.0^\circ\text{C}$ e $\theta_s=89.87^\circ$.)

Na Fig.3.5 o ângulo de Bragg é igual a $\pi/2$, e observa-se que os perfis transmitido e refletido correspondem ao caso 2 em que as duas curvas se uniram em uma única curva. É interessante notar que neste caso a refletividade dos perfis é bastante pequena (em torno de 35%); isto é devido à pequena espessura da lâmina. Para ilustrar este fato na Fig.3.6 mostra-se o mesmo caso da Fig.3.5, mas com uma lâmina de espessura três vezes maior ($150\mu\text{m}$). Nestas condições a refletividade aumenta para valores acima de 80%, muito próximo da refletividade para este mesmo caso obtido com o cristal semi-infinito na Fig.3.3 (a refletividade estava em torno de 85%).

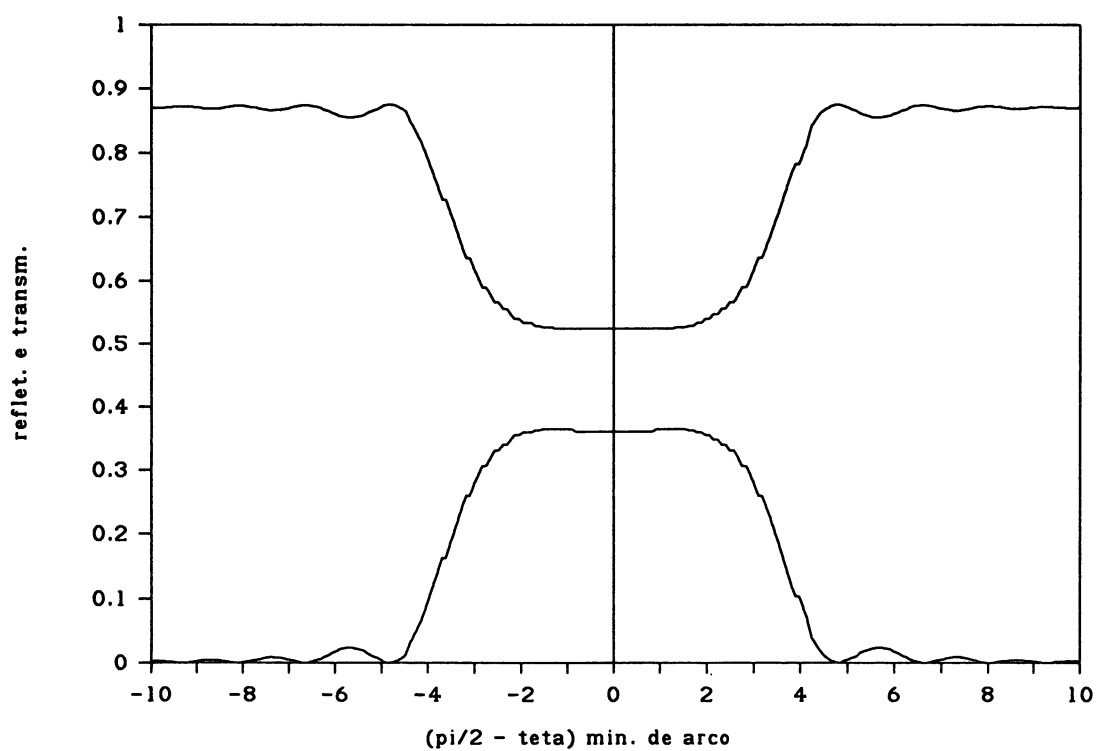


Fig.3.5 Refletividade e transmissividade para o Si 777 em ângulo de Bragg (θ_0) igual a $\pi/2$. A espessura da lâmina é de $50\mu m$. $T=16.0^\circ C$.

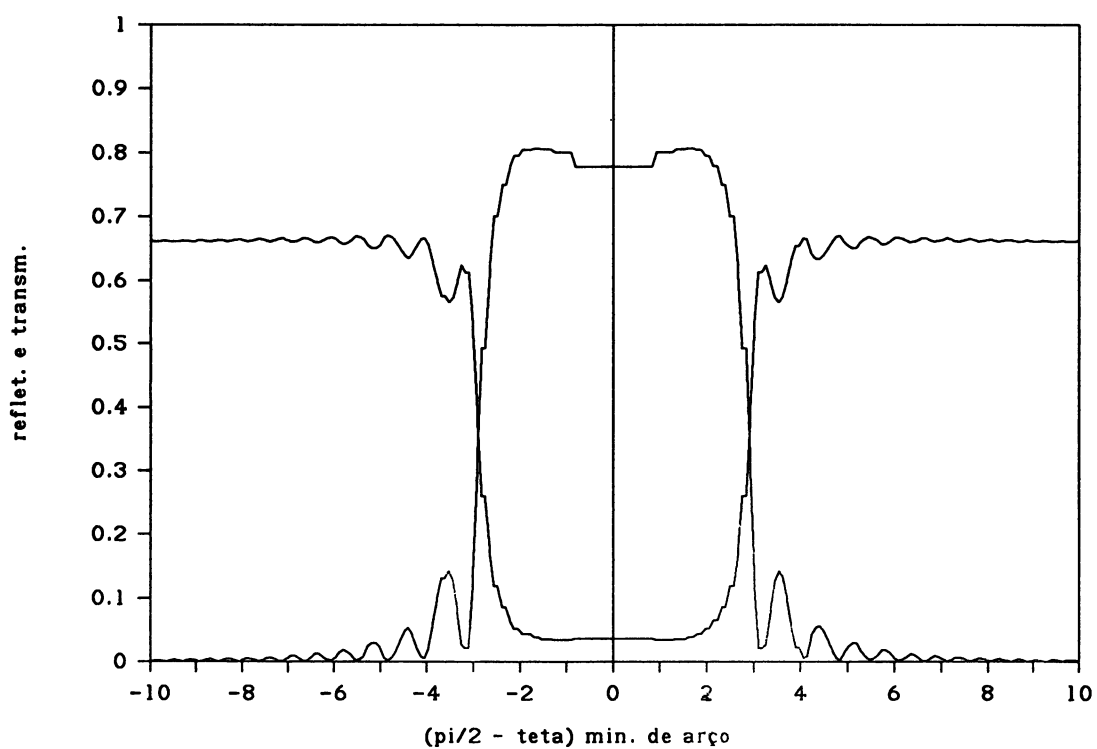


Fig.3.6 Refletividade e transmissividade para o Si777 em ângulo de Bragg igual a $\pi/2$ mas com $t=150\mu m$ e $T=16.0^\circ C$.

Finalmente, mostra-se agora alguns perfis de difração para a reflexão Ge 620. As Figs.3.7 e 3.8 mostram como se comporta a refletividade e a transmissividade de uma lâmina de $50\mu\text{m}$ de Ge 620 quando a temperatura varia de 20 para 10 graus centígrados e o ângulo de Bragg aumenta de 89.38° para 90.00° . Vale a pena salientar que, neste caso, o valor de μt é em torno de 2 e, portanto, pode ser observado o efeito Borrmann no perfil transmitido (isto é, existe um aumento da intensidade difratada na região do perfil em que $y \approx -1$).

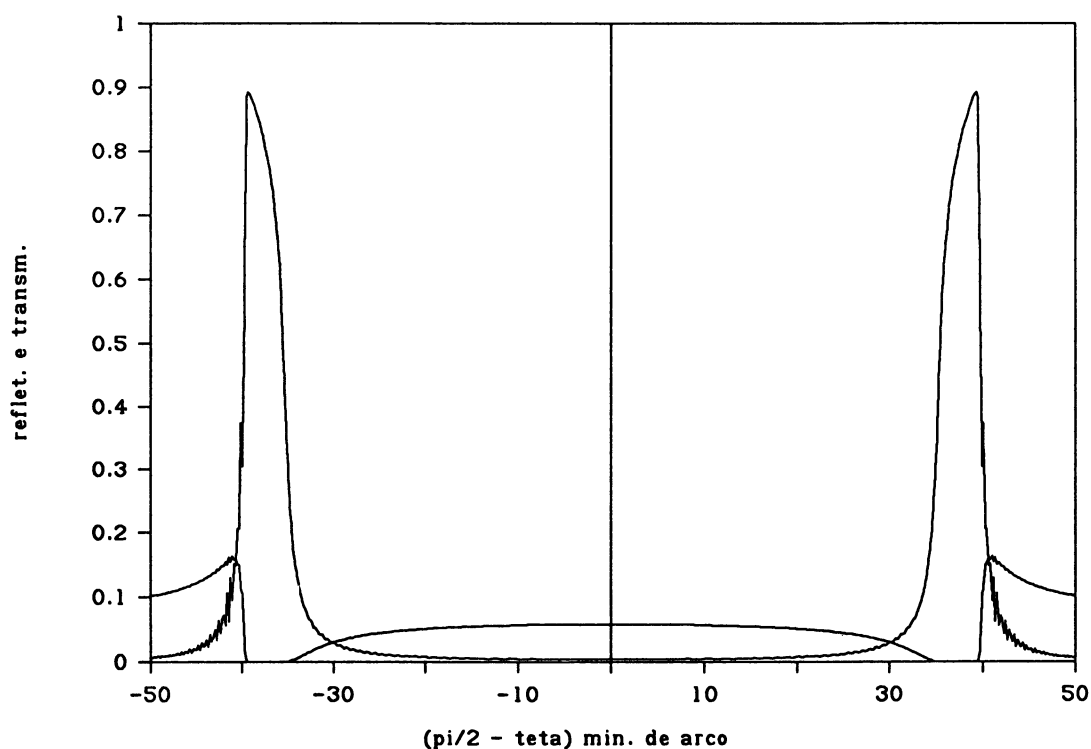


Fig.3.7 Refletividade e transmissividade para o Ge 620 com $T=20.0^\circ\text{C}$. A espessura da lâmina é de $50\mu\text{m}$ e $\lambda=1.788965\text{\AA}$. O ângulo de Bragg é igual a 89.38° .

Na Fig.3.8, onde o ângulo de Bragg é igual a $\pi/2$, percebe-se que a refletividade do cristal se mantém alta 90% (que é praticamente o mesmo valor que para o cristal semi-infinito, Fig.3.2). É interessante notar que a transmissividade se mantém praticamente igual a zero para um intervalo angular superior a 25 minutos de arco, quando quase toda a energia do feixe é refletida.

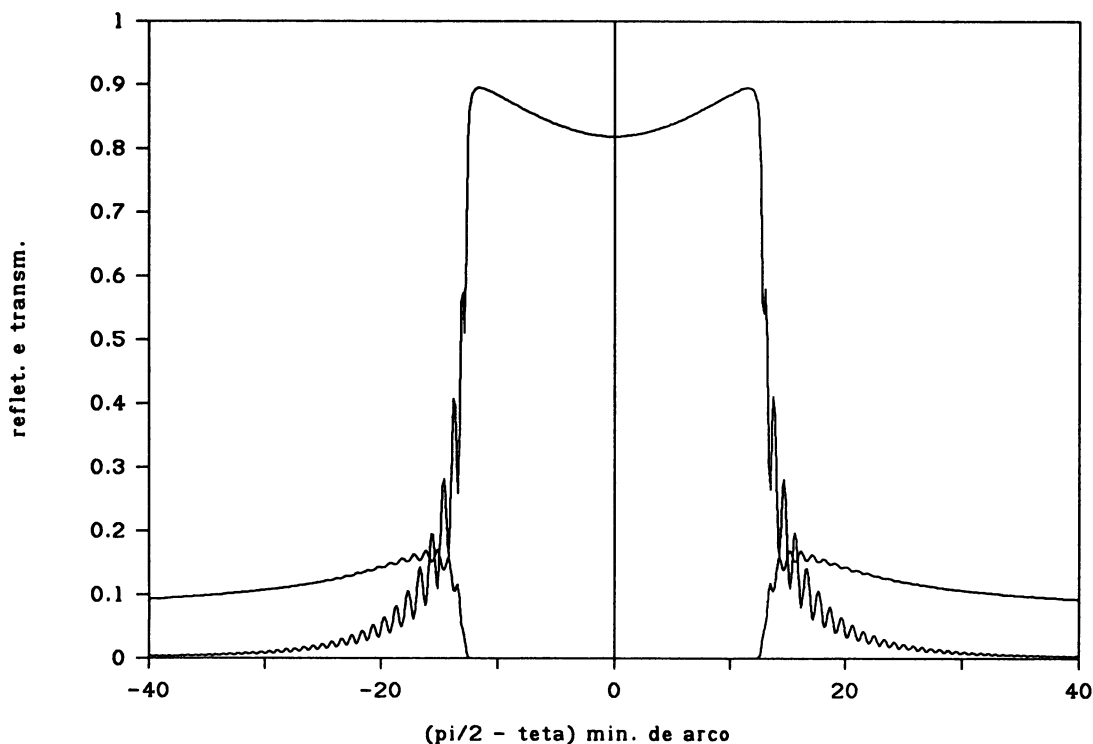


Fig.3.8 Refletividade e transmissividade para o Ge 620 com ângulo de Bragg igual a $\pi/2$. A espessura da lâmina é de $50\mu m$ e $\lambda=1.788965\text{\AA}$ e $T=10.0^\circ\text{C}$.

3. Formalismo matricial da teoria dinâmica e o programa de n-feixes

A última seção deste capítulo será dedicada a uma análise rápida sobre a possibilidade de utilização do formalismo matricial da teoria dinâmica desenvolvido por Colella [28], para o estudo da difração de raios-x no caso em que $\theta_b \approx \pi/2$. Não será nosso objetivo aqui mostrar o desenvolvimento deste formalismo mas apenas salientar os principais pontos que permitam a análise de sua aplicabilidade para o caso de ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$.

A principal característica deste desenvolvimento da teoria dinâmica está na idéia de se levar em conta todas as expressões sem as aproximações usualmente feitas na teoria dinâmica convencional. Colella mostrou que estas expressões poderiam ser reescritas usando um formalismo matricial, ideal para ser implementado em programas de computadores. Desta maneira poderia

se tratar os casos mais complexos que envolvem a ocorrência de várias reflexões, simultaneamente. Assim, foi desenvolvido um programa (em fortran) para o cálculo de perfis de difração para o caso geral de n-feixes, conhecido como o programa "n-beam", do Prof. Colella.

A possibilidade de utilização deste programa para o cálculo de perfis de difração nos casos extremos (como, por exemplo, $\theta_B \approx \pi/2$), foi mostrado em outro trabalho [27]. Realmente, sabendo que os problemas que ocorrem nas expressões da teoria dinâmica para estes casos têm origem nas aproximações de determinadas expressões, é natural que um desenvolvimento sem aproximações seja adequado para o estudo do caso em que $\theta_B \approx \pi/2$.

Por gentileza do prof. Colella e de Dr. Durbin (Universidade de Purdue, Indiana, EUA), temos à disposição o seu programa de n-feixes, instalado no computador do LNLS, em Campinas. Após resolver pequenos problemas de compilação e "linkagem" (devido à falta de determinadas "libraries" do tipo Linpack e Eispack), recentemente conseguimos que este programa funcionasse corretamente. Este será utilizado futuramente para a obtenção de perfis de difração no caso em que $\theta_B \approx \pi/2$.

Capítulo IV. Difractometria de duplo cristal na difração de raios-x com $\theta_B \approx \pi/2$

Neste capítulo e no capítulo 5 serão descritos resultados experimentais obtidos neste trabalho envolvendo a difração de raios-x em ângulos de Bragg em torno de $\pi/2$.

A. Introdução

O estudo da teoria dinâmica de difração de raios-x em $\theta_B \approx \pi/2$ feito nos capítulos precedentes revela características próprias deste regime de difração de muito interesse para novas técnicas em óptica de raios-x e com importantes aplicações para a cristalografia em geral. Porém, poucos resultados experimentais foram obtidos até o presente momento, não existindo um estudo experimental sistemático das características da difração de raios-x neste caso particular. Talvez, este fato encontre sua justificativa nas inerentes dificuldades experimentais de detecção de um feixe difratado exatamente a 90 graus.

Os incentivos para a realização deste trabalho foram, em primeiro lugar, o desafio experimental de se encontrar métodos de medida de perfis de difração com $\theta_B \approx \pi/2$ e, em segundo lugar, a utilização das características deste regime de difração para novas técnicas ou aplicações.

Várias tentativas preliminares foram feitas antes de se chegar aos métodos que serão descritos a seguir. Basicamente, elas envolviam a utilização de radiação branca do espectro do tubo de raios-x para a difração com $\theta_B \approx \pi/2$ em diferentes reflexões do silício. A baixa intensidade detectada nestas condições levou à tentativa de utilização da reflexão do Ge 620 com a raia característica $\text{CoK}\alpha_1$. De fato, todos os arranjos experimentais apresentados nos capítulos 4 e 5 envolvendo a difração em $\theta_B \approx \pi/2$ utilizam esta reflexão. Isto representa, em parte, uma limitação em nosso estudo mas as técnicas aqui descritas podem ser aplicadas para outras reflexões, em muitos casos com grandes vantagens, com a utilização de radiação síncrotron.

A descrição dos resultados experimentais segue uma ordem "cronológica" correspondente aos vários passos que foram dados durante a fase experimental deste trabalho. Isto é, será mostrada a evolução, na compreensão das várias características do problema, obtida pelo autor.

B. Medidas de perfis de linha de monocristal com $\theta_B \approx \pi/2$

O experimento descrito a seguir consiste em se detectar o feixe difratado em ângulos de Bragg muito próximo de $\pi/2$ mas não exatamente em $\pi/2$. O grande problema na obtenção de perfis de difração com $\theta_B \approx \pi/2$ está na utilização de um arranjo experimental que permita a detecção do feixe difratado sem obstruir o feixe incidente. Várias soluções serão propostas neste trabalho. A primeira delas consiste em utilizar um monocromador pequeno que desvie a direção do feixe incidente sobre o cristal que difratará com $\theta_B \approx \pi/2$ de maneira a permitir que o feixe difratado possa ser detectado atrás do monocromador (ver Fig.4.1).

1. Descrição do experimento

A montagem experimental, esquematicamente descrita na Fig.4.1, consiste na utilização de um difratômetro de duplo eixo, projetado e construído em nosso laboratório [47], onde se posicionou um cristal de LiF 200 no primeiro eixo e um cristal de Ge 620 no segundo. A radiação incidente, a partir de um tubo de raios-x com alvo de cobalto e foco ponto ($0.4 \times 0.8 \text{ mm}^2$), era colimada por um colimador de 500 mm de comprimento e por orifício de saída de 0.8 mm. Uma divergência angular da ordem de 3 minutos de arco era obtida com a utilização de mais uma fenda (orifício de 0.5mm) próximo do primeiro cristal, em torno de 1000 mm do tubo de raios-x. Utilizou-se o Sistema de Controle e Processamento Experimental (SCOPE), também projetado e construído em nosso laboratório [48], para a automação do experimento.

A reflexão pelo primeiro cristal servia para monocromatizar a radiação incidente sobre o germânio (escolhendo a raia característica $K\alpha_1$ do cobalto), e para desviar sua direção de um ângulo de $2\theta_B$. Como pode ser visto no esquema da Fig.4.1, posicionando-se o feixe sobre uma extremidade do monocromador

podia-se detectar o feixe difratado pela reflexão Ge 620 em ângulos muito próximos de $\pi/2$, em um detetor posicionado atrás do cristal de LiF.

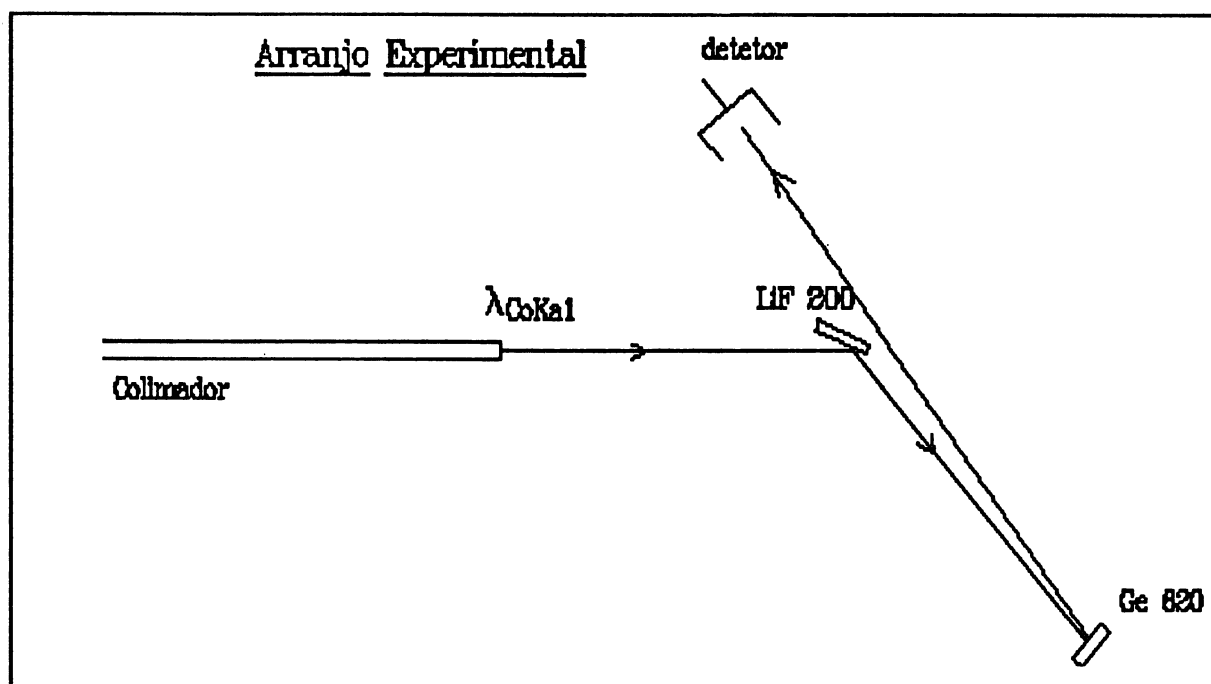


Fig.4.1 Arranjo experimental para a obtenção de perfil de linha de monocristal de Ge 620 em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$.

O experimento foi realizado a temperatura ambiente (22°C) e não foi tomado nenhum cuidado com o controle térmico das amostras. Isto é, o experimento estava sujeito à variação da ordem de $\pm 1^\circ\text{C}$, correspondente ao controle térmico do laboratório.

Para a detecção do feixe difratado foi utilizado um detetor de cintilação. Os perfis de difração foram obtidos girando o segundo eixo do difratômetro e registrando a intensidade difratada para cada ponto. A coleta de dados e o controle do experimento foi feito por meio de um micro-computador PC XT através do SCOPE.

2. Resultados

Tendo em vista as previsões teóricas para este caso, de que para a reflexão do Ge 620 com $\text{CoK}\alpha_1$ e temperatura de 22°C o ângulo de Bragg seria de 89.37° e que este só seria muito próximo de $\pi/2$ para temperaturas do cristal em torno de 10°C , os resultados obtidos não foram os esperados.

A Fig.4.2 mostra um perfil de difração típico obtido para este caso. A principal característica desta curva é a sua enorme largura a meia altura (em torno de 2.3°). Isto é, existe um feixe difratado pela amostra de Ge 620, no arranjo descrito acima, durante um intervalo angular superior a 2° . Este intervalo é tão grande que o feixe difratado pode ser detectado em ambos os lados do cristal de LiF, ou, em outras palavras, em ângulos de difração que variam de 88.8° até 91.2° . A queda de intensidade na região central do perfil da Fig.4.2 é devido à "sombra" que o monocromador faz sobre o detetor (ver Fig.4.1).

O resultado é surpreendente pois este perfil de difração com uma largura muito maior que a esperada (em torno de 5 minutos de arco), foi obtido em uma lâmina de germânio com boa qualidade cristalina. O germânio utilizado foi crescido pelo método Chokraliski e as larguras angulares obtidas para outras reflexões coincidiam com as previsões da teoria dinâmica convencional.

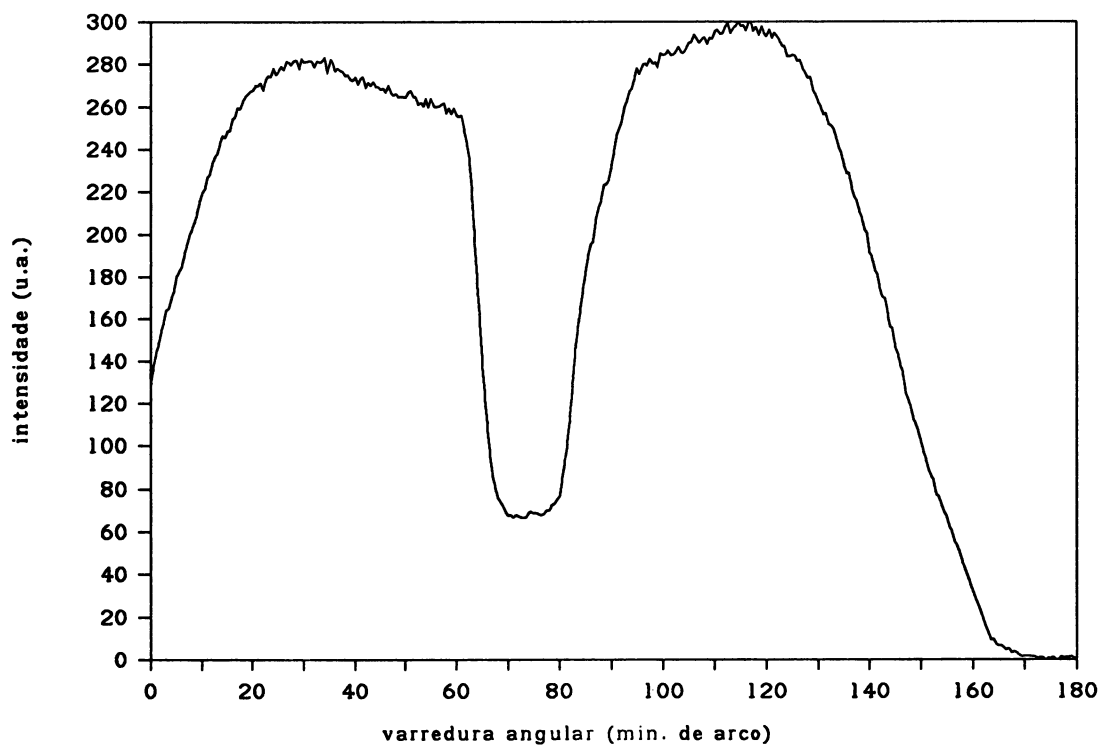


Fig.4.2 Perfil de linha de monocristal de Ge 620 em ângulos de Bragg em torno de $\pi/2$. A largura a meia altura de toda a curva é da ordem de 2.3° .

Constatou-se também que a largura angular real destes perfis de difração eram ainda maiores do que o medido e mostrado na Fig.4.2. De fato, o feixe difratado se deslocava de uma extremidade à outra da região sensível do detetor de cintilação que se encontrava fixo e próximo do cristal de LiF. Na Fig.4.3 mostra-se outro perfil de difração em que se deslocou o detetor enquanto se fazia a varredura angular da amostra de Ge (varredura $\theta-2\theta$). Observa-se que, desta maneira, obtem-se uma largura angular em torno de 2.5° .

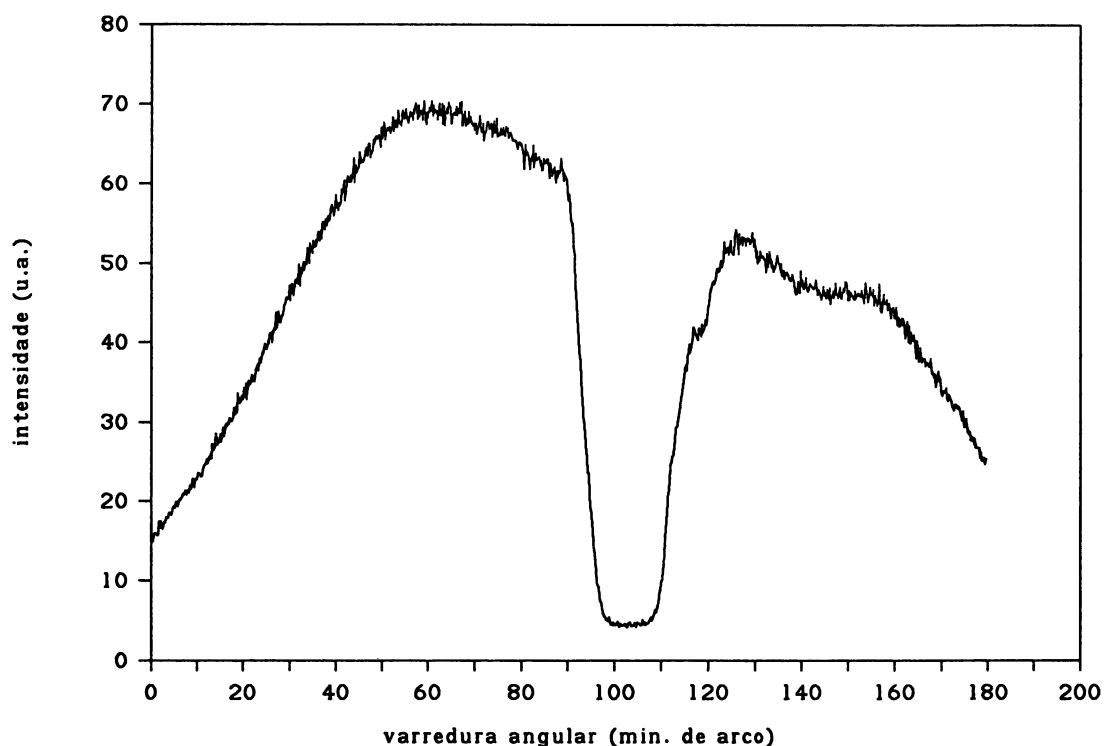


Fig.4.3 Perfil de linha de monocristal de Ge 620. Para se obter todo o perfil de difração o detetor foi deslocado de maneira a acompanhar a posição do feixe difratado.

Estes primeiros resultados experimentais [49], a primeira vista, contradiziam as previsões obtidas a partir da teoria dinâmica, principalmente em dois aspectos. Em primeiro lugar, como pode ser visto na Fig.3.8, para a temperatura ambiente não se obteria feixe difratado em ângulos muito próximos de $\pi/2$: o ângulo de Bragg, para esta temperatura, deveria ser 89.4° . Observando as figuras acima percebe-se que o feixe difratado existe num intervalo angular de 88° até 91° , incluindo, portanto, ângulos iguais a 90° . E, em segundo lugar está o fato, já citado, da enorme largura angular encontrada para este caso. Na próxima

seção será dada uma interpretação para estes resultados e ficará claro como estes problemas são consequência de não se considerar certas características da difração com $\theta_B \approx \pi/2$.

3. Análise e interpretação dos resultados experimentais

Analisando novamente o experimento acima constatou-se que a primeira reflexão no LiF 200 separa as raias α_1 e α_2 do cobalto mas possui uma banda de passagem em energia que permite que praticamente toda a largura natural da raia escolhida ($\text{CoK}\alpha_1$) seja difratada. Portanto, o feixe incidente sobre o cristal de germânio está monocromatizado no sentido de que "somente" a raia $\text{CoK}\alpha_1$ incide na lâmina de germânio. Este é o raciocínio que costuma-se fazer na análise de reflexões em ângulos de Bragg longe de $\pi/2$.

A diferença no caso de $\theta_B \approx \pi/2$ reside no fato de que a sua capacidade de monocromatização é muito maior do que nos casos normais (isto é, existe alta resolução em energia). No caso específico do experimento descrito acima isto fica evidente comparando-se a largura natural da raia $\text{CoK}\alpha_1$ ($\Delta E = 3.1\text{eV}$) com a largura, em energia, da região de reflexão total do Ge 620 ($\Delta E = 0.1\text{eV}$). A difração do Ge 620 é capaz de escolher "30 comprimentos de onda diferentes" dentro da raia característica $\text{CoK}\alpha_1$. Este fenômeno não ocorre na difração com ângulos de Bragg longe de $\pi/2$ devido à predominância do termo $\cotg \theta_B \Delta \theta_{div}$ na expressão para a resolução em energia (3.51).

Outra característica da difração em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$ é a grande sensibilidade da forma dos perfis de difração ao comprimento de onda incidente. Este fato está ilustrado na Fig.4.4 onde mostra-se a refletividade do Ge 620 à 22°C calculada para 5 comprimentos de onda escolhidos dentro da largura natural da raia $\text{CoK}\alpha_1$.

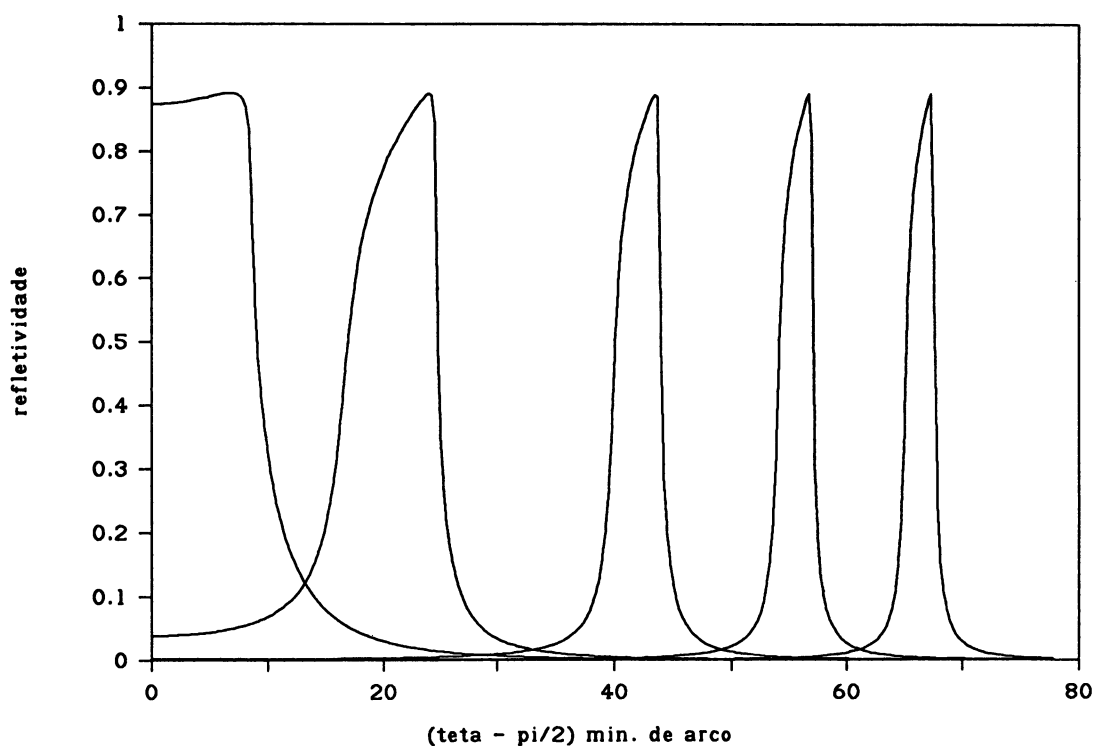


Fig.4.4 Refletividade do Ge 620 para 5 comprimentos de onda diferentes mas dentro da largura natural da raia $\text{CoK}\alpha_1$, $T=22^\circ\text{C}$.

Os valores dos comprimentos de onda e respectivos ângulos de Bragg para cada uma das curvas acima, numeradas da direita para a esquerda, se encontram na tabela 4.1.

Tabela 4.1 Valores de λ e θ_b , correspondentes às curvas da Fig.4.4.

	$\lambda(\text{Å})$	$\theta_b(^{\circ})$
1	1.78876	88.895
2	1.78886	89.075
3	1.78896	89.300
4	1.78906	89.650
5	1.78916	90.000

Percebe-se assim que, mesmo para a temperatura ambiente, a raia característica $\text{CoK}\alpha_1$ possui comprimentos de onda que satisfazem a condição de Bragg para o Ge 620 em ângulos de Bragg iguais a $\pi/2$. Isto explica a existência de radiação difratada nestes ângulos nos perfis das Figs.4.2 e 4.3.

Portanto, os resultados obtidos podem ser interpretados da seguinte maneira. Nota-se que o arranjo experimental utilizado é muito dispersivo (LiF 200 e Ge 620) fazendo com que, para cada ângulo varrido pelo cristal de germânio, seja difratado um feixe com cromaticidade correspondente à largura em energia desta reflexão em torno de 0.1 eV (e com divergência angular correspondente à divergência do feixe incidente). Como o feixe incidente possui alta intensidade num grande intervalo espectral, comparado com a banda de passagem em energia da reflexão, o Ge 620 difratará sucessivamente cada comprimento de onda, reproduzindo a composição espectral do feixe incidente e provocando assim um perfil de difração muito largo.

Deve-se notar que, neste caso, a divergência angular do feixe incidente (mesmo sendo igual a 3 minutos de arco) é menor do que a largura intrínseca do Ge 620 viabilizando a interpretação dos resultados por meio de uma teoria de onda plana e tendo uma influência menor sobre a resolução em energia do feixe difratado. Este fato sugere também que, aumentando a divergência incidente, aumenta-se consideravelmente a intensidade integrada da reflexão em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$.

Desta forma, compreende-se agora os resultados obtidos para este experimento. Percebe-se também que, para a obtenção de perfis de difração em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$ comparáveis com as previsões teóricas, é necessário melhorar a monocromatização do feixe incidente. Foi a partir desta análise que foi iniciado o estudo de perfis de difração de duplo cristal para $\theta_B \approx \pi/2$.

C. Medidas de perfis de linha de duplo cristal com $\theta_B \approx \pi/2$

A partir da interpretação dos resultados da seção anterior percebe-se que é necessária uma monocromatização adequada para a obtenção de perfis de linha em ângulos de Bragg em torno de $\pi/2$ que possam ser comparados aos perfis obtidos a partir de uma teoria dinâmica para onda plana e monocromática.

Os perfis de difração de um arranjo de duplo cristal não dispersivo com $\theta_B \approx \pi/2$ satisfazem esta condição. A primeira reflexão com $\theta_B \approx \pi/2$ garante a monocromatização necessária para o feixe que incide sobre o segundo cristal. O arranjo não dispersivo

deste sistema elimina a influência da divergência angular do feixe incidente sobre este perfil de difração. Portanto estes perfis de linha podem ser comparados com aqueles resultantes de uma teoria dinâmica de onda plana e monocromática.

Porém, o arranjo de duplo cristal possui limitações experimentais para a obtenção de perfis de linha com ângulos de Bragg muito próximos de $\pi/2$. De fato, no limite em que θ_B chega a $\pi/2$, este arranjo não pode ser utilizado.

A maneira de contornar este problema consiste na utilização de distâncias cada vez maiores entre os dois cristais deste arranjo. Por exemplo, Graeff e Materlik [24] posicionaram dois cristais de silício a uma distância de sete metros, para poder chegar a ângulos de Bragg em torno de 89.7° . Isto ilustra a dificuldade experimental envolvida neste tipo de experimento.

1. Descrição do experimento

O arranjo experimental utilizado para a obtenção de perfis de linha de duplo cristal com $\theta_B \approx \pi/2$ [53] está esquematicamente ilustrado na Fig.4.5.

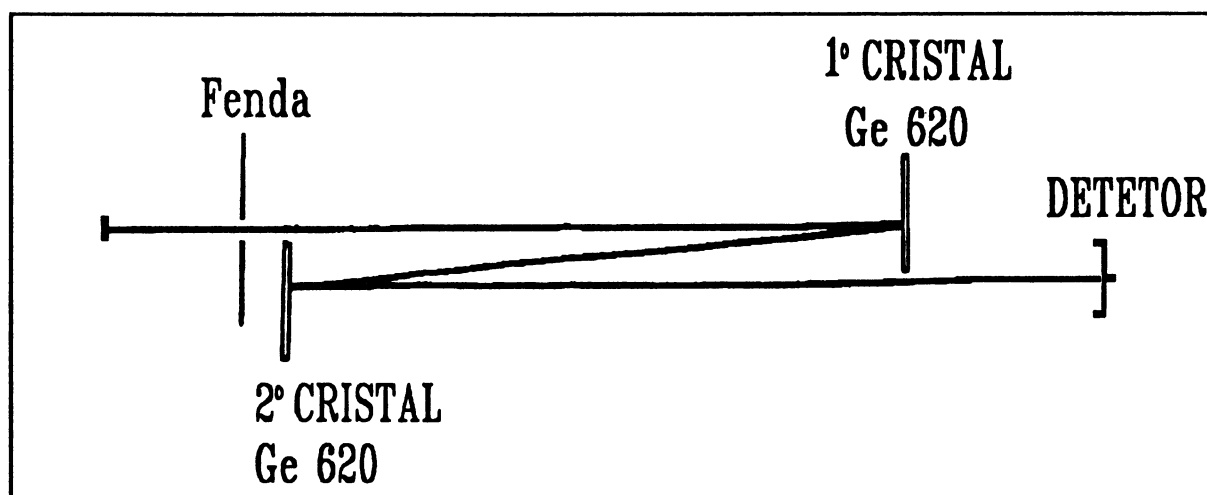


Fig.4.5 Arranjo experimental utilizado para a obtenção de perfis de linha de duplo cristal com $\theta_B \approx \pi/2$. A distância entre os dois cristais, fixa no difratômetro de duplo eixo, é de 20 cm.

Duas lâminas de Ge 620 de espessura em torno de 1 mm, foram posicionadas no difratômetro de duplo eixo. A distância entre os cristais de germânio era de 20 cm. Estes eram posicionados de maneira que o feixe incidisse muito próximo de uma de suas extremidades laterais podendo-se atingir ângulos de Bragg bastante próximos de $\pi/2$.

O sistema de colimação do feixe incidente, controle e automação do experimento foram os mesmos que os descritos na seção anterior. Neste caso, porém, montou-se um sistema de controle térmico sobre a amostra posicionada no segundo eixo do difratômetro (este consistia de uma pequena caixa de isopor para isolamento da amostra, com sensores térmicos (NTC e termopar cobre-constantan) e resistências para aquecimento, cujo controle era feito por meio do sistema SCOPE).

As amostras eram posicionadas para a difração em ângulos próximos de $\pi/2$ ajustando-se sua posição angular em torno de dois eixos perpendiculares entre si e perpendiculares à direção do feixe incidente, coincidindo o plano de difração com o plano horizontal.

