



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**DIEGO FELIX DIAS**

**APLICAÇÃO DA TEORIA DINÂMICA NA RESOLUÇÃO DE ESTRUTURAS.**

**FORTALEZA**

**2020**

DIEGO FELIX DIAS

APLICAÇÃO DA TEORIA DINÂMICA NA RESOLUÇÃO DE ESTRUTURAS.

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.

Coorientador: Prof. Dr. Márcio Medeiros Soares & Dr. Marcus Aurélio Ribeiro Miranda.

FORTALEZA  
2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca do Curso de Física

---

D531a Dias, Diego Felix.  
Aplicação da teoria dinâmica na resolução de estruturas. / Diego Felix Dias. – Fortaleza, 2020.  
142.:il. color.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2020.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientação: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.

Coorientação: Prof. Dr. Márcio Medeiros Soares & Dr. Marcus Aurélio Ribeiro Miranda.

1. Difração de raios X. 2. Resolução de estrutura. 3. Teoria dinâmica. 4. Teoria cinemática. 5. Limite de aplicação da teoria cinemática. I. Título.

CDD:530

---

DIEGO FELIX DIAS

APLICAÇÃO DA TEORIA DINÂMICA NA RESOLUÇÃO DE ESTRUTURAS.

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 04/09/2020.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. José Marcos Sasaki (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. José Alves de Lima Junior  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dra. Cristiane Barbieri Rodella  
Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS/Sirius)

---

Prof. Dr. Lucas Bleicher  
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

*Aos que acreditaram em mim*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, pela força, paciência e saúde, que Ele tem me dado durante todos esses anos.

Aos meus pais, Fernando e Liduina, pela educação, pelos conselhos e por sempre estarem me motivando, aos meus irmãos Italo e Livia, pelo apoio que eles me tem dado durante essa minha caminhada acadêmica. E a toda a minha família que de alguma maneira me ajudaram durante esta caminhada.

Gostaria de agradecer muito especial a minha namorada Fernanda Barão Leite e sua mãe Guacira Barão, por serem minha família aqui em São Paulo, por todo amor, dedicação e cuidados que tiveram comigo. Amo muito vocês!

Gostaria de agradecer ao meu orientador, que me moldou não apenas para uma carreira científica, mas também para vida, Professor Dr. José Marcos Sasaki, obrigado por esses 11 anos de orientação, obrigado pelos ensinamentos, paciência e críticas, se hoje eu entendo um pouco de difração, foi o senhor quem me mostrou o norte. Gostaria de agradecer também aos meus co-orientadores Professor Dr. Márcio Medeiros Soares e Dr. Marcus Aurélio Ribeiro Miranda, pelas inúmeras discussões em cima do trabalho, pela críticas pelas sugestões. Sem vocês três esse trabalho nunca teria sido finalizado.

Aos colegas do Laboratório de raios-X: Anderson Márcio de Lima Batista, Édipo Silva de Oliveira, Edilan Silva Lima, Francisco Tiago Leitão Muniz, Adanny Felipe Martins, Antônio Nelcione de Carvalho e a todos os outros que fizeram parte do LRX nos últimos 10 anos, por todas as discussões sobre difração, pelas noites mal dormidas e pelos fins de semana de trabalho.

Aos meus colegas do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron: José Cláudio Corsaletti Filho, Luciano Braga Cândido, Marina Raboni Ferreira, Ohanna Maria Menezes Madeiro da Costa, Danusa do Carmo, Francisco Mateus Cirilo da Silva e a todos os outros que eu não citei aqui, por todas as discussões e questionamentos, pelo momento do café, pelas ideias. Aos pesquisadores Júlio Criginski Cezar, Gustavo de Medeiros Azevedo, Itamar Tomio Neckel e em especial a Antônio Augusto Malfatti Gasperini e Flávia Regina Estrada, aprendi muita com vocês.

Gostaria de agradecer também ao pesquisador Guilherme Calligaris de Andrade, obrigado pelos ensinamentos sobre difração, sobre instrumentação, obrigado pelas discussões, um grande parceiro de viradas de noite nas linhas de luz, não importava o horário a gente sempre estava escutando uma música na linha enquanto realizava os experimentos. Gostaria de agradecer também a Ariane da Silva Paiva, que junto com o Guilherme, foram grandes amigos de viagens, obrigado por terem me apresentado o natal mineiro.

Gostaria de agradecer a todos os meus colegas do Departamento de Física da UFC em especial ao Augusto Placido, Vanderley Junior Aguiar, Duarte José e Luan Vieira e a todos os outros que eu não citei aqui.

Aos meus professores da Física, por tudo que eles me ensinaram, em especial ao professor Raimundo Nogueira da Costa Filho, o qual foi meu professor em 6 disciplinas, principalmente as sobre eletromagnetismo, que me ajudaram bastante no desenrolar deste trabalho e ao professor Carlos William Paschoal, por ter feito a ponte inicial para que eu pudesse realizar parte do meu doutorado no LNLS.

Ao professor Dr. Cláudio Márcio Rocha Remedios do Departamento de Física da Universidade Federal do Para, por ter cedido várias amostras, que foram necessárias para a

execução do trabalho. Ao professor Dr. Adailton Bortoluzzi do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, que realizou as primeiras medidas deste trabalho.

Aos meus colegas do pensionato, Guilherme Magalhães Soares, Yves Kamal dos Santos Soares, Iago de Souza Tavares, Lucas de Bíglio Gonçalves Ramos, pelos momentos de descontração e os almoços de fins de semana.

Aos membros da banca, Professor Dr. Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire, Professor Dr. José Alves de Lima Junior, Dra. Cristiane Barbieri Rodella e Professor Dr. Lucas Bleicher

Ao CNPq, pelo apoio financeiro dado na execução deste trabalho.

*“Vocês não foram tentados além do que podiam suportar,  
porque Deus é fiel e não permitirá que  
sejam tentados acima das forças que vocês têm.  
Mas, junto com a tentação, Ele dará a vocês  
o meio de sair dela e a força para suportá-la.”  
(1 CORÍNTIOS 10:13)*

## RESUMO

A difração de raios X é uma técnica poderosa, utilizada amplamente para o estudo dos materiais. A teoria cinemática foi utilizada inicialmente para se explicar os resultados de difração, entretanto, alguns experimentos mostraram uma falha nessa teoria. A teoria dinâmica apareceu como uma teoria mais geral, tendo como base o eletromagnetismo e a interação entre as ondas no interior da matéria, os quais são desprezados pela teoria cinemática. Neste trabalho, em um primeiro momento foi feita uma análise criteriosa sobre as diferenças entre as duas teorias, para isso foi utilizada a metodologia de um cristal protótipo perfeito, desenvolvida por Miranda e Sasaki. Nessa metodologia parâmetros como fator de estrutura, volume da cela unitária, ângulo de Bragg, são variados para se obter o maior número de estruturas reais possíveis. Como resultado, temos uma expressão que determina o limite de aplicação da teoria cinemática, baseada no comprimento de extinção e na espessura do cristal. Uma vez encontrado um limite de aplicação para a teoria cinemática, foi modificada a metodologia convencional de resolução de estrutura, onde foi substituída a teoria cinemática pela teoria dinâmica da difração de raios X. A metodologia desenvolvida, foi comparada com as metodologias convencionais de resolução de estrutura (SHELX). Para esse estudo, foram utilizados dados obtidos na literatura, como os cristais de  $RbBrF_4$ , dados simulados, como  $ZnFe_2O_4$ ,  $KH_2PO_4$  e o  $Bi_2Fe_4O_9$  e dados medidos no síncrotron, os cristais de  $SrTiO_4$  e Si. Os resultados mostram que as estruturas resolvidas por ambas as metodologias, são equivalentes para cristais pequenos, entretanto, quanto maior a espessura do cristal, faz-se necessário utilizar correções de natureza dinâmica (correções de extinção) na metodologia cinemática, para se resolver as estruturas. A utilização dessa correção falha, quando os cristais são espessos, sendo necessário a utilização da metodologia baseada puramente na teoria dinâmica. Um outro ponto que foi observado, analisado nesse trabalho, foi o fator de correção das reflexões assimétricas para a intensidade. Este parâmetro aparece naturalmente no desenvolvimento da teoria dinâmica, seu efeito torna-se bastante expressivo quanto maior for a espessura do cristal. O resultado mostrou que se a espessura do cristal for de algumas dezenas de micrômetros, a teoria cinemática é válida apenas se levarmos em consideração as correções de natureza dinâmica. Entretanto para cristais de centenas de micrômetros, a teoria cinemática perde completamente a sua validade, mesmo que utilize correções dinâmicas. Neste caso faz-se necessário a utilização de programas de refinamento de estrutura completamente dinâmicos.

**Palavras-chave:** Difração de raios X. Resolução de estrutura. Teoria dinâmica. Teoria cinemática. Limite de aplicação da teoria cinemática.

## ABSTRACT

X-ray diffraction is a powerful technique, widely used for the study of materials. The kinematical theory was used initially to explain the diffraction results, however, some experiments have shown a flaw in this theory. The dynamical theory appeared as a more general theory, based on electromagnetism and the interaction between waves within matter, which are neglected by kinematical theory. In this work, at first, a careful analysis was made of the differences between the two theories, for this, the methodology of a perfect prototype crystal, developed by Miranda and Sasaki, was used. In this methodology, parameters such as structural factor, unit cell volume, Bragg angle, are varied to obtain the largest possible number of real structures. As a result, we arrive at an expression that determines the limit of application of the kinematical theory, based on the extinction length and the thickness of the crystal. Once an application limit has been found for the kinematical theory, we modify the conventional structure resolution methodology, where we replace the kinematical theory with the dynamical theory of X-ray diffraction. The developed methodology was compared with conventional structure resolution methodologies (SHELX). For this study, data obtained in the literature were used, such as the crystals of  $RbBrF_4$ , simulated data, such as  $ZnFe_2O_4$ ,  $KH_2PO_4$  and  $Bi_2Fe_4O_9$  and data measured in the synchrotron, the crystals of  $SrTiO_4$  and Si. The results show that the structures solved by both methodologies are equivalent for small crystals, however, the greater the thickness of the crystal, it is necessary to use corrections of a dynamical nature (extinction corrections) in the kinematical methodology, to solve the structures. The use of this correction fails, when the crystals are thick, making it necessary to use the methodology based purely on dynamical theory. Another point that was observed, analyzed in this work, was the correction factor of the asymmetric reflections for the intensity. This parameter appears naturally in the development of dynamical theory, its effect becomes quite expressive the greater the thickness of the crystal. The result showed that if the crystal thickness is a few tens of micrometers, the kinematical theory is valid only if we take into account the corrections by dynamical theory. However for crystals of hundreds of micrometers, the kinematical theory completely loses its validity, even if it uses dynamical corrections. In this case, it is necessary to use completely dynamical structure refinement programs.

**Keywords:** X-ray diffraction. Structure resolution. Dynamical theory. Kinematical theory. Limit of application of kinematical theory.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Número de citações em que a teoria dinâmica da difração de raios X por ano. O crescimento de trabalhos em cima desta teoria, em meados de 1980, são devido ao aparecimento de síncrotrons de segunda e terceira geração. . . . .	26
Figura 2 – Configuração geométrica da lei de Bragg. Os planos cristalinos nesse caso estão espaçados de $d$ , a diferença de caminho entre os feixes é dada por $l$ e $\theta$ é o ângulo que o feixe faz com o plano cristalino. . . . .	28
Figura 3 – Linha de elementos espalhadores espaçados de uma distância $a$ . $\vec{S}_0$ representa o vetor do feixe incidente e $\vec{S}$ representa o vetor do feixe espalhado. . . . .	30
Figura 4 – Cones de Laue, aparecem quando fixamos o feixe incidente e o ângulo em que ocorre a difração e variamos a direção do feixe espalhado. . . . .	31
Figura 5 – O espaço real ou espaço direto, é o espaço onde a estrutura e os átomos presentes na matéria existem, já o espaço recíproco, é o espaço dos fatores de estrutura, é o espaço onde visualizamos a difração de raios-X. . . . .	32
Figura 6 – O vetor $\vec{H}_{hkl}$ é normal ao plano cristalino, de modo que a distância entre os planos é dada por $d_{hkl}$ , isto para uma mesma família de planos $hkl$ . . . . .	32
Figura 7 – Representação de uma cela unitária aleatória, onde os eixos são representados por $a$ , $b$ e $c$ . . . . .	33
Figura 8 – Círculo de reflexão, cujo raio é dado por $1/\lambda$ , temos ainda que a linha $\overline{OP}$ , representa o vetor da rede recíproca. . . . .	35
Figura 9 – Círculo de reflexão, neste caso o cristal esta localizado no ponto S. . . . .	36
Figura 10 – Espalhamento por um único elétron. . . . .	37
Figura 11 – Plano de incidência, definido pelo vetor da onda incidente ( $\vec{S}_0$ ), o vetor da onda difratada ( $\vec{S}$ ) e a direção normal do plano cristalino ( $\hat{n}$ ). . . . .	40
Figura 12 – Seja os raios-X incidente ( $S_0$ ) sobre uma densidade volumétrica $dV$ e depois sendo espalhado ( $S$ ). . . . .	41
Figura 13 – Fatores de correção para o espalhamento do átomo de La, observe que próximo das bordas de absorção do La, os valores de $f'$ e $f''$ sofrem uma descontinuidade. . . . .	44
Figura 14 – Soma dos fatores de estrutura de um determinado plano H, onde todas as ondas espalhadas pelos átomos estão em fora de fase. . . . .	46
Figura 15 – As ondas espalhadas pelos átomos estão em fase, fazendo com que os fatores de estrutura se somem. . . . .	46
Figura 16 – Raios-X incidente e o difratado, ambos fazem um ângulo $\theta_B$ com a amostra. . . . .	48

Figura 17 –Um zoom na figura 16, mostra que os átomos da amostra estão espaçados de $a$ , logo a onda incidente é plana. . . . .	49
Figura 18 –Pico de difração, $I_{max}$ é a intensidade máxima do pico de difração, $B$ é a largura na metade da intensidade máxima. . . . .	50
Figura 19 –O esquema mostra uma representação do experimento realizado por Borrmann. O feixe incidente é representado por $I_0$ , o transmitido é dado por $I_T$ e o feixe difratado é dado por $I_D$ , temos ainda que o feixe incidente e o difratado, fazem um ângulo $\theta_B$ com o plano cristalino. O cristal ainda gira em torno do eixo com velocidade angular $w$ . a) Cristal com menor espessura. b) Cristal com maior espessura. . . . .	54
Figura 20 –(a) Para cristais de grande espessura, em um experimento de difração, Borrmann observou o aparecimento de uma terceira mancha (2), a qual não era explicada pela teoria cinemática. Esta terceira mancha possuía a mesma intensidade da mancha (1). (b) Temos uma vista frontal do filme, as manchas aparesem na mesma direção. . . . .	55
Figura 21 –Intensidade do feixe transmitido $I_T$ , a curva de cima (a), mostra a intensidade para cristais de menor espessura, enquanto que a curva de baixo (b) mostra a intensidade para cristais de maior espessura (b). . . . .	56
Figura 22 –Onda eletromagnética, “presa” entre os planos cristalinos na forma de uma onda estacionária. . . . .	56
Figura 23 –Um feixe em condição de difração, ao incidir sobre um cristal grande, pode dar origem as múltiplas reflexões, nesse caso os planos cristalinos estão espaçados de $d$ e as múltiplas reflexões são representadas pelos números 2 e 3. . . . .	58
Figura 24 –A extinção primária, geralmente ocorre em cristais perfeitos, onde os feixes refletidos, dos vários planos cristalinos apontam todos na mesma direção, enquanto que aos feixes transmitidos das sucessivas reflexões apontam todos na mesma direção do feixe incidente. . . . .	59
Figura 25 –A extinção secundária ocorre geralmente em cristais com um alguma desordem na rede, de modo que os feixes refletidos apontam em direções diferentes. . . . .	59
Figura 26 –Vetor de onda $\vec{\beta}_H$ , e a sua parte real e imaginária, onde a parte real está relacionada com a propagação da onda, enquanto que a parte imaginária esta relacionada com a absorção da onda. . . . .	65

Figura 27 –Esfera de Ewald com centro em $L$ , temos que a onda incidente é dada por $I_0$ , a onda difratada é dada por $I_H$ . Tanto o vetor $I_0$ como o vetor $I_H$ , fazem um ângulo $\theta_B$ com a superfície do cristal, uma determinada família de planos $hkl$ , possui um $d$ determinado. Neste caso, consideramos que o índice de refração no interior do cristal é do vácuo. . . . .	70
Figura 28 –Nova esfera de Ewald cujo centro é $Q$ , neste caso, levamos em consideração que o índice de refração no interior do cristal é diferente do vácuo. O vetor da rede recíproca é dado por $\vec{H}$ . . . . .	71
Figura 29 –Temos aqui uma aproximação do ponto $Q$ na figura 28, temos que $\xi_H$ e $\xi_0$ são as correções feitas nos vetores de onda para que a lei de Bragg seja satisfeita. . . . .	72
Figura 30 –As linhas cheias próximas ao ponto $Q$ , são as chamadas superfícies de dispersão. . . . .	72
Figura 31 –Aproximação do ponto $Q$ na figura 30, neste caso vemos os ramos $\alpha$ e $\beta$ , referentes as superfícies de dispersão, além dos pontos $Q$ e $L$ . . . . .	73
Figura 32 –Cristal de placas paralelas com espessura $t_0$ , onde temos as seguintes condições de contorno, $\hat{n}.\hat{r} = 0$ para a superfície superior do cristal e $\hat{n}.\hat{r} = t_0$ para a superfície inferior do cristal. . . . .	74
Figura 33 –No caso Laue, o feixe difratado, emerge pela superfície oposta a superfície de entrada do feixe incidente, já no caso Bragg, o feixe difratado, emerge pela mesma superfície do feixe incidente. . . . .	75
Figura 34 –Esquema de reflexões simétricas (a) e assimétricas (b), que satisfazem ao caso Bragg. Na figura (a), os ângulos que o feixe incidente e o difratado fazem com a superfície do cristal são iguais a $\theta$ , nesse caso temos um exemplo de reflexão simétrica. na figura (b) os ângulos de entrada e saída do feixe em relação a superfície do cristal não são iguais. Essa diferença é dada pelo ângulo que a superfície do cristal, faz com o plano a ser analisado, nesse caso temos uma reflexão assimétrica. . . . .	78
Figura 35 –Esquema de reflexões simétricas (a) e assimétricas (b), que satisfazem ao caso Laue. Na figura (a), os ângulos que o feixe incidente e o difratado fazem com a superfície do cristal são iguais a $\theta$ , nesse caso temos um exemplo de reflexão simétrica. Na figura (b) os ângulos de entrada e saída do feixe em relação a superfície do cristal não são iguais. Essa diferença é dada pelo ângulo que a superfície do cristal, faz com o plano a ser analisado, nesse caso temos uma reflexão assimétrica. . . . .	79