A principal dificuldade durante a montagem deste experimento ocorria no ajuste angular da primeira reflexão de Bragg e no posicionamento da segunda lâmina sem obstruir o percurso do feixe incidente sobre a primeira (isto devido ao fato que a separação espacial entre o feixe incidente e o refletido, em 20 cm de semi-percurso, para $\theta = 89.5^\circ$, é da ordem de 3 mm).

2. Perfis de linha de duplo cristal

A Fig.4.6 mostra um perfil de linha de duplo cristal típico, para $\theta_b \approx \pi/2$ no arranjo paralelo (+,-).

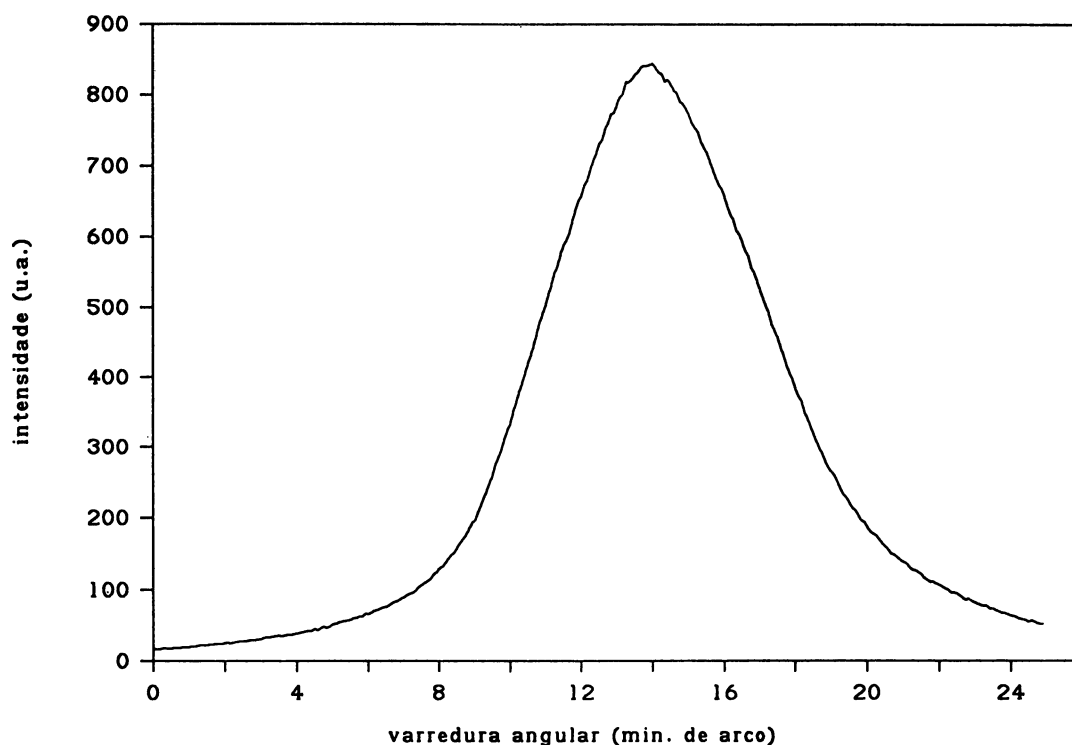


Fig.4.6 Perfil de linha de duplo cristal de Ge 620 no arranjo paralelo (+,-), para ângulo de Bragg próximo de $\pi/2$, $T=20^{\circ}\text{C}$ e $\text{CoK}\alpha_1$.

A largura a meia altura desta curva é da ordem de 7 minutos de arco e o ângulo de Bragg está em torno de 89.4° . Esta curva está, aparentemente, de acordo com as previsões da teoria dinâmica (uma comparação quantitativa com as previsões teóricas será feita na próxima seção): a largura angular não é mais da ordem de graus mas de minutos de arco. Deve-se notar, porém, que esta curva apresenta uma certa assimetria, isto é, do lado direito da curva a intensidade cai mais lentamente do que do lado esquerdo.

Este tipo de curva é equivalente àquelas obtidas por Freund [18], Graeff e Materlik [24] e outros. Uma comparação desta com os perfis teóricos é possível, porém, existem alguns problemas. Devido à grande sensibilidade destes perfis com a temperatura e comprimento de onda deve-se medir e manter estáveis estes parâmetros com bastante precisão. Da mesma forma deve-se medir o ângulo no qual está ocorrendo o pico da difração. O problema surge do fato que o primeiro cristal "escolhe" um comprimento de onda dentro da largura natural da raia $\text{CoK}\alpha_1$ e, portanto, deve-se conhecer este valor para poder calcular o perfil intrínseco que

corresponde à medida experimental. Em outras palavras, é necessário uma medida independente do comprimento de onda para se calcular o perfil teórico correspondente.

Uma solução para este problema consiste na medida simultânea das curvas correspondentes aos arranjos não dispersivo e dispersivo, no espectrômetro de duplo cristal.

No arranjo de duplo cristal o modo não dispersivo corresponde ao caso em que os dois cristais se encontram paralelos e o modo dispersivo é obtido mudando o ângulo do segundo cristal de θ_B para $\pi - \theta_B$. Quando $\theta_B \approx \pi/2$ a diferença angular entre estes dois arranjos é muito pequena ($\pi - 2\theta_B$) e, portanto, é possível detectar as curvas correspondentes aos dois arranjos fazendo uma varredura angular do segundo cristal de forma a difratar sucessivamente as reflexões correspondentes aos arranjos não dispersivo (+,-) e dispersivo (+,+). É necessário, porém, utilizar lâminas de Ge 620 com dimensões pequenas de maneira que a "sombra" provocada pelo primeiro cristal não impeça a detecção da curva dispersiva (ver Fig.4.5).

A Fig.4.7 mostra uma curva típica neste caso.

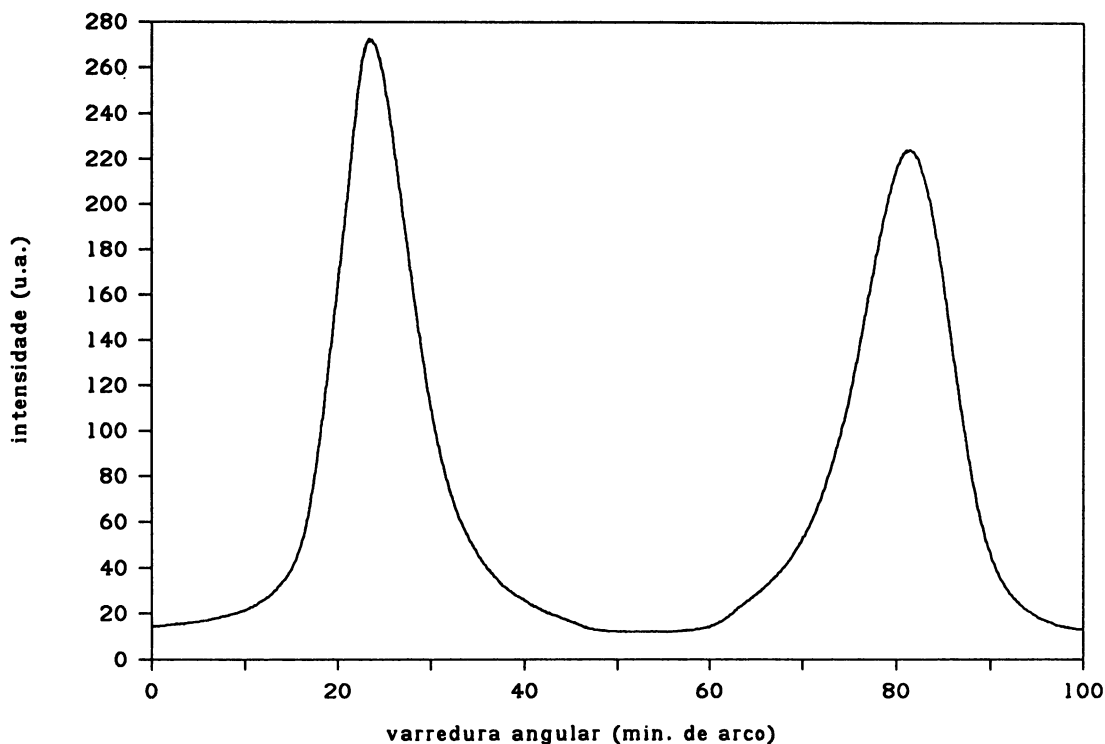


Fig.4.7 Perfil de linha de duplo cristal de Ge 620 correspondente aos arranjos não dispersivo e dispersivo (da esquerda para a direita). A temperatura é de 22°C e mede-se θ , -89.518°. As larguras a meia altura valem 10.3' para a curva (+,-) e 12.6' para a curva (+,+).

A principal característica desta curva é a possibilidade de determinação do ângulo de Bragg a partir do próprio perfil de difração. A menos de determinadas correções, que serão discutidas na próxima seção, o ângulo de Bragg é determinado como a metade do ângulo que separa os dois picos de difração. Este fato traz aplicações interessantes, uma das quais será discutida no capítulo 6 deste trabalho.

Vale a pena salientar agora que, conhecendo a temperatura do cristal (medida por meio de sensores em contato com o cristal) e determinando o ângulo de Bragg da difração, deduz-se o valor do comprimento de onda que está sendo difratado, com grande precisão. Portanto, desta forma, tem-se todas as informações necessárias para poder comparar os perfis teóricos e experimentais.

Voltando à análise da Fig.4.7, observa-se que as alturas dos picos correspondentes aos arranjos (+,-) e (+,+) são diferentes. Verifica-se, também, que a curva do arranjo (+,+) possui uma largura a meia altura maior que a do arranjo não dispersivo.

Estes resultados estão em acordo qualitativo com as previsões da teoria do espectrômetro de duplo cristal (ver Compton e Allison [50]).

A escolha do ângulo de Bragg em que ocorre a difração é determinada pelos valores de dois parâmetros independentes, o comprimento de onda incidente e a temperatura do segundo cristal. A variação da temperatura do cristal provoca uma variação do parâmetro de rede e conseqüentemente do ângulo de Bragg (segundo a lei de Bragg). Um exemplo disto pode ser observado na Fig.4.8, onde se mostra uma curva feita nas mesmas condições experimentais que aquela da Fig.4.7 mas a temperatura do segundo cristal passou de 22°C para 33°C . Observa-se que o ângulo de Bragg passa de 89.52° (Fig.4.7) para 89.19° (Fig.4.8).

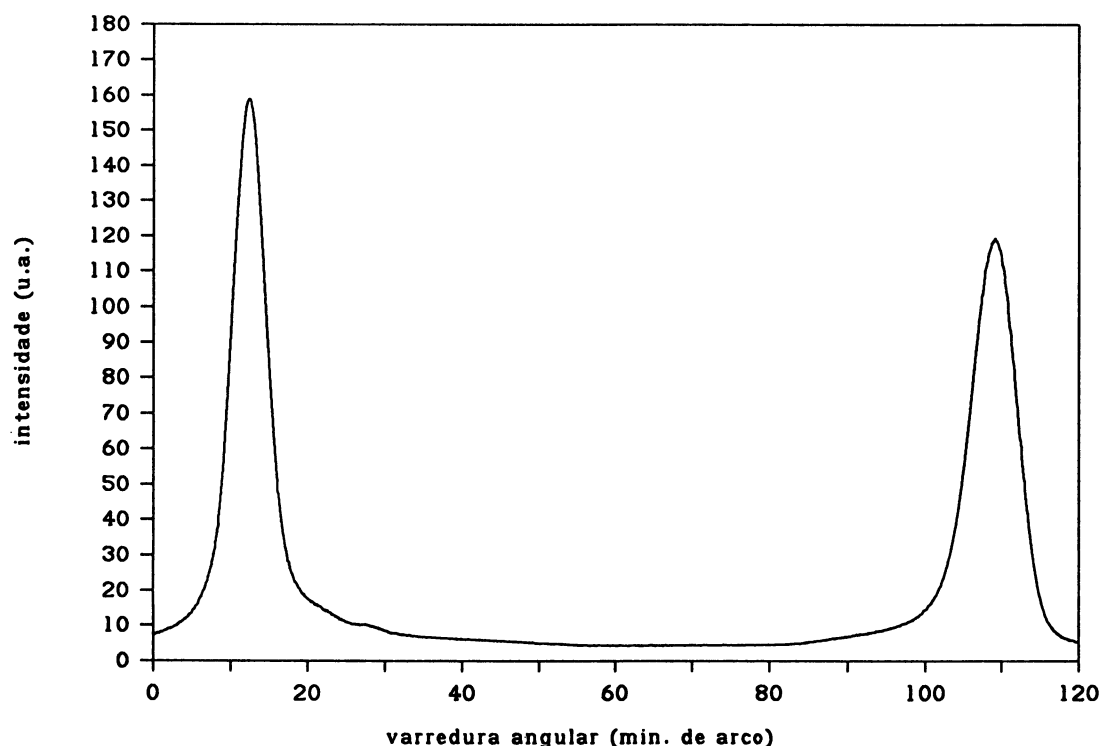


Fig.4.8 Perfil de linha de duplo cristal de Ge 620 para os arranjos (+,-) (esquerda) e (+,+) (direita) com $T=33^{\circ}\text{C}$. O ângulo de Bragg é de 89.19° . As larguras a meia altura são de $5.4'$ para (+,-) e $7.4'$ para (+,+).

Percebe-se também uma diminuição das larguras a meia altura das curvas (+,-) e (+,+) por um mesmo fator, em relação ao perfil da Fig.4.7.

A escolha do comprimento de onda incidente é obtida pela variação da temperatura ou do ângulo de Bragg do primeiro cristal (monocromador). Um exemplo disto pode ser observado comparando-se os perfis das Fig.4.9 e 4.10.

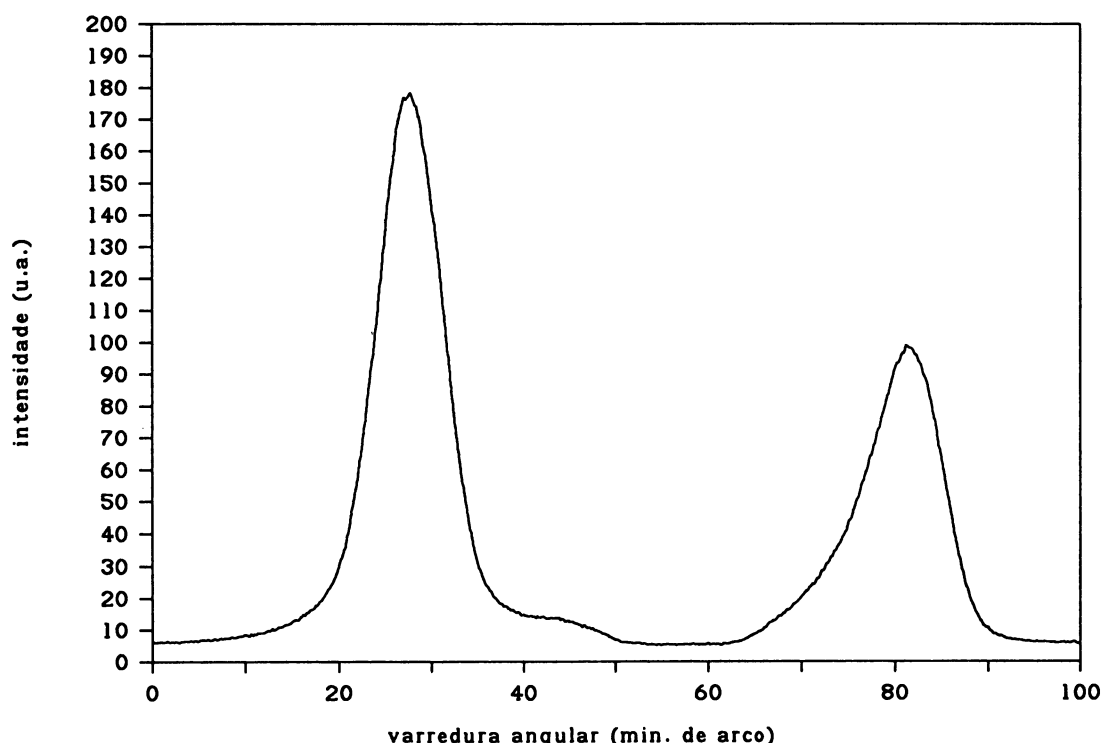


Fig.4.9 Perfil de difração de duplo cristal de Ge 620, com incidência de λ_1 (ver texto), $T=22^\circ\text{C}$ e $\theta_1 = -89.55^\circ$.

Os perfis das Figs.4.9 e 4.10 foram obtidos nas mesmas condições experimentais mas com uma diferença no comprimento de onda incidente no segundo cristal provocada pela variação do ângulo de Bragg do primeiro cristal. Isto é, o perfil da Fig.4.10 foi obtido após aumentar o ângulo de Bragg do primeiro cristal de aproximadamente 12.5 minutos de arco. Percebe-se que este aumento provocou uma variação do comprimento de onda escolhido pelo monocromador aumentando o ângulo de Bragg do perfil de duplo cristal de aproximadamente 11 minutos de arco. Estes dois valores, 12.5' e 11', possuem uma diferença menor do que 10%, facilmente justificável devido a erros experimentais e mostrando que a interpretação é compatível com os resultados obtidos.

Este resultado mostra que é possível obter-se perfis de difração com ângulos de Bragg mais próximos de $\pi/2$ aumentando o ângulo de Bragg da primeira reflexão, porém, isto só é possível até certos limites. O primeiro deles depende da geometria do

arranjo experimental, ou seja, da distância entre os cristais e da largura de cada um deles. Quanto maior for a distância entre as lâminas de Ge 620 maior será a separação espacial do feixe para ângulos de Bragg muito próximos de $\pi/2$. Também, quanto menor for a largura da lâmina que está monocromatizando o feixe, menor será a "sombra" que esta provocará no perfil de duplo cristal. Um exemplo deste limite pode ser observado no perfil da Fig.4.10. Como o ângulo de Bragg é muito próximo de $\pi/2$, percebe-se que o perfil sofre uma deformação devido ao efeito da sombra do primeiro cristal sobre o detetor, isto é, o feixe no arranjo (+,-) é bloqueado pelo primeiro cristal fazendo com que este seja deformado e tenha uma altura menor do que a do perfil (+,+).

O segundo limite que existe para se obter perfis de difração com ângulos de Bragg mais próximos de $\pi/2$ se refere ao problema de intensidade. Como pode-se observar na Fig.4.4, na temperatura ambiente existem comprimentos de onda dentro da raia $\text{CoK}\alpha_1$ que satisfazem a condição de Bragg para ângulos de Bragg iguais a $\pi/2$, porém estes se encontram próximos da meia altura desta raia característica, tendo portanto, uma intensidade menor. De fato, comparando as intensidades dos perfis das Figs. 4.9 e 4.10 percebe-se que o pico da curva (+,+) (supondo-se que este não sofreu obstrução do primeiro cristal) diminui pela metade, mostrando que este efeito realmente acontece. Este problema, ou este limite, desaparece com o uso de uma fonte de luz síncrotron.

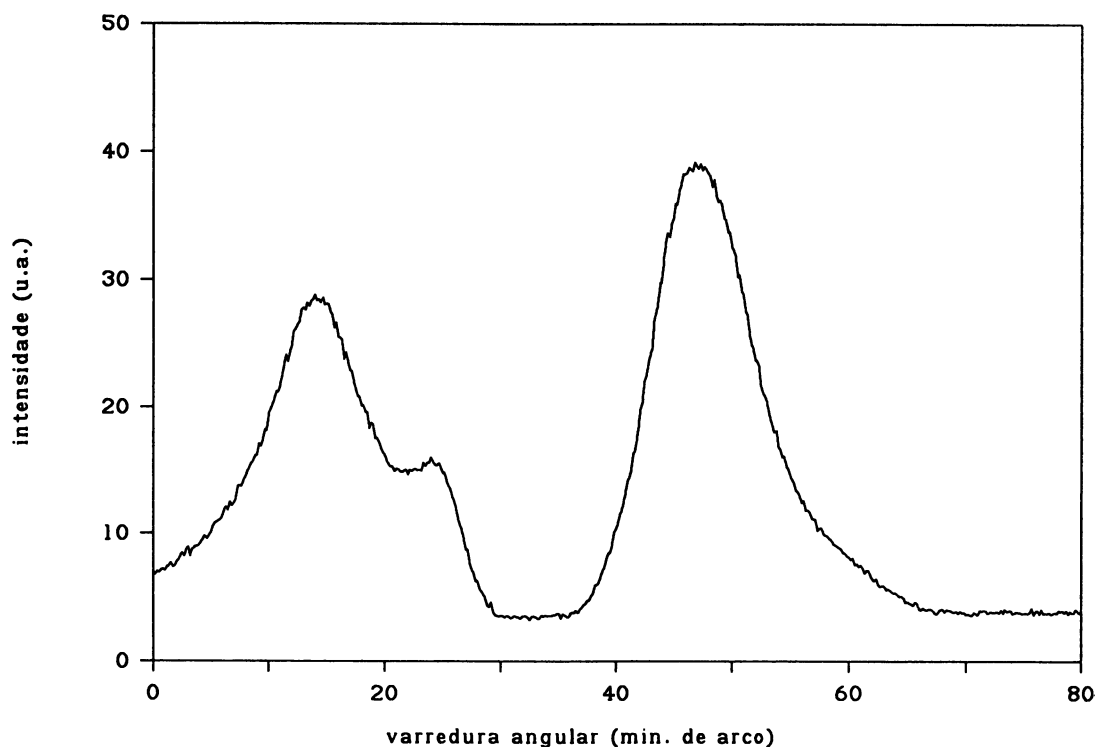


Fig.4.10 Perfil de linha de duplo cristal de Ge 620 com incidência de $\lambda_2 > \lambda_1$, $T = 22^\circ\text{C}$ e $\theta_s = 89.73^\circ$. (A intensidade possui a mesma escala que a Fig.4.9).

Finalmente, vale a pena mencionar um resultado curioso e inesperado evidenciado durante este procedimento de obtenção de perfis de difração com ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$. Observa-se, já na Fig.4.9 e com maior amplitude na Fig.4.10, que existe um aumento da intensidade do lado de ângulos maiores no perfil da curva (+,-). Parece existir um pico adicional neste perfil, fato este que não está previsto pela teoria dinâmica de difração de raios-x. De fato, aumentando-se ainda mais o ângulo de Bragg existe uma nítida divisão em dois picos da curva (+,-), como mostrado na Fig.4.11.

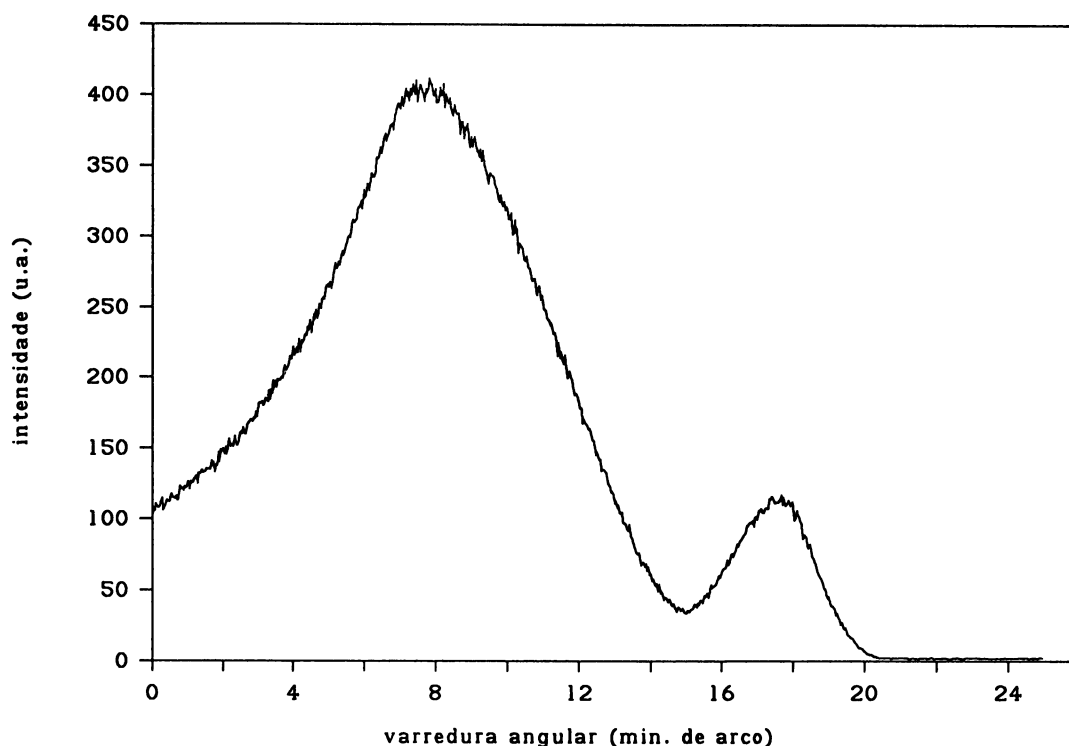


Fig.4.11 Curva não dispersiva (+,-) do perfil de duplo cristal de Ge 620 com ângulos de Bragg muito próximos de $\pi/2$. Observa-se o surgimento de um pequeno pico do lado de ângulos mais próximos de $\pi/2$.

Este efeito não foi estudado a fundo mas deve ser ocasionado por alguma particularidade deste arranjo experimental. Uma possível interpretação é que este pico surge devido à ocorrência de reflexão total do feixe difratado pelo segundo cristal, na parte lateral do primeiro cristal de Ge 620. Um argumento favorável para esta interpretação é o fato que este fenômeno só ocorre quando o perfil (+,-) já está sendo em parte bloqueado pelo primeiro cristal e no momento em que o ângulo de incidência deste feixe em relação à lateral do primeiro cristal é muito rasante.

Finalmente, mostra-se na Fig.4.12 um perfil de difração correspondente ao arranjo de duplo cristal com ambos cristais de espessura em torno de $50\mu\text{m}$. Devido à forma das lâminas, com larguras muito grandes, não foi possível detectar a curva correspondente ao arranjo dispersivo e, portanto, não foi medido o ângulo de Bragg correspondente. O objetivo deste teste era o de tentar detectar alguma estrutura fina do tipo "pendellosung". Porém, pode-se mostrar pelos perfis teóricos que tal estrutura é observável somente com lâminas de espessuras menores.

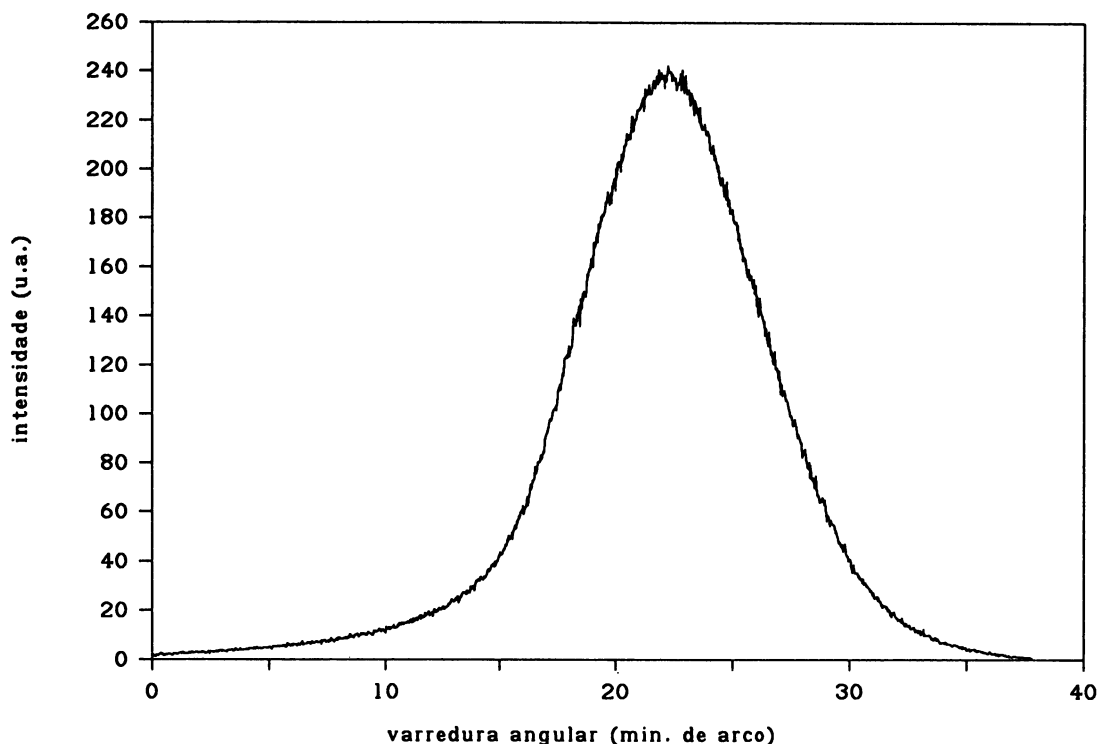


Fig.4.12 Perfil de difração de duplo cristal curva correspondente ao arranjo não dispersivo e com cristais de espessura em torno de $50\mu m$.

3. Determinação da resolução em energia do feixe

Uma característica muito importante da difração em ângulos de Bragg em torno de $\pi/2$ é a alta resolução em energia. Quando $\theta_B \approx \pi/2$, o termo $\cotg \theta_B \Delta \theta_{div}$ na expressão da resolução em energia (3.51) é muito pequeno permitindo que se atinja o limite da resolução em energia da reflexão de Bragg que, neste caso, é $|\chi_h|$.

Um método bastante fácil de se medir a resolução em energia do feixe difratado, utilizado por Graeff e Materlik [24], consiste em variar a temperatura do cristal que está difratando, mantendo constante o comprimento de onda incidente e o ângulo de incidência do feixe sobre o cristal. Desta maneira a variação do parâmetro de rede do cristal é proporcional à largura em energia do feixe incidente. Portanto, usa-se a relação

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta d}{d} = \alpha_{Ge} \Delta T, \quad (4.1)$$

onde α_{Ge} é o coeficiente de expansão térmica do germânio e ΔT a variação de temperatura necessária para se obter a largura a meia altura do perfil de difração.

A Fig.4.13 mostra a intensidade do feixe difratado pelo arranjo de duplo cristal durante a variação de temperatura do segundo cristal.

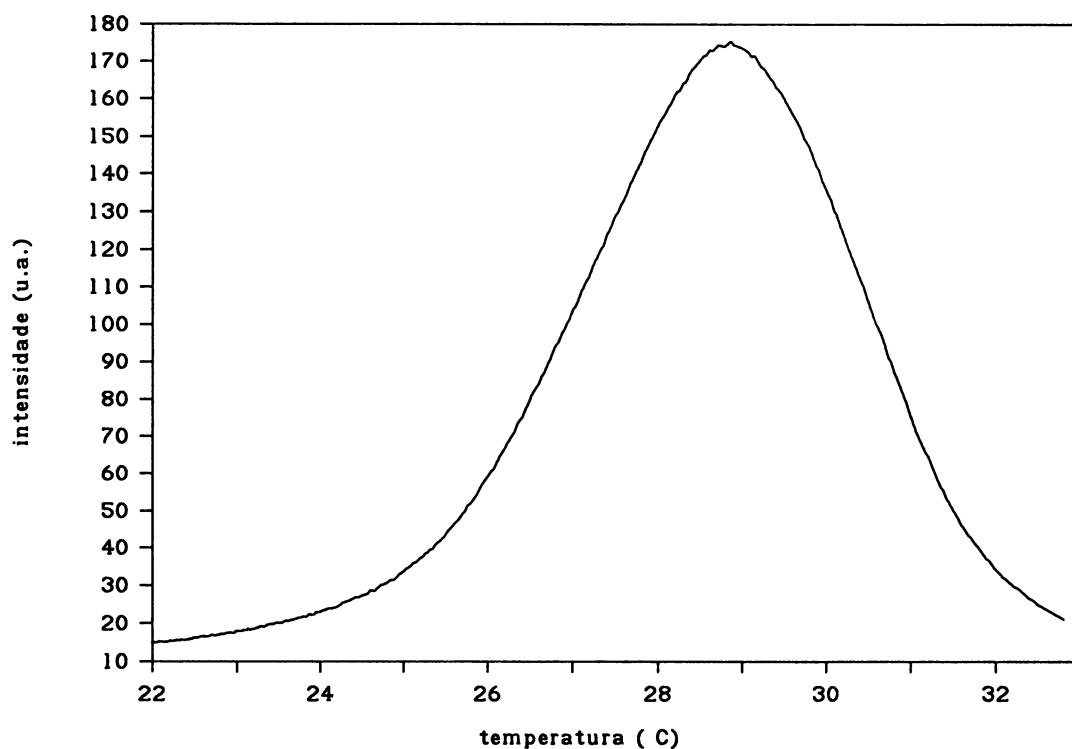


Fig.4.13 Intensidade do feixe difratado no arranjo de duplo cristal não dispersivo durante a variação da temperatura do segundo cristal. Obtem-se uma largura $\Delta T = 4.2^{\circ}\text{C}$.

A medida da largura a meia altura desta curva corresponde ao ΔT da eq.(4.1). Assim, obtem-se para a resolução em energia, $\Delta E = 0.17\text{eV}$.

A partir da teoria dinâmica ou, mais especificamente, da expressão para a resolução em energia deduzida no capítulo 3, (3.51), percebe-se que o limite mínimo para $\Delta E/E$, que corresponde à componente de Fourier da susceptibilidade elétrica para a reflexão 620 do germânio, é igual a 0.10eV .

O perfil mostrado na Fig.4.13, obtido numa fase preliminar deste trabalho, não possui a confiabilidade necessária devido a erros experimentais cometidos durante a sua medida. Estes são, principalmente, erro na calibração do sensor térmico utilizado (NTC) e falta de contato térmico adequado entre o sensor e o cristal. A medida usando um melhor sistema de controle térmico não foi possível devido à falta de tempo mas deverá ser realizado num futuro próximo.

D. Análise e discussão

Nesta seção serão analisados e discutidos os resultados apresentados neste capítulo. Em primeiro lugar se fará uma análise da reflexão Ge 620 com a incidência da raia característica $\text{CoK}\alpha_1$, utilizando o diagrama de Dumond. Em seguida, será feita uma comparação quantitativa dos resultados obtidos para os perfis de linha de duplo cristal utilizando a teoria do espectrômetro de duplo cristal apresentada por Compton e Allison.

1. Diagrama de Dumond para $\theta_B \approx \pi/2$

O diagrama de Dumond, proposto em 1937, é um dos primeiros e mais utilizados métodos gráficos para ilustrar a transformação de feixes de raios-x por elementos ópticos, como monocromadores de monocristais ou vários cristais¹. Esses diagramas reproduzem graficamente a lei de Bragg em um gráfico de λ contra θ . A largura de Darwin é introduzida arbitrariamente no diagrama supondo uma largura angular constante para cada valor do comprimento de onda. Desta maneira os efeitos sobre a divergência angular e a resolução em energia de um sistema de vários cristais podem ser estudados de maneira simples e direta.

A aplicação do diagrama de Dumond para ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$ é feita normalmente graficando a lei de Bragg para ângulos em torno de 90 graus. É interessante notar que, utilizando a expressão da "lei de Bragg dinâmica" para o caso

¹ Uma revisão de outros métodos gráficos utilizados em óptica de raios-x é feita por Matsushita e Hashizume [52].

Bragg simétrico (3.43) pode-se introduzir naturalmente a informação sobre a largura angular de Darwin no diagrama de Dumond.

$$\lambda = 2d \sin \theta_0 \left(1 + \frac{\chi_{0r}}{2 \sin^2 \theta_0} - \frac{y |\chi_h|}{2 \sin^2 \theta_0} \right) \quad (3.43)$$

Um exemplo disto está ilustrado na Fig.4.14 onde está graficada a lei de Bragg dinâmica para o caso do Ge 620 com as correções do índice de refração e para dois valores do parâmetro y ($y=1$ e $y=-1$) correspondentes aos limites da largura intrínseca da difração de Bragg.

No gráfico indicam-se dois comprimentos de onda correspondentes aos limites da largura natural da raia característica $\text{CoK}\alpha_1$ (1.788565Å e 1.789365Å). Desta maneira fica claro o fato desta raia característica possuir comprimentos de onda que satisfazem a lei de Bragg para ângulos desde 88.7° até superiores a 90° (como também foi ilustrado nos perfis intrínsecos da Fig.4.4).

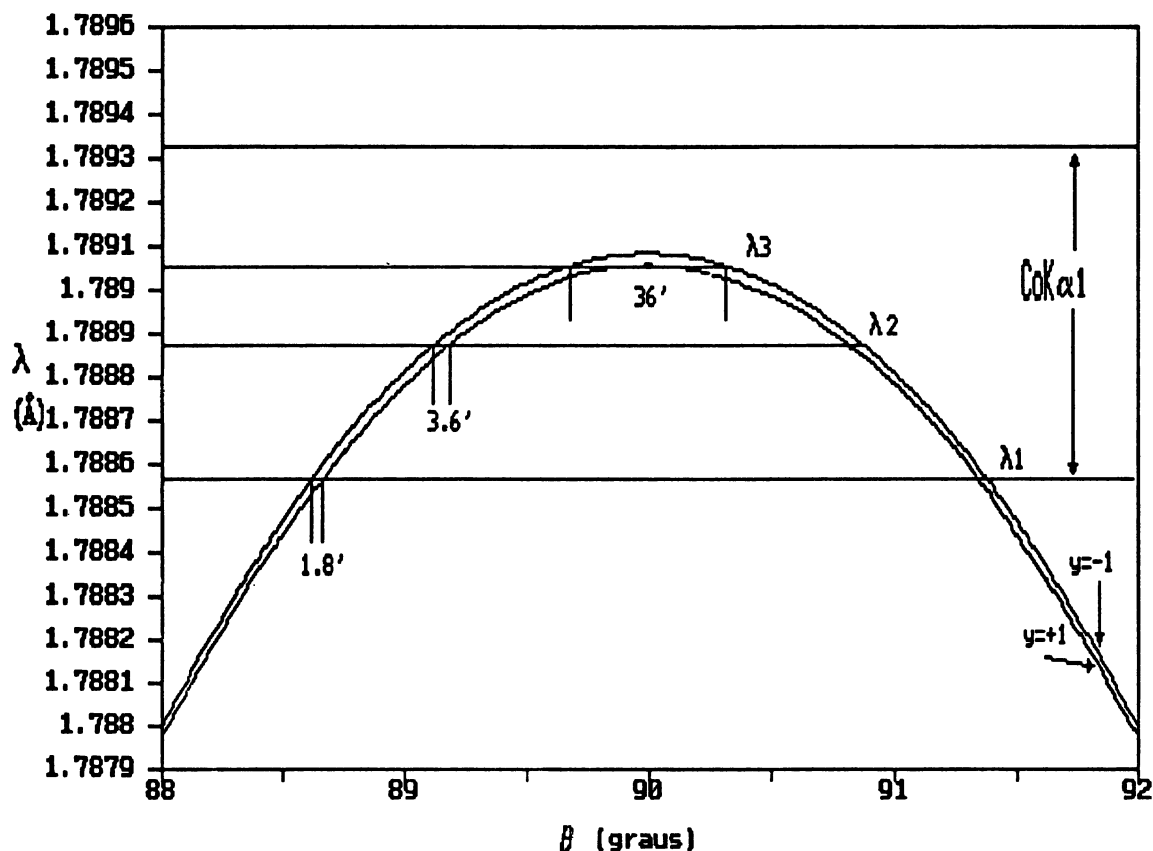


Fig.4.14 Diagrama de Dumond para ângulos de Bragg em torno de $\pi/2$, para o caso do Ge 620 com $\text{CoK}\alpha_1$, e $T=20^\circ\text{C}$.

Percebe-se, portanto, a sensibilidade existente nestes casos, com o comprimento de onda: a incidência de um feixe com toda a largura natural do $\text{CoK}\alpha_1$ provocaria um perfil de difração com largura angular em torno de 2.8° , para $T=20.0^\circ\text{C}$ (ver Fig.4.14). Este fato explica as grandes larguras angulares encontradas nos perfis de monocristal descritas no começo deste capítulo (Figs.4.2 e 4.3).

Um outro fato muito importante, perceptível por este método gráfico, está relacionado com a grande sensibilidade com a variação da temperatura do cristal. A Fig.4.15 mostra dois diagramas de Dumond calculados para duas temperaturas extremas: 40°C e -20°C . Percebe-se como, para estas temperaturas, ainda é possível selecionar comprimentos de onda dentro da raia $\text{CoK}\alpha_1$, satisfazendo a lei de Bragg em ângulos de Bragg iguais a $\pi/2$. (Estes correspondem ao valor de λ para o máximo da curva descrevendo o diagrama de Dumond.) O efeito da mudança de temperatura do cristal se manifesta pela variação do parâmetro de rede d utilizado em (3.43), provocando um deslocamento da curva na direção vertical no diagrama de Dumond.