Figura 36	–A figura apresenta um cristal de placas paralelas, com espessura $t$ . A superfície do cristal é representada pela cor laranja e abaixo os planos em azul claro. A reflexão azimutal aponta na direção normal a superfície do cristal, que geralmente é a direção de crescimento natural. . . . .	80
Figura 37	–Simulações feitas para o cristal de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , com uma espessura de $100\text{nm}$ . Podemos observar aqui, que a variação de $b_{ass}$ , tem uma leve influência sobre a posição do pico, o que não ocorre com a intensidade. . . . .	82
Figura 38	–Simulações feitas para o cristal de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , com uma espessura de $2\mu\text{m}$ . Observar aqui, que o efeito de $b_{ass}$ é bem maior, quando comparado com a simulação do cristal de $100\text{nm}$ . . . . .	83
Figura 39	–Simulações feitas para o cristal de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , com uma espessura de $20\mu\text{m}$ . Temos aqui que o perfil do pico muda completamente com a mudança do fator de assimetria. . . . .	84
Figura 40	–Simulação feita para a reflexão (200) do cristal de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . As intensidades cinemática e dinâmica são calculadas para essa reflexão em diferentes espessuras, podemos observar aqui que a intensidade cinemática tem um crescimento linear constante, enquanto que a intensidade dinâmica, ela fica constante a partir de certo ponto. . . . .	85
Figura 41	–Variação de $t_c$ com $\mathcal{F}_H$ , foi utilizado uma função do tipo $t_c = a_t(\mathcal{F}_H)^{-n_t}$ , onde os parâmetros $a_t$ e $n_t$ foram ajustados: $a_t = 4795.95(2)$ e $n_t = 1.035(9)$ . Para este cálculo utilizamos $\theta_B = 30^\circ$ e $\lambda = 1.54\text{\AA}$ . . . . .	87
Figura 42	–A influência de $V$ e $F_0$ sobre $t_c$ , podem ser combinadas no parâmetro $\mathcal{F}_H$ . Entretanto a utilização separada destes valores $V$ (esquerda) ou $F_0$ (direita), não mudam o comportamento de $t_c$ com $\mathcal{F}_H$ . Os valores utilizados nestas simulações foram: $\theta_B = 30^\circ$ , $\lambda = 1.54\text{\AA}$ , $ F_H  = 100, 150, 200, 250, 300, 350$ e $400$ , $ F_0  = 500$ no gráfico da esquerda, $V = 200\text{\AA}^3$ no gráfico da direita. . . . .	88
Figura 43	–Variação de $t_c$ com $\mathcal{F}_H$ pode ser ajustado com uma função do tipo $t_c = a_t(\mathcal{F}_H)^{-n_t}$ , onde $a_t$ e $n_t$ variam com $\theta_B$ . Estes cálculos foram realizados utilizando $V = 200\text{\AA}^3$ , $ F_0  = 500$ , $\lambda = 1.54\text{\AA}$ e $F_H = 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300, 350$ e $400$ . . . . .	89
Figura 44	–A variação de $a_t$ na função $t_c = a_t(\mathcal{F}_H)^{-n_t}$ com $\sin \theta_B$ pode ser ajustada através da função: $a_t = c_t + d_t \sin \theta_B$ , onde $c_t$ e $d_t$ são funções de $\lambda$ . . . . .	91
Figura 45	–A variação de $t_c$ com $\mathcal{F}_H$ não é afetada por $\phi_H$ . O gráfico principal mostra um exemplo com $\lambda = 1.54\text{\AA}$ , $V = 200\text{\AA}^3$ , $\theta_B = 30.0^\circ$ . A figura em insert, mostra a variação de $t_c$ com $\Lambda_0$ para todas as combinações dos parâmetros utilizados ate agora. . . . .	94

Figura 46 –O efeito da absorção, diminui o valor de  $t_c$  e esse efeito é maior para grandes valores de  $\Lambda_0$ . Temos ainda que para valores muito grandes de  $\Lambda_0$ , observa-se um limite para  $t_c$ , o qual é relacionado com uma limitação na profundidade de penetração dos raios X devido a absorção, esse efeito é desprezado na teoria cinemática. Esse limite para  $t_c$  pode ser calculado utilizando  $t_c^{\max} = 0.0433 \sin \theta_B / \mu_0$ , como é mostrado no insert. Estes calculos foram feitos através da combinação dos seguintes parâmetros:  $\lambda = 0.5, 0.7, 0.85, 1.0, 1.2, 1.54$  e  $1.75 \text{ \AA}$ ;  $\theta_B = 10, 15, 20, 25, 30, 35, 45, 55, 70$  e  $85^\circ$ ;  $|F| = 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300, 350$  e  $400$ ;  $V = 200 \text{ \AA}^3$ ;  $|F_0| = 500$ ;  $\phi_H = 0, 10, 25, 45, 90, 135$  e  $180^\circ$ . . . . . 95

Figura 47 –Exemplo para a determinação do tamanho critico geral. A razão  $t/\Lambda_0$ , onde  $t$  é a espessura para qual  $I_{\text{dyn}}/I_{\text{kin}} = 0.8$ , não depende de  $\Lambda_0$ . [Inset] A combinação dos parâmetros  $F_H$ ,  $\lambda$  e  $\theta_B$  os quais produzem um mesmo  $\Lambda_0$  iram resultar em uma mesma curva de  $I_{\text{dyn}}/I_{\text{kin}} \text{ vs. } t$ . No gráfico principal os seguintes parâmetros foram utilizados para se calcular as intensidades integradas:  $V = 200 \text{ \AA}^3$ ,  $\lambda = 1.75 \text{ \AA}$ ,  $\theta_B = 70^\circ$ ,  $|F_0| = 500$ . Os fatores de estrutura foram  $F_H = 400, 200$  e  $100$ , os quais resultaram em  $\Lambda_1 = 29803.6059 \text{ \AA}$ ,  $\Lambda_2 = 59862.7483 \text{ \AA}$  e  $\Lambda_3 = 119725.4967 \text{ \AA}$  respectivamente, e suas espessuras críticas respectivamente foram  $t_1 = 8591.0670 \text{ \AA}$ ,  $t_2 = 17255.7549 \text{ \AA}$  e  $t_3 = 34511.5880 \text{ \AA}$ . Para a figura em *inset*,  $\Lambda_0 = 100000.0$ ,  $V = 200 \text{ \AA}^3$  e  $F_0 = 500$  para todas as curvas, enquanto que os outros parâmetros foram: a)  $\lambda = 0.85 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 10^\circ$  e  $|F_H| = 45.5501$ ; b)  $\lambda = 0.85 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 35^\circ$  e  $|F_H| = 150.4566$ ; c)  $\lambda = 1.00 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 10^\circ$  e  $|F_H| = 38.7176$ ; d)  $\lambda = 1.00 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 35^\circ$  e  $|F_H| = 127.8881$ ;  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 10^\circ$  e  $|F_H| = 25.1413$ ;  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 35^\circ$  e  $|F_H| = 83.0442$ . . . . . 97

Figura 48 –Esse é o padrão de difração de uma enzima cristalizada. Os pontos pretos, representam diferentes reflexões presentes no cristal, a maneira como eles estão dispostos está ligada ao grupo espacial da amostra. . . . . 100

Figura 49 –(a) Esquema de uma molécula formada por 5 átomos; (b) Representação de todas as possíveis distâncias interatômicas; (c) Função de Patterson obtida pela translação dos vetores posição em (b) utilizando uma origem comum. . . 103

- Figura 50 –A figura da esquerda apresenta uma seção do espaço de Patterson, gerada a partir de uma simulação via teoria dinâmica para um monocristal de KDP. A figura da direita, foi retirada do artigo original de Patterson, onde temos a mesma secção. Observamos aqui, que ambas as figuras apresentam certas semelhanças. A distância do centro das figuras para os primeiros pontos de máximo, apresentam as mesmas distâncias e direções, o que indica que as posições dos oxigênios em ambos os casos é equivalente. . . . . 107
- Figura 51 –A figura apresenta um esquema dos cristais simulados. As dimensões  $t_a$  e  $t_b$  são muito maiores que a dimensão  $t$ , temos ainda que a onda incidente e difratada, entram e saem pelo mesmo plano, respeitando assim a condição de Bragg para o caso da reflexão. . . . . 111
- Figura 52 –A figura apresenta as coordenadas do átomo de oxigênio, obtidas dos refinamentos, para o monocristal de  $ZnFe_2O_4$  com diferentes espessuras. Na figura (a), temos o refinamento feito no SHELXL, sem utilizar o fator de correção para extinção, na figura (b), utilizamos novamente o SHELXL, mas dessa vez com o fator de correção para extinção e na figura (c), o refinamento realizado com a teoria dinâmica. Observamos aqui que sem o fator de correção pela extinção, os resultados obtidos, possuem significado até  $5\mu m$ , se levarmos em consideração o fator de extinção, esse valor aumenta para  $80\mu m$ . Entretanto, em ambos os casos, para os cristais de maior espessura, os resultados obtidos entram em divergência com as estruturas reais, nesse caso, faz-se necessário a utilização de modelagem dinâmica para se refinar a estrutura corretamente. . 113
- Figura 53 –A figura apresenta as coordenadas do átomo de oxigênio obtidas após os refinamentos. Observamos aqui que não levanto em conta o fator de correção de extinção, figura (a), os resultados obtidos pelo SHELXL, são validos até cerca de  $30\mu m$ , considerando esta correção, figura(b), temos que valor de espessura aumenta para  $70\mu m$ . Novamente para valores muito grandes de espessura, a teoria cinemática mesmo levando em consideração o fator de correção por extinção, falha, neste caso, novamente faz-se necessário a utilização de modelagem via teoria dinâmica, figura (c). . . . . 115
- Figura 54 –A figura apresenta os resultados obtidos pelo refinamento utilizando o SHELXL sem o fator de correção por extinção. Observamos aqui que as coordenadas de todos os átomos possuem um comportamento coerente até próximo de  $20\mu m$ , entretanto a partir dessa espessura, os resultados começam a divergir rapidamente, chegando a estrutura totalmente diferentes das estruturas originais. . . 116

Figura 55 –A figura apresenta os valores para a as coordenadas atômicas obtidas nos refinamentos, utilizando o fator de correção para a extinção. Observamos que para espessuras próximas até $200\mu m$ , os resultados observados, são semelhantes aos observados na estrutura real. . . . .	117
Figura 56 –O gráfico, apresenta os resultados dos refinamentos, tendo como base a teoria dinâmica, podemos observar aqui que em todo o intervalo de espessura, os refinamentos apresentam resultados bastante semelhantes. . . . .	118
Figura 57 –Observamos que para diferentes cristais, temos diferentes curvas de $\sigma^2$ como função da espessura. Com essa curva, podemos ter uma ideia. . . . .	120
Figura 58 –Amostra STO_06 colada no porta amostras, sobre a cabeça goniométrica, nesse caso, foi utilizada uma cola especial que transmite o mínimo de tensão possível a amostra. A amostra possui o formato de placas paralelas com uma espessura de $414\mu m$ . Uma vez que o cristal é alinhado no centro do difratômetro, o próximo passo é a aquisição das reflexões. . . . .	122
Figura 59 –A figura apresenta uma das reflexões assimétricas do cristal de $SrTiO_4$ (116). Ao final da aquisição de dados temos um total de 1668 reflexões, considerando as 12 amostras e a quantidade de reflexões obtidas em cada. Aqui pl3 é referente a região do detector que foi utilizada para realizar a medida e Eta é o nome do motor, utilizado para realizar a varredura. . . . .	123

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Os cristais estudados nesse capítulo foram divididos em quatro categorias, aqui estão as condições de contorno utilizadas em cada um dos casos. . . . .	87
Tabela 2 – Lista com os valores de $a_t$ e $n_t$ obtidos pelo ajuste da função $t_c = a_t(\mathcal{F}_H)^{-n_t}$ para diferentes valores de $\theta_B$ . Os cálculos foram feitos para o caso 1: uma estrutura com centro de simétrica e $\mu_0 = 0$ . . . . .	90
Tabela 3 – Lista de parâmetros $c_t$ e $d_t$ obtidos pelo ajuste da função $a_t = c_t + d_t \sin \theta_B$ , para diversos valores de $\lambda$ . . . . .	91
Tabela 4 – Coordenadas atômicas do cristal de $\text{RbBrF}_4$ , refinadas por ambas as teorias da difração. Os resultados obtidos possuem uma diferença entre a terceira e quarta casa decimal. . . . .	110
Tabela 5 – Coordenadas atômicas do $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , obtidas a partir do arquivo cif. Os átomos de Zn e Fe estão em coordenadas não refináveis. O átomo de oxigênio possui coordenadas refináveis entretanto, estas são vinculadas e possuem o mesmo valor. . . . .	112
Tabela 6 – A tabela apresenta as coordenadas atômicas do monocristal de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , obtidas a partir do arquivo cif. Os átomos de potássio e fósforo, possuem coordenadas não refináveis. O átomo de hidrogênio, possui a coordenada x, refinável e o átomo de oxigênio, possui todas as coordenadas refináveis. . . . .	114
Tabela 7 – Coordenadas atômicas do $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , obtidas a partir do arquivo cif. Observa-se que todos os átomos possuem pelo menos uma coordenada refinável, com exceção do oxigênio 1. . . . .	116
Tabela 8 – Amostras de $\text{SrTiO}_4$ e Si, com suas respectivas espessuras. . . . .	121
Tabela 9 – Essa tabela apresenta algumas reflexões do cristal de $\text{SrTiO}_4$ em função da espessura. Podemos observar aqui que algumas reflexões, são explicadas pela teoria cinemática, uma vez que seu valor aumenta a medida que a espessura aumenta, contudo outras reflexões não apresentam o mesmo comportamento. . . . .	124
Tabela 10 – Essa tabela apresenta algumas reflexões do cristal de Si em função da espessura. Podemos observar aqui que algumas reflexões, são explicadas pela teoria cinemática, uma vez que seu valor aumenta a medida que a espessura aumenta, entretanto outras reflexões não apresentam o mesmo comportamento. . . . .	124
Tabela 11 – Intensidades calculadas pelas teorias da difração para o monocristal de $\text{SrTiO}_4$ com espessura de $414\mu\text{m}$ . . . . .	125

Tabela 12 –Intensidades calculadas pelas teorias da difração para o cristal de Si com espessura de $403.7\mu m$ . . . . .	125
Tabela 13 –Ajustes feitos em todas as reflexões de todas as amostras de STO. É possível observar que com o aumento da espessura, o ajuste pela teoria cinemática tem um aumento na divergência, enquanto que pela teoria dinâmica, o ajuste fica bem próximo de 1.0 % em todos os casos. . . . .	125
Tabela 14 –Ajustes feitos em todas as reflexões de todas as amostras de Si. É possível observar que com o aumento da espessura, o ajuste pela teoria cinemática tem um aumento na divergência, enquanto que pela teoria dinâmica, o ajuste fica bem próximo de 1.0 % em todos os casos. . . . .	126

## LISTA DE SÍMBOLOS

- $\theta$ : Ângulo que o feixe incidente e difratado fazem com a reflexão do cristal;
- $d$ : Espaçamento entre os planos cristalinos;
- $l$ : Diferença de caminho entre o feixe incidente e o difratado;
- $\lambda$ : Comprimento de onda;
- $n$ : Ordem do feixe difratado;
- $h k l$ : Índices de Miller;
- $\vec{S}$ : Vetor direção de propagação do feixe de raios X difratados pelo cristal;
- $\vec{S}_0$ : Vetor direção de propagação do feixe de raios X incidente no cristal;
- $V$ : Volume da cela unitária;
- $a b c$ : Parâmetros de rede da cela unitária;
- $r_e$ : Raio clássico do elétron;
- $\vec{E}$ : Vetor campo elétrico;
- $e$ : Carga do elétron;
- $m$ : Massa do elétron;
- $w_0$ : Frequência angular da onda incidente;
- $\vec{k}_0$ : Vetor de onda da onda incidente;
- $\vec{p}$ : Momento total da onda;
- $\vec{p}_e$ : Momento do elétron;
- $\alpha$ : Polarizabilidade da onda;
- $\vec{H}_e$ : Vetor campo magnético gerado por um dipolo;
- $\vec{E}_e$ : Vetor campo elétrico gerado por um dipolo;
- $\vec{P}_e$ : Momento de dipolo;
- $\vec{u}$ : Direção de propagação da onda;

- $C$ : Velocidade da luz;
- $\phi$ : Ângulo referente a polarização da onda;
- $\hat{n}$ : Direção normal ao plano cristalino;
- $\rho(\vec{r})$ : Densidade eletrônica;
- $f$ : Fator de espalhamento atômico;
- $E_a$ : Amplitude da onda espalhada pelo átomo;
- $E_e$ : Amplitude da onda espalhada pelo elétron;
- $f'$  e  $f''$ : Fator de correção para o fator de espalhamento;
- $\vec{H}$ : Vetor da rede recíproca;
- $F_H$ : Fator de estrutura;
- $F_{\vec{H}}$ : Fator de estrutura com índices de Miller negativos;
- $\phi_H$ : Fase do fator de estrutura;
- $\mu_0$ : Coeficiente de absorção linear;
- $t_0$ : Espessura do cristal;
- LP: Fator de Lorentz-Polarização;
- $\theta_B$ : Ângulo que satisfaz a lei de Bragg;
- $I_0$ : Intensidade da onda incidente;
- $I_H$ : Intensidade da onda difratada;
- $I_T$ : Intensidade da onda transmitida;
- $\vec{D}$ : Vetor deslocamento elétrico;
- $\vec{\beta}_0^e$ : Vetor de onda da onda incidente dentro da matéria;
- $\vec{\beta}_H^e$ : Vetor de onda da onda difratada dentro da matéria;
- $\gamma_0$ : Cosseno diretor da onda incidente;
- $\gamma_H$ : Cosseno diretor da onda difratada;

- $\kappa$ : Constante dielétrica;
- $b_{ass}$ : Fator de correção para reflexões assimétricas;
- $t$ : Caminho percorrido pelo feixe no interior do cristal;
- $\alpha_{ass}$ : Correção dos ângulos para reflexões assimétricas;
- $h_{ass} k_{ass} l_{ass}$ : Índices de Miller para reflexões assimétricas;
- $h_{az} k_{az} l_{az}$ : Índices de Miller para a reflexão azimutal;
- $I_{kin}$ : Intensidade prevista pela teoria cinemática;
- $I_{dyn}$ : Intensidade prevista pela teoria dinâmica;
- $t_c$ : Tamanho crítico;
- $\mathcal{F}_H$ : Poder de espalhamento de uma reflexão;
- $\Lambda_0$ : Comprimento de extinção;
- $Z$ : Número atômico;
- $w_i$ : Fator de normalização sobre as intensidades;
- $y_{C,i}$ : Intensidade calculada no ponto  $i$ ;
- $y_{O,i}$ : Intensidade observada no ponto  $i$ ;
- $N$ : Número de reflexões analisadas;
- $y_{C,H}$ : Intensidade calculada para a reflexão  $H$ ;
- $y_{O,H}$ : Intensidade observada para a reflexão  $H$ ;
- $y_{ext}$ : Fator de correção para extinção;
- $x$  e  $z$ : Coordenadas atômicas fracionárias;
- $\sigma^2$ : Parâmetro de confiança sobre a estrutura refinada;

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO . . . . .	24
2	TEORIA CINEMÁTICA . . . . .	28
2.1	Lei de Bragg e Equações de Laue . . . . .	28
2.2	Rede Reciproca . . . . .	31
2.3	Espalhamento . . . . .	36
2.3.1	<i>Espalhamento para um elétron</i> . . . . .	36
2.3.2	<i>Espalhamento para um átomo</i> . . . . .	40
2.4	Fator de Estrutura . . . . .	44
2.5	Fator de Absorção . . . . .	47
2.6	Fator de Lorentz . . . . .	48
2.7	Fator Térmico . . . . .	51
2.8	Expressão da Intensidade . . . . .	52
3	TEORIA DINÂMICA . . . . .	54
3.1	Problemática da Teoria Cinemática . . . . .	54
3.1.1	<i>Efeito Borrmann</i> . . . . .	54
3.1.2	<i>Extinção</i> . . . . .	57
3.2	Interação onda matéria . . . . .	60
3.3	Constante Dielétrica . . . . .	63
3.4	Teoria dinâmica e as equações de Maxwell . . . . .	64
3.5	Superfície de dispersão . . . . .	69
3.6	Caso Geral . . . . .	74
3.6.1	<i>Caso Laue</i> . . . . .	76
3.6.2	<i>Caso Bragg</i> . . . . .	77
3.7	Reflexões simétricas e assimétricas e o fator de assimetria . . . . .	78
3.7.1	O cálculo de $\alpha_{ass}$ . . . . .	78
3.7.2	Um estudo sobre o fator de assimetria . . . . .	81
4	UM LIMITE DE APLICAÇÃO PARA A TEORIA CINEMÁTICA . . . . .	85
4.1	Metodologia . . . . .	86
4.2	Caso 1: Cristais com centro de simetria não absorvedores. . . . .	87
4.3	Caso 2: Cristais sem centro de simetria não absorvedores. . . . .	93
4.4	Casos 3 e 4: Cristais com e sem o centro de simetria com $\mu \neq 0$ . . . . .	94
4.5	Limite geral. . . . .	96

<b>5</b>	<b>FUNDAMENTOS DA RESOLUÇÃO DE ESTRUTURA VIA TEORIA CINEMÁTICA.</b>	<b>99</b>
<b>5.1</b>	<b>Resolução de estrutura e a densidade eletrônica</b>	<b>99</b>
<b>5.1.1</b>	<b>O método de Patterson.</b>	<b>102</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Refinamento de estrutura.</b>	<b>104</b>
<b>6</b>	<b>METODOLOGIA DE RESOLUÇÃO DE ESTRUTURA VIA TEORIA DINÂMICA.</b>	<b>105</b>
<b>7</b>	<b>RESOLVENDO ESTRUTURAS.</b>	<b>109</b>
<b>7.1</b>	<b>Cristal real de RbBrF<sub>4</sub></b>	<b>110</b>
<b>7.2</b>	<b>Dados simulados</b>	<b>110</b>
<b>7.2.1</b>	<b>Cristal simulado de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>112</b>
<b>7.2.2</b>	<b>Cristal simulado de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>	<b>113</b>
<b>7.2.3</b>	<b>Cristal simulado de Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub></b>	<b>115</b>
<b>7.3</b>	<b>Parâmetro <math>\sigma^2</math></b>	<b>118</b>
<b>7.4</b>	<b>SrTiO<sub>4</sub> &amp; Si</b>	<b>120</b>
<b>7.4.1</b>	<b>Metodologia</b>	<b>121</b>
<b>7.4.2</b>	<b>Resultados</b>	<b>123</b>
<b>8</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>127</b>
<b>9</b>	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS</b>	<b>128</b>
	<b>ANEXO A - ARTIGO PUBLICADO</b>	<b>129</b>
	<b>ANEXO A - ROTINA DE RESOLUÇÃO DE ESTRUTURAS PELA TEORIA DINÂMICA (SRDT).</b>	<b>139</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>140</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Quando queremos entender o funcionamento de uma máquina, um motor por exemplo, desmontamos este e estudamos cada peça separadamente. O estudo de cada "pedaço" do motor, no final das contas, vai nós ensinar como o todo funciona, uma vez que entendemos o seu funcionamento, irá melhorar o seu desempenho, podemos construir um outro motor de maneira mais barata, mais ecologicamente correta, um motor mais leve etc. Quando agora falamos sobre a matéria, estamos interessados nas diversas propriedades, como por exemplo: se o material é um bom condutor ou um bom isolante, se é duro ou se ele é maleável, se suporta uma temperatura muito elevada entre diversas outras propriedades, ou ainda se uma proteína pode curar uma certa doença, ou matar um certo vírus. Para isto, devemos estudar a estrutura da matéria e sabermos como os átomos estão dispostos no espaço, pois essa é uma informação fundamental para entendermos tais propriedades.

Quando falamos em estrutura da matéria, logo imaginamos átomos periodicamente espaçados no espaço, que a olho nu é impossível visualizar, visto que a distância entre estes átomos, possui uma ordem de grandeza da ordem de alguns angströms. Com a descoberta dos raios-X em 1895 pelo físico alemão Röntgen e posteriormente com a descoberta da difração de raios-X em 1912 por M. von Laue, foi possível visualizar a estrutura cristalina, pois este tipo de radiação possui um comprimento de onda da mesma ordem que a distância interplanar. A primeira estrutura resolvida foi o NaCl por W. L. Bragg e M. von Laue em 1913 [1], de lá para cá, uma infinidade de cristais, orgânicos e inorgânicos, tiveram suas estruturas determinadas. Neste caso, a difração de raios-X foi, e ainda é, uma ferramenta fundamental para a resolução destas estruturas.

A difração de raios X é uma das principais técnicas, quando falamos em caracterização de materiais cristalinos. Esta técnica nos permite a obtenção de diversas informações sobre a rede cristalina, entre elas: grupo espacial, posições atômicas, densidade eletrônica, alguns parâmetros das ligações químicas, como comprimento e ângulo das ligações, além de identificar e quantificar as fases cristalinas, analisar a ocupação em sítios cristalográficos por dopantes entre outras [2]. Além disso, podemos utilizar a difração de raios-X para resolver a estrutura cristalina [2, 3].

Desde sua descoberta, os raios X foram exaustivamente estudados e inúmeros pesquisadores contribuíram para o desenvolvimento de uma teoria que descrevesse não só a propagação, mas também a interação deste tipo de radiação com a matéria, esta teoria foi chamada de teoria cinemática da difração de raios-X. A Teoria cinemática, também chamada de teoria geométrica da difração de raios X, pois leva em consideração apenas fatores geométricos para

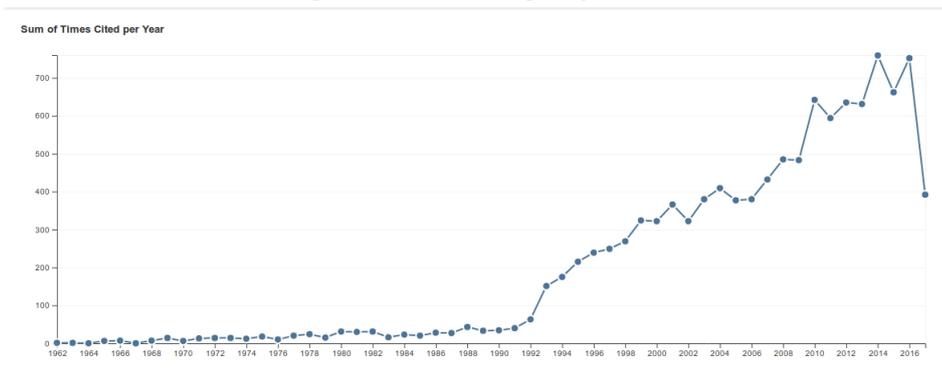
que ocorra a difração (Lei de Bragg 2.1). Entre outras características desta teoria, temos que o espalhamento de um átomo o qual não é afetado por outros átomos ao seu redor [4], ela considera que o índice de refração no interior da matéria é igual ao exterior e ainda que o feixe de raios X sofre uma única reflexão ao entrar nos cristais [5].

Com o passar do tempo, em experimentos de difração, observaram uma falta de concordância com os resultados previstos pela teoria cinemática, chegando ao ponto onde a teoria era totalmente inválida, como por exemplo o efeito Borrmann [4], o qual foi um dos primeiros efeitos puramente dinâmicos observados na prática. Esse fenômeno será discutido no capítulo 3 sobre teoria dinâmica. Logo percebeu-se que a teoria cinemática era válida apenas para o caso de cristais de baixa espessura. De acordo com Darwin [6, 7], a teoria geométrica da difração de raios X não poderia estar correta, pois ela viola um princípio físico fundamental, a conservação de energia. A teoria cinemática funciona bem para cristais com pouca espessura, pois o caminho percorrido pelos raios X no interior do cristal é muito pequeno. Sendo assim, a interação entre as ondas incidentes e espalhadas no interior do cristal é quase inexistente, e são desprezados efeitos como absorção.

Fez se então necessário o desenvolvimento de uma nova teoria da difração, a qual leva em conta as interações entre as ondas incidente e difratada no interior do cristal, além disso esta nova teoria também considera que as ondas no interior do cristal devem ser diferentes das do meio externo. Esta nova teoria é chamada de teoria dinâmica [4, 6, 7] e é utilizada quando se trabalha com monocristais de grande espessura e alto grau de perfeição. A teoria dinâmica leva em consideração alguns princípios básicos, como a lei de Bragg e as equações de Maxwell, além disso a teoria também leva em consideração o princípio de conservação da energia, deste modo, podemos dizer que a teoria cinemática é uma boa aproximação para o caso de um cristal de pouca espessura, visto que o caminho percorrido pelo feixe no interior do cristal é muito pouco para que exista algum tipo de interação [4].

Pesquisas relacionadas esta teoria haviam sido reduzidas durante um certo tempo, porém, nos anos 80, com o desenvolvimento dos síncrotrons de segunda e terceira geração com o alto grau de brilho abriram novas possibilidades para a difração de raios-X [8]. A Figura 1, apresenta o número de citações por ano, que possuem o tópico teoria dinâmica da difração de raios-X em seu escopo.

Figura 1 – Número de citações em que a teoria dinâmica da difração de raios X por ano. O crescimento de trabalhos em cima desta teoria, em meados de 1980, são devido ao aparecimento de síncrotrons de segunda e terceira geração.



Fonte: Web of Science.

A primeira teoria dinâmica foi desenvolvida por Darwin [6, 7] no ano de 1914. Em sua teoria, Darwin tratou o cristal como uma sequência infinita de planos atômicos espaçados de uma distância  $d$ , onde cada plano da origem a uma reflexão que subsequentemente pode ser re-espalhada na direção do feixe incidente [9, 8]. Desde então, outras teorias dinâmicas foram desenvolvidas, como a escrita por Ewald entre os anos de 1916 e 1917 [9, 10, 8]. Em 1931, o tratamento de Ewald foi reformulado por von Laue, o qual resolveu as equações de Maxwell para um meio periódico complexo de constantes dielétricas [9, 11].

Muitos foram os trabalhos desenvolvidos utilizando a teoria dinâmica, alguns modificando parte da teoria, como por exemplo Kuriyama *et. al.* [12], o qual descreveu os coeficientes da série de Fourier da densidade eletrônica como uma função temporal, para simular os defeitos provenientes das imperfeições no meio cristalino. Outros como Durbin [13] levaram em consideração o spin do elétron na interação entre a onda e a matéria, enquanto que outros comparam as duas teorias da difração, como Caticha [14, 15] que mostra que ambas as teorias são equivalentes para baixas intensidades. Diversos outros trabalhos foram publicados com a aplicação direta da teoria dinâmica: [16, 17, 18, 19, 20, 21, 22], onde esta teoria foi utilizada para discutir os dados obtidos por difração de raios X, para os mais diversos tipos de cristais. Suzuki *et.al.* [17] observaram o aparecimento de efeitos dinâmicos em cristais de proteínas, com aproximadamente  $200\mu m$  de espessura, os autores sugerem neste trabalho, a utilização da teoria dinâmica para a resolução de estruturas. Cabral *et.al.* [21] utilizou a teoria dinâmica para explicar o mecanismo de crescimento das nanopartículas de  $BiFeO_3$ , neste caso, as nanopartículas cresciam até certo ponto onde a teoria cinemática perdia sua validade. Morelhão *et.al.* [20] utilizaram a teoria dinâmica para investigar o dano por radiação causado nos cristais orgânicos de D-alanina.

Outro importante estudo que está sendo desenvolvido dentro da cristalografia, é o que relaciona o laser de raios-X (*free-electron laser*) com a teoria dinâmica. Shastri *et. al.* [23]

descreveram o comportamento do laser de raios-X ao passar por monocromadores de silício (111) e (444) de uma e duas reflexões. Os autores tentaram entender o desempenho da óptica de raios-X atual para estas novas fontes. A saber, os cristais monocromadores utilizados atualmente são considerados cristais perfeitos e de grande espessura, além disso, o *free-electron laser* é uma fonte altamente coerente e de grande intensidade, de modo que este é o caso ideal para a aplicação da teoria dinâmica.

Como vimos, diversos trabalhos utilizaram a teoria dinâmica para explicar algum fenômeno, observado nos resultados de difração, cuja teoria cinemática não conseguiu explicar. Dessa forma observou-se então a necessidade da cristalografia moderna, de uma rotina de refinamento de estrutura baseado na teoria dinâmica. Neste trabalho desenvolvemos uma metodologia de resolução de estrutura, baseada unicamente na teoria dinâmica da difração de raios X. Apesar de existirem diversas rotinas de resolução de estrutura, não existia nenhuma que leva em consideração unicamente a teoria dinâmica (a palavra unicamente neste caso, foi utilizada no sentido de que existem algumas rotinas que utilizam partes da teoria dinâmica para resolver as estruturas, como por exemplo o GSAS II e o SHELX [24, 25], em ambos os casos, um fator de correção para a extinção é utilizado [26]), mas as intensidades calculadas por essas rotinas são puramente cinemáticas). Observa-se que as rotinas convencionais de resolução de estrutura, começam a apresentar resultados errados em dezenas de micrômetros de espessura, a medida que a espessura do cristal aumenta, na ordem de centenas de micrômetros de espessura, mesmo utilizando correções de natureza dinâmica, estes programas falham. A rotina desenvolvida apresentou resultados aceitáveis em todas as espessuras utilizadas neste trabalho.

A tese é dividida em 3 partes. Na primeira parte, daremos foco às teorias da difração, descreveremos suas características e os parâmetros necessários para o cálculo da intensidade da onda difratada, neste caso foi feita uma revisão bibliográfica sobre o tema. Ao leitor que já é familiarizado com as teorias da difração, pode optar por começar a leitura a partir da segunda parte. A intensidade, como já foi falado é um dos pontos mais importantes para a resolução de estrutura, a segunda parte da tese, é então focada na diferença entre as intensidades calculadas pelas duas teorias, nesta parte, criamos um parâmetro chamado de tamanho crítico ( $t_{crit}$ ), a partir do qual foi possível determinar através de uma equação, o quanto a intensidade prevista por uma teoria é diferente da outra. A segunda parte da tese, também aborda o limite de aplicação da teoria cinemática. Por fim, na terceira parte da tese, iremos focar na resolução estrutural, iniciando com as metodologias convencionais e depois a metodologia desenvolvida a partir da teoria dinâmica. Iremos mostrar na terceira parte, resoluções de estrutura utilizando as metodologias convencionais e a metodologia desenvolvida.

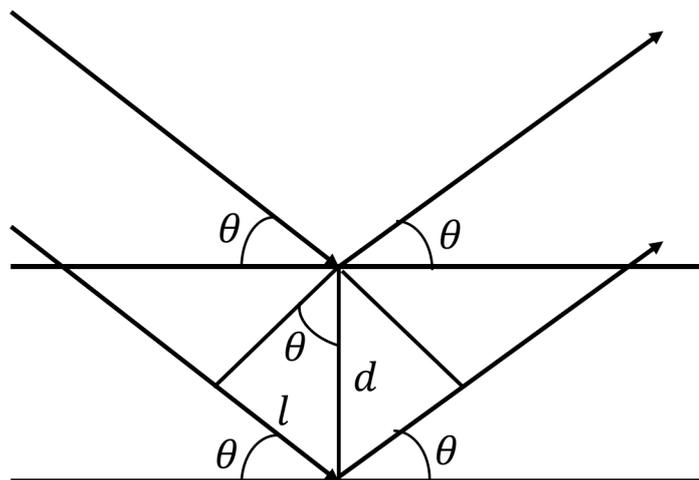
## 2 TEORIA CINEMÁTICA

A teoria cinemática, considera que a onda sofre uma única reflexão no interior do cristal, além disso, ela despreza o índice de refração da matéria, entre diversos outros fenômenos, que será mostrado com mais detalhes nos próximos capítulos. Muitos autores, consideram a teoria cinemática, como uma boa aproximação para a teoria dinâmica. A teoria cinemática funciona muito bem, quando o cristal é fino o bastante ou imperfeito para que os efeitos dinâmicos sejam desprezíveis. Nesse capítulo será descrito as bases da teoria cinemática.

### 2.1 Lei de Bragg e Equações de Laue

Quando é falado sobre difração de raios-X em cristais, dois fatos devem ser sempre lembrados: o primeiro é que o feixe incidente, a normal do plano cristalino e o feixe espalhado são sempre coplanares e o segundo fato é que o ângulo entre o feixe incidente e o plano cristalino é sempre igual ao feixe espalhado e o mesmo plano [2]. Na Figura 2, os planos cristalinos espaçados de uma distância  $d$ , temos ainda que o feixe incidente e o refletido fazem um ângulo  $\theta$  com o plano difratante.