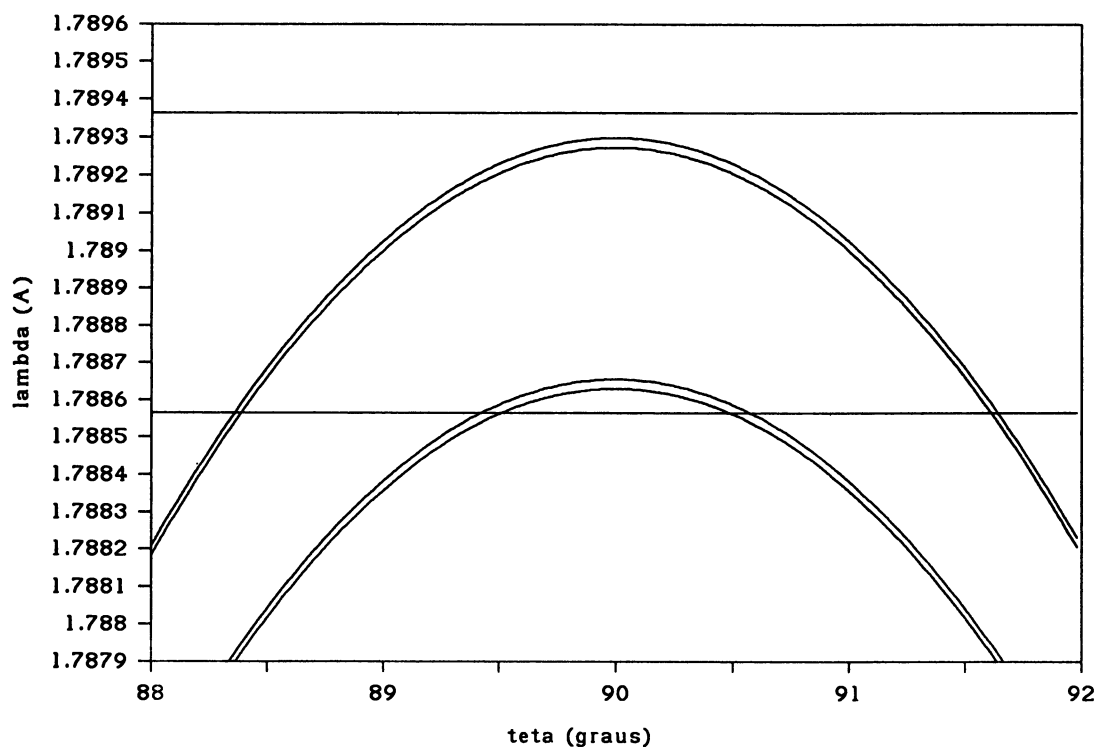


Fig.4.15 Diagrama de Dumond para $\theta_b = \pi/2$ para duas temperaturas do cristal $T_1 = 40^\circ\text{C}$ (curva superior) e $T_2 = -20^\circ\text{C}$ (curva inferior).

Pode-se mostrar, por meio desta análise, que o comprimento de onda correspondente ao centro da raia característica $\text{CoK}\alpha_1$, estará satisfazendo a condição de difração para $\theta_B = \pi/2$ quando a temperatura do cristal for em torno de 10°C , como previsto pelo cálculo de perfis de linha para este caso (Fig.3.2).

O diagrama de Dumond para $\theta_B \approx \pi/2$ mostra claramente como pode-se obter ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$, pela variação do comprimento de onda escolhido e pela variação da temperatura do cristal. Na Fig.4.14 mostra-se o diagrama de Dumond para uma temperatura do cristal igual a 20°C e escolheu-se três valores diferentes de λ . Percebe-se que, para $\lambda_1 = 1.78857\text{Å}$, existirão dois perfis intrínsecos em ângulos de Bragg em torno de 88.65° e 91.35° (ou $\pi - 88.65^\circ$) com largura angular em torno de 1.8 minutos de arco. Para o segundo comprimento de onda indicado ($\lambda_2 = 1.78888\text{Å}$) os dois perfis intrínsecos terão ângulos de Bragg iguais a 89.2° e 90.8° (ou $\pi - 89.2^\circ$) com largura intrínseca de 3.6 minutos de arco. E, finalmente, para um comprimento de onda de $\lambda_3 = 1.78905\text{Å}$ os dois perfis de difração se unem num único perfil com ângulo de Bragg igual a $\pi/2$ e com largura angular total em torno de 36 minutos de arco. Para comprimentos de onda acima deste valor o perfil começa a ter uma largura angular e altura cada vez menores até desaparecer por completo.

Estes casos ilustram os três casos descritos anteriormente (Fig.3.2, por exemplo), por meio dos perfis intrínsecos calculados a partir da teoria dinâmica válida para este regime de difração.

Por outro lado, escolhendo-se um único comprimento de onda e variando-se a temperatura do cristal fica evidente como este processo, de passagem pelos três casos, ocorre de maneira semelhante. A curva correspondente ao diagrama de Dumond se desloca para baixo (diminuindo a temperatura) fazendo com que os vários casos discutidos acima ocorram sucessivamente.

Uma aplicação importante da utilização do diagrama de Dumond refere-se à análise da resolução em energia obtida após a difração de Bragg. Para mostrar este efeito com mais clareza a Fig.4.16 mostra uma ampliação do diagrama da Fig.4.14 na região de ângulos de Bragg em torno de 89.5° .

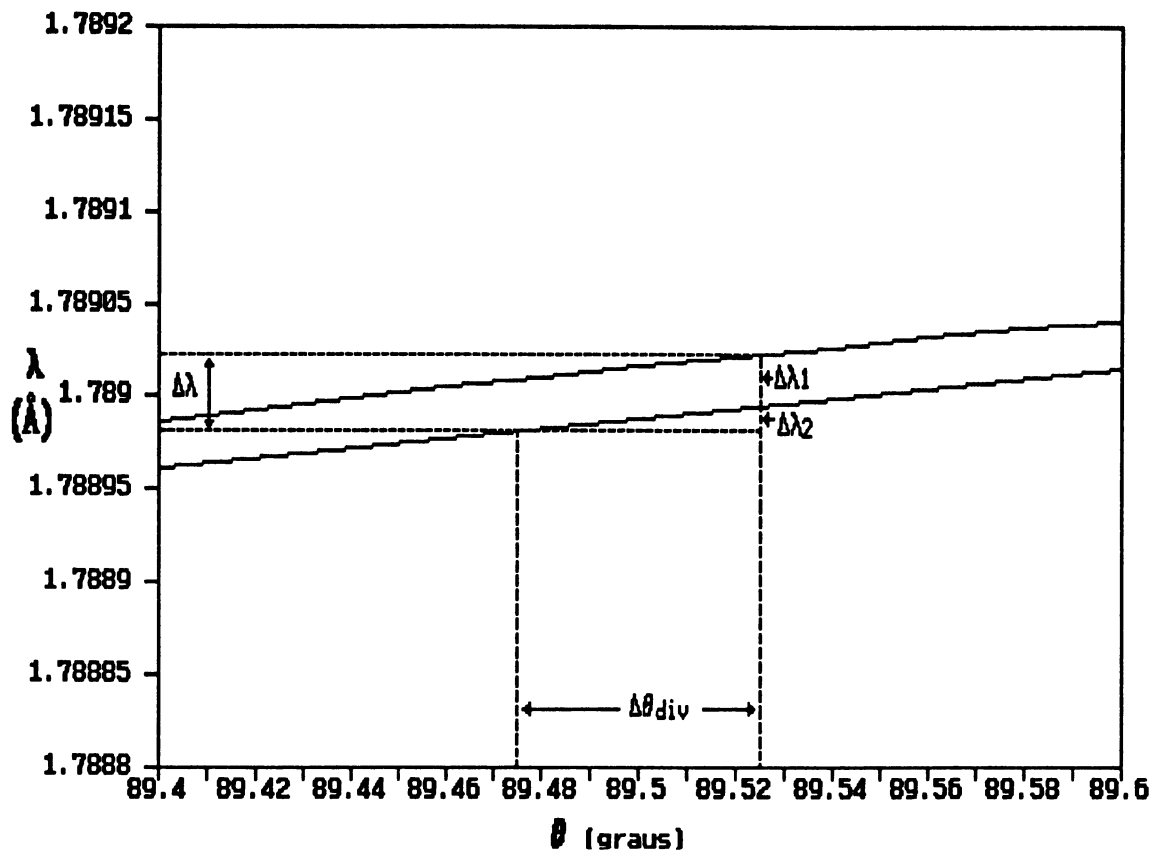


Fig.4.16 Ampliação do diagrama de Dumond para a região de ângulos de Bragg em torno de 89.5° . Mostra-se a resolução em energia obtida para uma divergência angular em torno de 3 minutos de arco.

Neste diagrama ilustra-se a largura espectral obtida após a difração de Bragg do Ge 620 com $\theta_B = 89.5^\circ$ com um feixe com divergência angular em torno de 3 minutos de arco. Nota-se a contribuição independente de dois termos para a resolução em energia: o primeiro consiste da largura em energia da própria curva intrínseca (é o termo $|\chi_h|$ de 3.51 que vale em torno de 2×10^{-5} ($\Delta\lambda_1$ na Fig.4.16) e é o limite máximo para a resolução em energia; o segundo termo refere-se à contribuição da divergência angular (é o termo $\Delta\theta_{div} \cotg \theta_0$) que, para este caso, vale em torno de 1.5×10^{-5} ($\Delta\lambda_2$ na Fig.4.16). Este resultado está de acordo com a expressão deduzida para a expressão da resolução em energia, eq. (3.51). Neste caso percebe-se como a divergência angular possui uma influência muito menor sobre a resolução em energia do que nos casos de ângulos de Bragg longe de $\pi/2$. Naqueles casos a contribuição da divergência angular para uma reflexão é muito maior do que o limite mínimo devido a largura intrínseca da difração de Bragg, que é desprezado.

É importante notar que, a medida que o ângulo de Bragg se aproxima de $\pi/2$, pode-se utilizar divergências angulares (ou ângulos de aceitação) cada vez maiores sem diminuir a resolução em energia do feixe difratado. Este fato permite o aumento do fluxo de fótons mantendo a mesma resolução em energia, podendo ser de grande importância para experimentos com alto fluxo como o espalhamento inelástico de raios-x por fônons [25].

Finalmente, para encerrar esta análise da difração de Bragg em $\theta_B \approx \pi/2$ pelo diagrama de Dumond, serão analisadas as características dos perfis de difração de duplo cristal.

As propriedades do feixe difratado sucessivamente por dois cristais podem ser obtidas de maneira direta através do diagrama de Dumond. O feixe difratado por uma primeira reflexão do Ge 620 com uma divergência angular de 3 minutos de arco e em ângulos de Bragg em torno de 89.5° tem uma janela espectral descrita na Fig.4.16. A incidência deste feixe sobre um segundo cristal de Ge 620 provocará um feixe difratado na região de superposição desta janela espectral inicial com uma segunda curva representando a lei de Bragg para o segundo cristal. O efeito de se girar o segundo cristal no feixe difratado pelo primeiro cristal se traduz pela translação da curva representando a segunda reflexão na direção paralela ao eixo angular do diagrama de Dumond. Desta maneira percebe-se que existirão dois intervalos angulares nos quais haverá um feixe difratado. O primeiro deles ocorre quando as duas curvas se superpõem exatamente, correspondendo ao arranjo não dispersivo (+,-) do espectrômetro de duplo cristal. O segundo intervalo ocorrerá quando a curva tenha se deslocado de um intervalo angular correspondente a $\pi - 2\theta_B$. Este é o caso do arranjo dispersivo (+,+) do espectrômetro de duplo cristal.

Da análise acima percebe-se que o perfil obtido a partir do arranjo dispersivo terá uma largura angular maior que aquele correspondente ao arranjo não dispersivo. Uma análise quantitativa comparando os resultados experimentais e teóricos será realizada na próxima seção.

2. Análise da teoria do espectrômetro de duplo cristal para

$$\theta_B \approx \pi/2$$

Os perfis de difração obtidos no espectrômetro de duplo cristal não podem ser comparados, em geral, diretamente aos perfis intrínsecos calculados a partir da teoria dinâmica de difração de raios-x. Após duas reflexões de Bragg e devido à composição espectral e angular do feixe incidente o perfil de difração medido é o resultado de uma convolução destes efeitos. A maneira de se calcular uma curva que leve em conta estes fatores foi desenvolvida na teoria do espectrômetro de duplo cristal.

Esta teoria se encontra detalhada no livro de Compton e Allison, e o resultado são expressões para a intensidade refletida nos arranjos dispersivo (+,+) e não dispersivo (+,-). Mostra-se que a expressão para a intensidade refletida no arranjo não dispersivo é basicamente uma auto-correlação do perfil intrínseco, independente da divergência angular e da composição espectral do feixe incidente, (dentro das aproximações feitas),

$$P(\beta) = K \int_{-\infty}^{\infty} R(l)R(l-\beta)dl, \quad (4.2)$$

onde l é uma variável angular, $R(l)$ é a função que descreve o perfil intrínseco, β representa o desvio da posição de paralelismo do segundo cristal em relação ao primeiro e K é uma constante de proporcionalidade.

No arranjo dispersivo a expressão para a intensidade refletida é a auto-convolução do perfil intrínseco e ainda convolucionado por uma função que descreve a divergência angular do feixe incidente ($G(\alpha, \phi)$),

$$P(\beta) = \int_{-\phi_m}^{\phi_m} \int_{-\infty}^{\infty} G(\alpha, \phi) R\left(\alpha - \frac{1}{2}\phi^2 \tan \theta\right) R\left(\beta - \alpha - \frac{1}{2}\phi^2 \tan \theta\right) d\alpha d\phi \quad (4.3)$$

onde α e ϕ representam as divergências horizontal e vertical do feixe incidente.

O arranjo não dispersivo do espectrômetro de duplo cristal permite uma comparação fácil e direta dos resultados experimentais com os perfis calculados. Como mostrado acima, este deve depender

da divergência angular e da composição espectral do feixe incidente sendo, portanto, bastante utilizado para a verificação experimental da teoria dinâmica convencional (longe de $\pi/2$).

Nas Figs.4.17 e 4.18 mostram-se o perfil intrínseco e sua auto-correlação, respectivamente, no caso da difração de Ge 620 em ângulos de Bragg próximo de $\pi/2$.

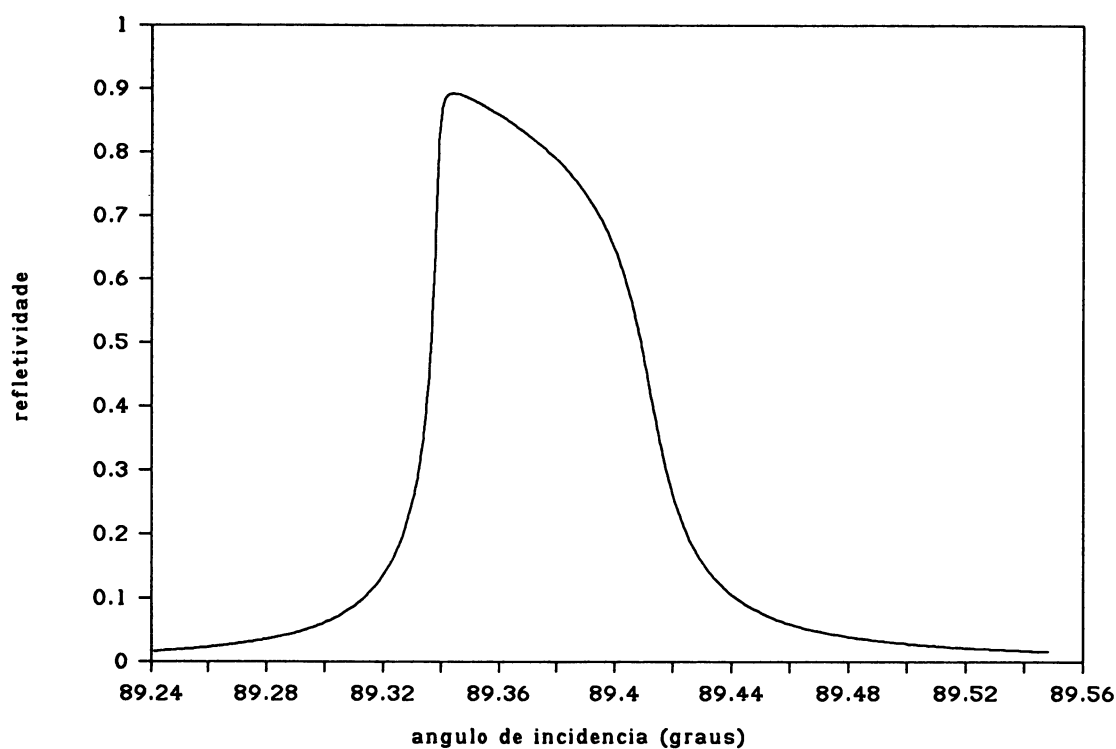


Fig.4.17 Perfil intrínseco da difração do Ge 620, calculado com $\lambda=1.788965\text{\AA}$ e $T=20.0^{\circ}\text{C}$.

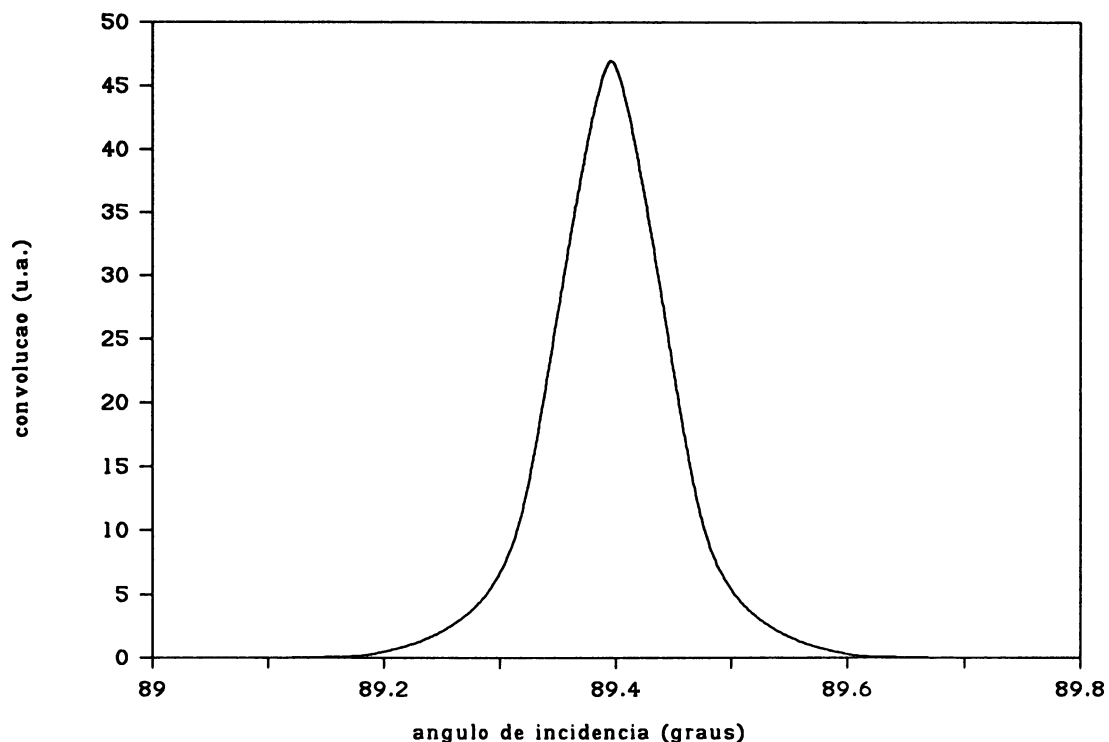


Fig.4.18 Auto-correlação do perfil da Fig.4.17. Esta curva corresponde à previsão teórica para o perfil obtido no arranjo não dispersivo do espectrômetro de duplo cristal.

A curva da Fig.4.18 deve ser comparada com a curva experimental obtida no arranjo não dispersivo para $T=20.0^{\circ}\text{C}$ (ver Fig.4.6). Uma característica importante da auto-correlação é a simetria obtida para esta curva mesmo quando o perfil intrínseco é assimétrico, como é o caso da Fig.4.17. Isto se deve à paridade da função que descreve a auto-correlação em (4.2).

Porém, sistematicamente em todos os perfis de duplo cristal medidos no arranjo não dispersivo, obtiveram-se curvas assimétricas. A Fig.4.19 evidencia a assimetria existente no perfil da Fig.4.6.

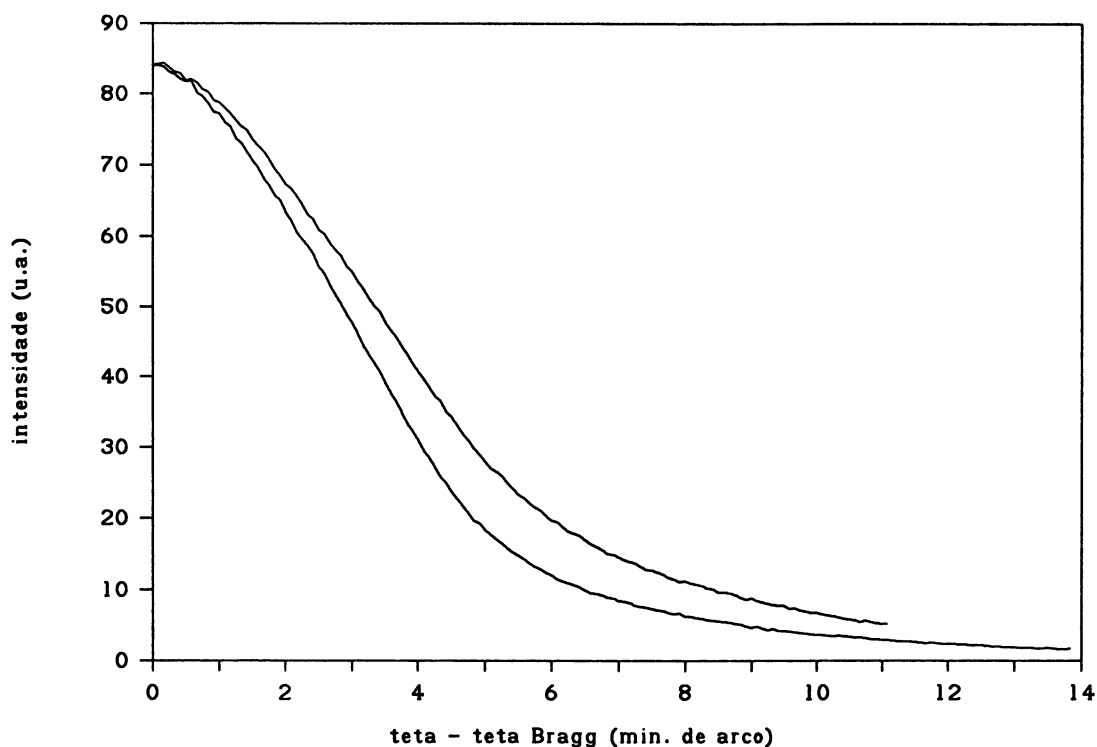


Fig.4.19 Perfil de difração do espectrômetro de duplo cristal no arranjo não dispersivo (+,-) para o Ge 620 com $T=20.0^{\circ}\text{C}$ (mesmo perfil que o da Fig.4.6 onde o lado esquerdo foi rebatido para o lado direito).

Este fato está em desacordo com os resultados da teoria do espectrômetro de duplo cristal desenvolvida por Compton e Allison: o perfil experimental obtido para o arranjo não dispersivo deve ser simétrico.

A seguir será feita uma comparação quantitativa entre as larguras angulares medidas e as previsões teóricas. Para isto utiliza-se os perfis experimentais mostrados nas Figs.4.6 e 4.7. Mede-se as larguras a meia altura das curvas não-dispersiva (ω_{nd}) e dispersiva (ω_{dis})¹, assim como a distância angular entre os picos destas curvas (determinando o que chamou-se de ângulo de Bragg medido entre os picos, θ_p) e a distância angular entre os centros de gravidade destas curvas (θ_{cen}). Estes valores se encontram na parte superior da Tabela 4.2 (linhas E1 e E2).

¹ A Fig.4.6 mostra somente a curva correspondente ao arranjo não dispersivo; aquela correspondente ao arranjo dispersivo foi medida, porém, não foi mostrada.

Na parte inferior desta tabela encontra-se os valores calculados a partir da teoria dinâmica escolhendo-se valores de λ e T que correspondem a cada um dos dois casos experimentais citados acima. Na quarta e quinta colunas mostram-se o ângulo de Bragg nominal (θ_B) e o ângulo de Bragg com correção do índice de refração (θ_b). A sexta e sétima colunas contêm respectivamente a largura a meia altura do perfil intrínseco (ω_{int}) e a largura a meia altura da auto-correlação (ω_{corr}) calculada para cada caso. O conjunto de valores calculados C1 e C2 devem ser comparados a E1 e os valores calculados em C3 devem ser comparados a E2.

Tabela 4.2 Comparação dos resultados experimentais com valores calculados.

valores experimentais						
	T(°C)	$\lambda(\text{Å})$	$\theta_p(^{\circ})$	$\theta_{cen}(^{\circ})$	ω_{dis}	ω_{nd}
E1	20	-	89.365	89.371	11.56'	7.31'
E2	22	-	89.518	89.530	12.60'	10.28'

valores calculados						
	T(°C)	$\lambda(\text{Å})$	$\theta_B(^{\circ})$	$\theta_b(^{\circ})$	ω_{int}	ω_{corr}
C1	20	1.788965	89.2802	89.3750	4.47'	6.27'
C2	20	1.788984	89.3303	89.4335	5.20'	7.28'
C3	22	1.789033	89.4112	89.5310	6.09'	8.44'

A Tabela 4.2 mostra a complexidade existente na comparação entre os resultados experimentais e aqueles calculados pela teoria. Em primeiro lugar existe uma ambigüidade em relação a qual ângulo de Bragg deve ser considerado nos resultados experimentais (θ_p ou θ_{cen}). Por outro lado, na parte teórica, percebe-se que as correções para o ângulo de Bragg são importantes e devem ser consideradas com cuidado (isto será feito na próxima seção).

Numa primeira análise pode-se comparar os valores de θ_b (ângulo de Bragg com correção do índice de refração) com θ_{cen} (ângulo de Bragg medido a partir dos centróides das curvas experimentais) que se encontram na quinta coluna da tabela 4.2. E os valores

experimentais para as larguras angulares da curva não dispersiva devem ser comparadas com as larguras obtidas após a auto-correlação dos perfis intrínsecos (última coluna da Tabela 4.2).

Antes de fazer esta comparação deve-se notar que os valores calculados apresentados nesta tabela são muito sensíveis à escolha da temperatura e do comprimento de onda. Estes parâmetros definem o ângulo de Bragg e a largura angular do perfil de difração. A tabela 4.3 mostra que variações de 1°C e $1 \times 10^{-5} \text{Å}$ provocam variações da ordem de 2 minutos de arco para o ângulo de Bragg e em torno de 0.4 minutos de arco para a largura a meia altura do perfil de difração.

Tabela 4.3 Sensibilidade de θ_b e ω_{corr} com pequenas variações de T e λ . (Valores calculados.)

T($^{\circ}\text{C}$)	$\lambda(\text{Å})$	$\theta_B(^{\circ})$	$\theta_b(^{\circ})$	ω_{int}	ω_{corr}
20	1.788965	89.2802	89.3750	4.47'	6.27'
20	1.788975	89.3062	89.4042	4.78'	6.69'
19	1.788965	89.3082	89.4072	4.78'	6.68'

Retornando à análise da tabela 4.2 percebe-se que a escolha de um conjunto de valores de T e λ que definam um ângulo de Bragg θ_b próximo ao valor experimental θ_{cen} (obtido para $T=20^{\circ}\text{C}$, linha E1) como foi feito para o primeiro conjunto de valores teóricos (linha C1), fornece um valor para a largura angular da auto-correlação que é 14% menor do que o valor experimental. E, por outro lado, escolhendo outro valor de λ (na linha C2) de maneira a obter-se um perfil em que a largura a meia altura de sua auto-correlação coincida com o valor da largura angular obtida experimentalmente, provoca uma diferença no ângulo de Bragg da ordem de 4 minutos de arco, o que é muito grande. Uma discordância semelhante aparece na comparação dos valores teóricos (linha C3) e experimentais (linha E2) correspondentes ao perfil de difração obtido à temperatura de 22°C .

Chega-se, portanto, a uma discordância entre os resultados experimentais e as previsões teóricas. Para procurar entender a origem desta discrepância duas perguntas devem ser respondidas, em primeiro lugar como pode o ângulo de Bragg medido experimentalmente ser comparado com o ângulo de Bragg nominal e

quais são as correções que devem ser feitas; e, em segundo lugar, a expressão usada na teoria do espectrômetro de duplo cristal (4.2) pode ser aplicada para o caso do arranjo de duplo cristal paralelo (+,-) em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$?

a. Correções para a determinação do ângulo de Bragg

Será feita uma análise das correções que devem ser aplicadas para a determinação do ângulo de Bragg nominal (θ_B , dada pela lei de Bragg cinemática equação 3.29) a partir do ângulo de Bragg obtido experimentalmente. Considerando que o resultado experimental corresponde àquele previsto pela auto-correlação do perfil intrínseco (no caso do arranjo paralelo (+,-) do espectrômetro de duplo cristal) serão analisadas, primeiro, as correções que modificam a posição angular do centro do perfil intrínseco (ângulo de Bragg) e em seguida as correções que modificam a posição angular do centróide da curva que descreve a auto-correlação deste perfil.

As correções para o ângulo de Bragg nominal, necessárias para o perfil intrínseco calculado pela teoria dinâmica, são de duas naturezas. Em primeiro lugar correções que modificam a posição angular do perfil, isto é, que deslocam angularmente todo o perfil intrínseco. E, em segundo lugar correções que provocam uma assimetria na curva intrínseca modificando a posição angular do centro da curva intrínseca.

A correção mais importante para o ângulo de Bragg é a correção que considera os efeitos da refração do feixe de raios-x quando este penetra no meio cristalino. Esta correção é dada por (3.43) com $y=0$ para o centro do perfil intrínseco. Esta mesma expressão foi analisada por Compton e Allison, onde é mostrado que esta correção pode ser reescrita como

$$\theta - \theta_B = \theta_{Bragg} - \theta_{Laue} = \frac{\chi_{0r}}{2} \sec \theta \operatorname{cosec} \theta \quad (4.4)$$

Como esta correção só ocorre para o caso Bragg esta é usualmente denominada de distância angular entre os centros dos perfis dos casos Laue e Bragg, como indicado em (4.4). Nos casos usuais esta correção é da ordem de alguns segundos de arco e em muitos casos é desprezada. Porém, percebe-se pela equação (4.4) que, para

ângulos de incidência próximos de $\pi/2$ esta correção se torna importante, passa a ser da ordem de vários minutos de arco e é perfeitamente mensurável. Por exemplo, nos casos calculados na tabela 4.3 a diferença entre o ângulo de Bragg nominal (θ_B) e aquele corrigido pelo índice de refração (θ_b) é da ordem de 6 minutos de arco.

A equação (4.4) mostra claramente que esta correção é de certa forma amplificada no regime de difração de $\theta_B \approx \pi/2$ e, portanto, devem-se usar valores de χ_{or} bastante precisos de maneira a calcular corretamente este termo. A partir de (2.13) e (2.19) obtem-se,

$$\chi_{or} = -\frac{r_e \lambda^2}{\pi V} (f_0 + f') e^{-M} \quad (4.5)$$

A equação (4.5) evidencia a dependência desta correção com $f_0 + f'$, com λ e também com a temperatura através do fator de Debye-Waller (e^{-M}). Para analisar satisfatoriamente a contribuição de cada parâmetro sobre este termo é conveniente separar as correções devidas a f_0 e a correção de dispersão anômala f' . Este procedimento se justifica pelo fato de que f' assim como f'' (através de μ), tem influência direta no cálculo do perfil intrínseco da teoria dinâmica.

Na tabela 4.4 encontra-se os valores do ângulo de Bragg com correção do índice de refração (θ_b) calculados usando (4.3), e a posição angular do centróide do perfil intrínseco (θ_{cen}), medidos diretamente dos perfis calculados pela teoria dinâmica para o caso da reflexão de Ge 620, $T = 20^\circ\text{C}$ e $\lambda = 1.788965 \text{ \AA}$.

Estes valores foram obtidos para quatro casos independentes em função dos valores utilizados para μ e f' . Em primeiro lugar considerou-se o caso da correção de dispersão e absorção nulos ($f' = f'' = 0$, linha 1). Em seguida considerou-se a influência que a introdução da correção de dispersão (f') provoca na posição angular do centro do perfil intrínseco (linha 3), e, da mesma forma mas independentemente, considerou-se a correção que a absorção provoca na posição angular deste perfil (linha 2). Por último analisam-se as correções provocadas pela influência

simultânea destes dois fatores (linha 4). Desta maneira pode-se estudar a influência de cada um destes parâmetros sobre o valor do ângulo de Bragg.

É fácil notar que a correção causada por f' (linha 3) desloca todo o perfil intrínseco sem modificar sua forma e que a correção devido a μ (linha 2) desloca a posição do centróide do perfil intrínseco devido à assimetria que a absorção impõe sobre o perfil.

Tabela 4.4 Correções para a determinação do ângulo de Bragg. Reflexão Ge 620, $T=20^{\circ}\text{C}$, $\lambda=1.788965\text{\AA}$, $\mu=517.5\text{cm}^{-1}$ e $f'=-1.61e^{-}$. O ângulo de Bragg nominal vale $\theta_B=89.2802^{\circ}$.

			θ_b	θ_{cen}	ω_{int}	$\omega_{corr}/\omega_{int}$	θ_{corr}	ω_{corr}
1	$\mu=0$	$f'=0$	89.3804	89.3826	5.32'	1.32	89.4037	7.03'
2	μ	$f'=0$	89.3804	89.3795	5.15'	1.40	89.4092	7.20'
3	$\mu=0$	f'	89.3750	89.3752	4.68'	1.32	89.3970	6.17'
4	μ	f'	89.3750	89.3726	4.47'	1.40	89.3980	6.27'

Em primeiro lugar deve-se observar que a correção devido ao índice de refração, $\theta_b - \theta_B$, no caso em que $f' = f'' = 0$, é de 6.01 minutos de arco. Esta é a correção mais importante. Em seguida analisando a influência da absorção na posição angular do centro do perfil intrínseco, diferença de θ_{cen} entre a primeira e a segunda linhas, observa-se uma correção da ordem de -11 segundos de arco (este efeito é devido à assimetria introduzida no perfil intrínseco, diminuindo o ângulo de Bragg). A influência devido à consideração da correção de dispersão (f') em θ_{cen} é obtida comparando a primeira e a terceira linhas da tabela 4.4: em torno de -27 segundos de arco. E, finalmente, considerando os dois efeitos simultaneamente obtém-se uma correção total para θ_{cen} de -36 segundos de arco. Percebe-se que este corresponde praticamente à soma de cada correção independentemente.

Conclui-se que a principal correção é devida ao índice de refração (6 minutos de arco). As correções para a consideração de f' e f'' são uma ordem de grandeza menor do que a primeira (em

torno de 36 segundos de arco) mas, dependendo da precisão desejada para θ_B , devem ser consideradas. Isto implica que deve-se ter cuidado na escolha de valores para f' e f'' .

A sexta coluna da tabela 4.4 mostra as larguras angulares dos perfis intrínsecos (ω_{int}) para os casos analisados acima. Percebe-se que a absorção provoca uma diminuição da largura angular de 0.17' (ou 3%) em relação à largura intrínseca sem absorção. Da mesma forma a correção devido a f' provoca uma diminuição na largura de 0.64' (ou 12%). Considerando, simultaneamente, a absorção e a dispersão, obtem-se um decréscimo de 16% da largura intrínseca original.

As correções no ângulo de Bragg (θ_B) e em ω_{int} , geradas pela consideração da absorção, se devem à assimetria introduzida por este efeito no perfil intrínseco. Por outro lado, a correção em θ_B e ω_{int} , originada pela consideração da correção de dispersão, é provocada pela variação no valor de χ_{0r} e χ_h . O uso de um valor negativo para f' provoca um decréscimo no índice de refração (que é positivo) e um decréscimo no valor da largura angular, que é proporcional a $(\chi_h)^{1/2}$, para o caso em que $\theta_B \approx \pi/2$.

Basicamente, estas são as correções necessárias para se determinar o ângulo de Bragg e a largura a meia altura do perfil intrínseco. Porém, experimentalmente, obtem-se um perfil que corresponde à auto-correlação do perfil intrínseco.

Nas colunas 9 e 8 da Tabela 4.4 estão, respectivamente, os valores da largura a meia altura (ω_{corr}) e da posição angular do centro (θ_{corr}) das auto-correlações dos perfis intrínsecos correspondentes. A sétima coluna mostra, como previsto pela teoria do espectrômetro de duplo cristal apresentada por Compton e Allison, que o acréscimo nas larguras angulares provocadas pela auto-correlação ($r = \omega_{corr}/\omega_{int}$) corresponde a um fator em torno de 1.40 quando o perfil intrínseco é assimétrico, e em torno de 1.32 quando este é simétrico.

Por outro lado, a posição angular dos centros destes perfis de auto-correlação (θ_{corr}) é, aproximadamente, 1.4 minutos de arco maior do que a posição angular dos centros dos perfis intrínsecos

(θ_{cen}) calculados para o caso da reflexão no Ge 620 com $CoK\alpha_1$. Este fato é estranho e deve ser analisado cuidadosamente, pois importaria uma correção significativa sobre o ângulo de Bragg.

Será analisada agora a aplicabilidade das expressões do espectrômetro de duplo cristal utilizadas acima para o caso de ângulos de incidência próximos de $\pi/2$.

b. Aplicação de expressões da teoria do espectrômetro de duplo cristal para $\theta_B \approx \pi/2$

Realmente, os resultados experimentais analisados acima divergem das previsões teóricas em alguns pontos. Primeiro, os perfis obtidos no arranjo não dispersivo são assimétricos (ver Fig.4.17), quando a teoria prevê perfis simétricos para estes casos. E, também, os valores medidos para as larguras a meia altura diferem dos valores calculados de, aproximadamente, 15% (maior que o erro experimental, estimado em 5%). Esta discrepância de resultados é estranha pois nos casos usuais as previsões da teoria dinâmica são verificadas experimentalmente dentro de erros menores do que 5%. Uma possível explicação para este fato estaria, portanto, na não validade de algumas aproximações utilizadas na obtenção de expressões para a correlação e convolução.

Fazendo uma revisão dos vários passos que foram adotados na dedução da expressão (4.2) (ver Compton e Allison [50]), percebe-se que esta expressão foi obtida a partir de (4.6) considerando que a divergência angular do feixe incidente é muito maior do que a largura de Darwin do perfil intrínseco.

$$P(\beta) = \int_{-\phi_m}^{\phi_m} \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \int_{-\alpha_m}^{\alpha_m} G(\alpha, \phi) J(\lambda - \lambda_0) R\left(\alpha - \frac{\phi^2}{2} \tan \theta - (\lambda - \lambda_0) \partial \theta / \partial \lambda_0\right) R\left(\pm \beta \mp \alpha - \frac{\phi^2}{2} \tan \theta - (\lambda - \lambda_0) \partial \theta / \partial \lambda_0\right) d\alpha d\lambda d\phi, \quad (4.6)$$

onde $J(\lambda - \lambda_0)$ é uma função que descreve a composição espectral do feixe incidente, e os outros termos têm o mesmo significado que aqueles definidos em (4.3). Os sinais superiores correspondem ao arranjo anti-paralelo (+,+) e os sinais inferiores correspondem ao arranjo paralelo (+,-).

A aproximação da expressão (4.6) para a expressão (4.2), válida em geral para o caso normal, não vale mais para o caso de ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$, onde a divergência angular normalmente utilizada é menor do que a largura intrínseca, extremamente grande nestes casos. Isto significa que a divergência angular do feixe incidente deve ser considerada na expressão da auto-correlação usada para a determinação do perfil correspondente ao arranjo (+,-).

Por outro lado, na dedução de (4.6) acima, Compton e Allison consideram que a variação da função R (refletividade) com o comprimento de onda é muito pequena. Isto é, considera-se que, "para comprimentos de onda tão próximos como aqueles contidos numa raia característica, a variação do perfil intrínseco pode ser desprezada". Também, esta aproximação não vale para o caso de $\theta_B \approx \pi/2$, como foi mostrado na Fig.4.4, e pela análise deste caso usando o diagrama de Dumond, a não ser que o feixe incidente possua uma monocromaticidade alta (como aquela garantida por uma outra reflexão em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$). Logo, somente para a incidência de um feixe com alta monocromaticidade pode-se utilizar (4.6) para a determinação do perfil no arranjo paralelo do espectrômetro de duplo cristal. Nos outros casos deve-se usar uma outra expressão que leve em conta a variação da refletividade com o comprimento de onda incidente.

c. Conclusões

A expressão da auto-correlação (4.2) usada normalmente para a obtenção do perfil (+,-) do arranjo de duplo cristal não pode ser utilizada para o caso em que $\theta_B \approx \pi/2$. Deve-se considerar, no mínimo, uma função descrevendo a divergência angular do feixe incidente. Neste caso o arranjo paralelo do espectrômetro de duplo cristal deixa de ser não-dispersivo. Isto explica a ocorrência de perfis experimentais assimétricos para este caso.

A contribuição da divergência angular provoca também um aumento das larguras angulares dos perfis calculados, estando em acordo qualitativo com os resultados experimentais (as larguras medidas eram sistematicamente maiores que as calculadas).

Valores bastante precisos de f' e f'' devem ser utilizados nos cálculos dos perfís de difração, usando a teoria dinâmica, para a determinação das correções para o ângulo de Bragg.

É conveniente salientar que, para o caso em que $\theta_B \approx \pi/2$, as correções para o ângulo de Bragg e para as larguras a meia altura devidas ao índice de refração são maiores do que no caso usual (ver (4.4) e a dependência com a raiz quadrada de χ_h da largura intrínseca (3.39)). Ou seja, existe uma sensibilidade maior dos parâmetros medidos experimentalmente com o valor das correções de dispersão anômala. Este fato pode ser utilizado inversamente, isto é, pode-se utilizar a medida das correções para o ângulo de Bragg (por exemplo) como um método, talvez muito preciso, de medida da parte real da correção de dispersão anômala.

Capítulo V. Monocromador de alta resolução em energia e a difração de Bragg com $\theta_B \approx \pi/2$ em cristais finos.

Neste capítulo serão descritos resultados experimentais para a difração em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$ em cristais de germânio de espessura em torno de $50\mu m$. Serão analisadas as características de perfis de difração transmitidos obtidos nestas condições. Antes, porém, será descrito e analisado um monocromador do tipo "grooved crystal", operando em ângulos de Bragg em torno de $\pi/2$. Por último, serão mostrados resultados interessantes que ocorrem na difração de Bragg em ângulos iguais a $\pi/2$.

A. Monocromador de cristal sulcado com $\theta_B \approx \pi/2$

O estudo experimental da difração de Bragg em ângulos próximos de $\pi/2$ está quase sempre acompanhada por duas dificuldades práticas. A primeira, consiste na dificuldade de detecção ou utilização de um feixe que voltando sobre si mesmo é obstruído pela sua própria fonte¹. A segunda, está na necessidade de incidência de um feixe com alta monocromaticidade (comparada com a banda de energia permitida na difração em $\theta_B \approx \pi/2$, que é muito estreita) para a obtenção de perfis de difração com características próximas daqueles calculados com a teoria dinâmica para feixe monocromático (ver caps.3 e 4). Foi na tentativa de solucionar estes dois problemas, simultaneamente, que se projetou e confeccionou o monocromador de cristal sulcado (MCS), operando em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$, descrito a seguir.