Figura 2 – Configuração geométrica da lei de Bragg. Os planos cristalinos nesse caso estão espaçados de  $d$ , a diferença de caminho entre os feixes é dada por  $l$  e  $\theta$  é o ângulo que o feixe faz com o plano cristalino.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Seja uma onda eletromagnética incidente, plana e monocromática de comprimento de onda  $\lambda$ , e ainda que a diferença de caminho entre o feixe incidente e o feixe refletido é  $2l$  onde  $l$  é escrito da seguinte forma:  $l = d \sin \theta$ . Logo o fenômeno de difração ocorre quando a diferença de caminho entre a onda incidente e a onda espalhada é um número inteiro deste comprimento de onda, isso acontece pois este comprimento de onda possui a mesma ordem de

grandeza entre os centros espalhadores. Como a diferença de caminho entre a onda incidente e a onda espalhada é  $2l$ , temos então a equação 2.1 que é conhecida como equação de Bragg ou lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (2.1)$$

Na equação de Bragg,  $n$  é um número inteiro e está relacionado com a ordem do feixe difratado. Quando é falado sobre cristalografia, diferentes ordens de difração são consideradas quando estes valores são modificados de  $(h k l)$  para  $(nh nk nl)$  [27]. Por exemplo se a reflexão de primeira ordem ocorrer no plano  $(111)$ , em um certo ângulo  $\theta$ , temos a seguinte relação:

$$\frac{1\lambda}{2d_{111}} = \sin \theta. \quad (2.2)$$

A reflexão de segunda ordem que ocorre no mesmo conjunto de planos, acontece no ângulo:

$$\frac{2\lambda}{2d_{111}} = \sin \theta, \quad (2.3)$$

mas convencionou-se como a primeira reflexão do plano  $(222)$ :

$$\frac{1\lambda}{2d_{222}} = \sin \theta, \quad (2.4)$$

de maneira análoga a reflexão de terceira ordem do plano  $(111)$ , ocorre no ângulo:

$$\frac{3\lambda}{2d_{111}} = \sin \theta, \quad (2.5)$$

novamente é mais convencional indicá-la como sendo a primeira reflexão do plano  $(333)$  ou seja:

$$\frac{1\lambda}{2d_{333}} = \sin \theta. \quad (2.6)$$

Observe que  $d_{111} = 2d_{222} = 3d_{333}$ , desta forma, as três equações são idênticas e o mesmo vale para todos os planos cristalinos, desta forma a lei de Bragg é utilizada de forma simplificada:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta. \quad (2.7)$$

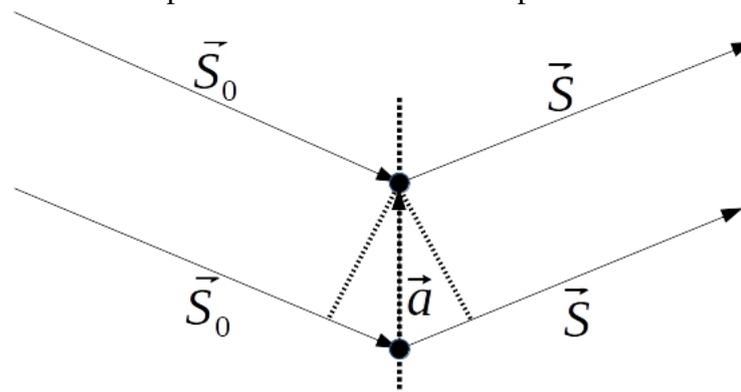
Existe ainda o caso em que  $n = 0$ , nesta condição o feixe difratado possui a mesma direção do feixe incidente, neste caso o feixe refletido não pode ser observado [2].

A equação de Bragg descreve o fenômeno de difração em termos de uma equação escalar. Entretanto um cristal possui simetrias nas três direções espaciais, desta forma, precisamos de equações as quais descrevam o comportamento da difração nas três direções de maneira

vetorial.

Considerando uma sequência de elementos espalhadores (átomos) espaçados de uma distância  $a$  em uma direção qualquer. Seja o feixe de raios-X incidente dado pelo vetor  $\vec{S}_0$ , e depois que o feixe é espalhado por uma linha de átomos, a nova direção do feixe é dada pelo vetor  $\vec{S}$ . Seja a projeção do vetor  $\vec{a}$  nas direções dos feixes incidentes e refletidos, a diferença de caminho da onda incidente e a onda refletida é  $\vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0)$ .

Figura 3 – Linha de elementos espalhadores espaçados de uma distância  $a$ .  $\vec{S}_0$  representa o vetor do feixe incidente e  $\vec{S}$  representa o vetor do feixe espalhado.



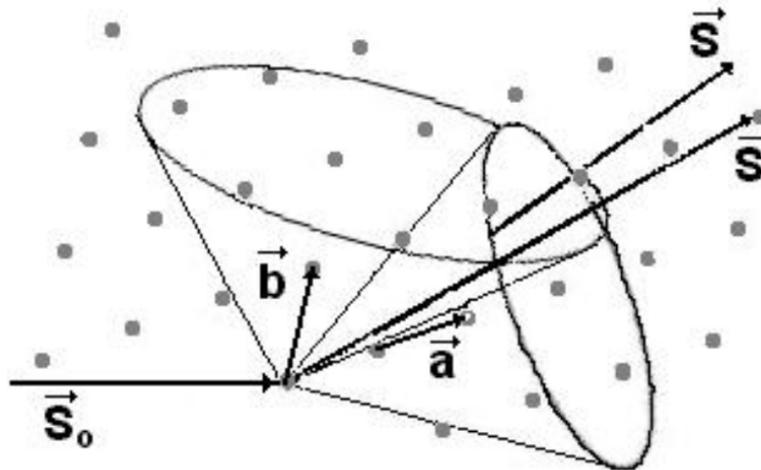
Fonte: Elaborada pelo autor.

A equação de Bragg 2.7 diz que a diferença de caminho total deve ser igual a um número inteiro do comprimento de onda, dessa forma a equação 2.10:

$$\vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = h\lambda. \quad (2.8)$$

Seja  $h$  um número inteiro qualquer e  $\vec{a} \cdot \vec{S} - \vec{a} \cdot \vec{S}_0$  a diferença de caminho total. Ambos os feixes incidente e refletido não são necessariamente coplanares, desta forma, fixando o vetor  $\vec{S}_0$  e o ângulo de espalhamento, pode-se variar a direção do vetor  $\vec{S}$  e desta forma gerar um cone na linha de átomos [28].

Figura 4 – Cones de Laue, aparecem quando fixamos o feixe incidente e o ângulo em que ocorre a difração e variamos a direção do feixe espalhado.



Fonte: Modificada pelo autor [28].

Se agora os átomos estão dispostos tridimensionalmente e para efeito de generalidade, as distâncias entre os átomos em cada uma das direções é diferente, logo é escrita uma equação para cada direção:

$$\begin{aligned}
 \vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) &= h\lambda, \\
 \vec{b} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) &= k\lambda, \\
 \vec{c} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) &= l\lambda.
 \end{aligned}
 \tag{2.9}$$

Estas equações 2.10 são chamadas de as três equações de Laue e elas enfatizam a natureza tridimensional da difração [2]. Historicamente as equações de Laue foram desenvolvidas antes da equação de Bragg.

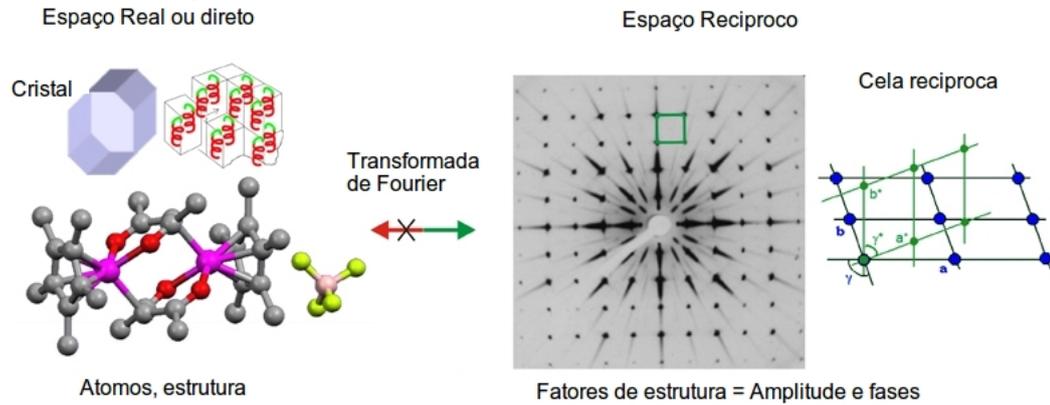
## 2.2 Rede Recíproca

Quando é falado de difração de raios-X para o estudo de cristais, devemos ter em mente que esta não é uma técnica direta, ou seja, ela não visualiza o espaço real como mostrado na figura 5. Sabe-se que os raios-X, são uma onda eletromagnética com comprimento de onda da ordem do espaçamento entre os átomos em um cristal, sendo assim, a rede cristalina funciona como uma rede de difração.

O resultado da interação entre os raios-X e a rede cristalina é o padrão de difração no chamado espaço recíproco. Entre o espaço real e o espaço recíproco, existe uma relação holística ou seja todos os detalhes de um espaço afeta o outro e vice-versa. Em termos matemáticos, para sair do espaço real para o espaço recíproco, deve-se aplicar uma transformada de Fourier e do espaço recíproco para o espaço real seria uma transformada inversa de Fou-

rier, mas isto não acontece, será explicado com mais detalhes na seção que fala sobre Fator de Estrutura.

Figura 5 – O espaço real ou espaço direto, é o espaço onde a estrutura e os átomos presentes na matéria existem, já o espaço recíproco, é o espaço dos fatores de estrutura, é o espaço onde visualizamos a difração de raios-X.



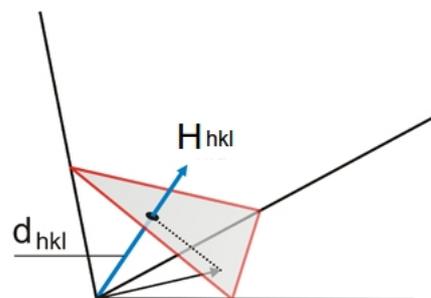
Fonte: Modificada pelo autor [29].

Quando é feita uma medida de difração, tem-se interesse na estrutura do cristal, mas como falado anteriormente, o resultado de difração traz informações do espaço recíproco, logo aplicando a transformada inversa de Fourier, para voltar para o espaço real, apesar de recuperarmos a informação a respeito da amplitude da onda espalhada, perde-se a informação a respeito da fase. Nos próximos capítulos, será discutido sobre o problema da fase e como resolver.

Qualquer plano cristalino pode ser representado por um vetor normal a ele, figura 6, definido como  $\vec{H}_{hkl}$ , cujo comprimento é dado por  $1/d_{hkl}$ , que como definido anteriormente é a distância interplanar, logo:

$$\vec{H}_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} \hat{n}. \quad (2.10)$$

Figura 6 – O vetor  $\vec{H}_{hkl}$  é normal ao plano cristalino, de modo que a distância entre os planos é dada por  $d_{hkl}$ , isto para uma mesma família de planos  $hkl$ .



Fonte: Modificada pelo autor [9].

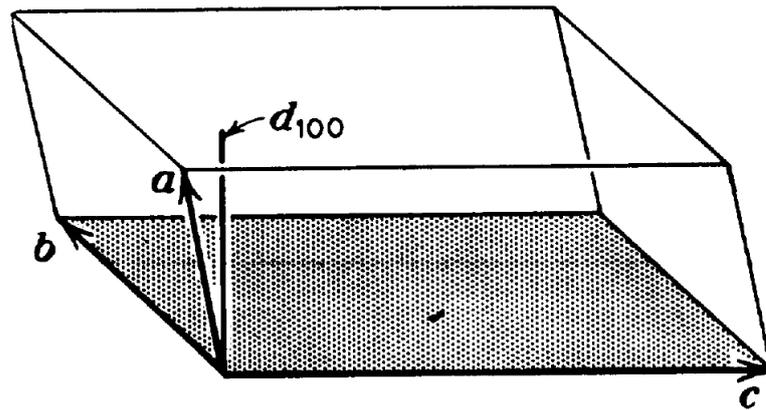
Considerando agora uma cela unitária com três eixos  $a$ ,  $b$  e  $c$ , representado na figura 7, o plano que estamos analisando neste caso é o 100, logo o volume desta cela unitária é dado por:  $V = area \cdot d_{100}$ , assim:  $1/d_{100} = area/V$ ; pode-se então reescrever essa equação na forma vetorial, como mostrado na equação 2.11 :

$$\frac{1}{d_{100}} \hat{n} = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}, \quad (2.11)$$

logo:

$$\vec{H}_{100} = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}. \quad (2.12)$$

Figura 7 – Representação de uma cela unitária aleatória, onde os eixos são representados por  $a$ ,  $b$  e  $c$ .



Fonte: [28].

Esta expressão é análoga para  $\vec{H}_{010}$  e  $\vec{H}_{001}$ . Estes três, são chamados de vetores da rede recíproca, os quais por questão de comodidade, pode-se substituir  $\vec{H}_{100}$  por  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{H}_{010}$  por  $\vec{b}^*$  e  $\vec{H}_{001}$  por  $\vec{c}^*$ , logo, temos as equações 2.14:

$$\begin{aligned} \vec{a}^* &= \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \\ \vec{b}^* &= \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \\ \vec{c}^* &= \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Temos então as seguintes relações, observe que  $\vec{a}^*$  é perpendicular a  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$ , de maneira análoga temos que  $\vec{b}^*$  é perpendicular a  $\vec{a}$  e  $\vec{c}$  e que  $\vec{c}^*$  é perpendicular a  $\vec{a}$  e  $\vec{b}$ , como mostrado na equação 2.15:

$$\begin{aligned}
\vec{a}^* \cdot \vec{b} &= 0, \\
\vec{a}^* \cdot \vec{c} &= 0, \\
\vec{b}^* \cdot \vec{a} &= 0, \\
\vec{b}^* \cdot \vec{c} &= 0, \\
\vec{c}^* \cdot \vec{a} &= 0, \\
\vec{c}^* \cdot \vec{b} &= 0, \\
\vec{a}^* \cdot \vec{b} &= 0,
\end{aligned} \tag{2.14}$$

temos ainda que  $a^*$  é paralelo a  $a$ ,  $b^*$  é paralelo a  $b$  e  $c^*$  é paralelo a  $c$ , como mostrado na equação 2.16:

$$\begin{aligned}
\vec{a}^* \cdot \vec{a} &= 1, \\
\vec{b}^* \cdot \vec{b} &= 1, \\
\vec{c}^* \cdot \vec{c} &= 1.
\end{aligned} \tag{2.15}$$

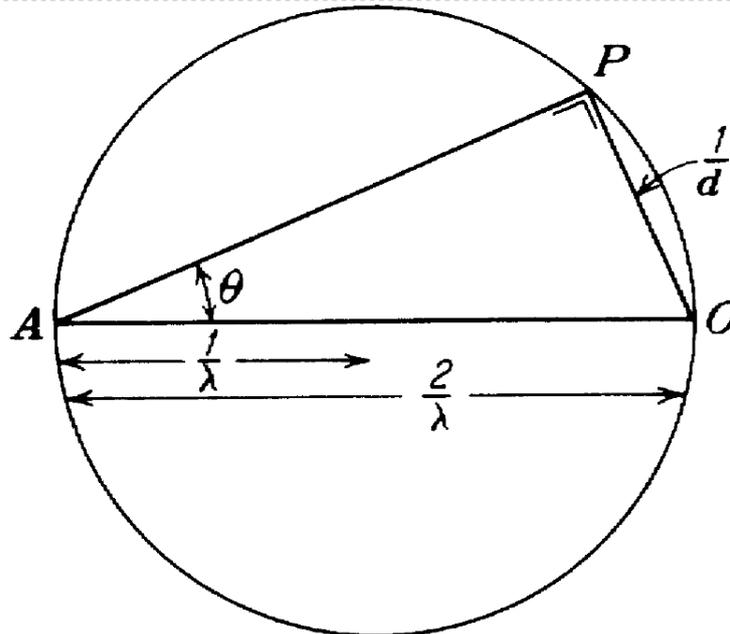
Estas relações definem o espaço recíproco. Se agora é construída uma rede baseada neste, onde no eixo  $\vec{a}^*$ , os pontos são espaçados de  $h$ , no eixo  $\vec{b}^*$  os pontos são espaçados de  $k$  e em  $\vec{c}^*$  os pontos são espaçados de  $l$ , temos que, qualquer ponto da rede recíproca pode ser descrito pelo vetor  $\vec{H}_{hkl}$  que é definido como mostrado na equação 2.16:

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \tag{2.16}$$

$\vec{H}_{hkl}$  é então um vetor da rede recíproca uma vez que definimos o espaço recíproco, podemos escrever a lei de Bragg no espaço recíproco.

A seguir será dada uma interpretação geométrica para a lei de Bragg, escrita em termos da rede recíproca. Seja um círculo de raio  $1/\lambda$ , como mostrado na Figura 8:

Figura 8 – Círculo de reflexão, cujo raio é dado por  $1/\lambda$ , temos ainda que a linha  $\overline{OP}$ , representa o vetor da rede recíproca.



Fonte: [28].

A linha  $\overline{OP}$  representa o vetor da rede recíproca cujo comprimento é  $1/d_{hkl}$ , a partir desta construção geométrica, podemos dar uma interpretação física para a difração de raios-X:

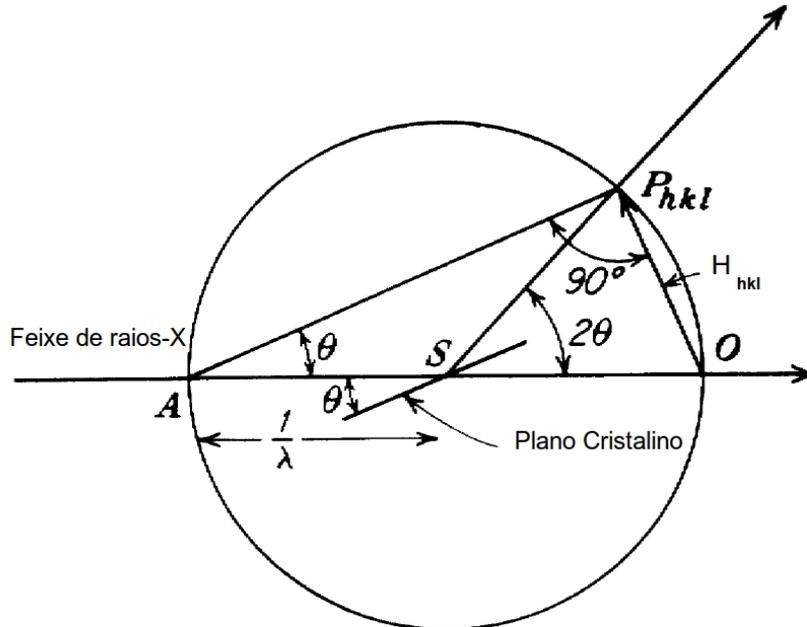
- Seja  $\overline{AO}$  não apenas um comprimento, mas a direção do feixe de raios-X incidente, assim  $\overline{AP}$  faz um ângulo  $\theta$  com  $\overline{AO}$ ;  $\overline{AP}$  é então a inclinação do plano cristalino em relação ao feixe refletido;
- Temos ainda que  $\overline{OP}$  é normal ao plano cristalino, por isso tem a direção do vetor da rede recíproca  $\vec{H}_{hkl}$ , desenhado a partir da origem  $O$  até o ponto da rede recíproca  $P$ ;
- As duas informações anteriores são mostradas na figura 9. É possível observar também que o ângulo entre  $\widehat{OSP}$  é igual a duas vezes o ângulo entre  $\widehat{OAP}$  que por sua vez é igual a  $\theta$ . O vetor do centro do círculo  $S$  ao ponto da rede recíproca  $P_{hkl}$  representa a direção do raio-X refletido;

A partir da figura 9 podemos dizer ainda que:

- O cristal ou plano cristalino está localizado no centro do círculo em  $S$ ;
- O ponto  $O$  onde o feixe direto deixa o círculo é a origem da rede recíproca, que está orientado para que cada vetor  $\vec{H}_{hkl}$  seja normal ao plano  $(hkl)$ ;
- Sempre que o plano  $(hkl)$  do cristal fizer um ângulo  $\theta$  com a direção do feixe incidente, um ponto  $P_{hkl}$  da rede recíproca, toca no círculo exatamente onde o vetor  $\vec{H}_{hkl}$  aponta e então o feixe de raios-X refletido passa através desse ponto;

Em três dimensões o círculo da figura 9 se torna uma esfera, a qual é chamada de esfera de reflexão ou esfera de Ewald.

Figura 9 – Círculo de reflexão, neste caso o cristal esta localizado no ponto S.



Fonte: Modificada pelo autor [28].

## 2.3 Espalhamento

### 2.3.1 Espalhamento para um elétron

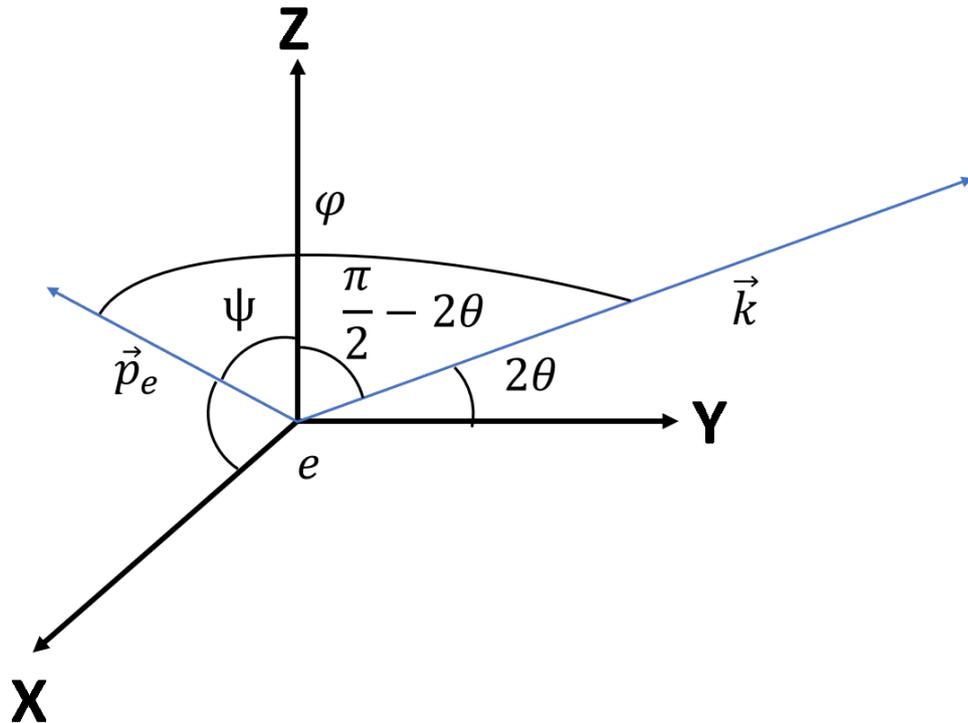
Suponhamos um elétron de carga  $-e$  e de massa  $m$  colocado na origem de um sistema cartesiano e que este elétron esteja confinado no centro do sistema por meio de uma força restauradora, como mostrado na figura 10. Suponha-se agora que um feixe de raios-X monocromático possa ser representado por um campo elétrico incidente dado pela equação 2.17:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i[w_0 t - \vec{k}_0 \cdot \vec{r}]}, \quad (2.17)$$

onde  $\vec{E}_0$  é a amplitude da onda incidente,  $\vec{k}_0$  é o vetor de propagação ou vetor de onda incidente, cujo módulo é dado por  $|\vec{k}_0| = 2\pi/\lambda$  e  $w_0$  é a frequência angular da onda incidente. suponha que o feixe incida sobre o elétron de modo que a força que atua sobre o elétron seja dada pela equação 2.18:

$$\vec{F} = -e \cdot \vec{E}_0 e^{i(w_0 t)}. \quad (2.18)$$

Figura 10 – Espalhamento por um único elétron.



Fonte: Modificada pelo autor [30].

Lembrando que o elétron está no centro do nosso sistema cartesiano, logo o termo de posição do campo elétrico vai ser igual a zero, restando apenas o termo temporal. A segunda lei de Newton para um elétron confinado no centro de um sistema cartesiano sobre a ação de um campo elétrico é dada pela equação 2.19, considerando que a força restauradora seja muito menor quando comparada com a força gerada pelo campo elétrico:

$$m \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} = -e \vec{E}_0 e^{i\omega_0 t}. \quad (2.19)$$

Resolvendo esta equação de movimento temos a equação 2.20:

$$\vec{x} = \frac{e}{m\omega_0^2} \vec{E}_0 e^{i\omega_0 t}. \quad (2.20)$$

Observe que esta equação 2.20 possui um termo que oscila no tempo, desta forma, temos que o campo elétrico gerado pelo feixe incidente exerce uma força sobre a partícula carregada, e este campo elétrico oscilante fará com que o elétron oscile em torno de uma posição de equilíbrio. Devido a força gerada pela onda incidente, o elétron vai acelerar e desacelerar varias vezes, dessa forma tem-se que o elétron espalhou raios-X. A onda espalhada possui o mesmo comprimento de onda e a mesma frequência da onda incidente, tendo apenas uma diferença de fase de  $\pi/2$ , fala-se então raios-X coerente. Os raios-X são espalhados em todas as direções

pelo elétron e a intensidade do feixe espalhado depende do ângulo de espalhamento.

Sabe-se que o momento de dipolo pode ser dado pela equação 2.21 :

$$\vec{p} = -e\vec{x}, \quad (2.21)$$

onde  $e$  é a carga do elétron e  $x$  é a distância do elétron ao ponto observado. Assim  $\vec{x}$  é dado pela equação 2.20. Logo o momento é dado pela equação 2.22:

$$\vec{p} = \frac{-e^2 \cdot \vec{E}_0 \cdot e^{i\omega_0 t}}{m\omega_0^2}, \quad (2.22)$$

fazendo  $\vec{p}_e = \frac{-e^2 \cdot \vec{E}_0}{m\omega_0^2}$  temos então a equação 2.23:

$$\vec{p} = \vec{p}_e e^{i\omega_0 t}. \quad (2.23)$$

Neste caso tem-se que o momento total é dado por  $\vec{p}$ , onde  $\vec{p}_e$  é o momento do elétron devido o campo vezes o termo que vai fazer ele oscilar no tempo que é dado pelo termo exponencial.

Sabe-se que  $\vec{p} = \alpha \vec{E}$  ou seja, momento de um dipolo é igual a polarizabilidade ( $\alpha$ ) vezes o campo elétrico, como  $\vec{p}_e$  é dado pela equação 2.23 logo a polarizabilidade é dada pela equação 2.24:

$$\alpha = \frac{-e^2}{m\omega_0^2}. \quad (2.24)$$

Sabe-se que um elétron acelerando ou desacelerando produz uma onda eletromagnética segundo a lei de Faraday da teoria eletromagnética.

Para grandes distâncias, de modo que o dipolo pode ser considerado um ponto, temos que os campos magnético e elétrico gerados por este dipolo oscilante são dados pelas equações 2.25 e 2.26

$$\vec{H}_e e^{i\omega_0 t} = (\vec{u} \times \vec{p}_e) \cdot \frac{\omega_0^2}{c^2 R} e^{i\omega_0 t - i2\pi \vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (2.25)$$

$$\vec{E}_e e^{i\omega_0 t} = (\vec{u} \times \vec{p}_e) \times \vec{u} \frac{\omega_0^2}{c^2 R} e^{i\omega_0 t - i2\pi \vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (2.26)$$

onde  $\vec{R}$  é a distância do dipolo até o ponto de observação e ele é dado por  $\vec{R} = R \cdot \vec{u}$ , onde  $\vec{u}$  é a direção de propagação e ainda que  $\vec{k} = \vec{u}/\lambda$ . Se a intensidade média no ponto de observação segundo a equação 2.27 [28]:

$$I_e = \frac{c}{8\pi} |\vec{E}_e|^2. \quad (2.27)$$

Tem-se então que tirando o módulo quadrado na equação 2.26, substituindo o valor de  $\vec{p}_e$ , a equação 2.28

$$I_e = \left( \frac{e^2}{mc^2 R} \text{sen}\phi \right)^2 I_0. \quad (2.28)$$

Onde o  $\text{sen}\phi$  saiu dos produtos vetoriais, se a onda for não polarizada, temos que o ângulo  $\phi$  é indeterminado e o termo de  $\text{sen}^2\phi$  é substituído pelo valor médio, o qual é dado pela equação 2.29 :

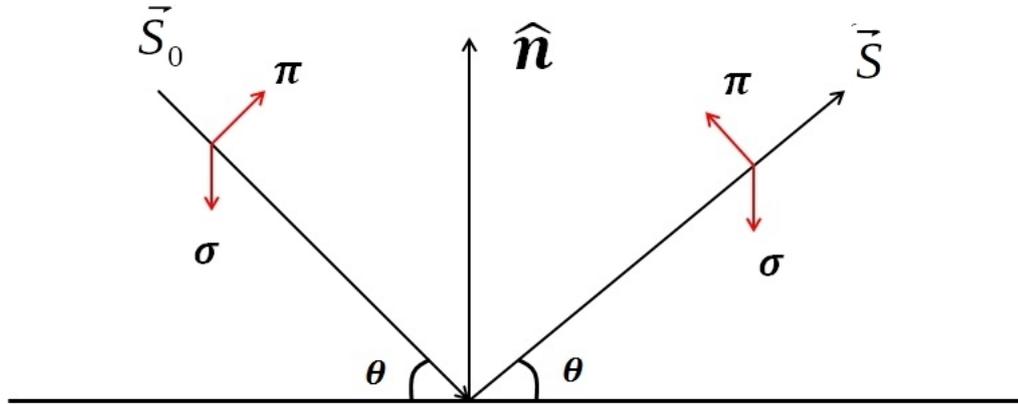
$$\begin{aligned} \overline{\text{sen}^2\phi} &= 1 - \overline{\text{cos}^2\phi} = 1 - \overline{\text{cos}^2\psi \text{cos}^2\left(\frac{\pi}{2} - 2\theta\right)}, \\ &= 1 - \overline{\text{cos}^2\psi \text{sen}^2(2\theta)}, \\ &= 1 - \frac{1}{2}(1 - \text{sen}^2 2\theta), \\ \text{sen}^2\phi &= \frac{1 + \text{cos}^2 2\theta}{2}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Assim, nossa equação 2.28 é reescrita na forma da equação 2.30 :

$$I_e = I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2 R} \right)^2 \left( \frac{1 + \text{cos}^2 2\theta}{2} \right). \quad (2.30)$$

A equação 2.29 é conhecida como fator de polarização, apesar de os raios-X serem considerados uma onda eletromagnética não polarizada, mas depois de um processo de espalhamento ou difração, esta onda se torna polarizada. Antes de prosseguir-se com a explicação do fator de polarização, deve-se definir o chamado plano de incidência, mostrado na figura 11, este plano é formado pelo vetor da onda incidente ( $\vec{S}_0$ ), o vetor da onda difratada ( $\vec{S}$ ) e o vetor normal ao plano cristalino ( $\hat{n}$ ). Temos que a onda, possui tanto a polarização normal ao plano de incidência (polarização  $\sigma$ ) como a polarização paralela ao plano de incidência (polarização  $\pi$ ). A direção da polarização  $\sigma$ , não muda depois que a onda interage com o cristal, por outro lado, temos que a direção da polarização  $\pi$  muda de direção, essa mudança é dada por  $\text{cos} 2\theta$ , assim observa-se novamente a equação 2.29, nota-se que ela é uma média dessas duas polarizações.

Figura 11 – Plano de incidência, definido pelo vetor da onda incidente ( $\vec{S}_0$ ), o vetor da onda difratada ( $\vec{S}$ ) e a direção normal do plano cristalino ( $\hat{n}$ ).



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 2.3.2 Espalhamento para um átomo

Na seção anterior mostra-se como uma onda eletromagnética é espalhada por um único elétron. Agora se o núcleo de um átomo com um certo número  $Z$  de elétrons distribuídos de maneira uniforme em um certo volume  $V$ , o qual é esfericamente simétrico, com o núcleo no centro como mostrado na figura 12.

Quando os raios-X incidem sobre o átomo ( $\vec{S}_0$ ), cada um dos elétrons irá espalhar ( $\vec{S}$ ) de acordo com a seção anterior. Neste ponto pode-se perguntar porque o núcleo não vai adquirir um movimento oscilatório como os elétrons e espalhar. O núcleo é mais largo e massivo que o elétron, desta forma, ele não irá oscilar tanto quanto o elétron. Observando a equação 2.30, percebe-se que espalhamento é inversamente proporcional ao quadrado da massa, podemos então "desprezar" o efeito de espalhamento causado pelo núcleo e utilizar apenas o espalhamento causado pelos elétrons no átomo.

Neste caso em comparação com a seção anterior, temos que nossa carga agora é definida por uma densidade eletrônica de um certo elemento de volume  $dV$ , logo temos que a nossa carga pode ser reescrita na forma da equação 2.31:

$$dq = \rho(\vec{r})dV. \quad (2.31)$$

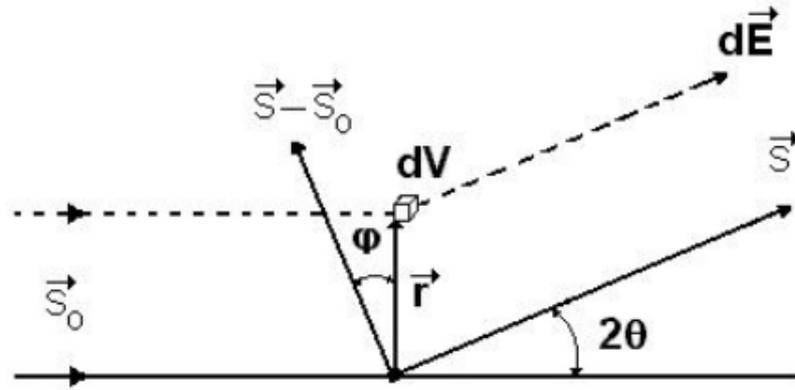
Deve-se definir agora um novo parâmetro que será chamado de fator de espalhamento. Este fator descreve a "eficiência" de espalhamento de um determinado átomo, para uma determinada direção, ele é definido de acordo com a equação 2.32:

$$f = \frac{E_a}{E_e}, \quad (2.32)$$

onde  $E_a$  é a amplitude da onda espalhada pelo átomo e  $E_e$  é a amplitude da onda espalhada pelo

elétron. Se os elétrons espalharem em fase uns com os outros, ou seja se todas as interferências que ocorrerem forem construtivas, temos que o valor máximo que o fator de espalhamento pode assumir é igual a  $Z$ .

Figura 12 – Seja os raios-X incidente ( $S_0$ ) sobre uma densidade volumétrica  $dV$  e depois sendo espalhado ( $S$ ).



Fonte: Modificada pelo autor [28].

Calculando agora o fator de espalhamento para um átomo qualquer, sabe-se que para um único elétron, o fator de espalhamento é dado pela equação 2.32 e para um átomo qualquer, o fator de espalhamento vai ser dado pela mesma equação, substituindo a carga do elétron  $e$  por uma densidade volumétrica de carga  $dq$  mostrada na equação 2.31, logo nossa equação 2.32, pode ser reescrita da seguinte forma (equação 2.33):

$$df = \frac{dE_a}{E_e} = \frac{dq}{e} = \frac{\rho(\vec{r})dV}{e}. \quad (2.33)$$

Deve-se levar em consideração agora todos os elementos de volume que estão em volta do núcleo, mas antes disso deve-se lembrar que cada elemento de volume esta em uma posição diferente, por causa disso deve-se considerar a diferença de caminho em cada ponto do átomo, logo reescrevendo a equação 2.33 da seguinte forma (equação 2.34)

$$df = \frac{\rho(\vec{r}) \exp \left[ \frac{2\pi i (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{r}}{\lambda} \right] dV}{e}. \quad (2.34)$$

Esta exponencial representa a relação de fase entre as diferentes partes do átomo.

Calculando o fator de espalhamento para um átomo, o elemento de volume em coordenadas esféricas é dado por:

$$dV = r^2 \sin(\phi) dr d\theta d\phi = 2\pi r^2 \sin(\phi) dr d\phi, \quad (2.35)$$

da figura 12 pode-se escrever:

$$(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{r} = |\vec{S} - \vec{S}_0| |\vec{r}| \cos(\phi), \quad (2.36)$$

mas sabendo que  $|\vec{S} - \vec{S}_0| = 2\text{sen}(\theta)$  como mostrado na seção sobre a Rede Recíproca, logo:

$$(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{r} = |\vec{r}| 2\text{sen}(\theta) \cos(\phi) = 2r \text{sen}(\theta) \cos(\phi). \quad (2.37)$$

Substituindo a equação 2.37 na equação 2.34 e integrando temos a equação 2.38:

$$f = \frac{1}{e} \int_0^\infty \int_0^\pi \rho(\vec{r}) \exp\left[\frac{2\pi i 2r \text{sen}(\theta) \cos(\phi)}{\lambda}\right] 2\pi r^2 \text{sen}(\phi) d\phi dr, \quad (2.38)$$

definindo um valor  $k = \frac{4\pi \text{sen}(\theta)}{\lambda}$ , logo temos a equação 2.39:

$$\begin{aligned} f &= \frac{1}{e} \int_0^\infty \int_0^\pi \rho(\vec{r}) \exp[ikr \cos(\phi)] 2\pi r^2 \text{sen}(\phi) d\phi dr, \\ &= \frac{1}{e} \int_0^\infty \rho(\vec{r}) 2\pi r^2 \int_0^\pi \exp[ikr \cos(\phi)] \text{sen}(\phi) d\phi dr. \end{aligned} \quad (2.39)$$

A integral em  $\phi$  já é bastante conhecida na literatura:

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \exp[ikr \cos(\phi)] \text{sen}(\phi) d\phi &= \frac{1}{ikr} e^{ikr \cos(\phi)} \Big|_0^\pi, \\ &= \frac{1}{ikr} [e^{ikr} - e^{-ikr}], \\ &= \frac{2}{kr} \left[ \frac{e^{ikr} - e^{-ikr}}{2i} \right] = \frac{2}{kr} \text{sen}(kr). \end{aligned} \quad (2.40)$$

Substituindo o resultado da integral 2.40 na equação 2.39 temos a equação 2.41:

$$\begin{aligned} f &= \frac{1}{e} \int_0^\infty \rho(\vec{r}) 2\pi r^2 \frac{2}{kr} \text{sen}(kr) dr, \\ &= \frac{1}{e} \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(\vec{r}) \frac{\text{sen}(kr)}{kr} dr. \end{aligned} \quad (2.41)$$

A equação 2.41, representa o fator de espalhamento de um átomo com distribuição de carga esfericamente simétrica para calcular o fator de espalhamento, deve-se conhecer a dependência radial da densidade eletrônica do átomo.