1. Descrição do dispositivo

Um monocromador de cristal sulcado (MCS), como o próprio nome já descreve, é confeccionado abrindo um sulco num monobloco cristalino (neste caso de germânio) de maneira a se obter duas lâminas cristalinas paralelas com determinadas dimensões e com

¹ Este fato só não aconteceria quando utilizada uma fonte de luz síncrotron em que o feixe difratado a $\pi/2$ pode ser detetado em uma estação situada do lado oposto da linha de luz (como está sendo construído no L.N.L.S. [54]).

uma distância fixa entre si. As dimensões das lâminas (altura, largura e espessura) e a distância entre elas são escolhidas de maneira a permitir a ocorrência de um número n de reflexões no interior do monocromador. A medida que o ângulo de operação do monocromador se aproxima de $\pi/2$, dois parâmetros tornam-se críticos para a realização do projeto: a distância entre as lâminas (a) e a "região de superposição das lâminas" (s). No limite em que θ_B se aproxima de $\pi/2$ o (MCS) não pode mais ser utilizado pois o número de reflexões n tende ao infinito².

A Fig.5.1 descreve esquematicamente o funcionamento do (MCS) utilizado neste trabalho. Para se obter um controle mais preciso do número de reflexões que ocorrem durante a sua operação em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$ é ideal aumentar a distância entre as lâminas a (permitindo uma maior separação espacial do feixe) e diminuir a região de superposição entre as lâminas s (limitando o número de reflexões que podem ocorrer no seu interior).

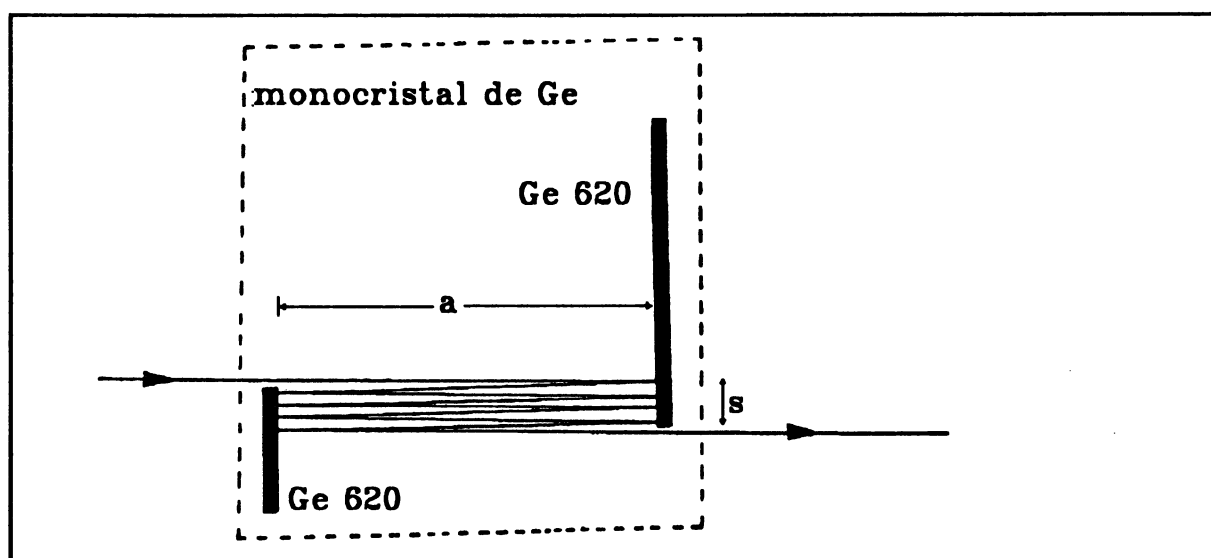


Fig.5.1 Esquema do monocromador de cristal sulcado de Ge 620 ($a=17\text{mm}$ e $s=2\text{mm}$).

O monocromador foi cortado e orientado, para obter-se lâminas paralelas na direção (620), a partir de um monocristal de germânio (o mesmo utilizado para a obtenção das lâminas cristalinas utilizadas neste trabalho). A pequena quantidade de germânio

² Neste limite o MCS só funcionaria se as espessuras das lâminas permitissem a ocorrência de um feixe duplamente transmitido, este é o princípio de funcionamento do interferômetro de Fabry-Perot.

disponível para a realização deste trabalho (bloco de $3 \times 2 \times 1 \text{ cm}^3$) determinou a escolha das dimensões deste monocromador de cristal sulcado: $a = 17 \text{ mm}$ e $s = 2 \text{ mm}$.

Como pode ser observado na Fig.5.1 este monocromador opera em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$ (em torno de 89.5°), permitindo a saída de um feixe com a mesma direção e mesmo sentido do feixe incidente e com características que serão analisadas na próxima seção.

Uma foto do dispositivo, montado e posicionado sobre um dos eixos do difratômetro utilizado, se encontra na Fig.5.2.

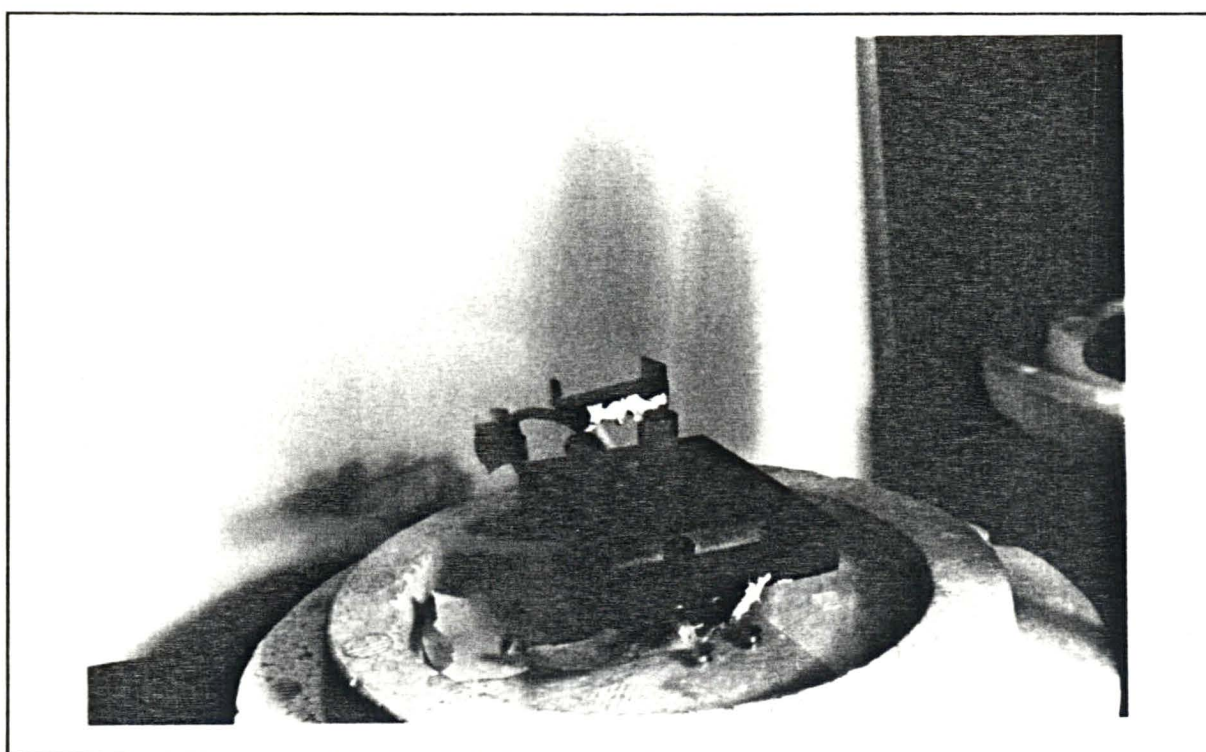


Fig.5.2 Monocromador de cristal sulcado com lâminas de germânio orientadas para obter-se reflexões simétricas dos planos 620. As lâminas tem espessura de 0.5 mm

2. Propriedades e características do dispositivo

a. Número de reflexões do MCS

Uma das características de um (MCS) operando em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$ é a grande dependência do número de reflexões n com o ângulo de Bragg (ângulo em que o MCS está difratando). Na Fig.5.1 mostra-se a ocorrência de oito reflexões dentro do (MCS) quando a difração ocorre em ângulos em torno de 89.5° . A

dependência de n com θ_b , tem origem, unicamente, na particularidade geométrica que um dispositivo deste tipo possui quando difratando em ângulos próximos de $\pi/2$ e é dada por

$$n = \frac{s}{2a} \tan \theta_b - \frac{1}{2} \quad (5.1)$$

A equação (5.1) mostra que quando θ_b , se aproxima de $\pi/2$ o número de reflexões n , que depende da tangente do ângulo de Bragg, tende para o infinito. Vê-se com isto que os parâmetros a e s tem grande importância para definir o funcionamento deste tipo de monocromador. A Fig.5.3 ilustra graficamente a dependência de n com θ_b , para o MCS utilizado neste trabalho.

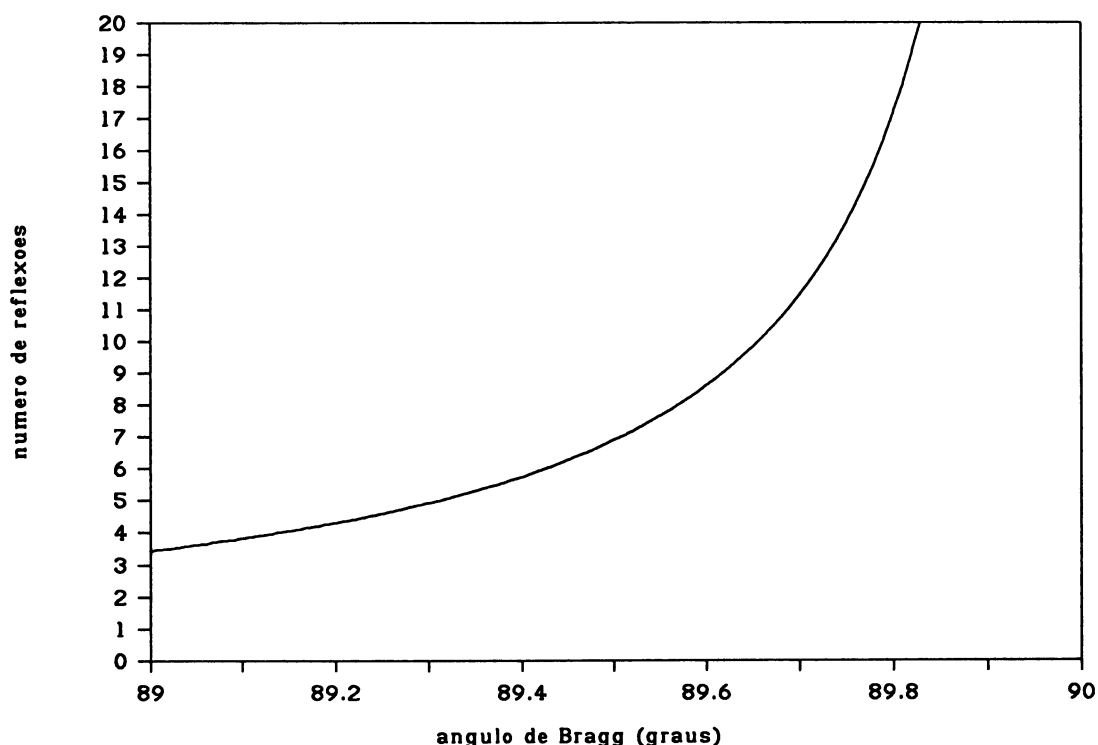


Fig.5.3 Dependência do número de reflexões que ocorrem no M.C.S. n em função do ângulo de difração θ_b .

Percebe-se que, para ângulos de difração de 89° a $89,6^\circ$, o número de reflexões varia de 4 para 8. Mas para ângulos maiores o número de reflexões cresce muito rapidamente (n é igual a 20 para $\theta_b = 89,8^\circ$). Em outras palavras, existe um limite superior para o valor do ângulo de difração em que se deseja operar este monocromador. Tipicamente durante a realização dos experimentos descritos neste capítulo utilizou-se ângulos de difração em torno de $89,5^\circ$ provocando a ocorrência de 6 a 8 reflexões no (MCS).

b. Divergência angular do feixe de saída do MCS

O plano de difração em que se utilizou o MCS foi o plano horizontal, portanto, a divergência angular vertical do feixe incidente permanece inalterada após sua passagem pelo monocromador. Será analisada a seguir a influência deste MCS sobre a divergência angular horizontal do feixe de saída deste dispositivo.

Pode-se afirmar que, nos casos usuais (ângulos de Bragg longe de $\pi/2$ e incidência de feixe com largura espectral em torno das larguras naturais de raias características), a divergência angular do feixe que passa por um monocromador sulcado, com um número par de reflexões, não é alterada. Isto ocorre devido ao fato de que toda reflexão que ocorre no primeiro cristal ocorre também no segundo devido ao paralelismo das lâminas neste tipo de monocromador.

Este argumento vale também para o MCS operando em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$, onde em geral a divergência angular incidente é menor do que a largura intrínseca da reflexão, a menos de problemas geométricos que ocorrem nestes casos. Devido ao ângulo de incidência ser próximo de 90° e, dependendo do valor da divergência angular incidente, parte do feixe incidente na primeira lâmina do monocromador não atinge a segunda lâmina, provocando uma diminuição da largura espacial do feixe. Isto é, o monocromador atua como uma "fenda", no sentido em que, em função do ângulo de incidência, existe uma largura espacial máxima de aceitação do monocromador. Este é um problema unicamente da geometria em que acontece a difração no MCS.

Esta largura espacial máxima de passagem de um MCS (m) é função da distância entre as lâminas do MCS (a) e do ângulo em que ocorre a difração (θ_b), por meio de

$$m = 2a \cotg \theta_b. \quad (5.2)$$

A influência desta "fenda" sobre a óptica do feixe depende do seu posicionamento em relação aos outros elementos ópticos do sistema. Para ilustrar quantitativamente o seu efeito a Fig.5.4

mostra o valor da divergência angular máxima (α_M) do feixe permitida por esta "fenda" quando posicionada nos arranjos experimentais descritos neste capítulo.

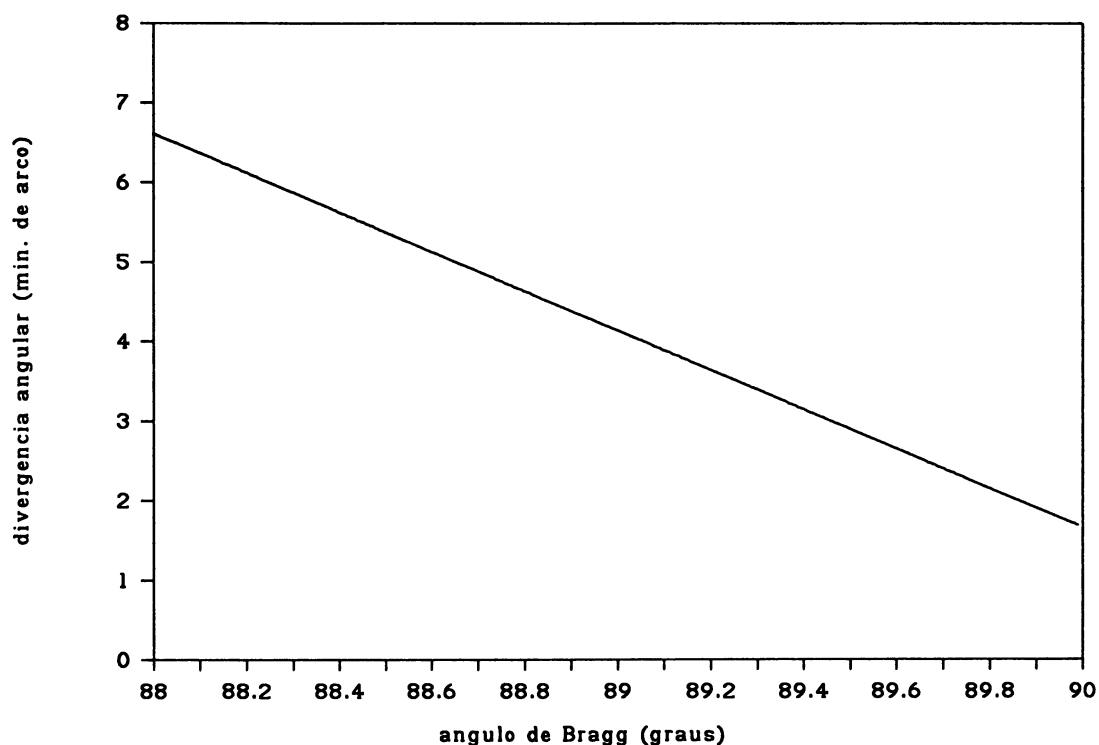


Fig.5.4 Dependência da divergência angular máxima de passagem permitida pelo M.C.S. (α_M) em função do ângulo de difração θ_0 . Monocromador a uma distância de 825 mm da torre de raios-x com foco ponto ($0.4 \times 0.8 \text{ mm}$).

Percebe-se da Fig.5.4 que para ângulos de difração entre 89.4° e 89.7° a divergência angular máxima do MCS varia entre 3 e 2 minutos de arco. Estes valores para α_M são em geral menores do que aqueles para a divergência angular incidente sobre o monocromador (tipicamente entre 3 e 4 minutos de arco). Isto significa que a divergência horizontal do feixe de saída será alterada pelo monocromador (alguns exemplos disto serão mostrados mais adiante).

c. Resolução em energia do MCS

A resolução em energia do feixe monocromatizado por este dispositivo é dada pela contribuição de dois termos (ver 3.51)

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \Delta\theta_{divS} \cot\theta_0 + |\chi_{620}| \quad (5.3)$$

onde $\Delta\theta_{divS}$ é a divergência de saída do monocromador (que é igual à divergência de entrada se esta for menor do que α_M) e θ_0 é o ângulo em que está ocorrendo a difração. A contribuição da susceptibilidade elétrica (χ_{620}) corresponde à largura espectral da reflexão Ge 620 (ver 3.48)

O número de reflexões que ocorre dentro do monocromador não deve influenciar a resolução em energia do feixe de saída, devido ao arranjo "não dispersivo" de duas lâminas paralelas difratando com a mesma reflexão: Ge 620. Não foi estudada experimentalmente a variação da resolução em energia em função do aumento do número de reflexões dentro do MCS, mas deve existir o efeito de queda das bordas do perfil de difração [40].

A partir da análise acima pode-se concluir que a resolução em energia do feixe monocromatizado por este dispositivo é no mínimo igual àquela de uma única reflexão por um cristal difratando em $\theta_B \approx \pi/2$, isto é, da ordem de 0.1eV para o Ge 620 com incidência da raia $CoK\alpha_1$ e com divergência angular da ordem de 3 minutos de arco.

d. Algumas particularidades do MCS

Uma maneira fácil e direta de se obter mais informações do que ocorre no interior do MCS consiste em posicionar um filme na parte posterior do dispositivo. Como pode ser observado na Fig.5.1 o feixe policromático de raios-x incide na primeira lâmina do MCS. Parte deste feixe é difratado em $\theta_B \approx \pi/2$ e parte deste feixe é transmitido. Portanto um filme de raios-x posicionado após o monocromador evidenciará a forma e a posição relativa deste dois feixes, fornecendo informações importantes. A Fig.5.5 mostra um exemplo típico do que pode ser observado no filme posicionado após o MCS.

Em primeiro lugar, observa-se o efeito, discutido acima, do MCS se comportar como uma "fenda" horizontal. Vê-se que o feixe direto (à esquerda) possui uma forma circular enquanto que o feixe difratado (à direita) possui uma forma retangular. Pode-se saber também através desta foto se o plano de difração está

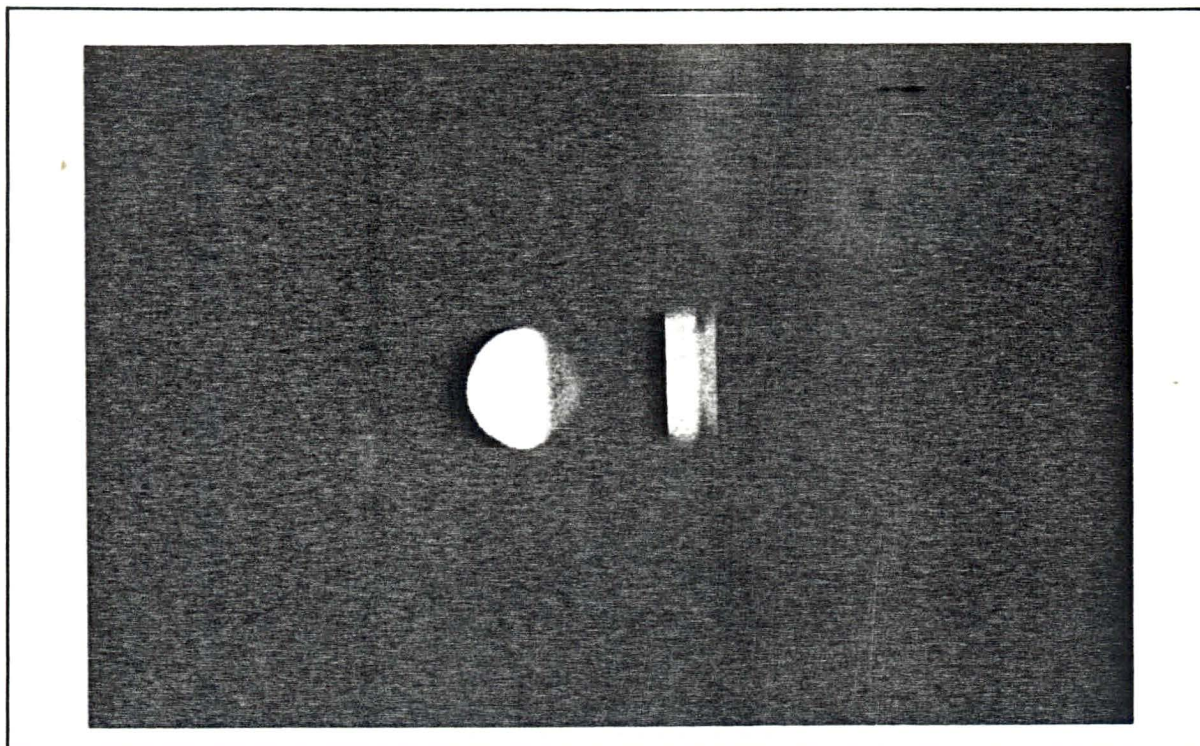


Fig.5.5 Foto mostrando o feixe de saída do MCS (feixe à direita). O feixe à esquerda corresponde ao feixe direto que atravessa a primeira lâmina do monocromador.

realmente na horizontal: a altura relativa destes dois feixes indica este fato. Por outro lado, pode-se também medir o valor do parâmetro s (região de superposição no monocromador): é a distância entre as bordas interiores das imagens do feixe direto (que foi em parte bloqueado pela primeira lâmina do MCS) e do feixe difratado neste filme.

Um outro fato que pode ocorrer é a divisão do feixe de saída em dois feixes com número de reflexões diferentes. Isto pode ser observado na Fig.5.5: nota-se que o feixe difratado possui uma estrutura correspondente a superposição de dois feixes. Isto pode ocorrer quando a largura do feixe que está sendo difratado é suficientemente grande para que na última reflexão no MCS parte do feixe possa sair do monocromador e a outra parte de feixe ainda sofra mais um par de reflexões.

Deve-se notar que quando o feixe possui uma largura m dada por (5.2), todo o espaço entre as duas lâminas permanece preenchido pelo feixe de raios-x. Nestas condições é difícil descobrir o número de reflexões que ocorrem no monocromador.

Uma possível maneira de se determinar o número de reflexões no interior do MCS consiste em medir a variação no tamanho vertical do feixe difratado em relação ao feixe direto, que ocorre devido à divergência angular vertical. Por exemplo, a Fig.5.6 é uma foto com os feixes direto e difratado com uma fenda horizontal de 0.05 mm posicionada antes do monocromador.

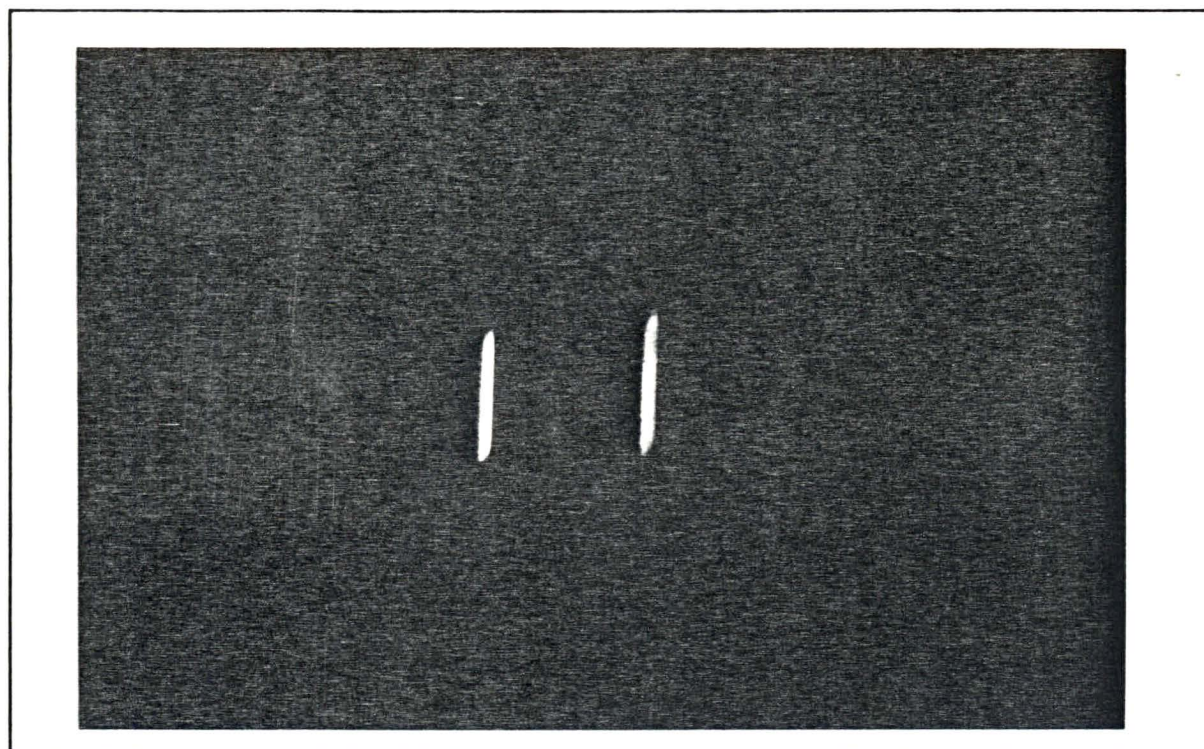


Fig.5.6 Feixe difratado pelo MCS (à direita) quando o feixe incidente passa por uma fenda de 0.05 mm.

Percebe-se que o feixe difratado (à direita) possui uma altura um pouco maior do que a do feixe direto (à esquerda). Como a divergência angular vertical do feixe difratado não é alterada pelo monocromador, a medida desta variação de tamanho é uma medida indireta da distância que o feixe percorreu dentro do monocromador (conhecendo-se o valor da divergência vertical). Desta maneira pode-se deduzir o número de reflexões que o feixe sofre dentro do monocromador.

Assim, por exemplo, através da Fig.5.6, medindo a diferença de tamanho vertical (em torno de $270\mu m$) e sabendo que a divergência vertical neste caso era de 4.3 minutos de arco, deduz-se que o número de reflexões n é igual a 8. É interessante notar que neste caso devido à pequena largura de entrada do feixe incidente (menor do que o valor de m dado por 5.2), não ocorre a divisão do feixe difratado, como na Fig.5.5.

3. Caracterização do feixe de saída do dispositivo

A seguir, serão descritos alguns testes realizados para a caracterização do feixe de saída do monocromador de cristal sulcado operando em $\theta_B \approx \pi/2$, realizado neste trabalho. Em primeiro lugar serão mostradas alguns perfis de difração caracterizando o comportamento da divergência angular do feixe difratado pelo MCS. Em seguida será analisada a resolução em energia do feixe.

a. Divergência angular do feixe de saída do MCS

Para estudar o comportamento da divergência angular do feixe difratado por este dispositivo utilizou-se o arranjo experimental da Fig.5.7.

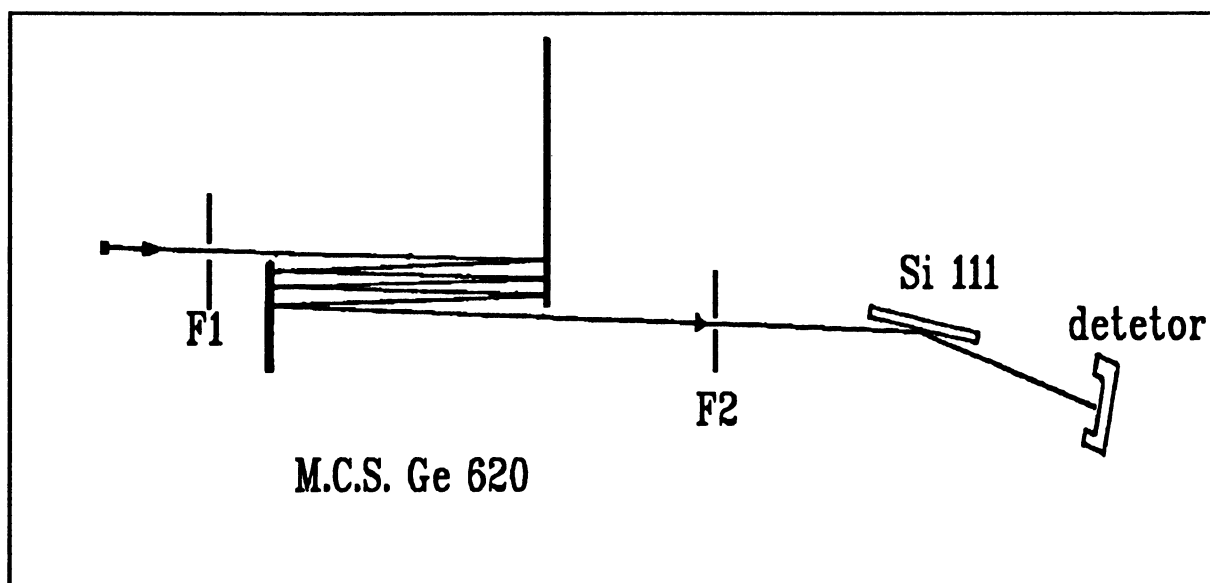


Fig.5.7 Arranjo experimental utilizado para analisar o feixe monocromatizado pelo M.C.S. de Ge 620. As fendas F1 e F2 são orifícios de 0.4 mm e 0.8 mm respectivamente.

Com o MCS posicionado no primeiro eixo do difratômetro de duplo eixo, analisou-se o feixe de saída deste dispositivo pela reflexão (111) de um cristal de silício, posicionado no segundo eixo. Obteve-se, desta forma, um perfil de difração da reflexão Si 111. Devido ao caráter dispersivo deste arranjo experimental, a medida da largura a meia altura deste perfil de difração é uma medida direta da divergência angular do feixe difratado pelo MCS (incidente sobre o Si 111), se desprezada a contribuição da largura espectral incidente (ΔE) que é pequena.

A fenda F2 da Fig.5.7 era posicionada com o objetivo de bloquear o feixe direto (feixe à esquerda, na Fig.5.5) sem modificar a divergência horizontal do feixe monocromatizado pelo MCS. A fenda F1 (orifício de 0.4 mm de diâmetro), posicionada a 595 mm do alvo de cobalto do tubo de raios-x, definia uma divergência incidente sobre o MCS, em torno de 4.5 minutos de arco. A primeira lâmina do MCS se encontrava a 230 mm de distância de F1.

A Fig.5.8 mostra um perfil de difração obtido nestas condições.

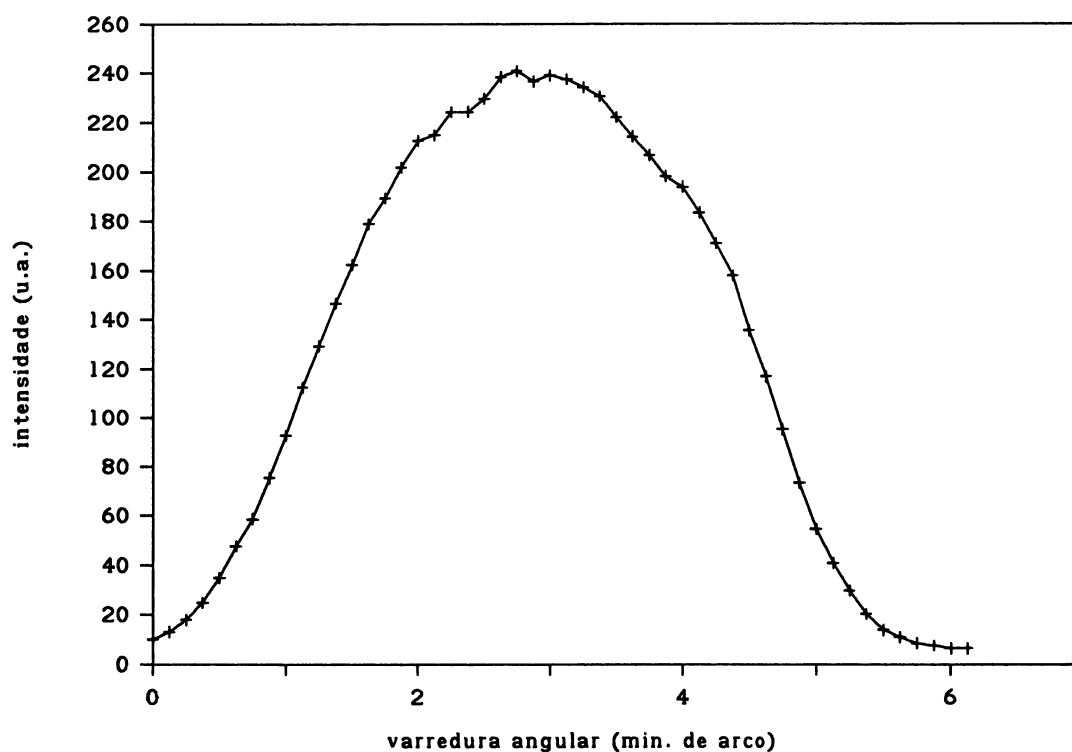


Fig.5.8 Perfil de difração do Si 111 com a incidência de feixe monocromatizado por um MCS, no arranjo experimental ilustrado na Fig.5.7. A largura a meia altura desta curva é da ordem de 3.4 minutos de arco.

Percebe-se que a largura a meia altura medida para este perfil (3.4') é menor do que a divergência angular horizontal incidente (em torno de 4.5'). Este fato mostra que a divergência angular horizontal diminui quando o feixe é difratado pelo MCS. Esta é uma característica, mencionada anteriormente, do MCS se comportar como uma fenda não deixando passar, para um determinado ângulo de difração, uma largura angular maior que aquela definida por uma fenda de largura m (definida em (5.2)). Para comprovar que este efeito realmente acontece, nas Figs.5.9 e 5.10 mostram-se dois perfis de difração obtidos nas mesmas condições que aquele

da Fig.5.8 acima, mas aumentando-se o ângulo de difração do MCS de 42' (na Fig.5.9) e 59' (na Fig.5.10), respectivamente, em relação ao ângulo da Fig.5.8.

Percebe-se que as larguras a meia altura destes perfis diminuem para 2.7' e 2.3 minutos de arco, comprovando o fato de que a divergência angular do feixe difratado pelo MCS varia com o ângulo de difração quando a divergência angular incidente é maior do que o limite máximo permitido para cada ângulo de difração do MCS.

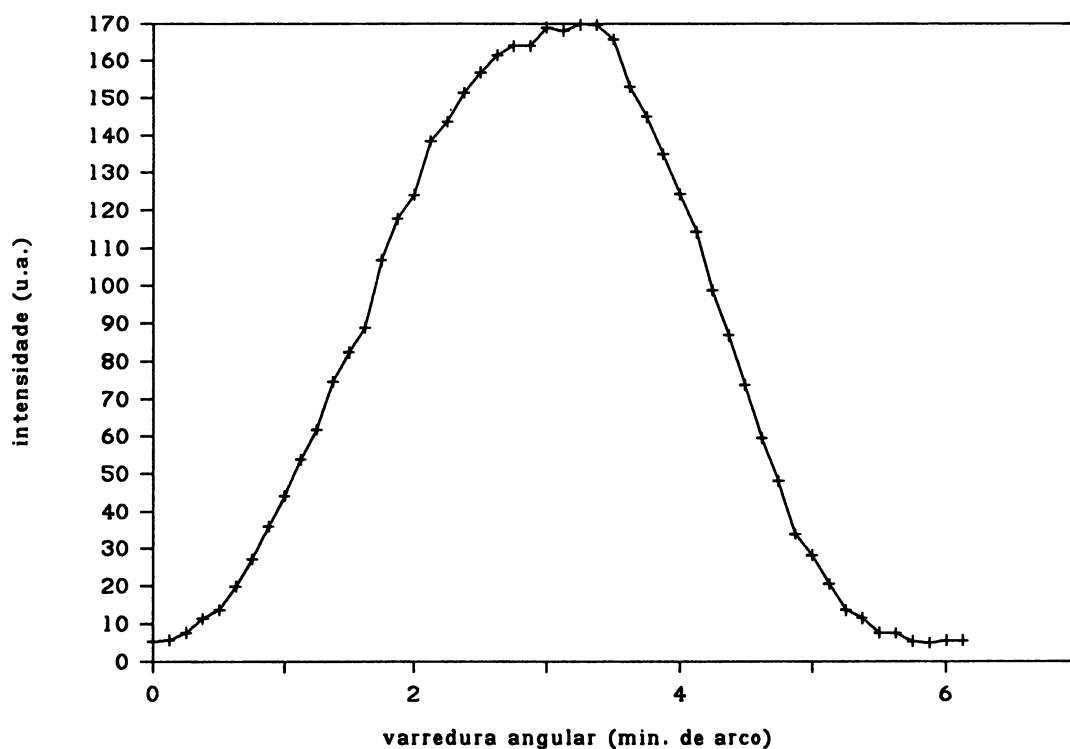


Fig.5.9 Perfil de difração semelhante ao da Fig.5.8, obtido aumentando-se o ângulo de difração do MCS em torno de 42 minutos de arco. A largura a meia altura desta curva vale 2.7 minutos de arco.

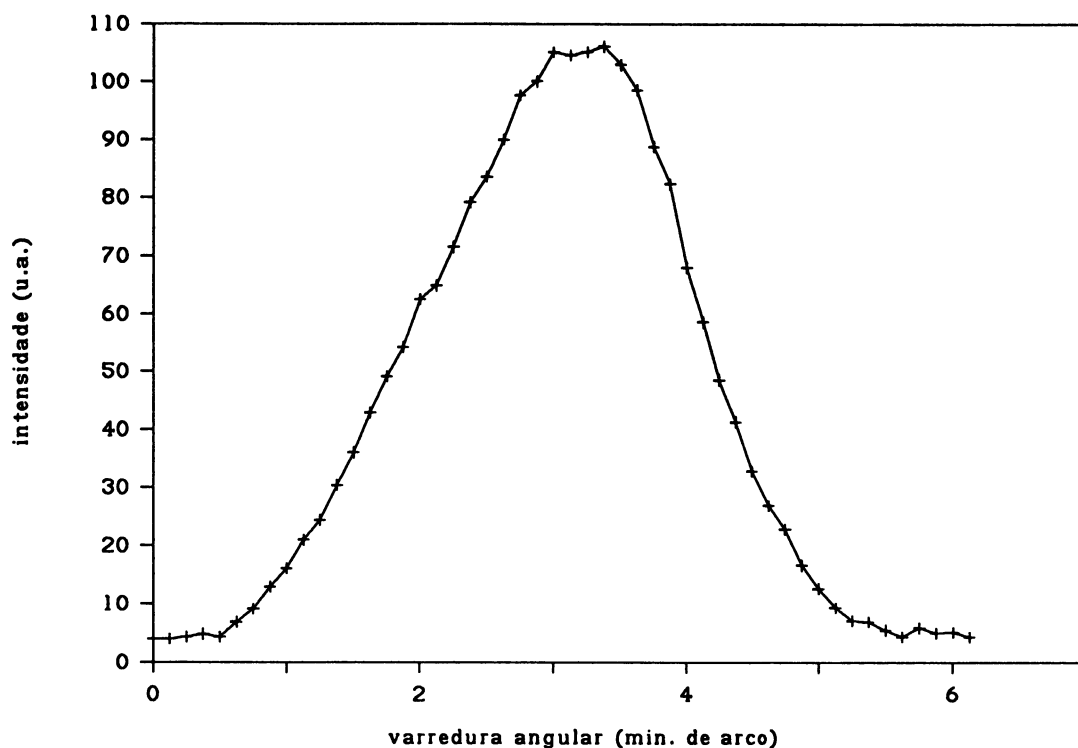


Fig.5.10 Perfil de difração do Si 111 semelhante àqueles das Figs.5.8 e 5.9. O ângulo de difração do MCS foi aumentado de 59 minutos de arco em relação ao da Fig.5.8. A largura a meia altura desta curva vale 2.3 minutos de arco.

Um outro resultado interessante foi obtido diminuindo a divergência angular incidente sobre o cristal de silício. Utilizou-se o mesmo arranjo experimental que o descrito na Fig.5.7 mas o orifício de 0.8 mm usado como fenda F2 foi substituído por um orifício de 0.4 mm de diâmetro. Um perfil de difração típico obtido nestas condições se encontra na Fig.5.11.

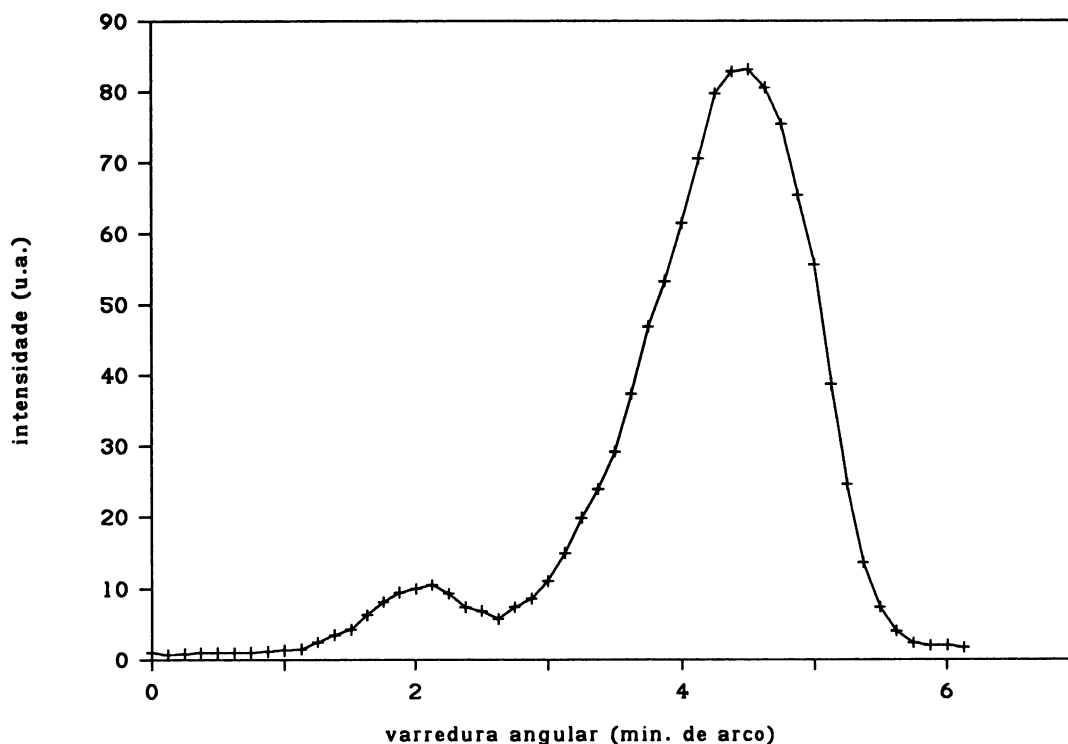


Fig.5.11 Perfil de difração obtido diminuindo-se (em relação ao da Fig.5.7) a divergência angular incidente sobre o cristal analisador Si 111. Mede-se uma largura a meia altura de 1.4 minutos de arco. A distância angular entre os dois picos é de 2.42'.

A largura a meia altura deste perfil diminui para 1.4 minutos de arco mostrando que a divergência angular do feixe incidente no cristal de silício diminui para este valor. Este perfil ilustra também o surgimento de um pequeno pico deslocado de 2.4 minutos de arco em relação ao pico do perfil principal.

O aparecimento de dois picos no perfil de difração do monocristal de Si 111, utilizado neste arranjo experimental, pode ter duas origens diferentes. A primeira consiste numa composição espectral particular do feixe incidente (por exemplo, dois comprimentos de onda diferentes provocando a difração em ângulos de Bragg diferentes). A segunda consiste numa estrutura angular especial do feixe incidente (raios-x com mesmo comprimento de onda mas com direções de incidência diferentes provocando a difração em ângulos diferentes do cristal em relação ao feixe).

Analisando a primeira hipótese constata-se que a diferença nos ângulos de Bragg dos 2 picos na Fig.5.11 (2.4 minutos de arco) seria equivalente a uma diferença em comprimentos de onda de $4.2 \times 10^{-3} \text{ \AA}$. Esta diferença em λ é maior do que a largura natural

da raia $\text{CoK}\alpha_1$ ($8.0 \times 10^{-4} \text{ \AA}$), é muito menor do que a distância espectral entre as raias $\text{CoK}\alpha_1$ e $\text{CoK}\beta$ ($1.68 \times 10^{-1} \text{ \AA}$), e é negativa (o possível λ_2 que daria origem ao segundo pico do perfil da Fig.5.11 é menor do que o λ da raia $\text{CoK}\alpha_1$) não podendo pertencer a raia $\text{CoK}\alpha_2$. Este último fato também descarta a possibilidade de ser um λ originário do espalhamento Compton que provoca um aumento do comprimento de onda para espalhamentos em ângulos em torno de $\pi/2$.

Portanto, provavelmente a origem deste pico está na incidência de feixes com ângulos diferentes. O mais plausível é que esta diferença de ângulos de incidência é provocada por uma variação de direção devido à refração de parte do feixe de saída do MCS na borda da lâmina de Ge 620 do MCS³. Lembrando do que ocorre no interior do MCS durante a última reflexão percebe-se que, realmente, o feixe de saída pode ser, em parte, obstruído pela segunda lâmina do MCS. Parte do feixe encontra a sua frente um obstáculo na forma de uma cunha sendo possível que este penetre parcialmente no germânio e sofra um desvio de sua direção inicial. O desvio angular provocado por este efeito é de ordem de grandeza e sentido compatíveis com o resultado obtido na Fig.5.11.

b. Caracterização do feixe de saída do MCS por perfis de linha de duplo cristal.

Afim de se obter uma maior compreensão das características do feixe difratado pelo MCS obtiveram-se perfis de linha de duplo cristal com duas reflexões simétricas do Si 111. A Fig.5.12 ilustra um esquema do arranjo experimental utilizado.

³ Outra possibilidade, descartada pela baixa intensidade que poderia resultar, seria a de ocorrência de reflexão total de parte do feixe de saída do MCS na face da extremidade da lâmina de Ge 620 do MCS.

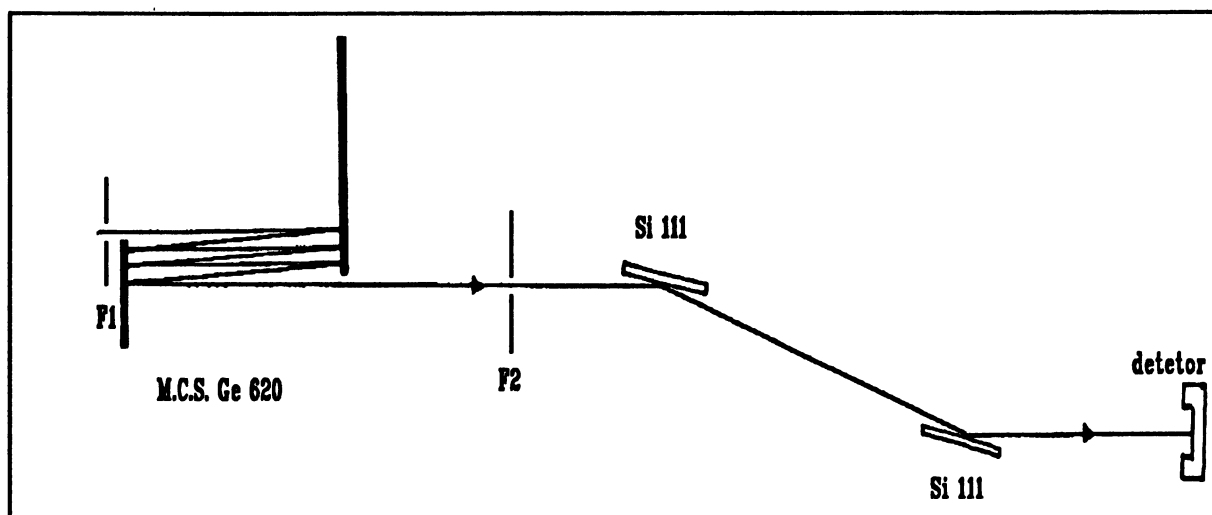


Fig.5.12 Esquema do arranjo de duplo cristal de Si 111 não dispersivo posicionado após o MCS e utilizado para caracterizar o feixe de saída do monocromador.

Este arranjo experimental é o mesmo que aquele descrito na Fig.5.7 (com as mesmas fendas e distâncias entre os elementos ópticos), com o acréscimo de mais um cristal de silício num terceiro eixo obtido posicionando-se um outro difratômetro de duplo eixo em série com o primeiro.

A idéia de se utilizar um arranjo de duplo cristal após o MCS consiste em analisar o feixe difratado pelo primeiro cristal de Si 111. Assim, usando o arranjo não dispersivo (ou arranjo paralelo) e girando-se o segundo cristal, obtém-se um perfil de difração que é independente da divergência angular e da composição espectral do feixe incidente sobre o primeiro cristal. Um perfil obtido nestas condições se encontra na Fig.5.13.

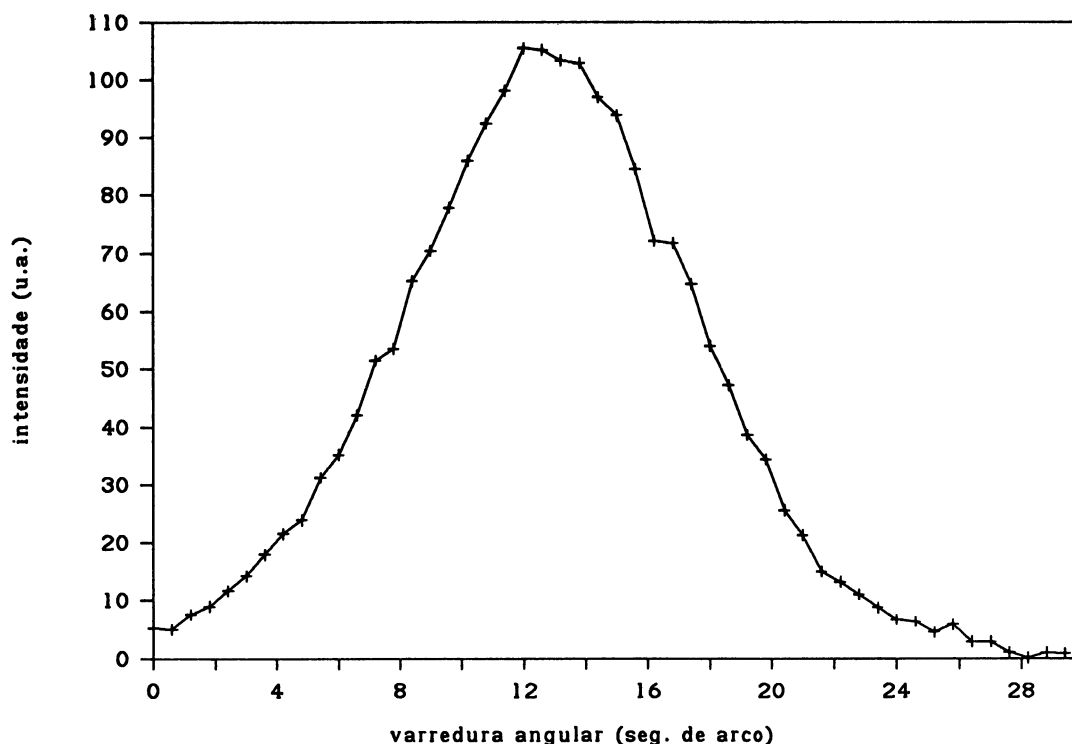


Fig.5.13 Perfil de linha de duplo cristal de Si 111, arranjo paralelo ou não dispersivo, com a incidência de feixe monocromatizado pelo MCS operando em $\theta, \sim \pi/2$. A largura a meia altura desta curva é de 10.4''.

Este perfil possui uma largura a meia altura em torno de 10.4 segundos de arco. Este valor deve ser comparado com a largura do perfil intrínseco e de sua auto-correlação calculados usando a teoria dinâmica. Fazendo-se os cálculos obtém-se uma largura de 8.6 segundo de arco para a largura intrínseca (da reflexão Si 111 com incidência da raia $\text{CoK}\alpha_1$) e em torno de 12 segundos de arco para a largura a meia altura de sua auto-correlação.

Estes valores calculados estão em bom acordo com as medidas, porém o arranjo não dispersivo não traz muita informação a respeito da composição espectral e divergência angular do feixe incidente no primeiro cristal de silício (feixe de saída do MCS). Por outro lado, usando-se o arranjo dispersivo (ou anti-paralelo), pode-se obter tais informações.

A Fig.5.14 mostra um perfil de difração obtido no arranjo dispersivo ou anti-paralelo do arranjo de duplo cristal de Si 111 nas mesmas condições experimentais que aquele descrito para o arranjo não dispersivo.

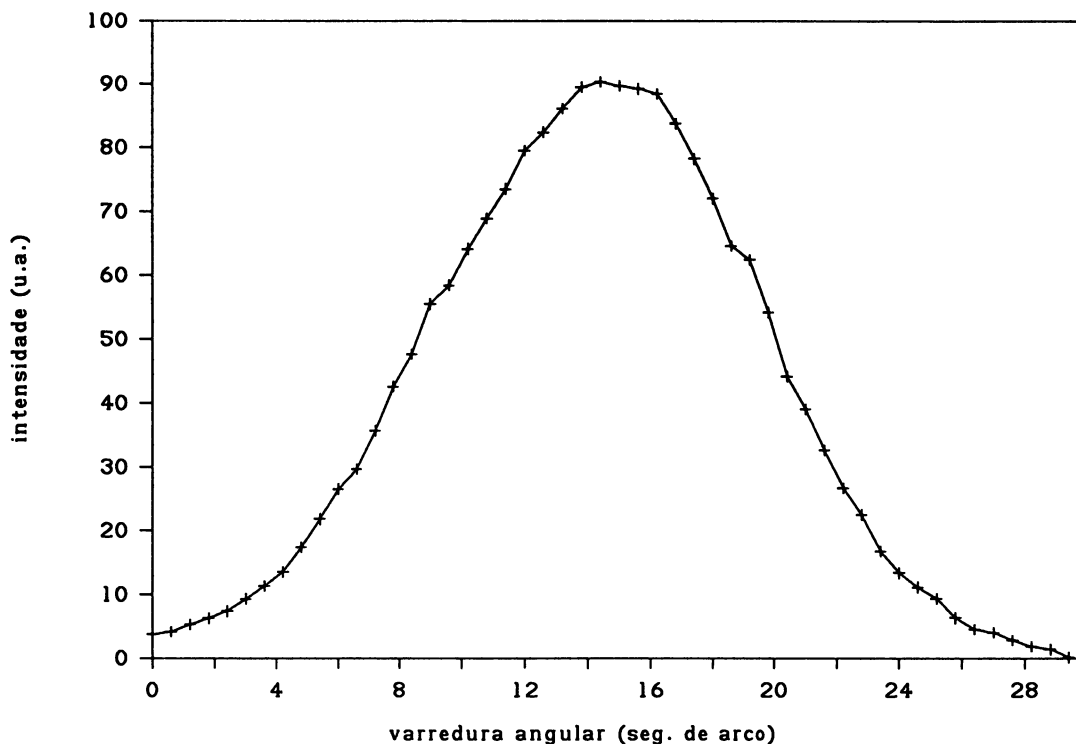


Fig.5.14 Perfil de linha de duplo cristal de Si 111, arranjo anti-paralelo ou dispersivo, com incidência de feixe monocromatizado pelo MCS. A largura a meia altura é de 12.3''.

Neste caso obtem-se uma largura a meia altura de 12.3 segundos de arco, indicando que o feixe difratado pelo primeira reflexão (Si 111) possui uma divergência angular máxima em torno de 12 segundos de arco. A maior contribuição para esta divergência origina-se na largura intrínseca da reflexão Si 111 que, para o $\text{CoK}\alpha_1$, vale em torno de 8.6''. Isto é, mesmo utilizando um feixe monocromático (com largura espectral nula) e sem divergência angular (onda plana) a largura angular encontrada seria aquela correspondente à largura intrínseca da reflexão.

A diferença entre a largura a meia altura obtida entre os perfis dos arranjos dispersivo e não dispersivo está associada à largura espectral do feixe de saída do MCS (e incidente sobre este arranjo de duplo cristal). Esta diferença angular, que é da ordem de 2 segundos de arco, é equivalente a uma largura espectral da ordem de 3.0×10^{-5} . Nota-se que este termo possui a mesma ordem de grandeza que a resolução em energia máxima para a reflexão Ge 620 em ângulos de difração próximos de $\pi/2$ (em torno de 1.4×10^{-5}).

A diferença entre estes dois valores, está relacionada com a contribuição para a resolução em energia proveniente da divergência angular que acompanha o feixe de saída do MCS.

B. Medidas de perfis de difração do feixe transmitido em cristais finos com $\theta_B \approx \pi/2$

Os resultados experimentais apresentados a seguir [55], consistem na detecção do feixe difratado transmitido por uma lâmina fina de germânio em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$. Este foi um dos primeiros métodos discutidos e analisados em nosso laboratório para a detecção de perfis de difração em $\theta_B \approx \pi/2$ e é o principal resultado deste trabalho.

1. Descrição do experimento

O arranjo experimental utilizado encontra-se esquematicamente ilustrado na Fig.5.15.

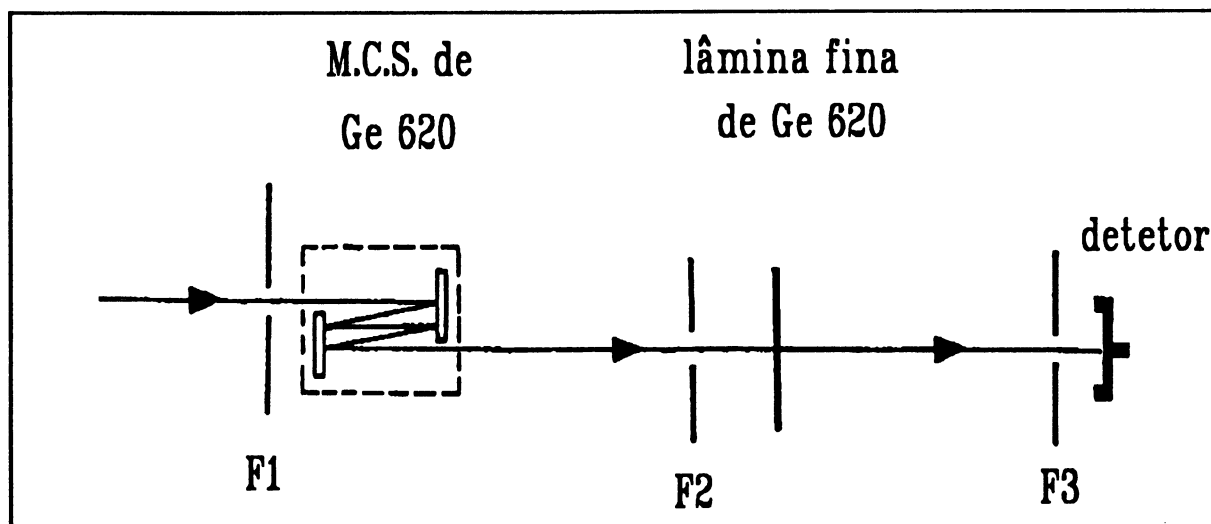


Fig.5.15 Arranjo experimental usado para a determinação do perfil de difração transmitido em ângulos de Bragg em torno de, e inclusive, $\pi/2$.

Utilizou-se o mesmo arranjo experimental descrito na seção anterior, com uma amostra cristalina de germânio posicionada no segundo eixo do difratômetro de duplo eixo. O procedimento experimental consistiu em posicionar, em primeiro lugar, o MCS na condição de difração em ângulos de Bragg em torno de 89.5° . Para isto fazia-se o posicionamento angular do dispositivo e controlava-se sua temperatura. Em seguida, posicionava-se uma lâmina de germânio, de $50\mu m$ de espessura, no segundo eixo do

difratômetro e fazia-se o ajuste de sua perpendicularidade em relação ao feixe incidente. Após um determinado tempo de estabilização térmica de todo o sistema procedia-se na obtenção de perfis de difração do feixe transmitido em ângulos de Bragg em torno de $\pi/2$.

As distâncias entre os vários elementos ópticos deste arranjo foram as mesmas que as descritas anteriormente. As fendas F1 (orifício de 0.4 mm) e F2 (orifício de 0.5 mm) garantem uma divergência angular menor do que 3 minutos de arco (em todos os perfis apresentados a seguir utilizou-se este sistema de colimação). Neste arranjo posicionou-se em frente ao detetor uma fenda F3 (orifício de 1.2 mm) com o objetivo de evitar a radiação espalhada.

A lâmina fina (LF) de Ge 620 foi posicionada sobre um dispositivo mecânico para o ajuste (angular em torno de um eixo perpendicular ao eixo do difratômetro) de sua perpendicularidade em relação ao feixe incidente. Lâminas de Ge 620 com espessura em torno de $50\mu\text{m}$ foram obtidas por ataque químico ("etching húmido") com HF e HNO_3 de lâminas com 0.4 mm de espessura. A medida da espessura foi feita pela atenuação do feixe monocromático incidente sobre a LF, longe de condições de difração [44].

O sistema de controle térmico utilizado consistia em caixas (de isopor) de isolamento térmico independentes para o MCS e para a LF. Cada caixa continha sensores térmicos (termopar cobre-constantã, transistores sensíveis a variações térmicas e NTC's calibrados), em contato térmico com o dispositivo (usou-se pasta de silicone) assim como de um sistema de aquecimento e resfriamento dos dispositivos. O resfriamento da lâmina fina e do monocromador era feito por meio da introdução de gelo em recipientes metálicos posicionados dentro da caixa de isolamento térmico. O aquecimento era realizado por meio da passagem de corrente por resistências (fio condutor) posicionadas no interior da caixa de isopor. Um programa de controle térmico verificava a temperatura do dispositivo durante a obtenção dos perfis de difração e corrigia variações de 0.1°C pelo controle da corrente que passava pelas resistências. Todo o controle e coleta de dados

foi realizado por meio do SCOPE, sistema de interfaceamento dos equipamentos com micro-computadores, desenvolvido em nosso laboratório.

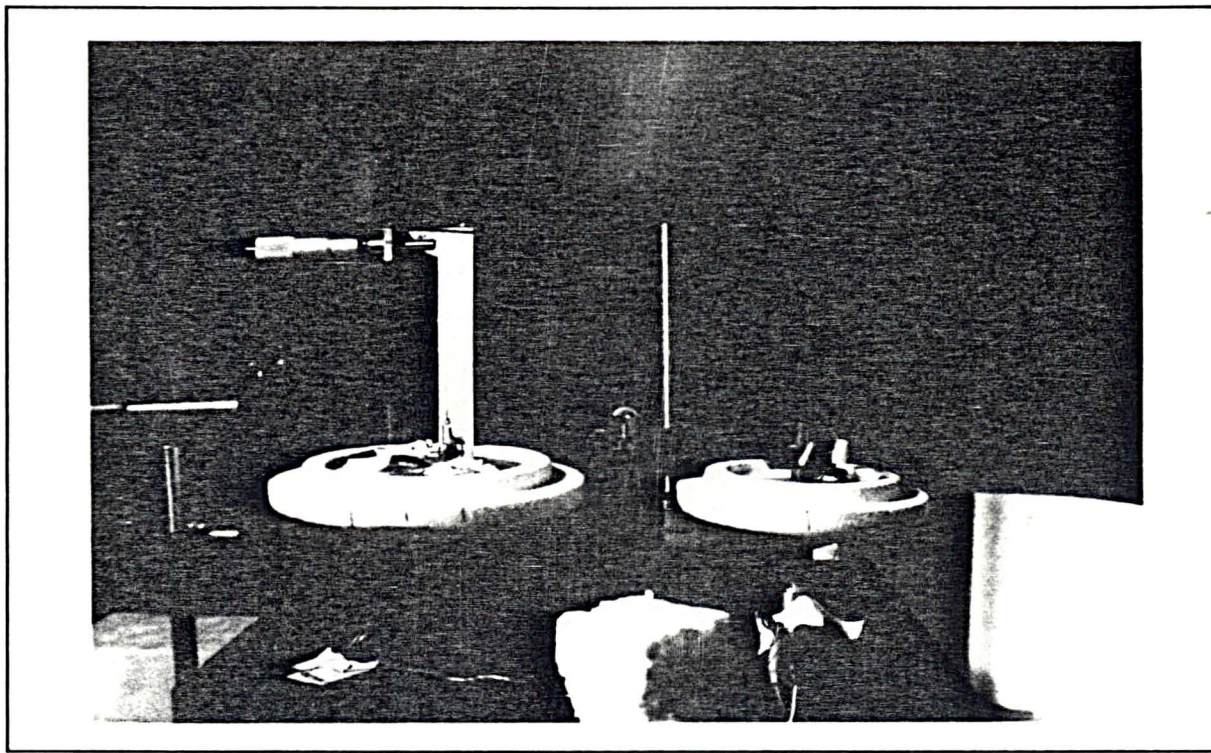


Fig.5.16 Foto do arranjo experimental utilizado para a obtenção de perfís de difração do feixe transmitido por lâminas de Ge 620, de $50\mu\text{m}$ de espessura, em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$.

Uma outra caixa de isopor foi posicionada sobre todo o conjunto para aumentar a inércia térmica do sistema. Também, o laboratório permaneceu com o condicionador de ar desligado garantindo uma estabilidade térmica de $\pm 1^\circ\text{C}$.

2. Perfís de difração do feixe transmitido

Um perfil de difração típico obtido nestas condições se encontra na Fig.5.17. Este perfil foi obtido girando continuamente a LF em torno da posição de incidência normal, isto é, desde ângulos de incidência em torno de 88° passando pela posição de incidência normal (90°) até ângulos de incidência em torno de 92° (88°).

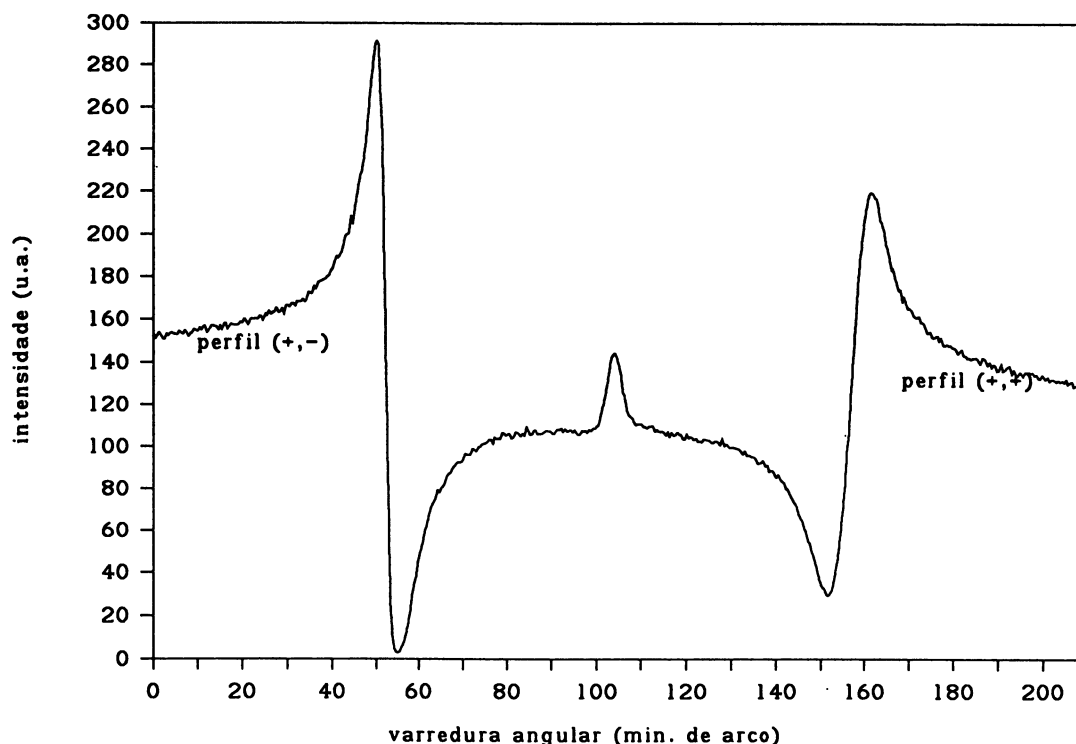


Fig.5.17 Perfil de difração típico do feixe transmitido por uma lâmina cristalina de Ge 620 com $50\mu\text{m}$ de espessura. A temperatura do MCS é 25.2°C e da LF é 17.5°C . O ângulo de Bragg medido é de 89.26° . A origem da escala angular utilizada é arbitrária.

Este perfil possui duas curvas independentes que correspondem aos perfis de difração em ângulos de Bragg θ_b (à esquerda) e $\pi - \theta_b$ (à direita) correspondentes aos arranjos não dispersivo (+,-) e dispersivo (+,+), respectivamente. A medida que o ângulo de Bragg se aproxima de $\pi/2$ estas duas curvas tendem a juntar-se num único perfil.

Uma característica importante desta curva é a de que pode-se obter o valor do ângulo de Bragg em que está ocorrendo a difração a partir da medida da distância angular entre os mínimos das curvas correspondentes aos arranjos dispersivo e não dispersivo⁴.

No perfil da Fig.5.17 mede-se um ângulo de Bragg em torno de 89.26° . Verifica-se também que a curva da esquerda (não dispersiva) possui um contraste maior que aquela da direita (dispersiva). Esta diferença ocorre devido ao fato que o perfil correspondente

⁴ Esta determinação pode ser feita de maneira semelhante aquela discutida no capítulo 4 em relação aos perfis refletidos nos arranjos dispersivo e não dispersivo. Toda a discussão sobre as correções para a determinação do ângulo de Bragg também se aplica para este caso.

ao arranjo dispersivo é convolucionado pelas divergências horizontal e vertical do feixe incidente, aumentando sua largura angular em relação à curva da esquerda.

Um fenômeno interessante observado em todos os perfis de difração do feixe transmitido é a presença de um pequeno pico na posição angular de incidência normal (em ângulos de Bragg iguais a $\pi/2$). Este fenômeno será discutido em detalhe na próxima seção.

Devido à simetria da difração em ângulos em torno de $\pi/2$, pode-se obter perfis semelhantes quando a difração ocorre nos planos horizontal e vertical. Isto é, além de se obter um perfil de difração girando a LF em torno do eixo vertical (do difratômetro de duplo eixo e correspondente ao plano de difração horizontal) como realizado no perfil da Fig.5.17, pode-se obter um perfil de difração girando a LF em torno de um eixo horizontal perpendicular à direção do feixe incidente (correspondente ao plano de difração vertical).

Dois perfis de difração obtidos em condições semelhantes com planos de difração diferentes se encontram na Fig.5.18. O perfil da Fig.5.18 (a) corresponde ao plano de difração horizontal; aquele da Fig.5.18 (b) corresponde ao plano de difração vertical.

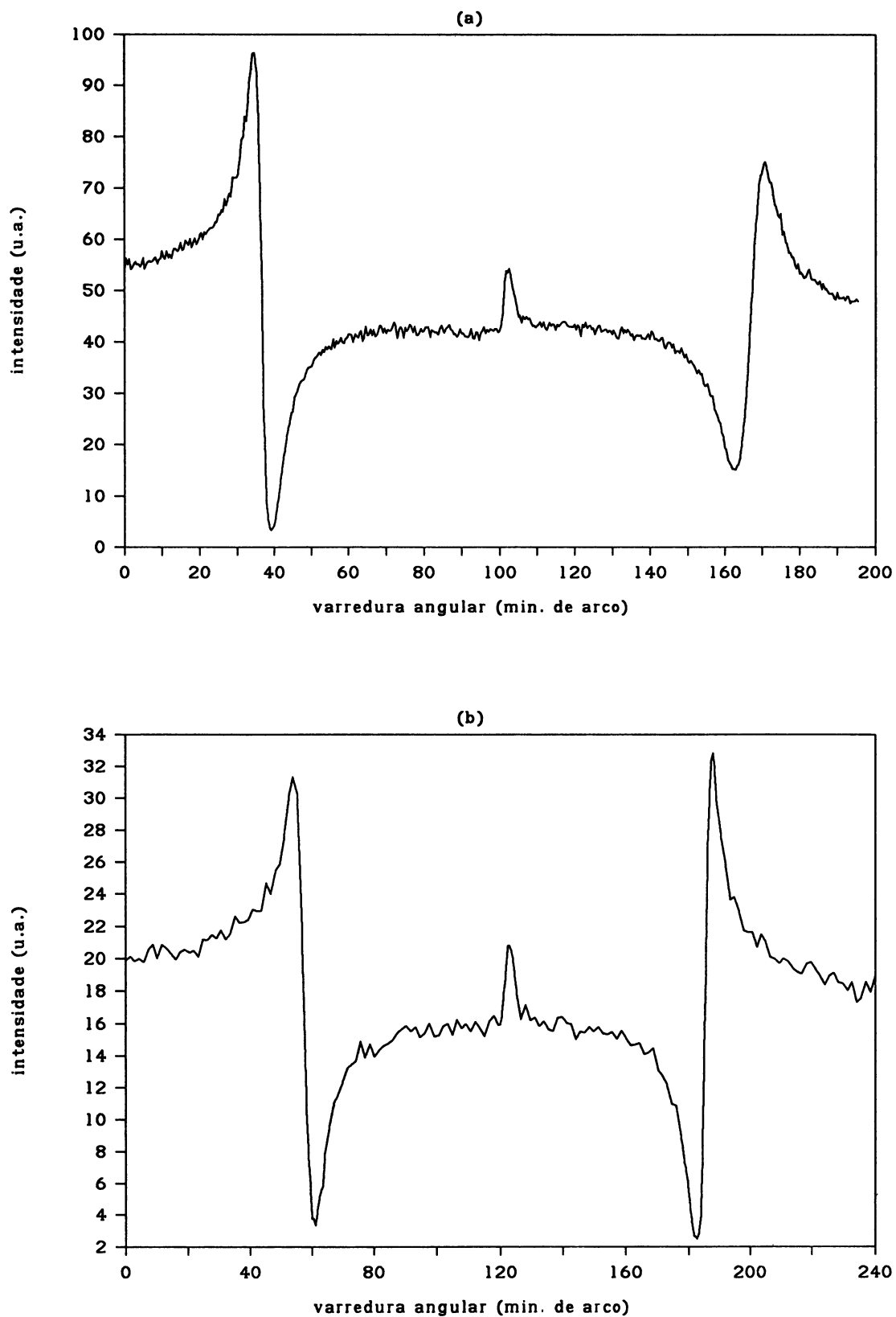


Fig.5.18 Perfís de difração do feixe transmitido realizado por varredura angular em dois eixos perpendiculares entre si: (a) varredura angular no eixo do difratômetro de duplo eixo ($T_{MCS} = 21.7^\circ$ e $T_{LF} = 21.1^\circ$), mede-se $\theta_s = 88.97^\circ$; (b) varredura angular em eixo perpendicular ao anterior, ($T_{MCS} = 21.5^\circ C$ e $T_{LF} = 20.8^\circ C$), mede-se $\theta_s = 88.99^\circ$.

As características principais destes dois perfis de difração são semelhantes, inclusive em relação à presença do pico na posição central do perfil. Verifica-se que os ângulos de Bragg medidos são praticamente os mesmos, 88.97° para o perfil da Fig.5.18 (a) e 88.99° para o perfil da Fig.5.18 (b), mostrando a simetria cilíndrica, esperada, da retrodifração.

Outra característica importante deste regime de difração é a grande sensibilidade dos perfis de difração com a temperatura do cristal e com o comprimento de onda incidente. O comprimento de onda incidente sobre a LF é determinado pelo ângulo de difração e temperatura do MCS. O ângulo de Bragg do perfil do feixe transmitido pela lâmina fina de Ge 620 é determinado pela sua temperatura e pelo λ incidente.

Um exemplo da sensibilidade existente com relação à temperatura da LF é mostrado a seguir. Nas Figs.5.19, 5.20 e 5.21, mostram-se perfis de difração obtidos com, praticamente, o mesmo comprimento de onda incidente mas com temperaturas diferentes da lâmina fina de Ge 620.

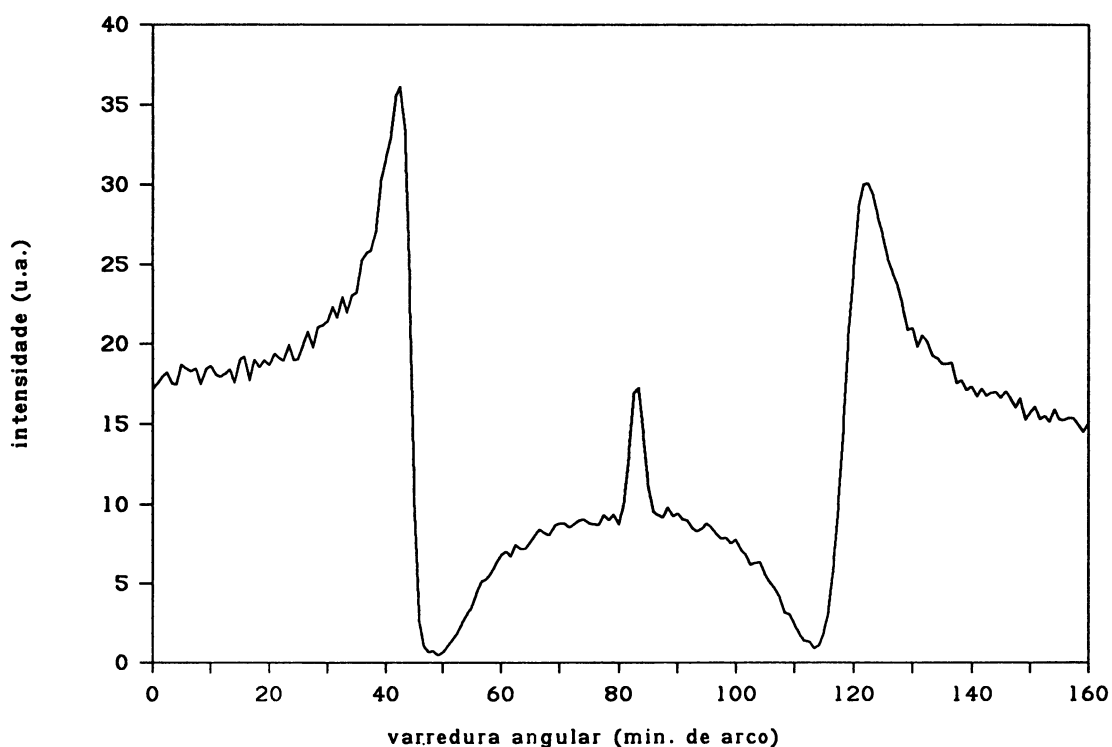


Fig.5.19 Perfil de difração do feixe transmitido com $T_{MCS} = 20.5^\circ\text{C}$ e $T_{LF} = 20.0^\circ\text{C}$. O ângulo de Bragg medido a partir deste perfil é de 89.47° .

No perfil da Fig.5.19 a temperatura da LF é de 20.0°C e o ângulo de Bragg medido vale 89.47°. O valor do comprimento de onda incidente, determinado a partir de (3.30), é em torno de 1.78900Å. Neste perfil observa-se que as curvas correspondentes aos arranjos dispersivo (direita) e não dispersivo (esquerda) ainda estão angularmente separadas. Na Fig.5.20 verifica-se que diminuindo a temperatura da LF para 15.5°C obtem-se um perfil de difração muito diferente.

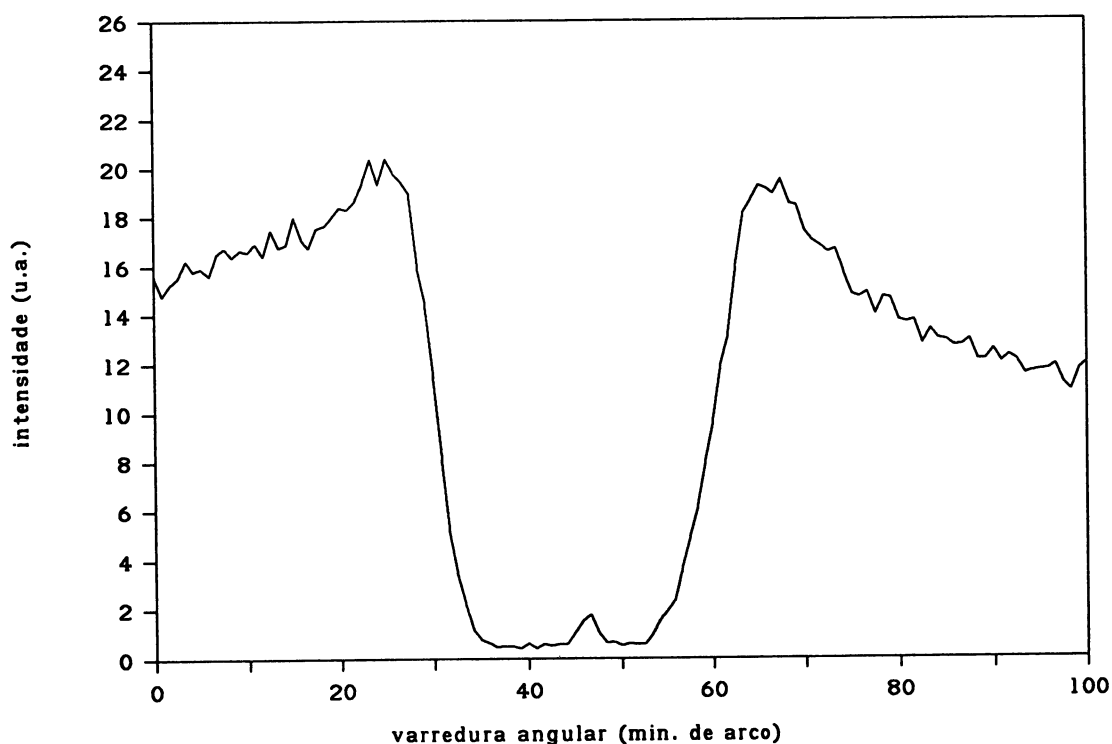


Fig.5.20 Perfil de difração em que o ângulo de Bragg é igual a $\pi/2$, $T_{MCS}=22.8^{\circ}\text{C}$ e $T_{LF}=15.5^{\circ}\text{C}$ e mesmo comprimento de onda que o perfil da Fig.5.19.

Este perfil de difração mostra que as curvas correspondentes aos arranjos dispersivo e não-dispersivo, ainda separadas na Fig.5.19, uniram-se formando um único e largo perfil de difração. Este perfil, em que as duas curvas se unem, corresponde ao perfil com ângulo de Bragg igual a $\pi/2$, como mostrado no perfil calculado, usando a teoria dinâmica, na Fig.3.8. Este perfil possui uma largura angular em torno de 30 minutos de arco. Observa-se que durante um intervalo angular em torno de 20 minutos de arco, a menos do pico central também presente neste perfil, a intensidade transmitida é, praticamente, igual a zero. Este fato sugere a existência de um feixe refletido com alta intensidade e com a

mesma largura a meia altura do perfil do feixe transmitido, pois toda a energia (a menos da absorção) está sendo refletida durante este intervalo angular.