Este tratamento do fator de espalhamento é válido apenas se duas considerações

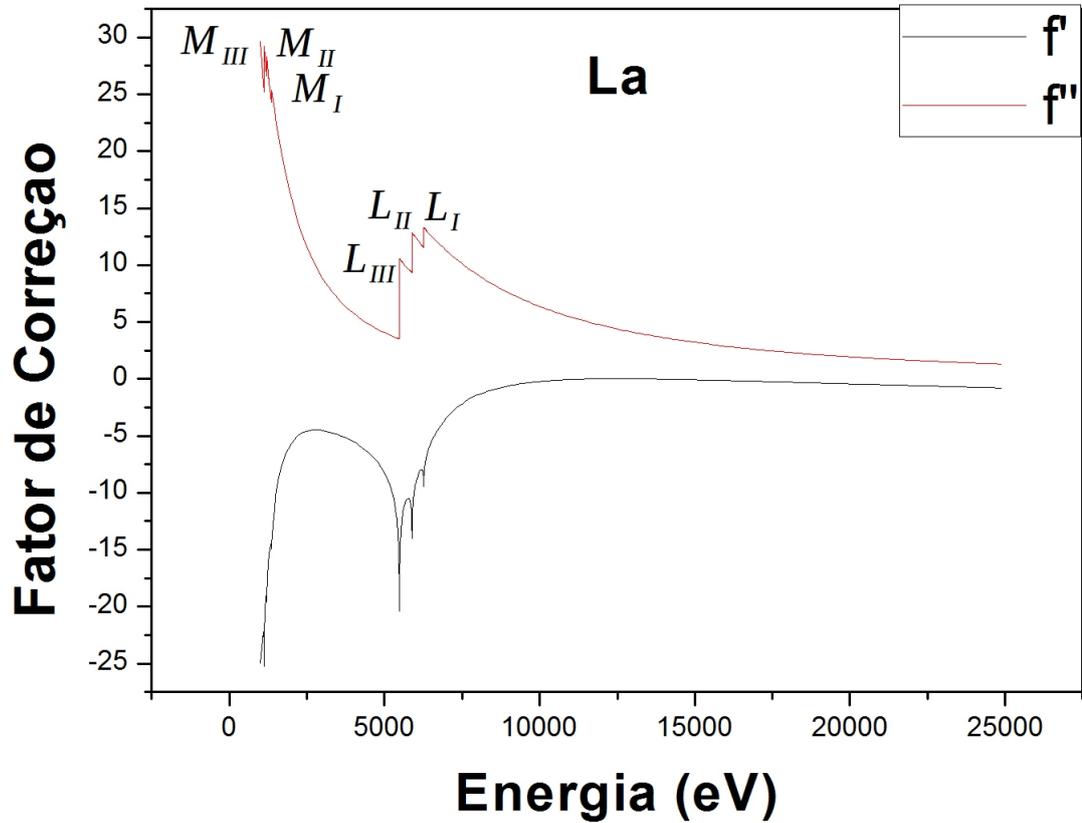
forem feitas: a primeira é de que o comprimento de onda dos raios-X incidente está distante do comprimento de onda das bordas de absorção do átomo e a segunda é que a distribuição de carga é esfericamente simétrica. Se a primeira condição não for satisfeita, então é necessário aplicar uma correção de dispersão a qual pode ser expressa na forma da equação 2.42, quando isso acontece chama-se então de espalhamento anômalo [31]:

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'' \quad (2.42)$$

Nos cálculos do fator de espalhamento, foi assumido que a energia de ligação dos elétrons é muito menor comparada a energia dos raios-X espalhados, de modo que nos cálculos foi considerado que o elétron estava livre, entretanto próximo da borda de absorção, a chamada borda K, isto não é mais verdade, de modo que o fator de espalhamento é corrigido segundo a equação 2.42 Neste caso,  $f$  é o fator de espalhamento corrigido,  $f_0$  é o fator de espalhamento para um determinado átomo,  $\Delta f'$  e  $\Delta f''$  são a parte real e imaginária da correção de dispersão, estes valores variam de átomo para átomo e também da energia utilizada (lembrando que energia é inversamente proporcional a comprimento de onda) estes valores são tabelados e podem ser encontrados nas *International Tables for Crystallography* [32].

Na figura 13, os fatores de correção  $f'$  e  $f''$  em função da energia para o átomo de lantânio, observa-se que ambas as curvas possuem um comportamento tipo exponencial, exceto próximo da borda de absorção, neste caso é chamado de espalhamento anômalo. Uma das grandes aplicações deste tipo de espalhamento é na resolução do problema de fase [33], como será explicado melhor no capítulo sobre resolução de estrutura. Outra grande aplicação do espalhamento anômalo é na determinação dos sítios cristalográficos de materiais dopantes.

Figura 13 – Fatores de correção para o espalhamento do átomo de La, observe que próximo das bordas de absorção do La, os valores de  $f'$  e  $f''$  sofrem uma descontinuidade.



Fonte: Elaborada pelo autor.

## 2.4 Fator de Estrutura

Foi visto na seção anterior, o fator de espalhamento para um único átomo na origem de um sistema cartesiano o qual é dado por  $f$ . Colocando agora vários átomos, formando uma cela unitária, a amplitude de espalhamento de cada átomo desse em relação a origem é dado pela equação 2.43 :

$$F = f e^{2\pi i(\vec{H} \cdot \vec{r})}, \quad (2.43)$$

onde o átomo está deslocado da origem pelo vetor  $\vec{r}$ . O fator de estrutura é a soma das contribuições de espalhamento de todos os átomos da cela unitária para um determinado plano (hkl), ele também depende da posição de cada átomo na cela unitária. A amplitude do fator de

estrutura é definida de acordo com a equação 2.44 .

$$F_H = \sum_j^N f_j e^{2\pi i(\vec{H} \cdot \vec{r}_j)}. \quad (2.44)$$

Neste caso  $\vec{H}$  é o vetor da rede recíproca e é dado por:  $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ . O vetor  $\vec{r}$  pode ser escrito da seguinte forma:  $\vec{r}_j = x_j\hat{a} + y_j\hat{b} + z_j\hat{c}$ , onde  $\hat{a}$ ,  $\hat{b}$  e  $\hat{c}$  são os eixos da cela unitária. O somatório em  $j$  é para cada um dos átomos da cela unitária e  $N$  representa o número total de átomos na cela unitária. A amplitude do fator de estrutura pode então ser reescrita de acordo com a equação 2.45 :

$$F_H = \sum_j^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}. \quad (2.45)$$

O fator de estrutura é um número complexo e expressa a amplitude e a fase da onda resultante do espalhamento, a equação 2.46 representa o módulo do fator de estrutura, o qual é a razão entre a amplitude da onda espalhada total pela amplitude da onda espalhada por único elétron, como no fator de espalhamento  $f$ :

$$|F| = \frac{A_a}{A_e}, \quad (2.46)$$

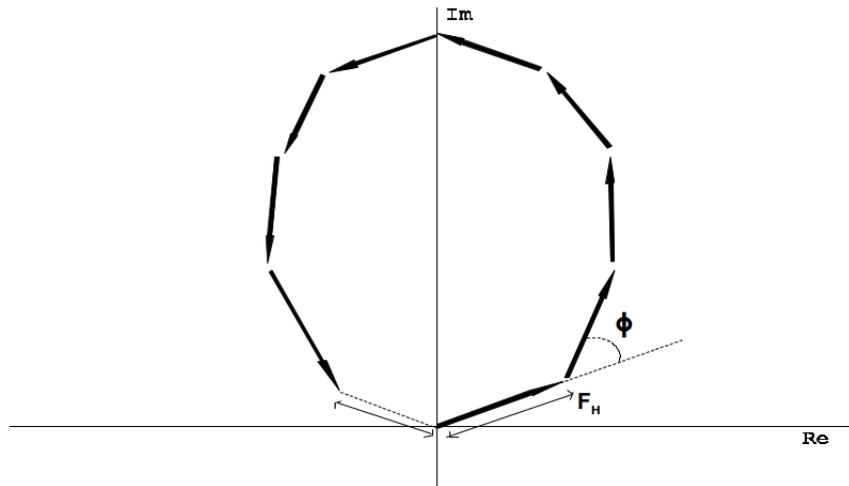
onde  $A_a$  é a amplitude da onda espalhada por todos os átomos da cela unitária e  $A_e$  é a amplitude da onda espalhada por um único elétron. Tem-se ainda que a intensidade do feixe difratado por todos os átomos da cela unitária na direção prevista na lei de Bragg é proporcional ao módulo quadrado do fator de estrutura  $|F|^2$ , será visto com mais detalhes esta parte na seção sobre a expressão da intensidade.

Foi falado anteriormente, o fator de estrutura possui duas partes, uma parte da amplitude e a outra relacionada a fase da onda resultante. Sabendo que os átomos estão distribuídos de maneira coordenada dentro da cela unitária, de modo que as ondas espalhadas por ele, estão defasada de uma fase com os outros átomos, essa defasagem é chamada de diferença de fase. Imaginando um plano complexo, a amplitude da onda espalhada é então o módulo do vetor que representa a onda espalhada e a diferença de fase é o ângulo que esse vetor faz com o eixo real. Assim escreve-se o fator de estrutura como mostrado na equação 2.47 :

$$F_H = |F_H| e^{i\phi_H}. \quad (2.47)$$

Se as ondas espalhadas pelos átomos na cela unitária estão todas fora de fase com o átomo vizinho, a maneira como a contribuição de cada átomo se soma é representada pela figura 14.

Figura 14 – Soma dos fatores de estrutura de um determinado plano H, onde todas as ondas espalhadas pelos átomos estão em fora de fase.

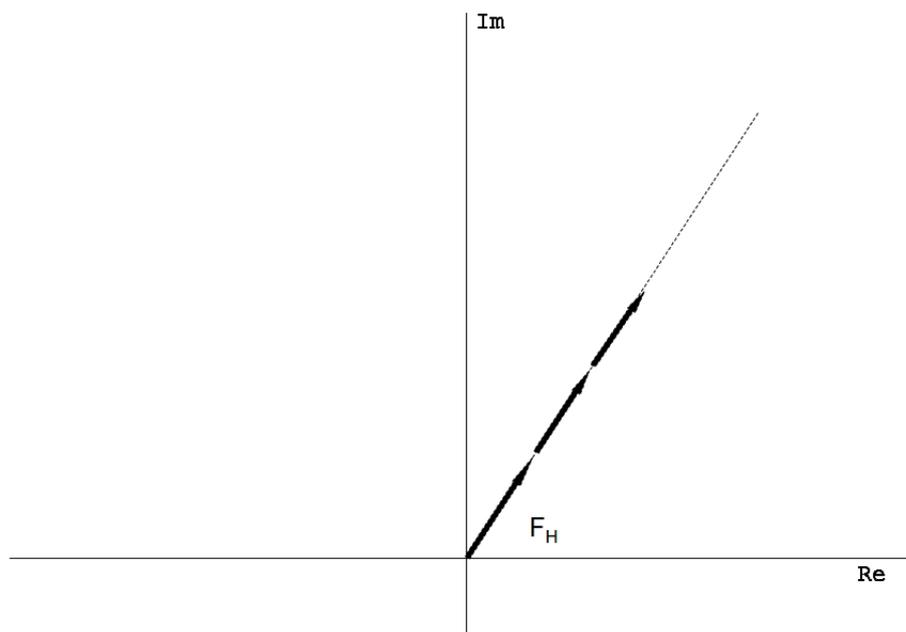


Fonte: Modificada pelo autor [28].

Dessa forma, a medida que aumenta o número de células unitárias, a amplitude da onda total espalhada fica da mesma ordem que  $f$ , de forma que fica imperceptível para os raios-X.

O espalhamento só será observado quando a diferença de fase entre as ondas espalhadas for um múltiplo inteiro de  $2\pi$ , como mostrado na figura 15, quando esta condição é satisfeita, corresponde a condição imposta pelas equações de Laue 2.10.

Figura 15 – As ondas espalhadas pelos átomos estão em fase, fazendo com que os fatores de estrutura se somem.



Fonte: Modificada pelo autor [28].

Neste ponto tem-se então um problema a ser resolvido, que será tratado com um pouco mais detalhes no capítulo sobre resolução de estrutura. Em uma medida de difração de

raios-X, temos como resultado um conjunto de reflexões  $hkl$  e as intensidades integradas que dependem do módulo quadrado do fator de estrutura (teoria cinemática), infelizmente, o vetor que representa o fator de estrutura não está disponível, ou seja, informação referente a fase  $\phi_H$  é perdida durante a medida de difração, este foi um problema que a cristalografia estrutural enfrentou durante muito tempo, o qual ficou conhecido como problema da fase [3].

## 2.5 Fator de Absorção

Um feixe de raios-X ao passar por dentro de um cristal perde energia devido a efeitos de absorção. Existem basicamente dois efeitos de absorção, o primeiro é o efeito fotoelétrico, também conhecido como absorção verdadeira, no qual parte da energia da radiação incidente é convertida em energia cinética para ejetar o elétron, mais energia potencial para excitar o átomo. O segundo efeito de absorção corresponde a energia transferida do feixe incidente para o feixe espalhado, existem assim dois tipos de espalhamento para a onda incidente, o espalhamento Compton e o espalhamento coerente. A intensidade do feixe difratado depende do módulo quadrado do fator de estrutura ( $|F_H|^2$ ), de modo que a intensidade do espalhamento coerente é desprezível [30].

Quando a equação de Laue não for satisfeita temos a chamada absorção normal, ou seja, a absorção devido a ejeção dos fotoelétrons e ao espalhamento Compton. Temos ainda que quando as equações de Laue são satisfeitas e “fortes” ondas difratadas são produzidas, temos o efeito chamado de extinção (o qual é um tipo de absorção), que será melhor explicado no próximo capítulo [30]. A absorção é descrita em termos do coeficiente de absorção linear  $\mu_0$ , o qual é definido de acordo com a equação 2.48 :

$$\mu_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \Gamma F''_o, \quad (2.48)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $F''$  é a parte imaginária do fator de estrutura do feixe normal a superfície do cristal. Temos ainda que  $\Gamma$  é dado pela equação 2.49 :

$$\Gamma = \frac{r_e \lambda^2}{\pi V}, \quad (2.49)$$

onde  $r_e$  é o raio clássico do elétron o qual é igual a  $2,818 \cdot 10^{-13} \text{cm}$  e  $V$  é o volume da cela unitária. O fator de absorção atenua a intensidade transmitida da forma da equação 2.50 :

$$\frac{I}{I_o} = \exp(-\mu_0 t), \quad (2.50)$$

neste caso,  $I$  é a intensidade do feixe transmitido,  $I_o$  é a intensidade do feixe incidente e  $t$  é a espessura do cristal. Observa-se que a intensidade refletida decai com a espessura do cristal e ou o aumento do fator de absorção. Para cristais muito pequenos, da ordem de algumas dezenas

ou centenas de nanômetros, o fator de absorção é desprezível.

Estudos mais recentes mostram ainda que o coeficiente de absorção deve ser reescrito na forma da equação 2.51 :

$$\mu = \mu_o + \mu_c + \mu_t, \quad (2.51)$$

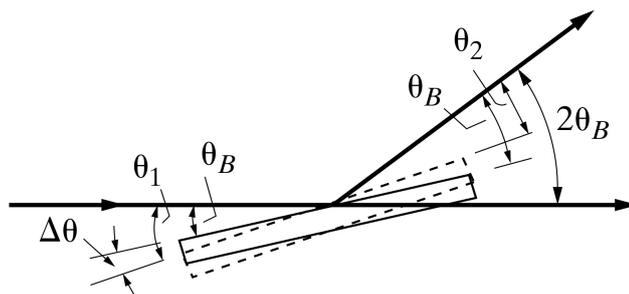
onde  $\mu_o$  é o fator de absorção com incidência normal,  $\mu_c$  e  $\mu_t$  são os fatores de absorção dependentes do espalhamento Compton e do espalhamento difuso devido a temperatura. Normalmente  $\mu_c + \mu_t$  são pequenos comparados a  $\mu_o$  [30].

## 2.6 Fator de Lorentz

Chama-se de fator de Lorentz, um conjunto de fatores geométricos que afetam diretamente a intensidade dos picos de difração. Neste trabalho será abordado apenas o estudo de monocristais, de modo que o fator de Lorentz, vem de apenas um ponto, entretanto se o leitor estiver interessado no fator de Lorentz para amostras em pó, deve consultar a literatura [2].

Seja uma medida de difração, cujo o feixe incidente é fixo, a amostra então se move na direção de  $\theta$  e o detector também se move, como mostrado na figura 16. O feixe incidente faz um ângulo  $\theta_B$  com a amostra, quando está em uma primeira posição já o feixe difratado faz o mesmo ângulo  $\theta_B$ , respeitando a condição de difração. Quando a amostra agora muda de posição de um  $\Delta\theta$  temos agora que o ângulo entre ela e o feixe incidente é  $\theta_1$  e o ângulo entre o feixe difratado e a amostra é  $\theta_2$ .

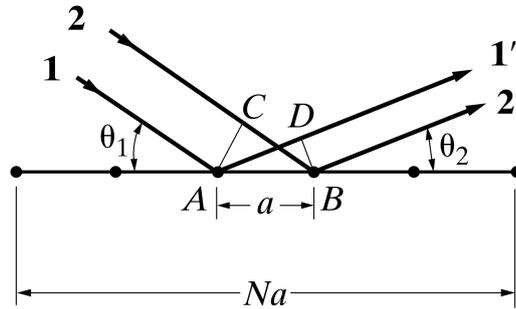
Figura 16 – Raios-X incidente e o difratado, ambos fazem um ângulo  $\theta_B$  com a amostra.