Diminuindo ainda mais a temperatura da LF para 7.5°C , obtem-se o perfil ilustrado na Fig.5.21.

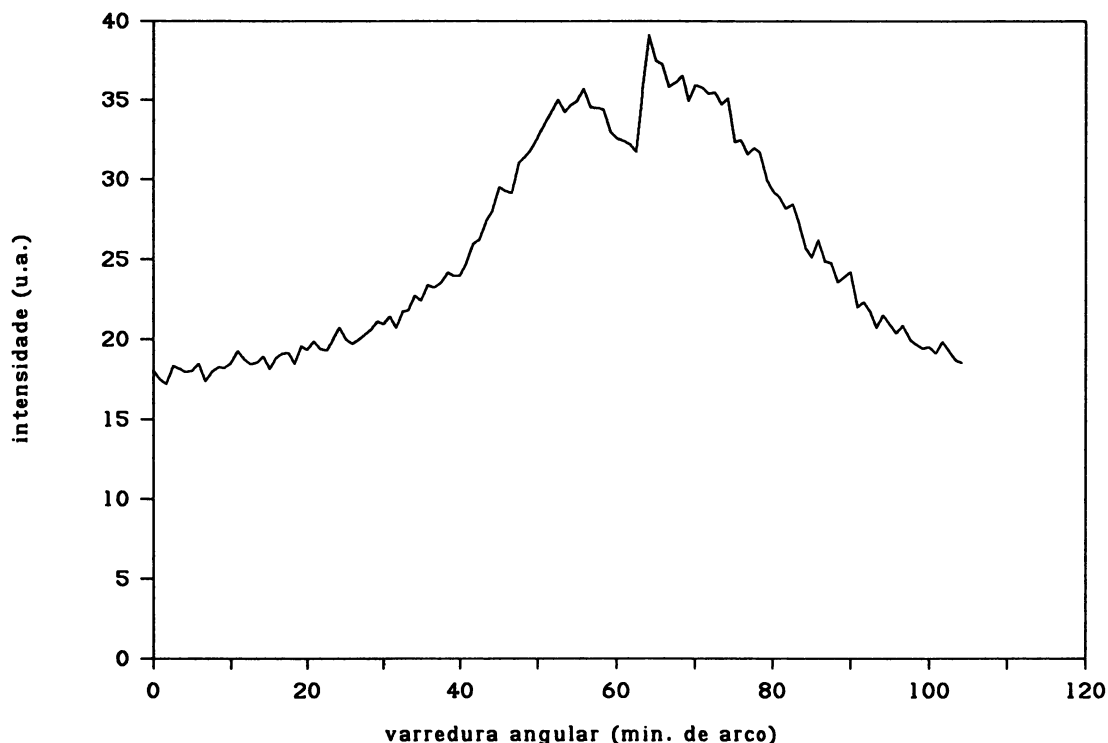


Fig.5.21 Perfil de difração do feixe transmitido obtido diminuindo-se a temperatura da LF para 7.5°C .

Neste caso, verifica-se que as curvas correspondentes aos arranjos dispersivo e não dispersivo uniram-se completamente até fazer desaparecer a região de intensidade quase nula, deduzindo-se que não existe mais um feixe refletido com alta intensidade. Este perfil corresponde ao caso III deste regime de difração, discutido no final do capítulo 3.

A sensibilidade destes perfis com a escolha do comprimento de onda incidente sobre a LF está ilustrada nas Figs.5.22 e 5.23, obtidos com, praticamente, a mesma temperatura da LF e do MCS mas modificando-se o ângulo de difração do MCS.

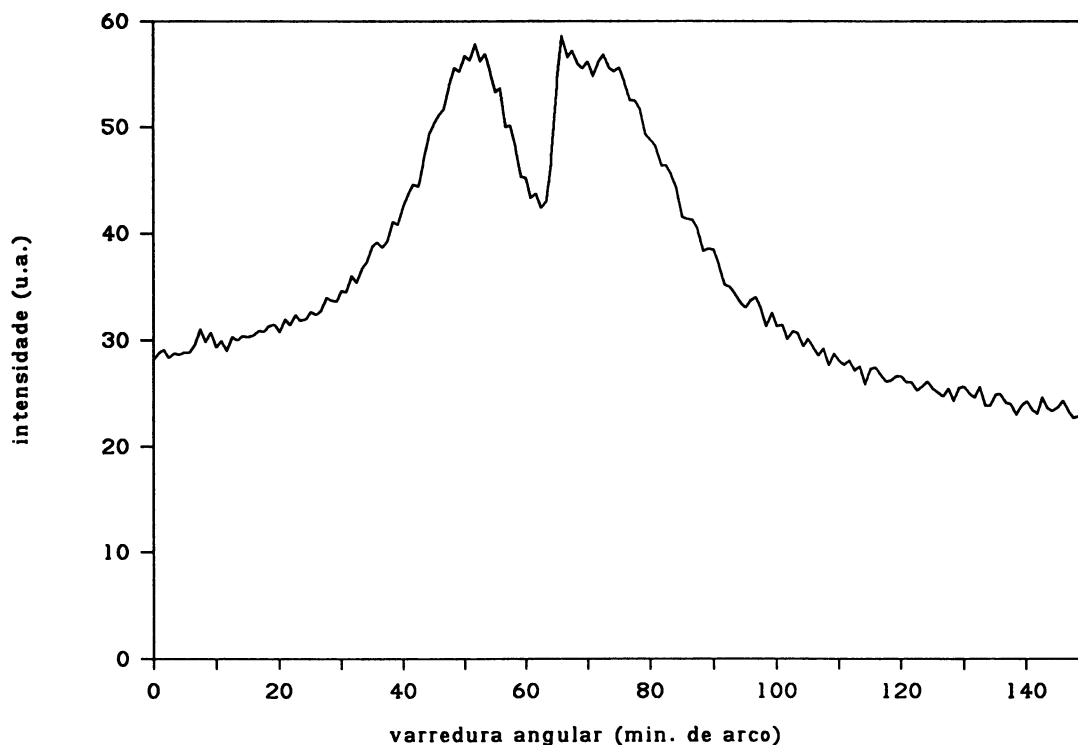


Fig.5.22 Perfil de difração do feixe transmitido obtido diminuindo o ângulo de difração do MCS de $1.21 \times 10^{-3} \text{ rad}$ em relação ao perfil da Fig.5.21. O comprimento de onda incidente na LF diminui de $6.0 \times 10^{-5} \text{ \AA}$. A temperatura do MCS é de 20.7°C e da LF é de 8.0°C .

O perfil da Fig.5.22 foi obtido diminuindo o ângulo de difração do MCS de $1.23 \times 10^{-3} \text{ rad}$ em relação ao perfil da Fig.5.21. Verifica-se que existe uma tendência de separação deste perfil em duas curvas separadas, porém o novo comprimento de onda escolhido é muito próximo do anterior ($\Delta\lambda \approx 6.0 \times 10^{-5} \text{ \AA}$). Diminuindo ainda mais o ângulo de difração do MCS obtem-se o perfil ilustrado na Fig.5.23.

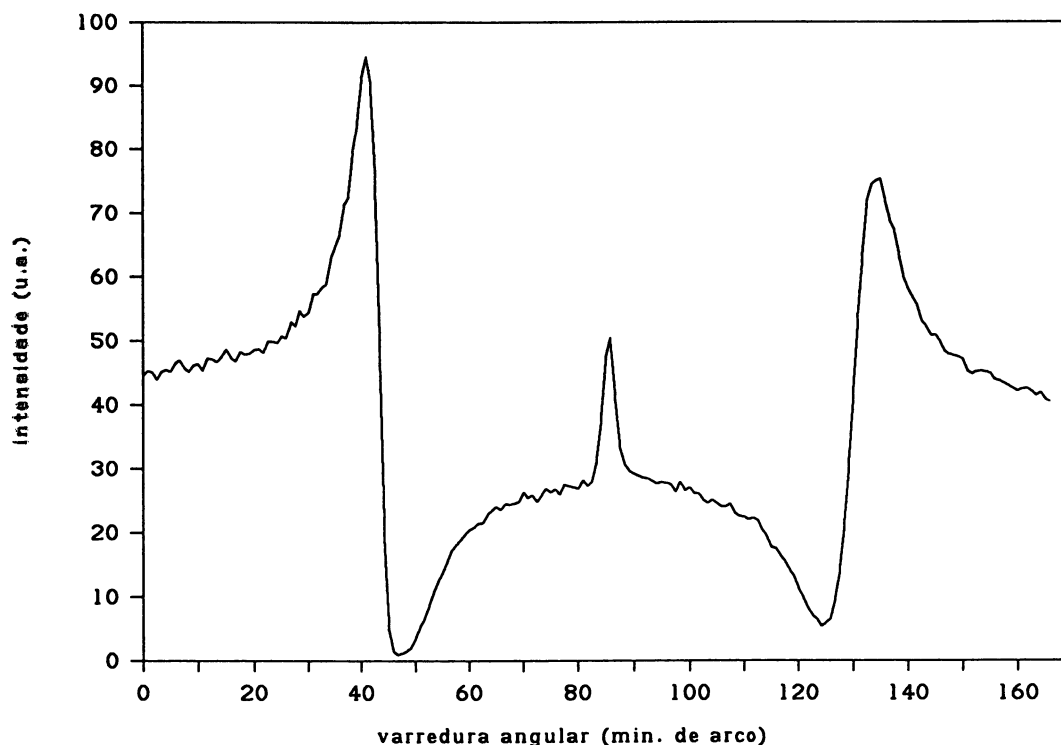


Fig.5.23 Perfil de difração do feixe transmitido em que o ângulo de difração do MCS foi diminuído de $3.64 \times 10^{-3} \text{rad}$, em relação a Fig.5.22, provocando uma diminuição do comprimento de onda incidente de $1.3 \times 10^{-4} \text{Å}$. As temperaturas do MCS e da LF são de 18.4°C e 8.3°C respectivamente.

A variação do ângulo de difração do MCS, provocou uma diminuição do comprimento de onda incidente na LF de $\Delta\lambda \approx 1.3 \times 10^{-4} \text{Å}$. Desta vez obteve-se um perfil de difração com ângulo de Bragg de 89.35° , mostrando nitidamente a separação das curvas correspondentes aos arranjos dispersivo e não dispersivo.

Esta sensibilidade com o comprimento de onda incidente sobre a LF e com a temperatura do cristal, mostra que é possível obter-se perfis de difração em ângulos de Bragg iguais a $\pi/2$ para temperaturas diferentes da LF. Isto é, o perfil mostrado na Fig.3.8 com ângulo de Bragg igual a $\pi/2$, calculado usando-se a teoria dinâmica vista no capítulo 3 deste trabalho, pode ser obtido em outras temperaturas além de 10°C como previsto pela teoria [23]. A Fig.5.20, que corresponde a ângulos de Bragg (θ_b) iguais a $\pi/2$, foi obtida na temperatura da LF de 15.5°C . A temperatura em que o perfil terá ângulo de Bragg igual a $\pi/2$ depende do comprimento de onda incidente sobre a LF. O perfil da Fig.5.20 foi obtido com um comprimento de onda incidente em torno de 1.78902Å . Na Fig.5.24 mostra-se uma sequência de perfis obtidos com a incidência de radiação com comprimento de onda em torno de

1.78899Å. Nesta figura mostram-se três perfis de difração obtidos com temperaturas da LF de 19°C, 16°C e 12°C, e com a temperatura do MCS de 25°C.

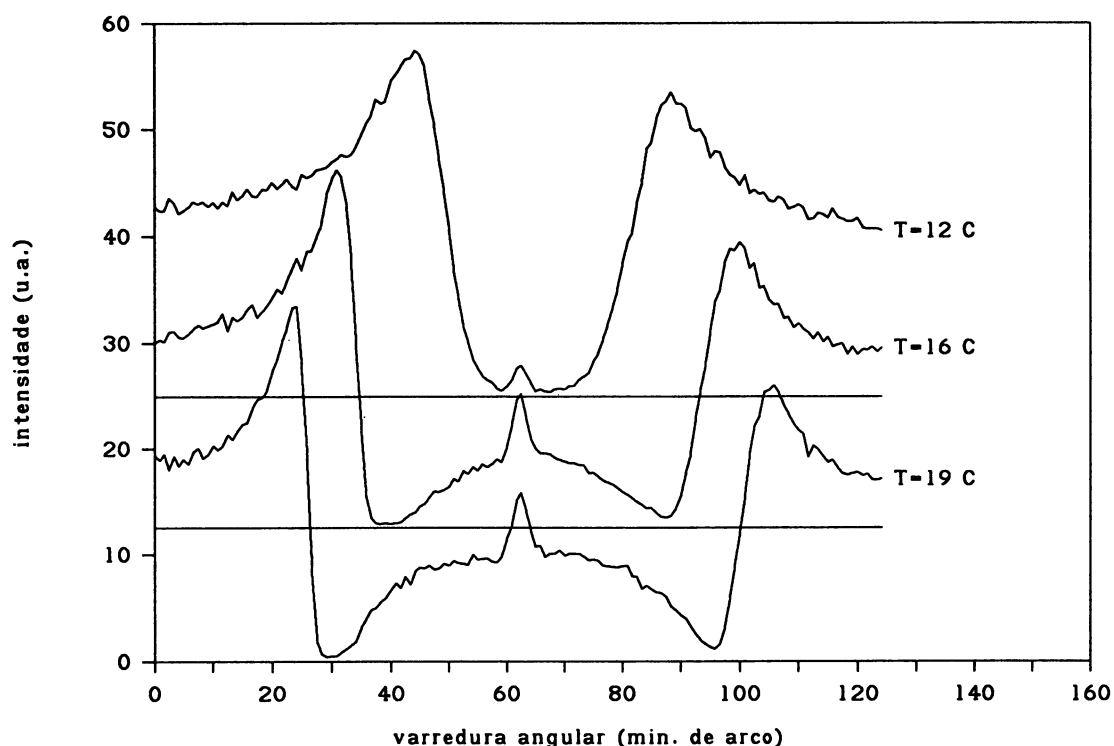


Fig.5.24 Sequência de três perfis de difração do feixe transmitido obtidos com o mesmo comprimento de onda incidente (1.78899Å) e com temperaturas da LF de 19°C, 16°C e 12°C. Os ângulos de Bragg correspondentes são, respectivamente, 89.45°, 89.59° e 90.0°. A temperatura do MCS foi mantida em 25°C.

Nesta sequência de curvas nota-se claramente a evolução do comportamento dos perfis de difração do feixe transmitido: as curvas correspondentes aos arranjos dispersivo e não dispersivo se unem a medida que o ângulo de Bragg se aproxima de $\pi/2$. Verifica-se que, neste caso, o perfil com ângulo de Bragg igual a $\pi/2$ é obtido para uma temperatura de 12°C. É interessante observar que a posição angular do pico central destes perfis permanece inalterada durante esta sequência de perfis de difração do feixe transmitido.

3. Determinação da resolução em energia do feixe

A determinação da resolução em energia do feixe difratado foi feita por meio do perfil obtido variando-se a temperatura da LF. Este procedimento é o mesmo que aquele mostrado no capítulo 4 para a determinação da resolução em energia do feixe refletido

pelo arranjo de duplo cristal. Neste caso posicionou-se angularmente a LF numa região entre o pico central e a curva correspondente ao arranjo não dispersivo e procedeu-se à variação da temperatura da LF mantendo fixa e controlada a temperatura do MCS. O perfil obtido nestas condições se encontra na Fig.5.25.

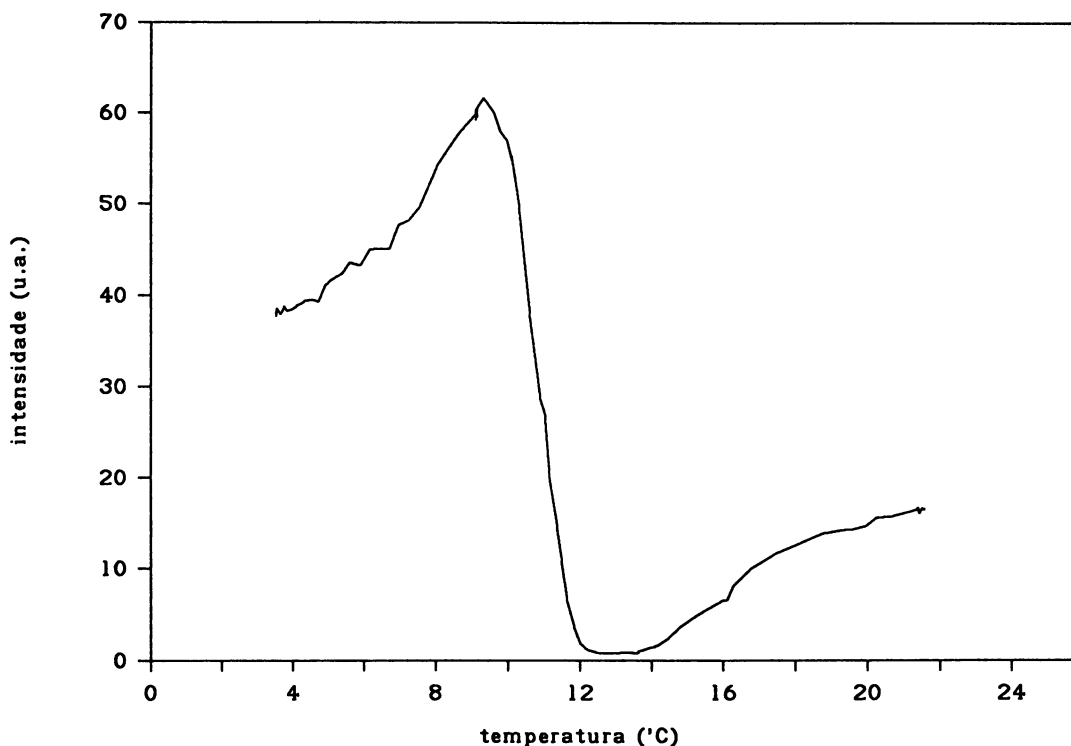


Fig.5.25 Intensidade do feixe transmitido por uma lâmina fina de Ge 620 durante a variação de sua temperatura. Obtem-se uma largura $\Delta T = 2.76^\circ\text{C}$, correspondente a uma resolução em energia de $\Delta E = 0.115\text{eV}$.

A resolução em energia do feixe é obtida utilizando-se a expressão (4.1). A largura em temperatura, ΔT em (4.1), corresponde à largura a meia altura deste perfil. Neste ponto surgiu a dúvida de como determinar-se a largura a meia altura de um perfil como aquele mostrado na Fig.5.25. Mas a posição angular dos pontos correspondentes ao valor de y igual a $+1$ e -1 em perfis semelhantes a este e calculados usando a teoria dinâmica (ver Fig.3.7) determinaram a escolha. Desta forma determinou-se o valor de ΔT em 2.76°C . Este valor corresponde a uma resolução em energia em torno de $\Delta E/E = 1.66 \times 10^{-5}$, (ou $\Delta E = 115\text{meV}$), valor que é muito próximo do limite máximo para a reflexão de Ge 620 que é $\chi_{620} = 1.48 \times 10^{-5}$. A diferença entre estes dois valores provém da contribuição da divergência angular na resolução em energia.

4. Características de perfis de difração calculados para o caso da difração em $\theta_B \approx \pi/2$ em cristais finos.

Com o objetivo de tornar este trabalho mais completo será feita a seguir uma comparação dos perfis de difração obtidos experimentalmente com perfis de difração calculados usando a teoria dinâmica discutida e analisada no capítulo 3.

Um perfil típico, obtido com o uso do programa desenvolvido neste trabalho para o cálculo da refletividade e da transmissividade para lâminas cristalinas de qualquer espessura finita (apêndice B), se encontra na Fig.5.26.

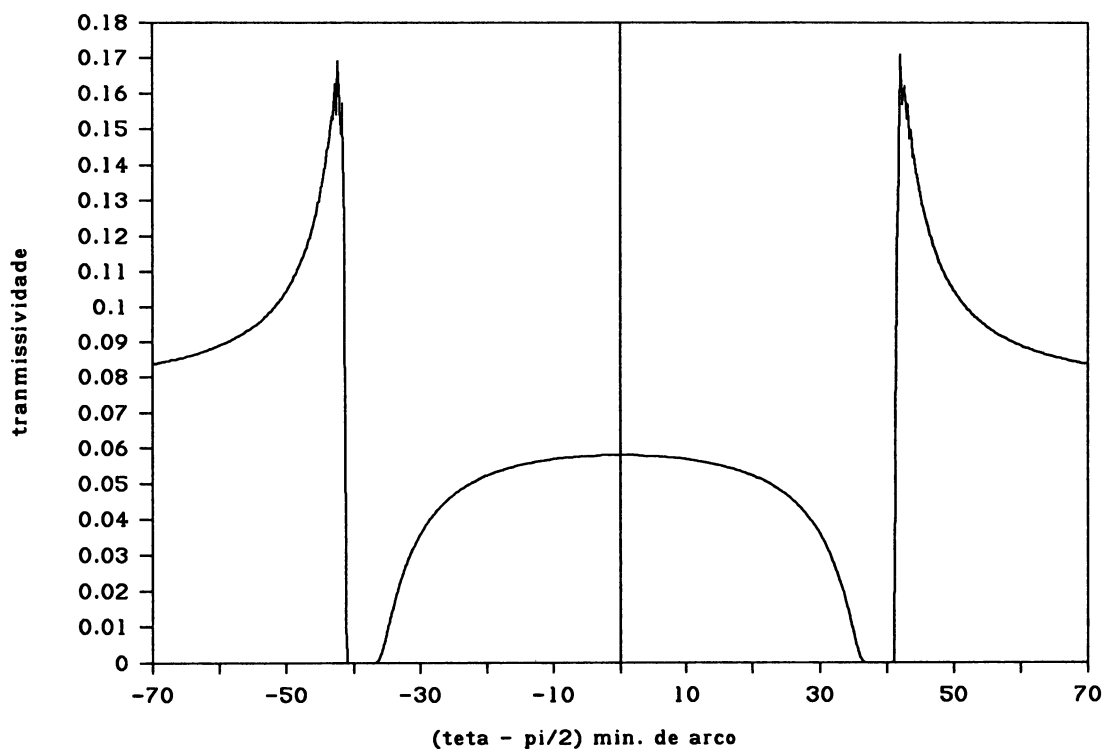


Fig.5.26 Transmissividade de uma lâmina de Ge 620 com $50\mu\text{m}$ de espessura, calculado com comprimento de onda de 1.788831\AA e temperatura da LF de 8.3°C . O ângulo de Bragg para este caso é $\theta_B = 89.45^\circ$.

Este perfil mostra a transmissividade de uma lâmina de Ge 620 com $50\mu\text{m}$ de espessura para a incidência de $\lambda = 1.788831\text{\AA}$ e à temperatura de $T = 8.3^\circ\text{C}$, correspondendo ao perfil experimental mostrado na Fig.5.23. Comparando os perfis das Figs.5.23 e 5.26, percebe-se uma grande semelhança qualitativa entre eles. Nota-se que o perfil correspondente ao arranjo não dispersivo se aproxima mais da forma do perfil intrínseco da Fig.5.26. A curva correspondendo à parte dispersiva do perfil sofre deformações

muito maiores, sendo muito perceptível sua diferença com o perfil calculado. É interessante perceber a ausência do pico central no perfil calculado, e isto acontece em todos os perfis calculados por este programa.

Na Fig.5.27 mostra-se uma superposição dos perfis medido (arranjo não dispersivo) e calculado, onde simplesmente se ajustou a sua escala vertical de maneira a coincidir-se a intensidade do início de ambos os perfis.

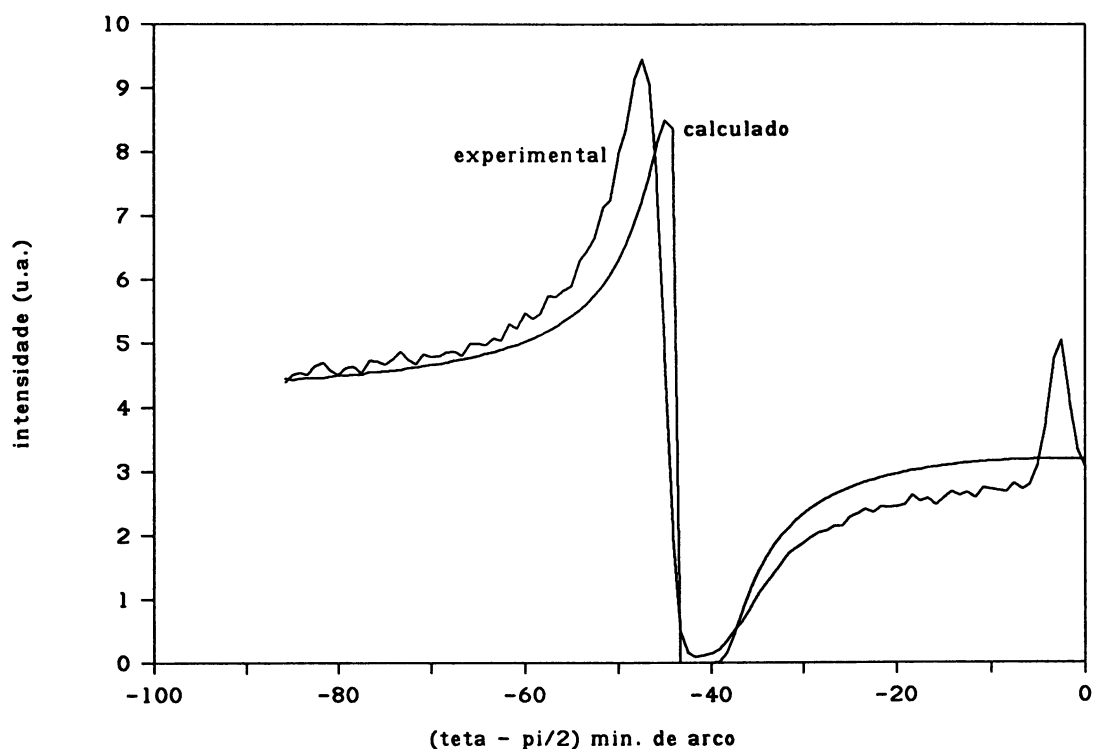


Fig.5.27 Comparação do perfil experimental da Fig.5.23 com o perfil calculado (Fig.5.26) para a curva não dispersiva do perfil de difração do feixe transmitido em $\theta, \approx \pi/2$.

A Fig.5.27 mostra a boa concordância entre os perfis calculados e experimentais. Estes perfis possuem, praticamente, a mesma largura angular (o perfil experimental possui uma largura angular um pouco maior mas isto é esperado levando em conta que este deve ser comparado à auto-correlação do perfil intrínseco). Percebe-se também que o perfil experimental está ligeiramente inclinado em relação ao perfil intrínseco.

Nas Figs.5.28 e 5.29 calcularam-se as transmissividades do Ge 620 correspondentes aos casos obtidos experimentalmente nas

Figs.5.20 e 5.22, respectivamente. Isto é, estes perfis foram calculados usando-se os valores do comprimento de onda e da temperatura medidos nos perfis experimentais correspondentes.

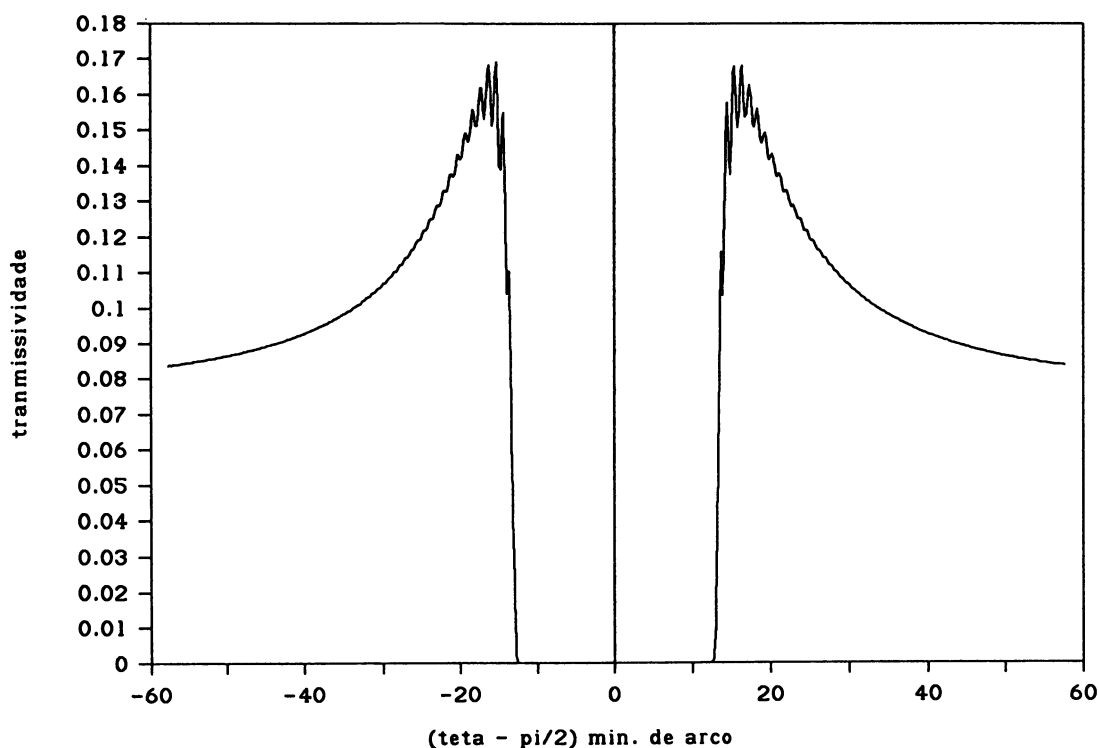


Fig.5.28 Transmissividade da LF de $50\mu m$ de espessura calculada com os valores do comprimento de onda e temperatura correspondentes ao perfil da Fig.5.20 ($\lambda = 1.789023\text{\AA}$, $T = 15.5^\circ C$), o ângulo de Bragg é $\theta = 90.00^\circ$ e a largura a meia altura deste perfil é de 27 minutos de arco.

É interessante notar a grande semelhança, a menos do "pendellosung", obtida nestas condições. O perfil da Fig.5.28 é muito parecido com o perfil experimental da Fig.5.20. O ângulo de Bragg neste caso é igual a 90.00° e obtem-se uma largura a meia altura de 27 minutos de arco, que deve ser comparada com os 30 minutos de arco medido no perfil experimental.

O cálculo da refletividade correspondente para este caso confirma a suposição feita anteriormente da existência de um feixe refletido com alta refletividade e com mesma largura angular que o perfil transmitido. Este fato confirma a presença deste feixe refletido na condição de retrodifração.

O cálculo da transmissividade correspondente ao perfil experimental da Fig.5.22 se encontra na Fig.5.29. É surpreendente

a grande semelhança obtida neste caso em que o ângulo de Bragg é maior do que 90.00° , mostrando que mesmo nestas condições existe uma boa concordância entre os perfis calculados e experimentais.

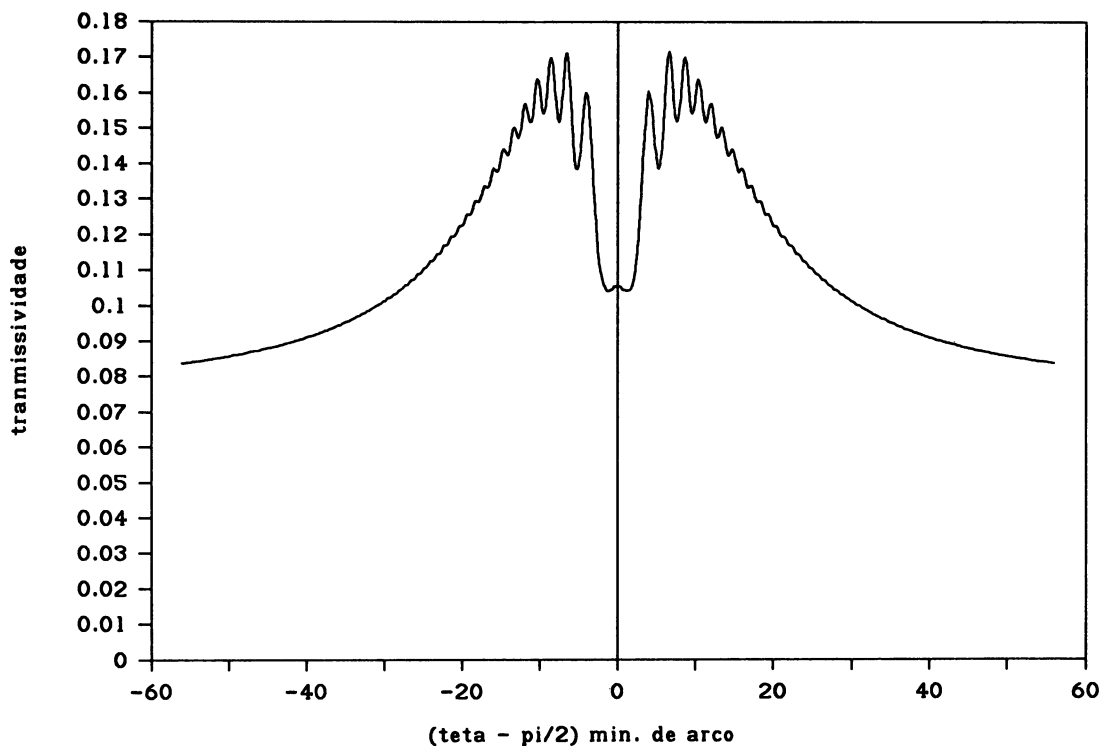


Fig.5.29 Transmissividade da LF de Ge 620 calculada com os valores de λ e T correspondentes ao perfil da Fig.5.22, ($\lambda=1.788958\text{\AA}$ e $T=8.0^\circ\text{C}$).

É interessante notar a presença de oscilações cada vez mais acentuadas na parte superior deste perfil. Estas oscilações (pendellosung), já presentes no perfil da Fig.5.28, se tornam mais separadas, angularmente, sugerindo que sua medida pode ser feita com maior facilidade nestas condições experimentais.

Para terminar esta comparação entre os perfis experimentais com os calculados usando a teoria dinâmica, na Fig.5.30 mostra-se uma seqüência de perfis correspondentes aqueles da Fig.5.24, $\lambda=1.7889857\text{\AA}$ e $T=19^\circ\text{C}$, 16°C e 12°C .

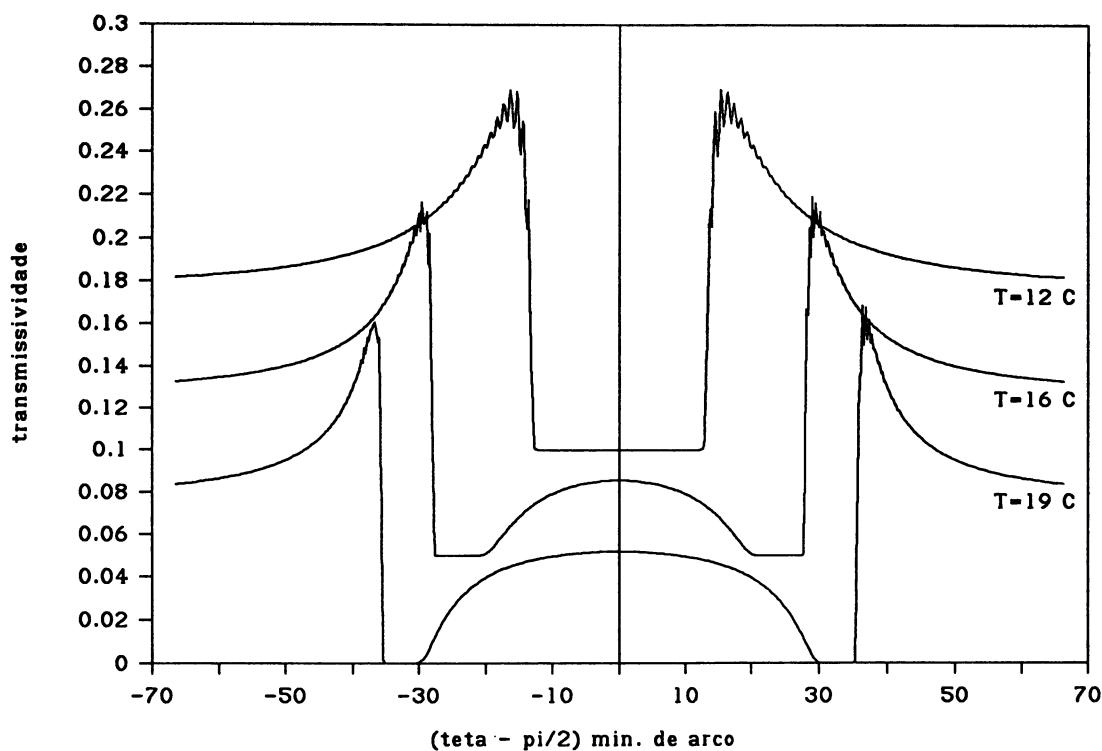


Fig.5.30 Sequência de perfis de difração do feixe transmitido calculados com os mesmos valores de λ e T que os perfis experimentais mostrados na Fig.5.24. Os ângulos de Bragg destes perfis calculados para temperaturas da LF de 19°C, 16°C e 12°C são, respectivamente, 89.45°, 89.59° e 90.00°.

Verifica-se que os perfis obtidos nestas condições possuem $\theta_b = 89.45^\circ$, 89.59° e 90.00° , respectivamente, coincidindo com os valores calculados nos perfis experimentais da Fig.5.24. A largura a meia altura do perfil calculado com ângulo de Bragg igual a $\pi/2$ é de 27.3 minutos de arco, a largura a meia altura do perfil experimental correspondente é de 31.5 minutos de arco.

Mostra-se desta forma, de maneira geral, que a concordância entre os perfis experimentais e aqueles calculados usando a teoria dinâmica é boa. Uma comparação quantitativa da forma do perfil e de sua largura angular deve ser feita determinando a convolução ou correlação dos perfis calculados levando em conta a composição espectral e angular do feixe incidente sobre a LF.

Porém, mostrou-se que os perfis calculados não prevêm a ocorrência do pequeno pico que aparece na região central do perfil obtido experimentalmente. Este fato se justifica lembrando que a teoria dinâmica utilizada considera o caso particular da existência de dois feixes durante a difração (ver capítulo 2). Neste ponto teria sido muito interessante o cálculo de um perfil

intrínseco com o uso do programa de n-feixes do Prof. Colella, que está a nossa disposição. Isto ainda não foi feito mas pode ser realizado num prosseguimento deste trabalho.

C. Ocorrência de difração múltipla na difração de Bragg com

$$\theta_B = \pi/2$$

A última seção deste capítulo será dedicada à análise da origem do pico central observado em todos os perfis de difração do feixe transmitido em $\theta_B \approx \pi/2$. Muitas interpretações foram feitas durante a fase de coletas de dados sobre a possível origem deste efeito não previsto pela teoria dinâmica como mostrado na seção precedente, antes de se chegar aos resultados que comprovaram sua verdadeira origem.

1. Influência da divergência angular do feixe incidente

Em primeiro lugar analisou-se o comportamento deste pico central (PC) com diferentes divergências angulares do feixe incidente. A Fig.5.31 mostra a forma do PC quando, no arranjo experimental descrito na Fig.5.15, utilizou-se um orifício de 0.8 mm como fenda F2. Como já analisado no começo deste capítulo, nestas condições a divergência angular do feixe incidente sobre a LF é da ordem de 2 a 3 minutos de arco (dependendo do ângulo de difração do MCS).

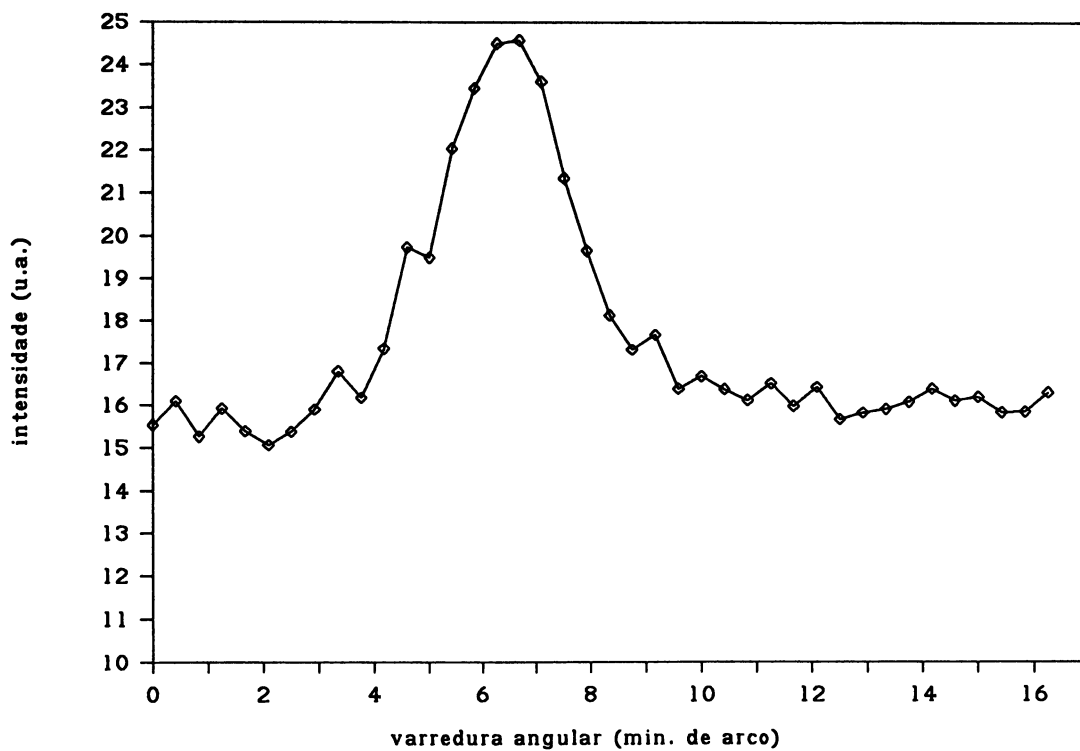


Fig.5.31 Detalhe da região central (ângulos de incidência em torno de $\pi/2$) do perfil de difração do feixe transmitido por uma LF de Ge 620.