Fonte: [2].

Pela figura 16,  $\theta_1 - \theta_B = \Delta\theta$  e  $\theta_2 + \Delta\theta = \theta_B$ , considerando ainda que esta é uma onda plana, de modo que para o caso do cristal deslocado de um  $\Delta\theta$ , logo a figura 17:

Figura 17 – Um zoom na figura 16, mostra que os átomos da amostra estão espaçados de  $a$ , logo a onda incidente é plana.



Fonte: [2].

Neste caso, os átomos estão espaçados de  $a$ , e temos  $N$  átomos na amostra. A diferença de caminhos entre  $1'$  e  $2'$  é dado por:  $\delta_{1'2'} = AD - CB$ , da figura 17, pode-se retirar as seguintes relações:

$$\cos\theta_2 = \frac{AD}{a} \therefore AD = a\cos\theta_2,$$

$$\cos\theta_1 = \frac{CB}{a} \therefore CB = a\cos\theta_1, \quad (2.52)$$

Assim, substituindo as relações das equações 2.52, na diferença de caminhos, temos a equação 2.53:

$$\delta_{1'2'} = a\cos\theta_2 - a\cos\theta_1, \quad (2.53)$$

utilizando as relações obtidas da figura 16 a equação 2.53 é reescrita na forma de 2.54:

$$\begin{aligned} \delta_{1'2'} &= a[\cos\Delta\theta - \cos\theta_B - \cos\theta_B + \Delta\theta], \\ &= a[\cos\Delta\theta\cos\theta_B + \sin\theta_B\sin\Delta\theta - \cos\theta_B\cos\Delta\theta + \sin\theta_B\sin\Delta\theta], \\ &= a[2\sin\theta_B\sin\Delta\theta], \end{aligned} \quad (2.54)$$

como  $\Delta\theta$  é muito pequeno comparado a  $\theta_B$ ,  $\sin\Delta\theta = \Delta\theta$  logo a equação 2.54 é reescrita como 2.55:

$$= 2a\Delta\theta\sin\theta_B, \quad (2.55)$$

esta é a diferença de caminhos entre átomos vizinhos, logo para toda a superfície do cristal,  $N\delta$

como mostrado na equação 2.56:

$$N\delta_{1'2'} = 2aN\Delta\theta\text{sen}\theta_B. \quad (2.56)$$

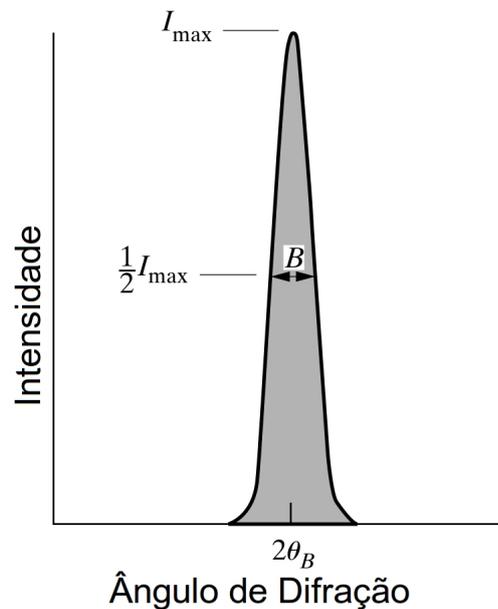
Pelas equações de Laue a diferença de caminho entre dois feixes deve ser igual a um número inteiro de comprimento de onda, logo a equação 2.57:

$$\lambda = 2aN\Delta\theta\text{sen}\theta_B \therefore \Delta\theta = \frac{\lambda}{2aN\text{sen}\theta_B}. \quad (2.57)$$

Aqui estamos tratando apenas casos de interferência construtiva, sendo assim, esta expressão dá o intervalo angular máximo para que ocorra difração; Desde que  $I_{max} \propto \Delta\theta$  a intensidade máxima difratada é proporcional à  $1/\text{sen}\theta_B$ .

Em difração de raios-X, intensidade máxima difratada não é tão importante quanto intensidade integrada, assim a intensidade máxima, esta por sua vez é o ponto máximo em um pico de difração, como mostrado na figura 18.

Figura 18 – Pico de difração,  $I_{max}$  é a intensidade máxima do pico de difração,  $B$  é a largura na metade da intensidade máxima.



Fonte: Modificada pelo autor [2].

A intensidade integrada vai ser então a área abaixo da curva, ou seja  $I_{max} \cdot B$ , onde  $B$  neste caso é a largura a meia altura do pico de difração e  $I_{max}$  é a intensidade máxima. Pela equação de Scherrer [34]:

$$d = \frac{K\lambda}{B\cos\theta_B} \therefore B = \frac{K\lambda}{d\cos\theta_B}. \quad (2.58)$$

Logo a largura a meia altura ( $B$ ) é proporcional a  $\frac{1}{\cos\theta_B}$ . Sendo assim, a intensidade integrada

será proporcional a:

$$\frac{1}{2\text{sen}\theta_B \text{cos}\theta_B}, \quad (2.59)$$

podendo ainda ser reescrita da forma da equação 2.60:

$$\frac{1}{\text{sen}2\theta_B}. \quad (2.60)$$

Na prática, o fator de Lorentz está ligado ao tempo em que um determinado plano  $hkl$  permanece em condição de difração. Sabemos que o fenômeno de difração não ocorre apenas em um ângulo fixo, mas sim em um intervalo angular, isso ocorre devido aos grãos que estão próximos a condição de Bragg. No espaço recíproco, é possível considerar que cada ponto do espaço possui um determinado volume, assim o tempo que cada ponto do espaço recíproco toca a esfera de Ewald, é suficiente para produzir um feixe difratado que depende do ângulo de incidência [27].

O fator de Lorentz, equação 2.60 e o fator de polarização, equação 2.29 geralmente são escritos juntos como o fator de Lorentz-Polarização 2.61:

$$LP = \frac{1 + \text{cos}^2 2\theta}{2\text{sen}2\theta_B}, \quad (2.61)$$

## 2.7 Fator Térmico

Um dos fatores que mais influenciam no cálculo da intensidade é o fator térmico, até então, todos os outros parâmetros descritos, estavam considerando que átomos e moléculas estavam parados, entretanto sabemos que isto não é verdade, a menos que esteja trabalhando com temperaturas muito baixas, neste caso pode-se desprezar o efeito da temperatura, se este não for o caso, efeitos de vibração térmica podem ser consideráveis a temperatura ambiente.

No exemplo a seguir, tem-se uma noção de como este efeito influencia na intensidade. Sabe-se que a frequência de vibração de um átomo a temperatura ambiente está num intervalo de  $10^{12}$  a  $10^{14}$  Hz, o qual está contido dentro da faixa do infravermelho, temos ainda que a frequência dos raios-X cujo comprimento de onda é  $1.5405 \text{ \AA}$  (a saber, este é um dos comprimentos de onda mais utilizados, referente ao  $K_\alpha$  do cobre) é de  $1,95 \cdot 10^{18}$  Hz; O deslocamento atômico causado pela vibração térmica possui a mesma ordem de grandeza da separação entre elétrons no átomo, o qual possui o mesmo efeito de espalhamento [27]. Dessa forma a agitação térmica degrada a intensidade do feixe difratado, pois ela degrada a periodicidade da rede, a todo instante existe um tipo de distribuição aleatória simétrica dos deslocamentos dos átomos sobre as posições de equilíbrio, dessa forma, as ondas difratadas no ângulo de Bragg, possui uma intensidade menor que se estivéssemos desprezando os efeitos térmicos [2].

Apesar de os átomos estarem ligados uns aos outros pelas ligações químicas, a vibração térmica de um átomo é geralmente considerada independente dos demais átomos, com esta aproximação, o fator de espalhamento, corrigido pelo fator térmico é dado pela equação 2.62 :

$$f = f_a \cdot \exp \left( -B \left( \frac{\text{sen}(\theta)}{\lambda} \right)^2 \right), \quad (2.62)$$

onde  $f$  é o fator de espalhamento corrigido,  $f_a$  é o fator de espalhamento atômico e  $B$  é o fator térmico, também conhecido como fator de Debye-Waller. Tem-se ainda que  $B = 8\pi^2 U$  onde  $U$  é o fator térmico isotrópico, que é igual ao deslocamento quadrado médio do átomo ( $\langle u^2 \rangle$ ), partindo do equilíbrio. Apesar de  $U$  fornecer uma noção da vibração dos átomos, em muitos casos, não pode-se considerar que o átomo vibre igualmente em todas as direções, neste caso, substitui-se  $U$  pelo fator anisotrópicos de temperatura, dado por:  $U_{11}$ ,  $U_{22}$ ,  $U_{33}$ ,  $U_{12}$ ,  $U_{13}$  e  $U_{23}$ .

## 2.8 Expressão da Intensidade

A intensidade dos feixes difratados variam de acordo com os seguintes fatores:

- Natureza da radiação;
- Ângulo de Bragg do feixe difratado;
- Poder de espalhamento dos átomos presentes na amostra;
- Arranjo atômico do cristal;
- Vibração térmica dos átomos;
- Polarização do feixe de raios-X;
- Espessura, forma e grau de cristalinidade do cristal;
- Se a amostra for um agregado policristalino ou um monocristal;

Uma vez que foi discutido vários dos fatores que influenciam a intensidade, pode-se escrever uma equação para a intensidade do feixe difratado, colocando todos estes fatores juntos:

$$\frac{I_H}{I_0} = \frac{\lambda^3 r_e^2 t_0}{V^2} \left( \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2 \text{sen}(2\theta)} \right) |F|^2. \quad (2.63)$$

Na equação 2.63  $I$  é a intensidade integrada com unidades arbitrárias,  $F$  é o fator de estrutura,  $t_0$  é a espessura do cristal e o termo entre parêntesis é o fator de Lorentz-Polarização. A equação 2.63 é válida apenas para a difração de monocristal.

Esta é a base da teoria cinemática da difração de raios-X, no próximo capítulo, será discutido as problemáticas encontradas nesta teoria e será desenvolvido o pensamento utilizado na teoria dinâmica da difração de raios-X.

### 3 TEORIA DINÂMICA

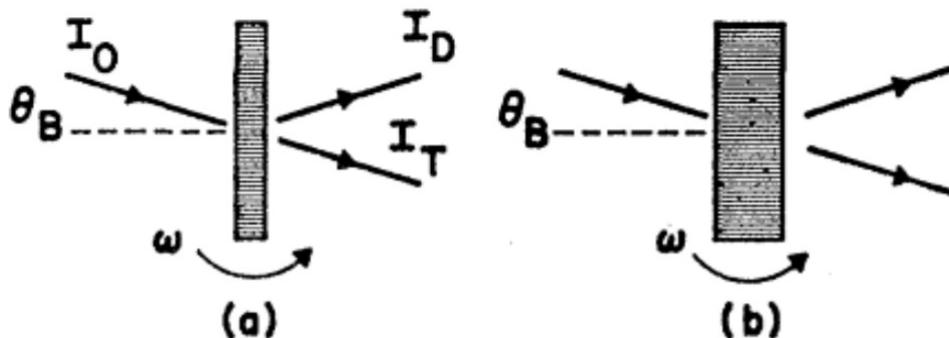
A teoria cinemática considera que as ondas eletromagnéticas não sofrem nenhum tipo de alteração quando incide no cristal, esta consideração é válida para cristais finos, pois o caminho percorrido pela onda no meio cristalino é muito curto para que exista alguma alteração considerável na onda, por causa disso a onda, tanto dentro como fora do cristal era descrita pela mesma expressão, equação 2.17. A partir de agora vamos considerar que o cristal é espesso o bastante para que exista uma mudança na onda ao entrar no meio cristalino.

#### 3.1 Problemática da Teoria Cinemática

##### 3.1.1 Efeito Borrmann

O efeito Borrmann foi um dos primeiros efeitos que não puderam ser explicados pela teoria cinemática. G. Borrmann, estava trabalhando como assistente de Max V. Laue, vice diretor do instituto de física de Berlim, com difração de raios-X utilizando uma geometria de transmissão em monocristais de quartzo de diferentes tamanhos, atrás do cristal havia um filme fotográfico. O cristal efetuava rotações em torno do seu eixo, como mostra a Figura 19 a para o cristal com menor espessura e 19b para uma maior espessura.

Figura 19 – O esquema mostra uma representação do experimento realizado por Borrmann. O feixe incidente é representado por  $I_0$ , o transmitido é dado por  $I_T$  e o feixe difratado é dado por  $I_D$ , temos ainda que o feixe incidente e o difratado, fazem um ângulo  $\theta_B$  com o plano cristalino. O cristal ainda gira em torno do eixo com velocidade angular  $\omega$ . a) Cristal com menor espessura. b) Cristal com maior espessura.

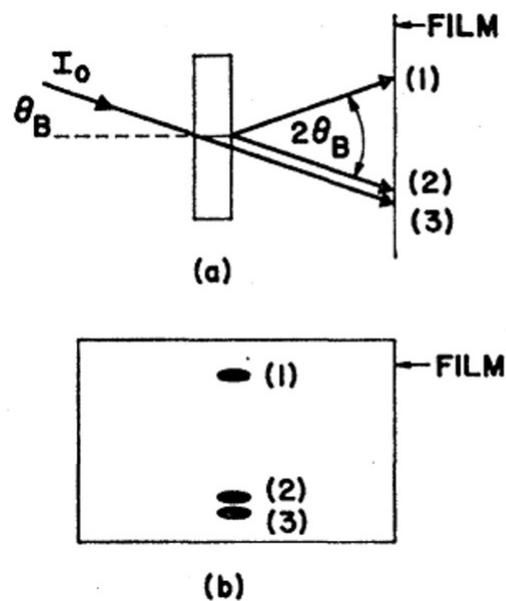


Fonte: [4].

Borrmann estava observando o feixe transmitido, quando o cristal estava fora da condição de difração, ou seja  $\theta \neq \theta_B$ , além de não aparecer picos de difração, a intensidade do feixe transmitido era proporcional a  $I_0 \cdot \exp(-\mu_0 t)$ , onde  $\mu_0$  é o fator de absorção e  $t$  à espessura

do cristal. Para o primeiro caso Figura 19 a,  $\mu_0 t \ll 1$  enquanto que no caso da Figura 19 b,  $\mu_0 t > 10$ . Quando agora  $\theta = \theta_B$ , ou seja, quando estamos em condição de difração, temos um pico de difração. Quando ocorria o experimento, Borrmann observou que para cristais de grande espessura, o aparecimento de 3 manchas como mostrado na Figura 20. Na época apenas as manchas (1) e (3) tinham uma explicação, que vinha da teoria cinemática, visto que estas manchas possuíam uma distância angular de  $2\theta$ , além disso, a intensidade da mancha (3) era bem menor que o da mancha (1). A mancha (1) era o feixe difratado, enquanto que a mancha (3) o feixe transmitido. Já a mancha (2) possuía uma intensidade semelhante a da mancha (1) e a distância entre a mancha (2) e a (3), aumentava a medida que a espessura do cristal aumenta.

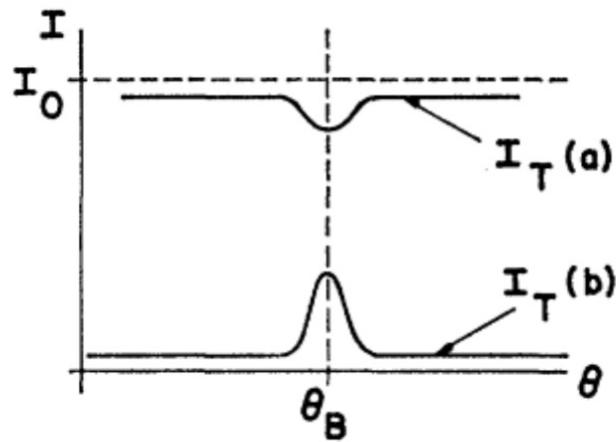
Figura 20 – (a) Para cristais de grande espessura, em um experimento de difração, Borrmann observou o aparecimento de uma terceira mancha (2), a qual não era explicada pela teoria cinemática. Esta terceira mancha possuía a mesma intensidade da mancha (1). (b) Temos uma vista frontal do filme, as manchas aparecem na mesma direção.



Fonte: [4].

Em um segundo momento Borrmann analisava apenas a intensidade do feixe transmitido para um certo ângulo  $\theta$  no experimento mostrado na Figura 19. Para os cristais de menor espessura, a intensidade do feixe transmitido no caso (a) é mostrado na parte superior da Figura 21, enquanto que a intensidade do feixe transmitido no caso (b) é mostrado na parte inferior da Figura 21. A intensidade do feixe transmitido para cristais de maior espessura é maior que para cristais de menor espessura. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que para cristais de maior espessura, além do aparecimento da mancha (3), temos ainda a mancha (2), logo a intensidade do feixe transmitido será a soma das intensidades destas duas manchas, por outro lado, para cristais de menor espessura a mancha (2) não aparece, sendo assim, a intensidade do feixe transmitido será dada apenas pela contribuição da mancha (3).

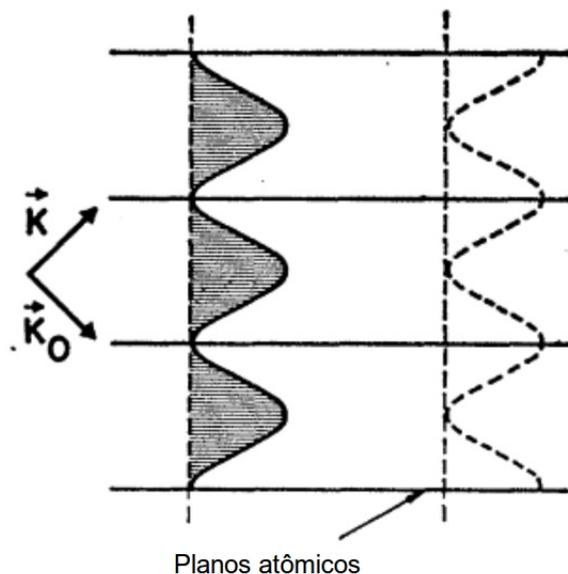
Figura 21 – Intensidade do feixe transmitido  $I_T$ , a curva de cima (a), mostra a intensidade para cristais de menor espessura, enquanto que a curva de baixo (b) mostra a intensidade para cristais de maior espessura (b).



Fonte: [4].