No perfil da Fig.5.31 mede-se uma largura a meia altura de 2.7 minutos de arco, sugerindo que esta largura corresponde à divergência angular do feixe incidente. Para comprovar este fato utilizou-se um orifício de 0.5 mm como fenda F2 no mesmo arranjo experimental. O perfil obtido nestas condições se encontra na Fig.5.32.

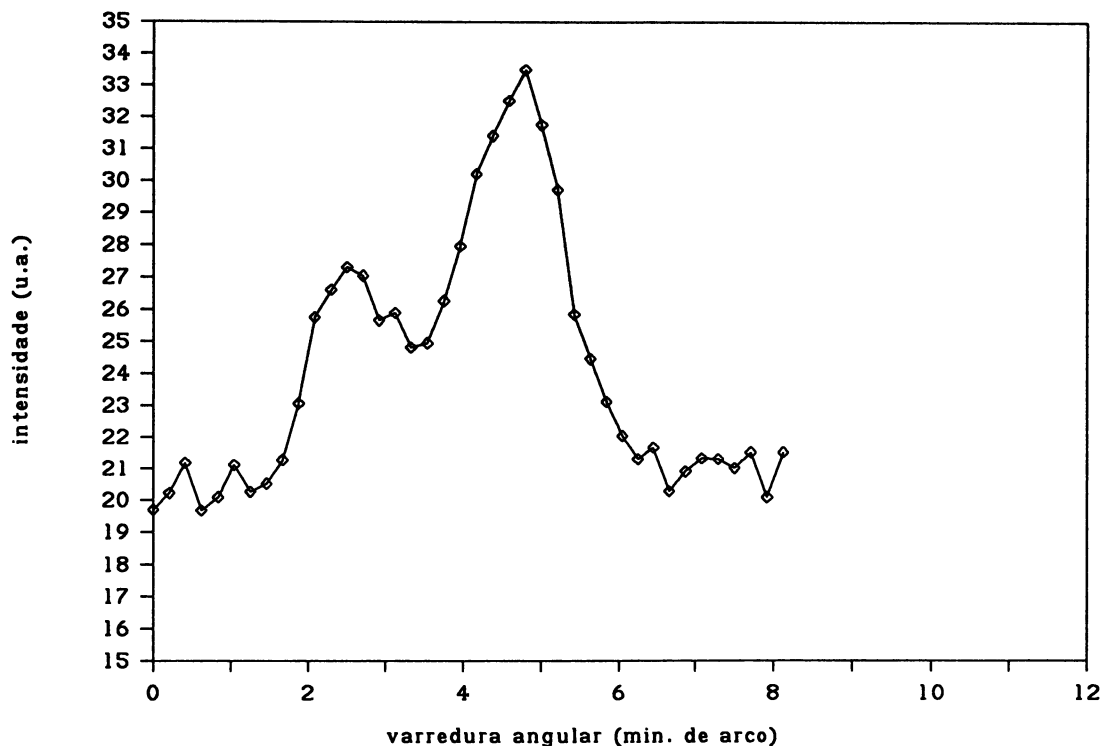


Fig.5.32 Pico central do perfil de difração do feixe transmitido, em que se posicionou uma fenda (orifício de 0.5 mm) entre o MCS e a LF, diminuindo-se a divergência angular do feixe incidente sobre a LF.

Houve separação do PC em dois picos com larguras angulares, grosseiramente, em torno de 1.5 minutos de arco. A separação angular entre os máximos destas curvas é de 2.1 minutos de arco (ver discussão após Fig.5.37).

A partir destes resultados conclui-se que o PC possui uma estrutura angular que pode ser evidenciada quando utilizada uma divergência angular da ordem de 1.5 minutos de arco ou menor.

2. Comportamento com variações de temperatura da LF

Um fato bastante interessante, e importante para a compreensão da origem do PC, é o seu comportamento durante a variação de temperatura da LF. Muitas possíveis interpretações para a origem do PC, como por exemplo um efeito de interferência devido à geometria do feixe dentro do cristal, dependiam do resultado obtido neste teste.

A Fig.5.33 mostra a intensidade do feixe transmitido pela LF de Ge 620 durante a variação da temperatura quando posicionada angularmente no pico central do perfil de difração do feixe transmitido.

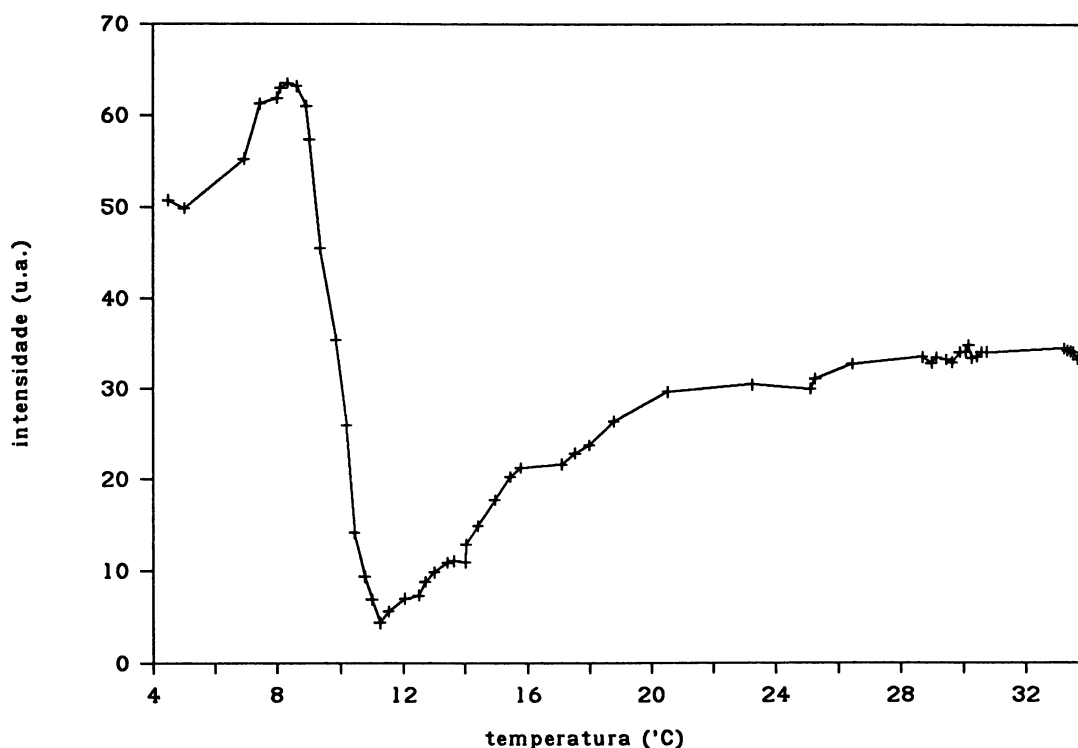


Fig.5.33 Intensidade do feixe transmitido pela LF de Ge 620 durante a variação de sua temperatura quando posicionada angularmente, aproximadamente, no pico da curva central do perfil de difração do feixe transmitido.

Nestas condições esperava-se encontrar o PC também neste perfil com varredura em temperatura, podendo-se medir a provável resolução em energia deste pico central. Porém, observa-se que o perfil obtido não possui uma estrutura semelhante à encontrada durante a varredura angular da LF. Percebe-se que a medida que a temperatura vai diminuindo a intensidade transmitida diminui constantemente até atingir um valor mínimo em torno de 11°C , e depois aumentando sua intensidade rapidamente e descrevendo um perfil parecido com aquele obtido na Fig.5.25.

A principal diferença entre esta curva e aquela da Fig.5.25 se encontra nas proximidades do mínimo destas curvas. Na Fig.5.25 a intensidade nesta região diminui praticamente a zero e existe um intervalo, em torno de 2°C , em que a intensidade permanece muito baixa. Esta intensidade quase nula ocorre também durante a varredura angular da LF nesta região do perfil (ver Fig.5.23,

por exemplo). Já, na Fig.5.33, percebe-se que o mínimo de intensidade não atinge o zero e nem permanece, durante um determinado intervalo em temperatura, nesta intensidade. Esta diferença deve ser provocada pela presença do pico central na posição de incidência normal.

Analisando-se a Fig.5.24 observa-se que para as três temperaturas em que foram obtidos aqueles perfis, o pico central sempre permaneceu na mesma posição angular. Nota-se que a intensidade difratada nesta posição angular (região central do perfil) diminui a medida que se abaixa a temperatura da LF. Em outras palavras, percebe-se que a diminuição da temperatura da LF (que é equivalente a aumentar-se o ângulo de Bragg) provoca uma mudança na forma dos perfis difratados como já discutido anteriormente. Portanto, permanecendo num ângulo fixo (por exemplo na região central do perfil) e variando-se a temperatura da LF se obterá o perfil difratado mostrado na Fig.5.33, onde neste caso a diferença em relação ao perfil da Fig.5.25 é devida à presença constante do pico central nesta posição.

Conclui-se que o pico central do perfil de difração do feixe transmitido não é muito sensível a variações da temperatura da LF (em comparação com o resto do perfil transmitido). Também nota-se que a forma desta curva é devida as variações (da intensidade numa determinada posição angular da LF) dos perfis de difração, com o aumento do ângulo de Bragg.

3. Origem do "pico central" no perfil de difração do feixe transmitido em $\theta_B \approx \pi/2$

Um outro teste realizado para a determinação da origem do PC encontrado nestes perfis de difração foi o de posicionar filmes de raios-x na frente e atrás da LF, na posição de incidência normal, de maneira a poder detectar a presença de outros feixes que poderiam estar ocorrendo nestas condições. Este teste revelou a presença de dois feixes, em direções opostas. Determinando a direção destes feixes, a partir de suas posições nos filmes de raios-x, posicionou-se dois detetores, além do detetor do feixe transmitido, de maneira a registrar a ocorrência destes feixes durante a difração em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$.

Um esquema do arranjo experimental utilizado se encontra na Fig.5.34.

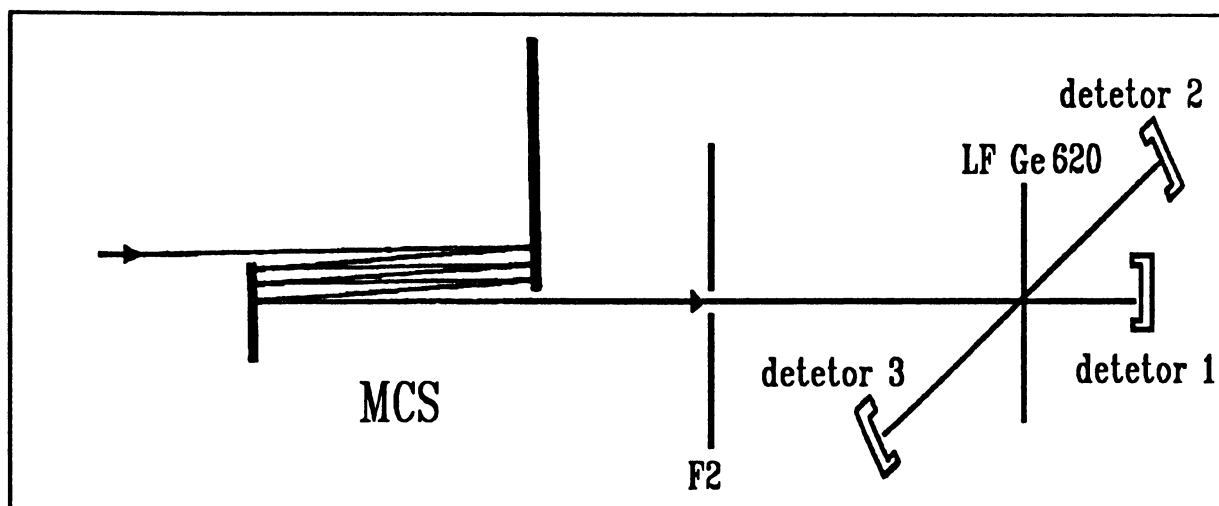


Fig.5.34 Esquema do arranjo experimental utilizado para a determinação da origem do "pico central" no perfil de difração do feixe transmitido em ângulos de Bragg em torno de $\pi/2$, projetado no plano horizontal.

O posicionamento dos detectores 2 e 3 não era muito fácil pois os feixes extras a serem detectados ocorriam em planos de difração diferentes do plano horizontal. Devido à falta de espaço nas proximidades da LF o posicionamento do detetor 2 que ficava inclinado para baixo era bastante prejudicado.

Na Fig.5.35 se encontram as intensidades registradas simultaneamente nos três detectores mostrados na Fig.5.34.

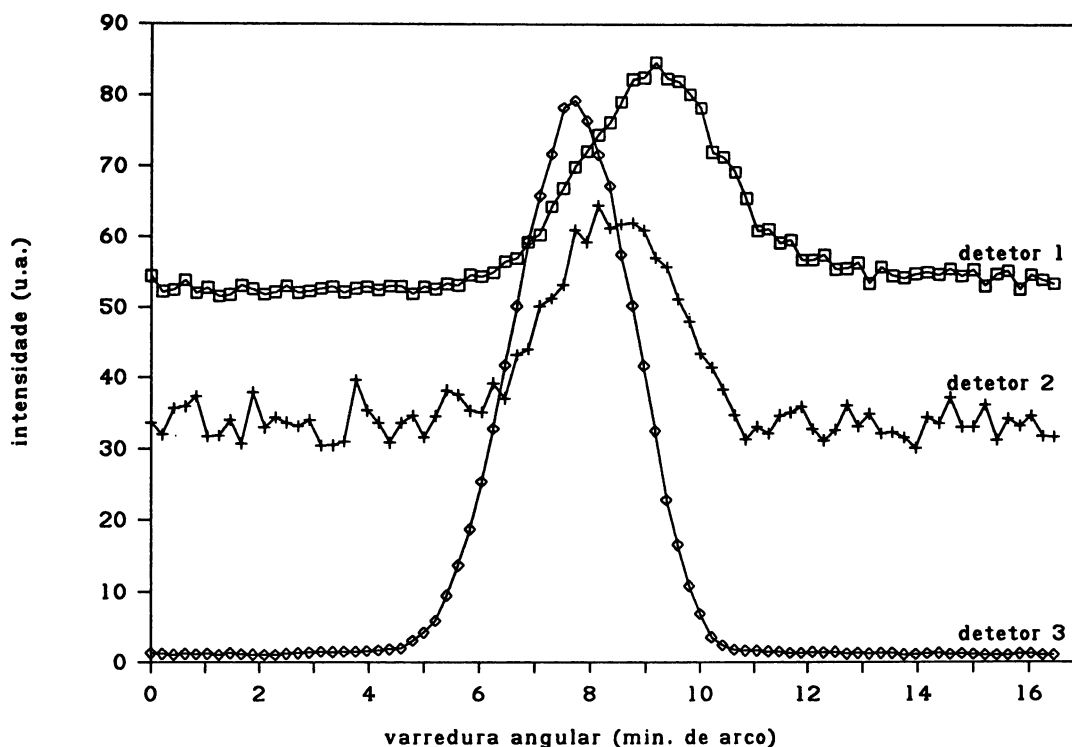


Fig.5.35 Intensidades registradas simultaneamente nos três detectores, posicionados conforme a descrição na Fig.5.34, durante a varredura angular da LF em torno da posição de incidência normal. Nestas medidas utilizou-se um orifício de 0.8 mm como fenda F2.

As intensidades medidas pelos três detectores mostradas na Fig.5.35 são relativas. As curvas registradas pelos detectores 1 e 3 estão na mesma escala, a curva registrada pelo detetor 2 foi multiplicada por um fator 10 para facilitar a comparação de sua posição angular em relação às outras duas.

As curvas mostradas na Fig.5.35 são uma comprovação direta da ocorrência de difração múltipla durante a difração com ângulos de incidência próximos de $\pi/2$ e de ser esta a origem do pico central nos perfis de difração do feixe transmitido nestas condições.

Determinando o ângulo de difração de cada um destes feixes, por meio de sua posição nos filmes de raios-x, verifica-se que estes correspondem às reflexões Ge 220 e Ge 440 com ângulos de Bragg de 26.565° e 63.435° respectivamente, para o $\text{CoK}\alpha_1$.

Realmente, verifica-se que a reflexão Ge 620 com ângulo de Bragg igual a $\pi/2$ corresponde a um caso de difração múltipla coplanar persistente de 4 feixes (000, 620, $2\bar{2}0$ e 440) [56]. Isto é, independentemente do comprimento de onda, quando a condição

de difração para o Ge 620 em ângulo de Bragg igual a $\pi/2$ for satisfeita, a esfera de Ewald no espaço recíproco, tocará também nos pontos $2\bar{2}0$ e 440 satisfazendo a condição de difração para estas reflexões.

Na Fig.5.36 mostra-se um esquema das várias reflexões que ocorrem durante a incidência normal na difração em uma lâmina de Ge 620.

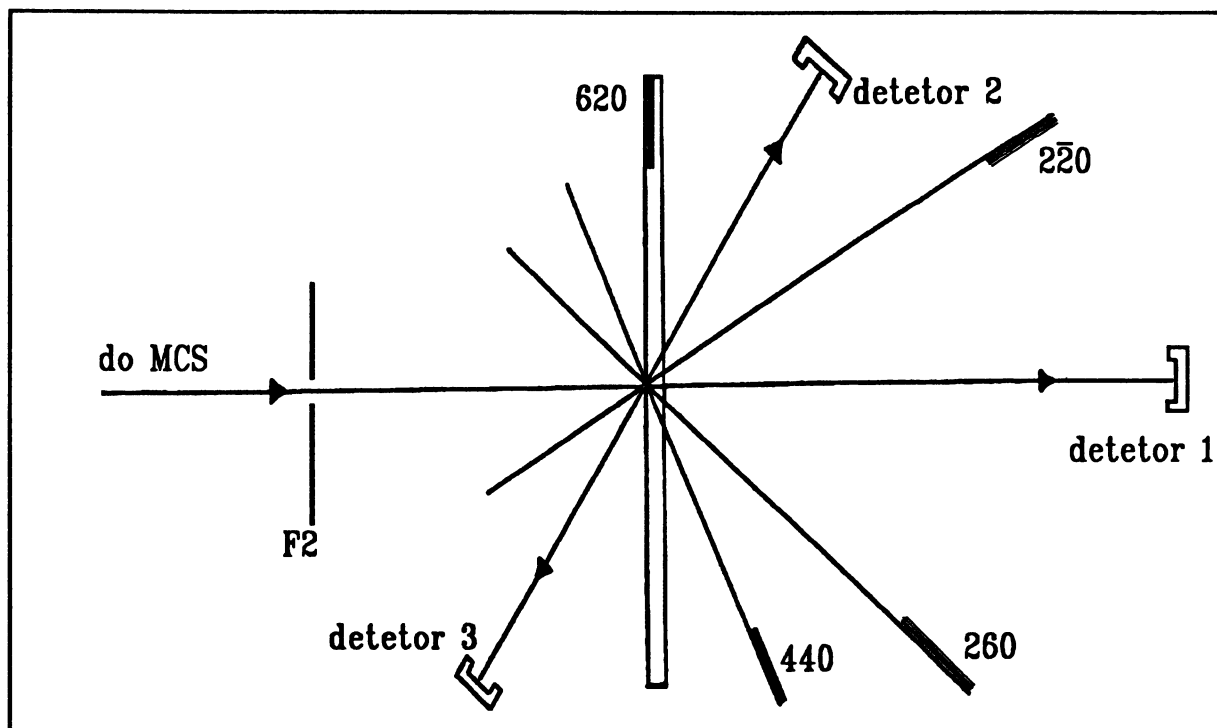


Fig.5.36 Ocorrência de difração múltipla durante a difração de raios-x em ângulos de Bragg iguais a $\pi/2$. A difração múltipla neste caso ocorre num único plano de difração (plano da figura que não corresponde ao plano horizontal do experimento).

Nesta figura ilustram-se os planos de Bragg correspondentes às reflexões Ge 620, $2\bar{2}0$ e 440. O detetor 1 está posicionado de maneira a detectar o feixe transmitido e difratado em ângulos de Bragg em torno de $\pi/2$. O detetor 2 registra o feixe refletido pelos planos ($2\bar{2}0$) e o detetor 3 registra o feixe refletido pelos planos (440). Na Fig.5.36 também se encontra representada a posição da lâmina fina de germânio em relação a estes planos cristalinos. Verifica-se que a reflexão Ge 440 está ocorrendo no caso Bragg e a reflexão Ge $2\bar{2}0$ está ocorrendo no caso Laue. Ambas as reflexões são assimétricas.

Com esta análise pode-se interpretar os resultados obtidos na Fig.5.35. A intensidade registrada pelo detetor 3 corresponde ao feixe refletido no caso Bragg assimétrico pelos planos (440). A intensidade registrada pelo detetor 2 corresponde ao feixe refletido, no caso Laue assimétrico, pelos planos ($2\bar{2}0$). O detetor 1 registra, portanto, os feixes transmitidos (feixe 0) destas duas reflexões e o feixe transmitido da difração do Ge 620 em ângulo de Bragg próximo de $\pi/2$.

Um resultado muito interessante é o deslocamento angular existente entre as posições dos máximos destas três curvas. Compreende-se agora que as curvas registradas nos detetores 2 e 3 estão deslocadas em relação à curva registrada pelo detetor 1 (pico central do perfil de difração do feixe transmitido) devido à refração que ocorre nos casos Bragg assimétrico e Laue assimétrico. Em outras palavras, a determinação destes desvios angulares pode ser utilizada como um método de medida do índice de refração no material e posterior determinação de f' neste λ .

Na realidade percebe-se que a difração em uma lâmina fina de Ge 620 em ângulos de Bragg igual a $\pi/2$, se comporta como um dispositivo Bragg-Laue [43] em que pode-se determinar o valor de f' a partir da medida do deslocamento angular destes perfis. A precisão possível na determinação de f' por este método depende da precisão da medida deste desvio angular. Uma vantagem deste "dispositivo" em relação aquele utilizado por Mazzaro [43] é a de que a difração nos casos Laue e Bragg ocorrem a partir do mesmo ponto de incidência do feixe sobre o cristal. Uma outra característica importante é a de que poderia-se determinar a existência ou não de uma dependência angular de f' [57,58] a partir de sua determinação para duas direções diferentes (isto é com momentos transferidos ($1/d_{hkl}$) diferentes). Ou seja, medindo-se o valor de f' a partir da medida do desvio angular do feixe refletido no caso Laue assimétrico (reflexão Ge $2\bar{2}0$) e o valor de f' a partir da medida do desvio angular do feixe refletido no caso Bragg assimétrico (reflexão Ge 440).

A partir da Fig.5.35 observa-se que as larguras a meia altura destas curvas são de 2.9', 2.7' e 2.5' para os perfis registrados pelos detetores 1, 2 e 3, respectivamente. Estas curvas foram obtidas com a mesma divergência angular do feixe incidente sobre

a LF que aquela da Fig.5.31. É interessante notar o que acontece quando diminui-se a divergência angular do feixe incidente posicionando-se um orifício de 0.5 mm antes da LF. Os perfis obtidos nestas condições se encontram na Fig.5.37.

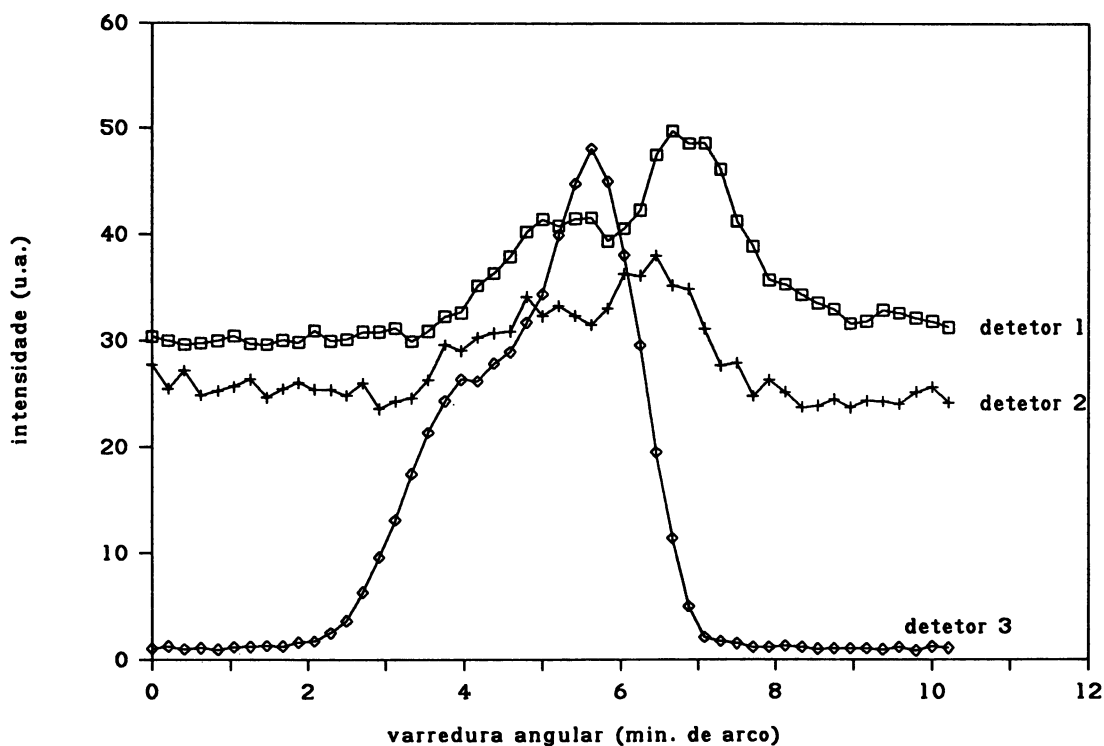


Fig.5.37 Intensidades dos feixes difratados por uma lâmina fina de Ge 620 na condição de incidência normal, posicionando-se um orifício de 0.5 mm como fenda F2 antes da LF.

Neste caso observa-se um efeito semelhante àquele encontrado na Fig.5.32. Cada uma das curvas que participam da difração múltipla se "desdobra" em duas. Este fato pode ser explicado supondo uma estrutura angular do feixe incidente sobre a LF. Esta análise não foi feita em detalhe podendo talvez existir outras interpretações. As separações angulares entre os dois picos que aparecem em cada curva são da ordem de 1.5 minutos de arco.

Finalmente, existe um outro fato interessante que ocorre neste arranjo experimental. Nota-se, na Fig.5.36, que a direção dos feixes refletidos pelos planos (440) e $(2\bar{2}0)$ (estes feixes possuem a mesma direção e sentidos opostos) é perpendicular aos planos (260). Este fato abre a possibilidade de confeccionar-se um dispositivo monolítico que poderia ser testado para o funcionamento de um interferômetro de Michelson para raios-x.

Capítulo VI. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

A. Conclusões

As contribuições deste trabalho na análise da teoria dinâmica de difração de raios-x para ângulos de Bragg em torno de $\pi/2$ serão resumidos a seguir.

1. Mostrou-se a equivalência nas expressões propostas por (C.&C.E.) e (G.&M.) para a expressão do parâmetro angular y em função de θ_0 e λ (expressões (3.7) e (3.11) respectivamente). Este fato comprovou a equivalência nos procedimentos, adotados por estes autores, na obtenção de expressões de y válidas para a difração em $\theta_B \approx \pi/2$.

2. Obteve-se expressões gerais para: o parâmetro y em função de $(\theta_0, \lambda$ e $d)$ (3.31); a expressão de θ_0 em função de y válida para ambos os casos de ângulos de Bragg longe e próximos de $\pi/2$ (3.32).

3. Obteve-se uma expressão geral para a lei de Bragg (3.41) que leva em conta os efeitos dinâmicos durante a difração (considera a existência de uma largura intrínseca espectral e angular).

4. Obteve-se uma expressão geral para a resolução em energia do feixe após uma difração de Bragg (3.51), deduzida a partir da expressão geral para a lei de Bragg (3.41).

5. Desenvolveram-se programas de cálculo de perfis de difração para ângulos de incidência longe e próximos de $\pi/2$ e para os casos de lâmina cristalina com espessura finita e do cristal semi-infinito. Obteve-se e instalou-se o programa de teoria dinâmica de n -feixes do Prof. Colella no computador do LNLS.

As principais contribuições do ponto de vista experimental foram as seguintes:

1. Foram feitas medidas de perfis de difração de mono e duplo cristal em ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$. Mediram-se perfis de difração de duplo cristal nos arranjos dispersivo (+,+) e não dispersivo (+,-) em $\theta_B \approx \pi/2$.

2. Determinou-se a resolução em energia do feixe difratado em $\theta_B \approx \pi/2$ pelo arranjo de duplo cristal não dispersivo.

3. Foi feita uma análise da difração de Bragg em ângulos próximos de $\pi/2$ utilizando-se o diagrama de Dumond.

4. Analisaram-se as correções necessárias para uma determinação precisa do ângulo de Bragg medido no arranjo de duplo cristal citado acima. Mostrou-se que a correção no ângulo de Bragg devido à refração pelo cristal (4.4), é amplificado no regime de difração de $\theta_B \approx \pi/2$ e pode ser medida com precisão.

5. Foi feita uma comparação quantitativa dos valores das larguras a meia altura e do ângulo de Bragg obtidos experimentalmente com os valores correspondentes calculados usando a teoria dinâmica. Mostrou-se a grande sensibilidade destes valores com o comprimento de onda e a temperatura do cristal, e, a necessidade de uso de valores precisos de χ_0 e χ_h no cálculo dos perfis de difração.

6. Obtiveram-se perfis de difração assimétricos no arranjo paralelo do espectrômetro de duplo cristal, mostrando a necessidade de se modificar o cálculo da auto-correlação do perfil intrínseco para este caso. O arranjo paralelo não é mais um arranjo não-dispersivo para ângulos de Bragg próximos de $\pi/2$.

7. Realizou-se a construção, teste e caracterização de um monocromador de cristal sulcado operando em ângulos de Bragg em torno de 89.5° . Obteve-se um feixe com resolução em energia em torno de 0.1eV e com divergência angular horizontal entre 2 e 3 minutos de arco.

8. Foram feitas medidas de perfis de difração do feixe transmitido, por uma lâmina de Ge 620 com espessura de $50\mu\text{m}$, em ângulos de Bragg em torno de, e inclusive, $\pi/2$. Estudou-se a dependência destes perfis com variações de comprimento de onda do feixe incidente e temperaturas do MCS e da LF.

9. Determinou-se a resolução em energia do feixe transmitido por esta LF no arranjo não-dispersivo.

10. Foi feita uma comparação qualitativa dos perfis experimentais com perfis calculados usando a teoria dinâmica analisada no capítulo 3, obtendo-se boa concordância.

11. Determinou-se e caracterizou-se a ocorrência de difração múltipla (caso de 4 feixes: 000, 620, 440 e $2\bar{2}0$), na posição de incidência normal durante a difração de raios-x por uma lâmina fina de Ge 620.

12. A medida do perfil de difração do feixe transmitido permite uma medida indireta do perfil de difração do feixe refletido através da relação determinada pela teoria dinâmica de difração de raios-x.

B. Sugestões para trabalhos futuros

A seguir serão citadas algumas idéias e aplicações dos resultados obtidos experimentalmente, para o prosseguimento deste trabalho.

1. Determinação do coeficiente de expansão térmica e parâmetro de rede do germânio a partir da medida precisa do ângulo de Bragg nos perfis de duplo cristal nos arranjos (+,-) e (+,+).

2. Utilização do feixe transmitido como medida indireta da largura e posição angular do perfil refletido em $\theta_p \approx \pi/2$, para seu uso na técnica de ondas estacionárias com incidência normal.

3. Estudo da influência da mosaicidade cristalina nos perfis de difração refletidos em ângulos de Bragg em torno de $\pi/2$, para uso na técnica de ondas estacionárias com incidência normal.

4. Confecção e teste de um dispositivo interferométrico do tipo Fabry-Perot para raios-x.

5. Confecção e teste de um dispositivo interferométrico do tipo Michelson para raios-x.

6. Determinação de f' para o germânio através de medidas de distâncias angulares entre os picos detectados na difração múltipla em uma lâmina fina de germanio na posição de incidência normal (Fig.5.35).

7. Calcular, com o uso do programa de n-feixes, o perfil de difração do feixe transmitido por uma lâmina cristalina de Ge 620 com $50\mu m$ de espessura e verificar a existência do pico central neste perfil, comprovando a concordância entre os resultados teóricos e experimentais.

Capitulo VIII. APENDICES

A. Programa de Teoria Dinâmica. Caso do Cristal Semi-Infinito

```

*****
*                TEORIA DINAMICA                *
*CARLOS GILES - MESTRADO EM OPTICA DE RAIOS-X*
*                GORXI - UFPR                    *
*****

'                especificacoes
DIM T(1100):DIM X(3,700):DIM Y(2,700):DIM R(1000):DIM VAR(1000)
DIM INIC(200):DIM FIM(200)
PI=3.141592653589
CLS
COLOR 15,1
'                escolha de opcao
WHILE FLOG=0
  GOSUB MENU.PRINCIPAL
  IF X$ <> "2" THEN GOSUB MENU.1
  ON VAL(X$) GOSUB BCOM.ABSORCAO,CONVOLUCAO
  SCREEN 0:COLOR 15,1:CLS
WEND

'                ----- controle dos casos -----
'***** CASO BRAG *****

BCOM.ABSORCAO:
  CASO=1
  GOSUB TTIPO
  PRINT
  PRINT"                DESEJA ENTRAR COM MU (S) OU (N)
  X$=""
  WHILE X$=""
    X$=INKEY$
  WEND
  IF X$="N" OR X$="n" THEN GOSUB P.MU ELSE INPUT" ENTRE
COM MU";MU
  GOSUB P.FO
  GOSUB P.DF
  GOSUB P.DEBYE.WALLER

```

```

GOSUB P.VERIF.THB
GOSUB P.CHIS
GOSUB CALCULO
RETURN

```

```
'***** CONVOLUCAO *****'
```

```
CONVOLUCAO:
```

```

GOSUB LER.ARQ.CONVOLUCAO
GOSUB FAZ.CONVOLUCAO
GOSUB PLOTAGEM
X$=""
WHILE X$=""
  X$=INKEY$
WEND
CLS:LOCATE 10,20:PRINT"Deseja gravar a convolucao"
LOCATE 12,20:PRINT"SIM (1)
LOCATE 13,20:PRINT"NAO (2)
INPUT X:IF X=1 THEN GOSUB CRIA.ARQ.CONVOLUCAO
RETURN

```

```
' -----'
```

```
FAZ.CONVOLUCAO:
```

```

  MIN=L1+L2
  MAX=S1+S2
  DELTA=(S1-L1)/(Z-1)
  CONTADOR=0:TMIN=0:TMAX=0
  FOR T=MIN TO MAX STEP DELTA
  CONTADOR=CONTADOR+1
  IF L1>(T-S2) THEN A=L1 ELSE A=T-S2
  IF S1<(T-L2) THEN B=S1 ELSE B=T-L2
  I1=(A-L1)/DELTA+1:I2=I+1:J1=(T-A-L2)/DELTA+1:J2=J1+1
  SOMA=0
  FOR C=A TO B STEP DELTA
    SOMA=SOMA+(Y(1,I2)*Y(2,J2)+Y(1,I1)*Y(2,J1))*DELTA/2
    I1=I1+1:I2=I2+1:J1=J1+1:J2=J2+1
  NEXT C
  X(3,CONTADOR)=T:T(CONTADOR)=SOMA
  IF T(CONTADOR)>TMAX THEN TMAX=T(CONTADOR)

```

```

IF T(CONTADOR)<TMIN THEN TMIN=T(CONTADOR)
NEXT T
RETURN

```

```

' ----- leitura de arquivos -----

```

```

LER.ARQ.CONVOLUCAO:

```

```

CLS
LOCATE 10,15:INPUT"Primeiro arquivo";ARQ1$
LOCATE 11,15:INPUT"Segundo arquivo ";ARQ2$
OPEN"I",#1,ARQ1$
Z=200
FOR K=1 TO Z
    INPUT#1,X(1,K),Y(1,K)
NEXT K
L1=X(1,1):S1=X(1,Z)
CLOSE
OPEN"I",#1,ARQ2$
Z=200
FOR K=1 TO Z
    INPUT#1,X(2,K),Y(2,K)
NEXT K
L2=X(2,1):S2=X(2,Z)
CLOSE
RETURN

```

```

' ----- grava arquivos -----

```

```

CRIA.ARQ.CONVOLUCAO:

```

```

CLS
LOCATE 10,15:INPUT"Nome do arquivo a ser gravado";ARQ$
OPEN"O",#1,ARQ$
FOR K=1 TO CONTADOR
    PRINT#1,X(3,K),T(K)
NEXT K
CLOSE
RETURN

```

```

' ----- calculo dos parametros -----

```

```

P.FO:

```

```

ON TIPO GOSUB FO.SI,FO.GE
RETURN

```

FO.SI:

$X = \text{SQR}(H*H + K*K + L*L) / 2 / \text{PR}$

$\text{FO} = 14.03 - 25.35 * X + 18.85 * X * X + 18.6 * X^3 - 47.43 * X^4 + 23.87 * X^5$

RETURN

FO.GE:

$X = \text{SQR}(H*H + K*K + L*L) / 2 / \text{PR}$

$\text{FO} = 32 - 28.9 * X - 15.3 * X * X + 19.3 * X^3 + 7.09 * X^4 - 6.72 * X^5$

RETURN

P.DF:

'itens para calculo - NA, LAMBDA, WK

$X = \text{WK} / \text{LAMBDA} : X = X * X$

$Y = \text{NA} - .3 : Y = Y * Y + .0000133 * Y^4 + 3.55E-10 * Y^6 + 1.17E-14 * Y^8$

$Y = (Y - 911 / \text{WK}) / Y : Y = 1 - Y$

$\text{DF} = \text{LOG}(\text{ABS}(X - 1)) * 4 / Y / Y / X - (2 / X + \text{LOG}(\text{ABS}(\text{WK} / \text{LAMBDA} - 1)) / (\text{WK} / \text{LAMBDA} + 1)) / (\text{WK} / \text{LAMBDA})^3 / Y^3$

$\text{DF} = .26 * \text{DF}$

RETURN

P.MU:

'itens para calculo - LAMBDA

ON TIPO GOSUB MU.SI, MU.GE

RETURN

MU.SI:

$\text{MU} = 38.88 * \text{LAMBDA}^{2.971}$

RETURN

MU.GE:

IF $\text{LAMBDA} < 1.11$ THEN $\text{MU} = 823.62 * \text{LAMBDA}^{2.753}$

IF $\text{LAMBDA} > 1.12$ THEN $\text{MU} = 103.45 * \text{LAMBDA}^{2.768}$

IF $\text{LAMBDA} \geq 1.11$ AND $\text{LAMBDA} \leq 1.12$ THEN PRINT "Muito em cima da borda K do Ge":STOP

RETURN

P.DEBYE.WALLER:

'itens para calculo - H, K, L, TE, TD, PA, PR

$\text{DW} = -11480 * (\text{TE} + 273.15) * (1 + (\text{TD} / 6 / (\text{TE} + 273.15))^2) / \text{PA} / \text{TD} / \text{TD}$

IF $(H/2 \langle \rangle \text{INT}(H/2)) * (K/2 \langle \rangle \text{INT}(K/2)) * (L/2 \langle \rangle \text{INT}(L/2))$ THEN

G=1

IF

$((H/2 \langle \rangle \text{INT}(H/2)) + (K/2 \langle \rangle \text{INT}(K/2)) + (L/2 \langle \rangle \text{INT}(L/2))) * (G=0)$ THEN

G=2

```

IF ((H+K+L)/4<>INT((H+K+L)/4))*(G=0) THEN G=2
IF G=1 THEN AH=4*SQR(2) ELSE AH=8
IF G=2 THEN PRINT"Reflexao Proibida":STOP
G=0
DW=EXP(DW*(H*H+K*K+L*L)/4/PR/PR)
RETURN

```

P.VERIF.THB:

```

D=PR/SQR(H*H+K*K+L*L):DD=LAMBDA/(2*D)
EPSIL = LAMBDA/(2*D)-1
FIR=FI/57.29578
TAL=TAN(FIR)

IF DD>1 THEN GOSUB THB.MAIOR :RETURN
THB=ATN(DD/(SQR(1-DD^2)))
TH=THB
PRINT "Teta de Bragg = ";THB*57.29578
X4=-.0000718*(NA+DF)*LAMBDA*LAMBDA/(PR)^3 'XOR
DR=SIN(THB)/(1+X4/2)

IF DR>1 THEN GOSUB THBR.MAIOR :RETURN
THBR=ATN(DR/(SQR(1-DR^2)))
PRINT "Teta de Bragg Refratado = ";THBR*57.29578
RETURN

```

THB.MAIOR:

```

ZZ=(DD-1)*57.29578
PRINT "Teta de Bragg=";90+ZZ;"GRAUS."
RETURN

```

THBR.MAIOR:

```

ZZ0=(DR-1)
ZZ1=ATN(ZZ0/(SQR(1-ZZ0^2)))
ZZ2=ZZ1*57.29578
PRINT "Teta de Bragg Refratado=";90+ZZ2;"GRAUS."
RETURN

```

P.CHIS:

```

X2=.0000222*MU*(PR)^3/LAMBDA/(FO+DF) ' XHI/XHR
X3=-8.979999E-06*DW*AH*(FO+DF)*LAMBDA*LAMBDA/(PR)^3 'XHR
X6=X2*X3 'XHI
XH=SQR((X3^2)+(X6^2)) 'Modulo do XH
X1=-.000177*MU*(PR)^3/AH/DW/(FO+DF)/LAMBDA 'XOI/ABS(XHR)

```

```

X4=-.0000718*(NA+DF)*LAMBDA*LAMBDA/(PR)^3 'XOR
X5=ABS(X3)*X1 'XOI ou X0"
X0=SQR((X4^2)+(X5^2)) 'X0

GOSUB BGAMA

IF C<>1 THEN C=COS(2*TH)
FIH=ABS(X3)^2-ABS(X6)^2 'FIH
PSIH=2*ABS(X3)*ABS(X6) 'PSIH

AQ=1/SQR(2)*SQR(SQR(FIH^2+PSIH^2)+FIH)
BQ=1/SQR(2)*SQR(SQR(FIH^2+PSIH^2)-FIH)
ALFA1= -ABS(X3)/(X3^2+X6^2)
ALFA2= ABS(X6)/(X3^2+X6^2)
MALFA= ALFA1^2 + ALFA2^2

PRINT "ALFA1,2,M=";ALFA1,ALFA2,MALFA
WHILE INKEY$="":WEND

RETURN

BGAMA:PI=3.141592653589
GAMA0=SIN(PI*FI/180+TH)
GAMAH=-SIN(TH-PI*FI/180):GAMA=SQR(ABS(GAMA0*GAMAH))
PRINT "GAMA0=";GAMA0
PRINT "GAMAH=";GAMAH
RETURN

' ----- calculo -----
CALCULO:
SAIR$="0"
WHILE SAIR$="0"
G=0
CLS: '**** Definicao da escala em y. ****
GOSUB P.TEXTO.1
WHILE INKEY$="" :WEND

GOSUB P.TEXTO.2
WHILE INKEY$="" :WEND

GOSUB P.ESCOLHA.GRAF
GOSUB P.ESCOLHA.ESCAL
GOSUB BCREFLEX

```

```

        GOSUB PLOTAGEM
    WHILE INKEY$=""
    WEND

        GOSUB ARQUIVAR.INTRIN
    CLS
    WEND
    RETURN
'-----
P.TEXTO.1:
    LOCATE 6,15
    PRINT "Na difracao de Bragg em angulos proximos de pi/2,
existe"
    LOCATE 7,15
    PRINT "uma curva de cada lado de pi/2, que tendem a juntar-se"
    LOCATE 8,15
    PRINT "quando teta de Bragg se aproxima de 90 graus. Chamaremos"
    LOCATE 9,15
    PRINT "de (+,-) aquela com angulo menor que pi/2 e (+,+) a
com "
    LOCATE 10,15
    PRINT "angulo maior que pi/2.
    RETURN
'-----
P.TEXTO.2:
    CLS:LOCATE 6,15
    PRINT " Este programa tem a opcao de obter um grafico com as
duas "
    LOCATE 7,15
    PRINT "curvas, ou com cada uma separadamente. Tambem pode-se
esco-"
    LOCATE 8,15
    PRINT "lher o grafico com a escala y ou escala teta."
    RETURN
'-----
P.ESCOLHA.GRAF:
    CLS:PI=3.141592653589
    LOCATE 9,20
    PRINT "Escolha:"
    LOCATE 12,35

```



```

PRINT "(1) Grafico com as duas curvas, (+,-) e (+,+)."
LOCATE 14,35
PRINT "(2) Grafico com a curva (+,-)."
LOCATE 16,35
PRINT "(3) Grafico com a curva (+,+)."
Y$=""
WHILE Y$=""
  Y$=INKEY$
WEND
LOCATE 20,20
INPUT"Numero de pontos a serem calculados";CONTADOR
ON VAL(Y$) GOSUB P.DUAS,P.PRIM,P.SEG
RETURN

P.DUAS:II=0
LOCATE 22,20
INPUT "Escolha o limite inferior da escala (em unid de y)";LIY
TETA=1.52:PAS=.00002:TETAF=1.62
WHILE TETA=<TETAF
  GOSUB CALC.ESC
  IF YR >(LIY-.05) AND YR < (LIY+.05) THEN GOSUB INIC.ESC
  TETA=TETA+PAS
WEND
INIC=INIC(0):FIM=INIC(II-1):PASSO=(FIM-INIC)/CONTADOR
INICY=LIY:FIMY=-LIY:PASSY=(FIMY-INICY)/CONTADOR
RETURN

P.PRIM:II=0:III=0
LOCATE 22,20
INPUT "Escolha o limite inferior da escala (em unid de y)";LIY
LOCATE 24,20
INPUT "Escolha o limite superior da escala (em unid de y)";LSY
TETA=1.52:PAS=0.00002:TETAF=PI/2
WHILE TETA=<TETAF
  GOSUB CALC.ESC
  IF YR <(LIY+.05) AND YR >(LIY-.05) THEN GOSUB INIC.ESC
  IF YR >(LSY-.05) AND YR <(LSY+.05) THEN GOSUB FIM.ESC
  TETA=TETA+PAS
WEND

```

```

INIC=INIC(0):FIM=FIM(III-1):PASSO=(FIM-INIC)/CONTADOR
INICY=LIY:FIMY=LSY:PASSY=(FIMY-INICY)/CONTADOR
RETURN

```

```

P.SEG:II=0:III=0

```

```

  LOCATE 22,20

```

```

  INPUT "Escolha o limite inferior da escala (em unid y)";LIY

```

```

  LOCATE 24,20

```

```

  INPUT "Escolha o limite superior da escala (em unid y)";LSY

```

```

  TETA=PI/2:PAS=0.00002:TETAF=1.62

```

```

  WHILE TETA<TETAF

```

```

    GOSUB CALC.ESC

```

```

    IF YR <(LSY+.05) AND YR >(LSY-.05) THEN GOSUB INIC.ESC

```

```

    IF YR <(LIY+.05) AND YR >(LIY-.05) THEN GOSUB FIM.ESC

```

```

    TETA=TETA+PAS

```

```

  WEND

```

```

  INIC=INIC(0):FIM=FIM(III-1):PASSO=(FIM-INIC)/CONTADOR

```

```

  INICY=LSY:FIMY=LIY:PASSY=(FIMY-INICY)/CONTADOR

```

```

  RETURN

```

```

CALC.ESC:

```

```

  YR=ALFA1*(TAL*(PI/2-TETA)^3+(PI/2-TETA)^2+2*TAL*EPSIL
    *(PI/2-TETA)-(X4-2*EPSIL))+X5*ALFA2

```

```

  RETURN

```

```

INIC.ESC:

```

```

  INIC(II)=TETA

```

```

  PRINT INIC(II);II,

```

```

  II=II+1

```

```

  RETURN

```

```

FIM.ESC:

```

```

  FIM(III)=TETA

```

```

  PRINT FIM(III),III

```

```

  III=III+1

```

```

  RETURN

```

```

'-----

```

```

P.ESCOLHA.ESCAL:CLS

```

```

  LOCATE 8,20

```

```

  PRINT "Escolha:"

```

```

  LOCATE 12,35

```

```

  PRINT "(1) Escala com a variavel Y."

```

```

LOCATE 14,35
PRINT "(2) Escala com a variavel teta."
Z$=""
WHILE Z$=""
  Z$=INKEY$
WEND
ON VAL(Z$) GOSUB P.ESC.Y,P.ESC.TETA
RETURN

```

```

P.ESC.Y:
EI=INICY:EF=FIMY:PASSO=PASSY
RETURN

```

```

P.ESC.TETA:
EI=INIC:EF=FIM
RETURN

```

```

BCREFLEX:

```

```

G=0:TMAX=0:TMIN=0:PI=3.141592653589
PRINT "EPSIL,TAL";EPSIL,TAL
PRINT "EI,EF,PASSO=";EI,EF,PASSO

```

```

FOR X=EI TO EF STEP PASSO

```

```

  ON VAL(Z$) GOSUB P.BYR,P.BYR.TETA
  GOSUB P.BYI
  GOSUB REGIAO2
  VAR(G)=X
  T(G)=R(G)

```

```

  IF TMAX<T(G) THEN TMAX=T(G)

```

```

  IF TMIN>T(G) THEN TMIN=T(G)

```

```

G=G+1

```

```

NEXT X

```

```

RETURN

```

```

P.BYR:

```

```

YR=X

```

```

RETURN

```

```

P.BYR.TETA:

```

```

TETA=X

```

```

YR=ALFA1*(TAL*(PI/2-TETA)^3 + (PI/2-TETA)^2 +
2*TAL*EPSIL*(PI/2-TETA) - (X4-2*EPSIL)) + X5*ALFA2

```

RETURN

P.BYI:

M= -ABS(X6/X3)

N= X5/ABS(X3)

YI= M*YR+N

RETURN

REGIAO2:

L= YR² + YI² + SQR((YR²-YI²-1)² + (2*YR*YI)²)

R(G)=(L-SQR(L²-1))

RETURN

' ----- PLOTAGEM -----

PLOTAGEM:

CLS:SCREEN 2

'LINE(10,0)-(639,190),,B

FOR X=1 TO CONTADOR

'PSET(X+10,190-((T(X)-TMIN)*190/(TMAX-TMIN)))

LINE(X+10,190-((T(X)-TMIN)*190/(TMAX-TMIN))) -

(X+9,190-((T(X-1)-TMIN)*190/(TMAX-TMIN)))

NEXT X

RETURN

' ----- ARQUIVAR CURVA INTRINSICA -----

ARQUIVAR.INTRIN:CLS

LOCATE 8,15

INPUT "Deseja arquivar esta curva (S) OU (N) ";RR\$

IF RR\$="n" OR RR\$="N" THEN RETURN

LOCATE 10,15:INPUT"Nome do arquivo a ser gravado";ARQ\$

OPEN"O",#1,ARQ\$

FOR K=1 TO CONTADOR

PRINT#1,VAR(K),T(K)

PRINT K;VAR(K);T(K),

NEXT K

CLOSE

RETURN

' ----- MENUS -----

MENU.PRINCIPAL:

LOCATE 05,25

PRINT"TEORIA DINAMICA EM ANGULOS DE BRAGG EM TORNO DE PI/2"

LOCATE 10,10

```

PRINT
PRINT"                CASO BRAGG COM CRISTAL SEMI-INFINITO
PRINT"
LOCATE 14,10
PRINT
X$=""
WHILE X$=""
X$=INKEY$
WEND
CLS
LOCATE 05,25
PRINT"                ESCOLHA"
LOCATE 10,10
PRINT"                (1) Curva Intrinseca
PRINT"
PRINT"                (2) Convolucao
X$=""
WHILE X$=""
X$=INKEY$
WEND

                RETURN

```

MENU.1:

```

CLS
LOCATE 10,25
PRINT"Entre com:"
PRINT
INPUT"                COMPRIMENTO DE ONDA (em A)";LAMBDA
INPUT"                INDICES DE MULLER (h,k,l)";H,K,L
INPUT"                ANGULO DE ASSIMETRIA";FI
INPUT"                POLARIZACAO SIGMA (1) OU PI (2)";C
INPUT"                TEMPERATURA EM GRAUS CELSIUS";TE
RETURN

```

TTIPO:

```

CLS:LOCATE 10,20
INPUT"Silicio(1) ou Germanio(2)";TIPO
ON TIPO GOSUB SILICIO,GERMANIO
RETURN

```

SILICIO:

PR=5.430941:NA=14:PA=28.1:TD=543:WK=6.738

PR=PR*(1+2.57E-06*(TE-25))

RETURN

GERMANIO:

PR=5.657820:NA=32:PA=72.6:TD=290:WK=1.117

PR=PR*(1+6E-06*(TE-25))

RETURN

B. Programa de Teoria Dinâmica. Caso da Lâmina Plana e Paralela de Espessura t

```

*****
'*          TEORIA DINAMICA          *
'*CARLOS GILES -MESTRADO EM OPTICA DE RAIOS-X *
'*          CRISTAL FINITO PARA PI/2    *
'*          GORXI - UFPR              *
'*****

'          especificacoes
DIM T(1100):DIM X(2,1000):DIM Y(3,1000)
DIM VAR(1100):DIM INIC(200):DIM FIM(200)
DIM SOMA(1000)

CLS
COLOR 15,1
'          escolha de opcao
WHILE FLOG=0
  GOSUB MENU.PRINCIPAL
  IF X$<>"2" THEN GOSUB MENU.1
  ON VAL(X$) GOSUB BCOM.ABSORCAO,CONVOLUCAO
  SCREEN 0:COLOR 15,1:CLS
WEND

'          ----- controle dos casos -----
'***** CASO BRAGG *****

BCOM.ABSORCAO:
CASO=5
GOSUB TTIPO
PRINT"          DESEJA ENTRAR COM MU (S) OU (N)
X$=""
WHILE X$=""
X$=INKEY$
WEND
IF X$="N" OR X$="n" THEN GOSUB P.MU ELSE INPUT" ENTRE COM
MU";MU
GOSUB P.FO
GOSUB P.DF
GOSUB P.DEBYE.WALLER
GOSUB P.VERIF.THB

```

```
GOSUB P.CHIS
GOSUB CALCULO
RETURN
```

```
'***** CONVOLUCAO *****
```

```
CONVOLUCAO:
```

```
GOSUB LER.ARQ.CONVOLUCAO
GOSUB FAZ.CONVOLUCAO
GOSUB PLOTAGEM
X$=""
WHILE X$=""
  X$=INKEY$
WEND
CLS:LOCATE 10,20:PRINT"Deseja gravar a convolucao"
LOCATE 12,20:PRINT"SIM (1)
LOCATE 13,20:PRINT"NAO (2)
INPUT X:IF X=1 THEN GOSUB CRIA.ARQ.CONVOLUCAO
RETURN
```

```
' -----
```

```
FAZ.CONVOLUCAO:
```

```
CONTADOR =0: TMIN=0: TMAX=0
DELTA= (S1-L1)/(Z-1):PRINT DELTA
FOR K=1 TO Z
  Y(1,Z+K)=0 :Y(2,K)=0 :Y(2,Z+K)=Y(1,K)
NEXT K
FOR K=1 TO 2*Z
  PRINT K,Y(1,K),Y(2,K)
NEXT K:SOMA(0)=0:X(2,0)=L1
FOR K=1 TO 2*Z
  FOR I=1 TO K
    Y(3,I)= Y(2,2*Z-K+I)*Y(1,I)
    SOMA(I)= SOMA(I-1) + Y(3,I)*DELTA
  SOMA= SOMA(I)
NEXT I
T(K)= SOMA
IF T(K)>TMAX THEN TMAX=T(K)
IF T(K)<TMIN THEN TMIN=T(K)
X(2,K)=X(2,K-1)+DELTA
PRINT K,T(K),X(2,K)
```



```

NEXT K
CONTADOR=2*Z
RETURN

```

' ----- leitura de arquivos -----

LER.ARQ.CONVOLUCAO:

```

CLS
LOCATE 10,15:INPUT"Nome do arquivo";ARQ1$
      OPEN"I",#1,ARQ1$
INPUT "Numero de pontos:";Z
FOR K=1 TO Z
  INPUT#1,X(1,K),Y(1,K)
  PRINT K,X(1,K),Y(1,K)
NEXT K
L1=X(1,1):S1=X(1,Z)
CLOSE
RETURN

```

' ----- grava arquivos -----

CRIA.ARQ.CONVOLUCAO:

```

CLS
LOCATE 10,15:INPUT"Nome do arquivo a ser gravado";ARQ$
OPEN"O",#1,ARQ$
FOR K=1 TO 2*Z
PRINT#1,X(2,K),T(K)
NEXT K
CLOSE
RETURN

```

' ----- calculo dos parametros -----

P.FO:

```

ON TIPO GOSUB FO.SI,FO.GE

```

```

RETURN

```

FO.SI:

```

X=SQR(H*H+K*K+L*L)/2/PR

```

```

FO=14.03-25.35*X+18.85*X*X+18.6*X^3-47.43*X^4+23.87*X^5

```

```

RETURN

```

FO.GE:

```

X=SQR(H*H+K*K+L*L)/2/PR
FO=32-28.9*X-15.3*X*X+19.3*X^3+7.09*X^4-6.72*X^5
RETURN

```

P.DF:

```

'itens para calculo - NA,LAMBDA,WK
X=WK/LAMBDA:X=X*X
Y=NA-.3:Y=Y*Y+.0000133*Y^4+3.55E-10*Y^6+1.17E-14*Y^8
Y=(Y-911/WK)/Y:Y=1-Y
DF=LOG(ABS(X-1)) * 4/Y/Y/X - (2/X+LOG(ABS(WK/LAMBDA-1) /
(WK/LAMBDA+1)) / (WK/LAMBDA)^3) / Y^3
DF=.26*DF
RETURN

```

P.MU:

```

'itens para calculo - LAMBDA
ON TIPO GOSUB MU.SI,MU.GE
RETURN

```

MU.SI:

```

MU=38.88*LAMBDA^2.971
RETURN

```

MU.GE:

```

IF LAMBDA<1.11 THEN MU=823.62*LAMBDA^2.753
IF LAMBDA>1.12 THEN MU=103.45*LAMBDA^2.768
IF LAMBDA>=1.11 AND LAMBDA<=1.12 THEN PRINT "MUITO EM CIMA

```

DA

```

BORDA K DO GE":STOP
RETURN

```

P.DEBYE.WALLER:

```

'itens para calculo - H,K,L,TE,TD,PA,PR
DW=-11480*(TE+273.15)*(1+(TD/6/(TE+273.15))^2)/PA/TD/TD
IF (H/2<>INT(H/2))*(K/2<>INT(K/2))*(L/2<>INT(L/2)) THEN G=1
IF ((H/2<>INT(H/2))+(K/2<>INT(K/2))+(L/2<>INT(L/2)))*(G=0)
THEN G=2
IF ((H+K+L)/4<>INT((H+K+L)/4))*(G=0) THEN G=2
IF G=1 THEN AH=4*SQR(2) ELSE AH=8
IF G=2 THEN PRINT"Reflexao Proibida":STOP
G=0
DW=EXP(DW*(H*H+K*K+L*L)/4/PR/PR)
RETURN

```

P. VERIF. THB:

```

D=PR/SQR(H*H+K*K+L*L):DD=LAMBDA/(2*D)
IF DD< 0.999657 THEN GOSUB TH.NORMAL:RETURN
CASO2=2

    IF DD>1 THEN GOSUB THB.MAIOR :RETURN
THB=ATN(DD/(SQR(1-DD^2)))
TH=THB
PRINT "Teta de Bragg = ";THB*57.29578
X4=-0.0000718*(NA+DF)* LAMBDA^2/(PR^3)
DR=SIN(THB)/(1+X4/2)

    IF DR>1 THEN GOSUB THBR.MAIOR :RETURN
THBR=ATN(DR/(SQR(1-DR^2)))
PRINT "Teta de Bragg Refratado = ";THBR*57.29578
RETURN

```

TH.NORMAL:

```

CASO2=1
TH= ATN(DD/(SQR(1-DD^2)))
PRINT "Teta de Bragg =";TH*57.29578
RETURN

```

THB.MAIOR:

```

ZZ=(DD-1)*57.29578
TH= ATN(DD/(SQR(1-DD^2)))
PRINT "Teta de Bragg=";90+ZZ;"GRAUS."
RETURN

```

THBR.MAIOR:

```

ZZ2=(DR-1)*57.29578
PRINT "Teta de Bragg Refratado=";90+ZZ2;"GRAUS."
RETURN

```

P. CHIS:

```

X2=.0000222*MU*(PR)^3/LAMBDA/(FO+DF) ' XHI/XHR
X3=-8.979999E-06*DW*AH*(FO+DF)*LAMBDA*LAMBDA/(PR)^3 'XHR
X6=X2*X3 'XHI
XH=SQR((X3^2)+(X6^2)) 'Modulo do XH
X1=-.000177*MU*(PR)^3/AH/DW/(FO+DF)/LAMBDA 'X0I/ABS(XHR)
X4=-.0000718*(NA-DF)*LAMBDA*LAMBDA/(PR)^3 'X0R
X5=ABS(X3)*X1 'X0I ou X0"
X0=SQR((X4^2)+(X5^2)) 'X0

```

```

GOSUB BGAMA

IF C<>1 THEN C=COS(2*TH)

FIH=ABS(X3)^2-ABS(X6)^2 'FIH
PSIH=2*ABS(X3)*ABS(X6) 'PSIH
DXR= (1-2*X4+X4^2-X5^2-FIH)
DXI= (2*X4*X5-2*X5-PSIH)
STPR= (DXR*(1-X4)-DXI*X5)/(DXR^2+DXI^2)
STPI= -(DXI*(1-X4)+DXR*X5)/(DXR^2+DXI^2)
RQMALF= ((1-4*X4+6*X4^2+2*X5^2)/(FIH^2+PSIH^2))^0.25
NRQMALF= (1-2*X4+(X4)^2+(X5)^2)^0.5 / (FIH^2+PSIH^2)^0.25
PRINT "STPR=";STPR
PRINT "RQMALF=";RQMALF,NRQMALF
FOR XXX=1 TO 20000
NEXT XXX

AQ=1/SQR(2)*SQR(SQR(FIH^2+PSIH^2)+FIH)
BQ=SGN(PSIH)/SQR(2)*SQR(SQR(FIH^2+PSIH^2)-FIH)

DELTAL = C * SQR(AQ^2+BQ^2)/(LAMBDA*GAMA)
RETURN

BGAMA:
GAMA0=SIN(3.141592*FI/180+TH)
GAMAH=-SIN(TH-3.141592*FI/180):GAMA=SQR(ABS(GAMA0*GAMAH))
PRINT "GAMA0=";GAMA0
PRINT "GAMAH=";GAMAH
PRINT "MU=";MU
FOR XXX=1 TO 20000
NEXT XXX
RETURN

' ----- calculo -----
CALCULO: '***** Escolha de R ou T *****
SAIR$="0"
WHILE SAIR$="0"
CLS:G=0 '***** Definicao da escala em y *****
ON CASO2 GOSUB P.LONGE.PI2,P.PERTO.PI2

GOSUB P.ESCOLHA.ESCAL

```

```

        CLS:LOCATE 10,20
PRINT"DESEJA PLOTAR (T) OU (R)"
X$="0"
WHILE X$<>"R" AND X$<>"r" AND X$<>"T" AND X$<>"t"
    X$=INKEY$
    IF X$="" THEN X$="0"
    IF ASC(X$)=27 THEN RETURN          'Sai do programa.
WEND
IF X$="R" OR X$="r" THEN CASO1=2 ELSE CASO1=1
ON CASO1 GOSUB BCTRANS,BCREFLEX

        GOSUB PLOTAGEM
WHILE INKEY$=""
WEND

        GOSUB ARQUIVAR.INTRIN
CLS
WEND
RETURN

'-----
P.LONGE.PI2:
    CLS
    LOCATE 14,20
INPUT "Escolha o limite inferior da escala (em unid y)";INICY
    LOCATE 16,20
INPUT "Escolha o limite superior da escala (em unid y)";FIMY
    LOCATE 18,20
INPUT"Numero de pontos a serem calculados";CONTADOR
    INIC = -ABS(GAMAH)/SIN(2*TH) *
(LAMBDA*INICY/DELTAL+X4*(1/ABS(GAMAH)+1/GAMA0)/2)
    FIM = -ABS(GAMAH)/SIN(2*TH) * (LAMBDA*FIMY
/DELTAL+X4*(1/ABS(GAMAH)+1/GAMA0)/2)
    PASSY = (FIMY-INICY)/CONTADOR
    PASSO = (FIM-INIC)/CONTADOR
    RETURN

'-----
P.PERTO.PI2:
    CLS:PI=3.141592653589
    LOCATE 9,20
    PRINT "Escolha:"

```

```

LOCATE 12,35
PRINT "(1) Grafico com as duas curvas, (+,-) e (+,+)."
```

LOCATE 14,35

```

PRINT "(2) Grafico com a curva (+,-)."
```

LOCATE 16,35

```

PRINT "(3) Grafico com a curva (+,+)."
```

```

Y$=""
WHILE Y$=""
    Y$=INKEY$
WEND
LOCATE 20,20
INPUT"Numero de pontos a serem calculados";CONTADOR
ON VAL(Y$) GOSUB P.DUAS,P.PRIM,P.SEG
RETURN

P.DUAS:II=0
LOCATE 22,20
INPUT "Escolha o limite inferior da escala (em unid y)";LIY
TETA=1.52:PAS=.00002:TETAF=1.62
WHILE TETA=<TETAF
    GOSUB CALC.ESC
    IF YR >(LIY-.05) AND YR < (LIY+.05) THEN GOSUB INIC.ESC
    TETA=TETA+PAS
WEND
INIC=INIC(0):FIM=INIC(II-1):PASSO=(FIM-INIC)/CONTADOR
INICY=LIY:FIMY=-LIY:PASSY=(FIMY-INICY)/CONTADOR
RETURN

P.PRIM:II=0:III=0
LOCATE 22,20
INPUT "Escolha o limite inferior da escala (em unid de y)";LIY
LOCATE 24,20
INPUT "Escolha o limite superior da escala (em unid de y)";LSY
TETA=1.52:PAS=0.00002:TETAF=PI/2
WHILE TETA=<TETAF
    GOSUB CALC.ESC
    IF YR <(LIY+.05) AND YR >(LIY-.05) THEN GOSUB INIC.ESC
    IF YR >(LSY-.05) AND YR <(LSY+.05) THEN GOSUB FIM.ESC
    TETA=TETA+PAS
WEND
```

```

INIC=INIC(0):FIM=FIM(III-1):PASSO=(FIM-INIC)/CONTADOR
INICY=LIY:FIMY=LSY:PASSY=(FIMY-INICY)/CONTADOR
RETURN

```

```

P.SEG:II=0:III=0

```

```

  LOCATE 22,20

```

```

  INPUT "Escolha o limite inferior da escala (em unid y)";LIY

```

```

  LOCATE 24,20

```

```

  INPUT "Escolha o limite superior da escala (em unid y)";LSY

```

```

    TETA=PI/2:PAS=0.00002:TETAF=1.62

```

```

  WHILE TETA<TETAF

```

```

    GOSUB CALC.ESC

```

```

    IF YR <(LSY+.05) AND YR >(LSY-.05) THEN GOSUB INIC.ESC

```

```

    IF YR <(LIY+.05) AND YR >(LIY-.05) THEN GOSUB FIM.ESC

```

```

    TETA=TETA+PAS

```

```

  WEND

```

```

  INIC=INIC(0):FIM=FIM(III-1):PASSO=(FIM-INIC)/CONTADOR

```

```

  INICY=LSY:FIMY=LIY:PASSY=(FIMY-INICY)/CONTADOR

```

```

  RETURN

```

```

CALC.ESC:

```

```

YR=- NRQMALF * ((TETA-3.141592/2)^2 + 1 - 4*D^2*STPR/LAMBDA^2)

```

```

RETURN

```

```

INIC.ESC:

```

```

  INIC(II)=TETA

```

```

  PRINT INIC(II);II,

```

```

  II=II+1

```

```

  RETURN

```

```

FIM.ESC:

```

```

  FIM(III)=TETA

```

```

  PRINT FIM(III),III

```

```

  III=III+1

```

```

  RETURN

```

```

'-----

```

```

P.ESCOLHA.ESCAL:CLS

```

```

  LOCATE 8,20

```

```

  PRINT "Escolha:"

```

```

  LOCATE 12,35

```

```

  PRINT "(1) Escala com a variavel Y."

```

```

  LOCATE 14,35

```

```

PRINT "(2) Escala com a variavel teta."
Z$=""
WHILE Z$=""
  Z$=INKEY$
WEND
ON VAL(Z$) GOSUB P.ESC.Y,P.ESC.TETA
PRINT EI,EF,PASSO:FOR XXX=1 TO 20000:NEXT XXX
RETURN

```

```

P.ESC.Y:
EI=INICY:EF=FIMY:PASSO=PASSY
RETURN

```

```

P.ESC.TETA:
  EI=INIC:EF=FIM
  'EI=1.54211:EF=1.574354:PASSO=5.373955E-05
  RETURN

```

'-----

```

BCTRANS:
G=0:TMAX=0:TMIN=0:PI=3.141592653589
GOSUB P.BAB
FOR X=EI TO EF STEP PASSO
  G=G+1
  ON VAL(Z$) GOSUB P.BY,P.BTETA
  A= PI*C*T*1E08 * SQR(AQ^2+BQ^2)/(LAMBDA*GAMA)
  GOSUB P.BNI
  VAR(G)=X
  T(G)= EXP(-MU*T*(1/GAMA0-1/ABS(GAMAH))/2) / (CESR^2+CESI^2)
  IF TMAX<T(G) THEN TMAX=T(G)
  IF TMIN>T(G) THEN TMIN=T(G)
NEXT X
RETURN

```

'-----

```

BCREFLEX:
G=0:TMAX=0:TMIN=0:PI=3.141592653589
GOSUB P.BAB
FOR X=EI TO EF STEP PASSO
  G=G+1
  ON VAL(Z$) GOSUB P.BY,P.BTETA
  'PRINT "YR=";YR,YI

```



```

A= PI*C*T*1E08* SQR(AQ^2+BQ^2)/(LAMBDA*GAMA)
GOSUB P.BNI
VAR(G)=X
T(G)= GAMA0/ABS(GAMAH) * (ESR^2+ESI^2)/(CESR^2+CESI^2)
IF TMAX<T(G) THEN TMAX=T(G)
IF TMIN>T(G) THEN TMIN=T(G)
NEXT X
RETURN

```

```

-----
P.BY:
ON CASO2 GOSUB P.BY1,P.BY2
RETURN

```

```

P.BY1:
YR=X
A= PI*C*T*1E08* SQR(AQ^2+BQ^2)/(LAMBDA*GAMA)
YI= -MU*T*(1/ABS(GAMAH)+1/GAMA0)/(4*A)
RETURN

```

```

P.BY2:
YR=X
YI= NRQMALF*(4*D^2*STPI/LAMBDA^2)
RETURN

```

```

-----
P.BTETA:
TETA=X
VAR(G)=TETA
ON CASO2 GOSUB P.BTETA1,P.BTETA2
RETURN

```

```

P.BTETA1:
A = PI*C*T*1E08* SQR(AQ^2+BQ^2)/(LAMBDA*GAMA)
YR = -DELTA*(TETA-TH)*SIN(2*TH)/(LAMBDA*ABS(GAMAH)) -
DELTA* X4 * (1/ABS(GAMAH)+1/GAMA0)/(2*LAMBDA)
YI = -MU*T*(1/ABS(GAMAH)+1/GAMA0)/(4*A)
RETURN

```

```

P.BTETA2:
YR= -NRQMALF * ((TETA-3.141592/2)^2 + 1 - 4*D^2* STPR
/LAMBDA^2)
YI= NRQMALF*(4*D^2*STPI/LAMBDA^2)

```

RETURN

P.BNI:

```

NIR= FII/SQR(FII^2+PSII^2)
NII= PSII/SQR(FII^2+PSII^2)
YNR= YR^2-YI^2-NIR
YNI= 2*YR*YI-NII
RQYNR= SQR((SQR(YNR^2+YNI^2)+YNR)/2)
RQYNI= SGN(YNI)*SQR((SQR(YNR^2+YNI^2)-YNR)/2)
CONR= COS(A*RQYNR) * (EXP(A*RQYNI)+EXP(-A*RQYNI))/2
CONI= -SIN(A*RQYNR) * (EXP(A*RQYNI)-EXP(-A*RQYNI))/2
SINR= SIN(A*RQYNR) * (EXP(A*RQYNI)+EXP(-A*RQYNI))/2
SINI= COS(A*RQYNR) * (EXP(A*RQYNI)-EXP(-A*RQYNI))/2
ESR= (SINR*RQYNR+SINI*RQYNI)/(RQYNR^2+RQYNI^2)
ESI= (SINI*RQYNR-SINR*RQYNI)/(RQYNR^2+RQYNI^2)
CESR= CONR - YR*ESI - YI*ESR
CESI= CONI + YR*ESR - YI*ESI
RETURN

```

P.BAB:

```

AQ=1/SQR(2)*SQR(SQR(FII^2+PSII^2)+FII)
BQ=SGN(PSII)/SQR(2)*SQR(SQR(FII^2+PSII^2)-FII)
BK=1/(2*C*SQR(ABS(GAMAH)/GAMA0)*(AQ^2+BQ^2))
RETURN

```

' ----- PLOTAGEM -----

PLOTAGEM:

```

CLS:SCREEN 2
'LINE(10,0)-(639,190),,B
FOR X=2 TO CONTADOR
'PSET(X+10,190-((T(X)-TMIN)*190/(TMAX-TMIN)))
LINE(X+10, 190 - ((T(X)-TMIN) * 190 / (TMAX-TMIN))) -
(X+9,190 - ((T(X-1)-TMIN) * 190 / (TMAX-TMIN)))
NEXT X
RETURN

```

' ----- ARQUIVAR CURVA INTRINSECA

ARQUIVAR.INTRIN:CLS

LOCATE 8,15

INPUT "Deseja arquivar esta curva (S) OU (N) ";RR\$

```

IF RR$="n" OR RR$="N" THEN RETURN
  LOCATE 10,15:INPUT"Nome do arquivo a ser gravado";ARQ$
  OPEN"O",#1,ARQ$
  FOR K=1 TO CONTADOR
    PRINT#1,VAR(K),T(K)
    PRINT K;VAR(K);T(K)
  NEXT K
  CLOSE
  RETURN

```

```

' ----- MENUS -----

```

```

MENU.PRINCIPAL:

```

```

  LOCATE 05,25
  PRINT"TEORIA DINAMICA EM ANGULOS DE BRAGG EM TORNO DE PI/2"
  LOCATE 10,10
  PRINT
  PRINT"                CASO BRAGG COM CRISTAL FINITO
  PRINT
  X$=""
  WHILE X$=""
X$=INKEY$
  WEND
  CLS
  LOCATE 05,25
  PRINT"                ESCOLHA"
  LOCATE 10,10
  PRINT"                (1) Curva Intrinsica
  PRINT"
  PRINT"                (2) Convolucao
  X$=""
  WHILE X$=""
X$=INKEY$
  WEND
  RETURN

```

```

MENU.1:

```

```

  CLS
  LOCATE 10,25
  PRINT"Entre com:"
  PRINT

```

```
INPUT"          COMPRIMENTO DE ONDA  (em A)";LAMBDA
INPUT"          ESPESSURA DA AMOSTRA (em cm)";T
INPUT"          INDICES DE MULLER (h,k,l)";H,K,L
INPUT"          ANGULO DE ASSIMETRIA";FI
INPUT"          POLARIZACAO SIGMA (1) OU PI (2)";C
INPUT"          TEMPERATURA EM GRAUS CELSIUS";TE
RETURN
```

TTIPO:

```
CLS:LOCATE 10,20
INPUT"Silicio(1) ou Germanio(2)";TIPO
ON TIPO GOSUB SILICIO,GERMANIO
RETURN
```

SILICIO:

```
PR=5.430941:NA=14:PA=28.1:TD=543:WK=6.738
PR=PR*(1+2.57E-06*(TE-25))
RETURN
```

GERMANIO:

```
PR=5.657820:NA=32:PA=72.6:TD=290:WK=1.117
PR=PR*(1+6E-06*(TE-25))
RETURN
```

Capitulo VIII. REFERENCIAS

- 1 M.v.Laue, W.Fridrich, P.Knipping, Munchener Sitzungsberichte 303 (1912); Ann. Physik 41, 971 (1913)
- 2 C.G.Darwin, Phil. Mag. 27, 315 e 675 (1914)
- 3 P.P.Ewald, Ann. Physik 54, 519 (1917)
- 4 M.v.Laue, Ergeb. Exakt. Naturw. 10, 133 (1931)
- 5 H.A.Bethe, Ann. Physik 87, 55 (1928)
- 6 N.Kato & A.R.Lang, Acta Cryst. 12, 787 (1959)
- 7 N.Kato, Acta Cryst. 14, 526, 627 (1961)
- 8 N.Kato, J.Appl.Phys. 39, 2225, 2231 (1968)
- 9 U.Bonse & M.Hart, Appl.Phys.Letters 6, 155; 7, 99; 7, 239 (1965)
- 10 M.Renninger, Naturwissnschaften 25, 43 (1937)
- 11 G.Borrmann, W.Hartwig, Z.Kristall. 121, 401 (1965)
- 12 S.Takagi, Acta Cryst.15, 1311 (1962); J.Phys.Soc.Japan 26, 1239 (1968)
- 13 O.Taupin, Bull.Soc.Fr.Mineral. 84, 51 (1961)
- 14 V.E.Bottom, Anais Acad.Bras. de Ciências 37, 407 (1965)
- 15 B.Alefeld, Bayer.Akad.Wiss.Math. Nat. Kl 11, 109 (1967)
- 16 B.Sykora, H.Peisl, Z.Angew.Physik 30, 320 (1971)
- 17 V.E.Bottom, R.A.Carvalho, Rev.Scient.Instr. 42, 196 (1971)
- 18 A.Freund & J.R.Schneider, Journal of Crystal Growth 13/14, 247 (1972)
- 19 K.Kohra & T.Matsushita, Z.Naturforsch. 27a, 484 (1972)
- 20 O.Brummer, H.R.Hoche & J.Nieber, Phys.Status Solidi A53, 565 (1979)
- 21 A.Steyerl, K.A.Steinhauser, Z.Phys. B34, 221 (1979)

- 22 S.Kishino, K.Kohra, Japan.J.Appl.Phys. 10, 551 (1971)
T.Bedynska, Phys.Stat.Sol.(a) 19, 365 (1973)
F.Rustichelli, Phil.Mag.31, 1 (1975)
O.Brummer, H.R.Hoche & J.Nieber, Phys.Stat.Sol.(a) 37,
529 (1976)
J.Hartwig, Phys.Stat.Sol.(a) 37, 417 (1976)
- 23 A.Caticha & S.Caticha-Ellis, Phys.Rev.B25, 971 (1982)
- 24 W.Graeff & G.Materlik, Nucl.Instr.Meth.195, 97 (1982)
- 25 Y.Fujii, J.B.Hastings, S.L.Ulc, D.E.Moncton, SSRL
Activity Report p.VIII, 95 (1982)
B.Dorner, J.Peisl, Nucl.Instr.Meth.208, 587 (1983)
H.Egger, W.Hofmann, J.Kalus, J.Appl.Phys. (1983)
W.Schulke, H.Nagasawa, Workshop of the ESRP, ed. B.Buras,
CERN (1983)
- 26 U.Bonse, W.Graeff, "X-Ray Optics", ed. H.J.Queisser,
Springer Verlag, Berlin (1977) Cap.4
- 27 R.Colella, Acta Cryst.A30, 413 (1974)
- 28 R.Colella, A.Luccio, Opt.Commun.50, 41 (1984)
- 29 V.I.Kushnir, E.V.Suvorov, JETP Lett.44, 262 (1986)
- 30 V.I.Kushnir, E.V.Suvorov, JETP Lett.48, 117 (1988)
- 31 D.P.Woodruff, D.L.Seymour, C.F.McConville, C.E.Riley,
M.D.Crapper, N.P.Prince, R.G.Jones, Phys.Rev.Lett. 58,
1460 (1987); Surf.Sci. 195, 237 (1988)
- 32 H.Hashizume, T.Nakahata, Jpn.J.Appl.Phys. 27, L1568
(1988)
T.Nakahata, H.Hashizume, M.Oshima, T.Kawamura,
Jpn.J.Appl.Phys. 28, L1300 (1989)
- 33 M.v.Laue, "Rontgenstrahl-Interferenzen", Akad.Verlag.
Frankfurt (1960)
- 34 P.P.Ewald, Acta Cryst.A25, 103 (1969)
- 35 W.H.Zachariasen, "Theory of X-Ray Diffraction in
Crystals", J.Wiley and Sons, New York (1945)
- 36 R.W.James, "The Optical Principles of the Diffraction of
X-Rays", G.Bell and Sons, London (1950)

- 37 B.Batterman & H.Cole, Rev.Mod.Phys. 36, 681 (1964)
- 38 N.Kato, in "X-Ray Diffraction", ed. L.Azaroff, McGraw-Hill, New York (1974) Cap.4
- 39 Z.G.Pinsker, "Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals", Springer Verlag, Berlin Heidelberg (1978)
- 40 A.R.D.Rodrigues, Tese Dout. Univ. de Londres (1979)
- 41 B.Batterman, D.Chipman, Phys.Rev. 127, 690 (1962)
- 42 D.T.Cromer & D.Liberman, J.Chem.Phys. 53, 1891 (1970)
- 43 I.Mazzaro, Tese de Doutoram. Univ. de São Paulo (IFQSC) (1989)
- 44 C.Cusatis, Tese concurso de Prof. Titular, UFPR (1987)
- 45 A.Fingerland, Acta Crystall. A27, 280 (1971)
- 46 H.R.Hoche, O.Brummer e J.Nieber, Acta Crystall. A42, 585 (1986)
- 47 A.R.D.Rodrigues, C.Cusatis e I.Mazzaro, Rev. de Fis. Aplic. e Instr. 2, 395 (1987)
- 48 A.R.D.Rodrigues, C.R.Scorzato, C.Cusatis (SBPC) Supl.Cien.e Cultura 38, 7,428 (1986); A.R.D.Rodrigues, F.S.Tavares, C.R.Scorzato, C.Cusatis e I.Mazzaro, "SCOPE: A Versatile System for Data Collection and Control of Experiments" submetido a publicação.
- 49 C.Giles e C.Cusatis, "Detecção do feixe refletido na difração de Bragg em ângulos próximos de $\pi/2$ ", XII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambú (1989)
- 50 A.H.Compton e S.K.Allison, "X-Rays in Theory and Experiment", D. van Nostran, New York (1935), Cap.IX.
- 51 J.W.M.DuMond, Phys.Rev. 52, 872-883 (1937)
- 52 T.Matsushita, H.Hashizume, Handbook on Synchrotron Radiation, vol.1, E.E.Koch, North-Holland (1983), Cap.4.
- 53 C.Giles e C.Cusatis, "Measurements of double crystal rocking curves at Bragg angles near $\pi/2$ ", XVth Congress

- of the International Union of Crystallography, Bordeaux, julho (1990); Acta Crystallog. **A46**(Suppl.), C-426(A) (1990)
- 54 C.Cusatis e C.Giles, "Synchrotron Light: Applications and Related Instrumentation II", pg. 254 ed. A.Craievich, World Scientific (1990)
- 55 C.Giles e C.Cusatis, "Perfis de linha do feixe transmitido na retrodifração de raios-x em Ge 620", XI Reunião da Sociedade Brasileira de Cristalografia, Campinas (1990); "Measurements of transmitted rocking curves on Bragg angles at $\pi/2$ ", submetido à Applied Physics Letters (1991)
- 56 S.L.Chang, "Multiple diffraction of x-rays in crystals", Springer Verlag Berlin Heidelberg (1984)
- 57 A.C.Hazell, "Anomalous Scattering" ed. S.Ramaseshan e S.C.Abrahams, Munksgaard, 41 e 54, (1975)
- 58 H.K.Wagenfeld, Z.Phys.B **65**, 437-441 (1987)