Alguns trabalhos propõem que a energia perdida pelo feixe se mantém nos átomos do cristal [4], dessa forma os cristais são feitos de planos cristalinos, igualmente espaçados, se apenas dois destes planos e uma onda se propagando no interior destes, como a luz que se propaga entre dois espelhos planos paralelos, logo a onda que incide em uma extremidade e sai pela outra, gerando um padrão de interferência e um fluxo de energia nesta direção.

Figura 22 – Onda eletromagnética, “presa” entre os planos cristalinos na forma de uma onda estacionária.



Fonte: Modificada pelo autor [4].

Estas ondas se propagando no interior do cristal geram ondas estacionárias como mostrado na figura 22. Este fenômeno caracteriza um tipo de absorção parcial da energia [1]. Este fenômeno pode ser melhor observado em cristais de maior espessura onde  $\mu_0 t > 10$ , neste

caso, os efeitos dinâmicos tornam-se mais acentuados. O efeito Borrmann também é conhecido como transmissão anômala.

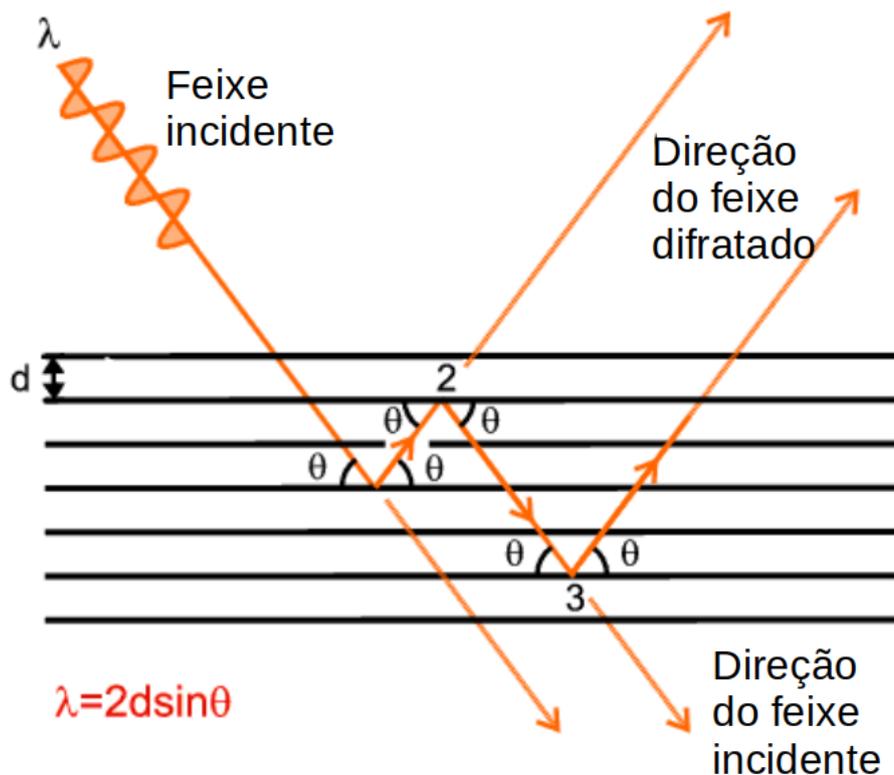
Hoje em dia, diversos estudos na área de cristais fotônicos, utilizando o efeito Borrmann, estão sendo desenvolvidos [35, 36, 37]. Outra grande descoberta, relaciona o efeito Borrmann aos padrões de Kossel (Os padrões de Kossel, aparecem naturalmente em um padrão de difração e em princípio eles contêm toda a informação estrutural da estrutura cristalina.) os quais são utilizados para determinar orientação dos planos cristalinos e parâmetros de rede, esta relação é conhecida como efeito super Borrmann [38]

### **3.1.2 Extinção**

Nesta seção será explicado o fenômeno e as diferenças entre os tipos de extinção. Além disso será comentado sobre o fator de correção para extinção, utilizado pela teoria cinemática para a correção das intensidades. Aqui será utilizado o conceito de bloco cristalino, o qual é caracterizado como uma sequência de planos cristalinos alinhados na mesma direção. Se em um cristal, os blocos cristalinos estiverem apontando todos, em uma mesma direção, temos um cristal perfeito.

A extinção está diretamente ligada as múltiplas reflexões que acontecem no interior do cristal, figura 23, esse fenômeno acontece, quando temos uma grande quantidade de blocos cristalinos apontando na mesma direção.

Figura 23 – Um feixe em condição de difração, ao incidir sobre um cristal grande, pode dar origem as múltiplas reflexões, nesse caso os planos cristalinos estão espaçados de  $d$  e as múltiplas reflexões são representadas pelos números 2 e 3.

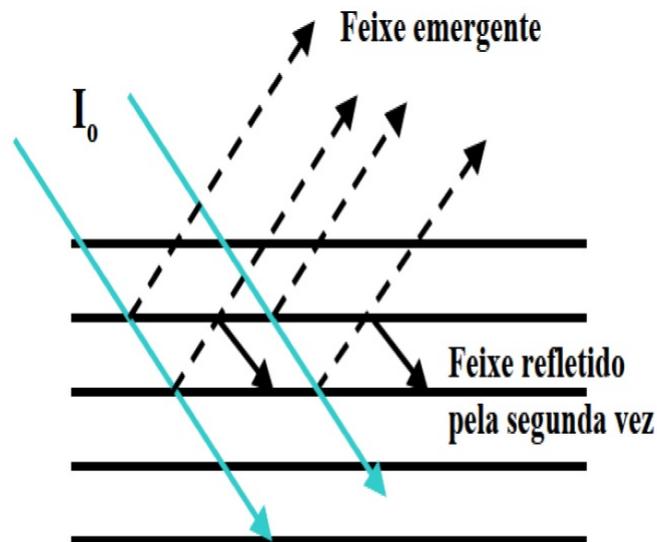


Fonte: Modificada pelo autor [39].

Um feixe de raios X em condição de difração, ao incidir sobre o cristal, gera uma onda transmitida e uma onda difratada. A onda transmitida terá a mesma direção da onda incidente, já o feixe difratado fará um ângulo  $\theta$  com um plano cristalino. Existe a possibilidade do feixe difratado sofrer uma nova reflexão, na figura 23, o número 2 representa essa nova reflexão. Novamente esta segunda reflexão, dará origem a uma onda transmitida e uma onda difratada, a onda transmitida, nesse segundo caso, apontará na mesma direção da onda incidente e a onda difratada fará um ângulo  $\theta$  com o plano cristalino. A onda difratada novamente pode sofrer uma nova reflexão, no caso da figura 23, representado pelo número 3. Esse é o princípio das múltiplas reflexões, qual pode acontecer  $n$  vezes dentro de um mesmo cristal.

Existem dois tipos de extinção, a extinção primária e a secundária. O efeito da extinção primária, ilustrado na figura 24, ocorre em cristais perfeitos. Aqui a onda incidente irá sofrer inúmeras reflexões no interior do cristal, dando origem a uma infinidade de ondas transmitidas e difratadas

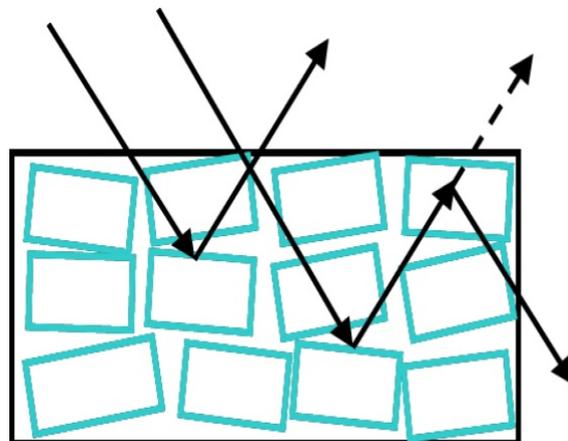
Figura 24 – A extinção primária, geralmente ocorre em cristais perfeitos, onde os feixes refletidos, dos vários planos cristalinos apontam todos na mesma direção, enquanto que aos feixes transmitidos das sucessivas reflexões apontam todos na mesma direção do feixe incidente.



Fonte: [40].

Cada uma das ondas difratadas possui uma defasagem de fase de  $180^\circ$ , gerada pelas sucessivas reflexões. A intensidade final da onda difratada será o resultado da interferência das ondas difratadas pelas múltiplas reflexões. A teoria cinemática considera que a onda sofre uma única reflexão ao incidir sobre o cristal, sendo assim, a intensidade final da onda difratada será resultado dessa única reflexão. Entretanto, considerando-se as múltiplas reflexões, a intensidade final, será bem diferente. Este é o princípio da extinção primária. Quando existe uma desordem nos planos cristalinos, como mostrado na figura 25, o efeito da extinção primária diminui devido as imperfeições do meio cristalino, dando lugar a extinção secundária.

Figura 25 – A extinção secundária ocorre geralmente em cristais com um alguma desordem na rede, de modo que os feixes refletidos apontam em direções diferentes.



Fonte: [40].

Neste caso, como os planos cristalinos dos blocos próximos não apontam na mesma direção, os feixes refletidos apontam em diferentes direções, de modo que a intensidade final de um feixe refletido em uma certa direção vai ser menor, visto que não irá ocorrer interferências construtivas.

Uma das grandes aplicações dos efeitos de extinção é no estudo de topografia de materiais por difração de raios-X, onde na região analisada, a presença de imperfeições na rede cristalina é representado por manchas escurecidas devido a extinção secundária, já em regiões com maior grau de perfeição, obtemos manchas mais claras, devido a extinção primária; Saber se um determinado material possui algum tipo de imperfeição na rede esta diretamente ligado com as propriedades mecânicas dos materiais [41]. A extinção também é conhecida como absorção anômala

No capítulo 7, será falado sobre a extinção, mas dessa vez, sobre o fator de correção para o fenômeno de extinção. Este parâmetro é utilizado nos *softwares* de resolução de estrutura, para corrigir os possíveis efeitos dinâmicos que vierem a aparecer nas medidas.

### 3.2 Interação onda matéria

Até o momento, foi falado sobre a teoria cinemática da difração de raios-X e alguns fatores que influenciam a intensidade do feixe difratado, devido ao grau de perfeição ou espessura dos cristais, mas em nenhum ponto, discutiu-se as alterações nas ondas ao adentrar no meio cristalino; A falta destas considerações, não atrapalharam as discussões a respeito da teoria cinemática, porém, os cristais discutidos eram finos e o caminho percorrido pelo feixe no interior do cristal era muito curto para que existisse alguma alteração considerável na onda. Na teoria cinemática, tínhamos que a onda, tanto dentro quanto fora do cristal era representada pela equação 3.1 :

$$\vec{E} = \vec{E}_0^e \exp(i\omega_0 t - i2\pi \vec{k}_0^e \cdot \vec{r}), \quad (3.1)$$

neste caso,  $\vec{k}_0^e$  é o vetor de onda do campo elétrico, o qual é representado por  $\frac{1}{\lambda_0} \hat{u}_0^e$ , onde  $\lambda_0$  é o comprimento de onda no vácuo e  $\hat{u}_0^e$  é a direção de propagação da onda incidente. Neste caso a contribuição do campo elétrico dentro do cristal devido às ondas espalhadas era desprezado. Quando leva-se em consideração as interações entre as ondas incididas e espalhadas, a equação 3.1 só é válida para fora do cristal, visto que dentro deste, existem interações entre estas ondas. A partir de agora será considerado que o cristal é espesso o bastante para que as alterações na onda ao entrar no cristal sejam consideráveis.

A onda incidente, ao se aproximar do cristal, induz uma pequena polarização, logo a expressão que descreve a onda no interior do cristal, deve incluir um termo de deslocamento

elétrico causado pela onda incidente, assim a equação 3.2 representa a onda no meio cristalino:

$$\vec{D} = \vec{D}_0 \exp(i\omega_0 t - i2\pi \vec{\beta}_0^e \cdot \vec{r}), \quad (3.2)$$

onde a amplitude da onda  $\vec{D}_0$  é o vetor deslocamento elétrico,  $\vec{\beta}_0^e$  é o vetor de onda no interior do cristal, ambos devem ser determinado de acordo com as seguintes considerações:

- Na superfície de separação entre o meio externo e o meio cristalino (seja esta a superfície do cristal), a onda incidente externa ao cristal dada pela equação 3.1 e a onda incidente interna ao cristal dada pela equação 3.2 devem ser iguais;
- A onda incidente interna ao cristal e a onda refletida interna ao cristal, devem formar um conjunto auto-consistente [30], ou seja a forma como representamos as ondas devem ser iguais na superfície de separação entre o meio cristalino e o meio externo;

Considerando ainda que o índice de refração no interior do cristal seja dado por  $1 + \delta_0$  [30] com  $\delta_0 \ll 1$ , de modo que o feixe ao entrar no cristal, sofra um leve desvio, assim o vetor de onda no interior do cristal pode ser escrito na forma da equação 3.3 :

$$\beta^2 = k_0^2(1 + \delta_0)^2 \simeq k_0^2(1 + 2\delta_0). \quad (3.3)$$

Na superfície do cristal, as exponenciais devem ser iguais, de modo que isto só acontece segundo a lei de Snell 3.4:

$$\vec{\beta}_0 = \vec{k}_0^e + \Delta \hat{n}, \quad (3.4)$$

nesse caso  $\hat{n}$  é a direção normal a superfície do cristal e  $\Delta$  é dado pela equação 3.5:

$$\Delta = \frac{k_0 \delta_0}{\gamma_0}, \quad (3.5)$$

tem-se que  $\gamma_0$  é o cosseno diretor entre as direções do feixe incidente fora do cristal e o feixe incidente no interior do cristal, logo, substituindo a equação 3.5 na equação 3.4 tem-se que o vetor de onda no interior do cristal é dado pela equação 3.6 :

$$\vec{\beta}_0 = \vec{k}_0^e + \frac{k_0 \delta_0}{\gamma_0} \hat{n}. \quad (3.6)$$

Observe que estamos trabalhando na interface entre os meios externo e interno do cristal, levando em conta as condições de contorno para materiais dielétricos, ou seja, a componente normal do vetor deslocamento elétrico e a componente tangencial do vetor do campo elétrico devem ser contínuas, assim assumindo que a constante dielétrica é aproximadamente 1

tem-se então a equação 3.7 :

$$\vec{D}_0 \simeq \vec{E}_0^e. \quad (3.7)$$

Neste ponto deve-se introduzir a constante dielétrica  $\kappa$  e a polarizabilidade por unidade de volume  $\alpha$  estão conectados pela equação 3.8. Fundamentalmente o cristal é representado por uma rede periódica de elementos, na teoria dinâmica estamos interessados em resolver as equações de Maxwell para a onda que incide no meio cristalino, para isto iremos utilizar a constante dielétrica, que além de ser uma constante que representa a periodicidade do material, é um valor complexo e depende explicitamente do tempo. Analogamente a densidade eletrônica, podemos representar a constante dielétrica como uma serie de Fourier no espaço recíproco.

$$\kappa = 1 + \frac{4\pi\alpha}{1 - \frac{4\pi\alpha}{3}} \simeq 1 + 4\pi\alpha. \quad (3.8)$$

A aproximação utilizada na equação 3.8, é válida pois  $\alpha$  é muito menor que 1. No tratamento cinemático a constante dielétrica é uma função periódica da posição, logo, podemos reescrever  $4\pi\alpha$  como uma série de Fourier, equação 3.9 :

$$4\pi\alpha = \sum_H \psi_H \exp(-2\pi i \vec{k}_H \cdot \vec{r}), \quad (3.9)$$

onde  $\psi_H = \frac{-4\pi e^2 F_H}{mw^2 V}$  e  $F_H$  é o fator de estrutura, temos ainda que  $m$ ,  $e$  e  $w$  são a massa, a carga e a frequência do elétron respectivamente e  $V$  é o volume da cela unitária. Observe que  $\psi_H$  é o mesmo termo que aparece na expressão da teoria cinemática, onde  $\frac{4\pi e^2}{mw^2 V}$  são constantes, podendo ser reescritos como  $\Gamma$ . Por questões de comodidade, façamos  $4\pi\alpha = \psi$ .

Como o índice de refração ( $n = 1 + 1/2\psi$ ) pode ser escrito como uma função da constante dielétrica, diz-se então que ele também é função da posição, podemos dizer ainda que ele será complexo devido o fator de estrutura, logo separa-se a parte real da parte imaginária desta função periódica ( $\psi$ ) como mostrado a equação 3.10

$$\psi = \psi' + i\psi'', \quad (3.10)$$

a parte imaginária desta função esta associada a absorção linear causada na superfície do cristal, dado pela equação 3.11

$$\mu = \frac{-2\pi\psi''}{\lambda_0}, \quad (3.11)$$

aqui pode-se abrir um parêntesis, pois foi neste ponto que a teoria cinemática falhou, ferindo as leis de conservação de energia, assumindo que as ondas eletromagnéticas não eram afetadas

pelo meio cristalino [30]. Neste ponto mostra-se a limitação da teoria cinemática neste estudo, pois o feixe incidente ao penetrar no cristal, sofre um tipo de absorção, devido as interações entre os campos eletromagnéticos da onda incidente e os intrínsecos do cristal.

### 3.3 Constante Dielétrica

Na teoria da difração, os cristais são organizações de maneira periodicamente distribuídas no espaço, de modo que suas propriedades físicas também o são, dessa forma, pode-se então representar a periodicidade do cristal como uma série de Fourier. Como será falado no capítulo 5 sobre resolução de estrutura, a densidade eletrônica é um fator de grande importância para a difração de raios-X, pois é a partir dela que conseguimos “visualizar” a estrutura. A densidade eletrônica é definida como mostra a equação 3.12 :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_H |F_H| e^{-2\pi i[\vec{H} \cdot \vec{r}]}, \quad (3.12)$$

onde como já foi dito anteriormente,  $\vec{H}$  é o vetor da rede recíproca,  $F_H$  é o fator de estrutura do H-ésimo plano, o qual é dado pela equação 2.44.

Na seção anterior, fala-se da constante dielétrica ( $\kappa$ ) e sua importância para este estudo, do eletromagnetismo, tem-se que o deslocamento elétrico ( $\vec{D}$ ) pode ser escrito em termos do campo elétrico ( $\vec{E}$ ) e da polarização ( $\vec{P}$ ), segundo a equação 3.13:

$$\vec{D} = \kappa \epsilon_0 \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}. \quad (3.13)$$

Ainda na seção anterior, foi visto que a onda incidente sobre o cristal pode ser dada pela equação 3.1. Na seção de espalhamento para um elétron, mostra-se que um elétron no centro de um sistema cartesiano, sob ação de uma onda incidente, possui a equação de movimento 2.19 cuja solução é dada pela equação 2.20. Tem-se ainda que a polarização  $\vec{P}$ , pode ser escrita segundo a equação 3.14.

$$\vec{P} = \rho e x. \quad (3.14)$$

Substituindo a equação 2.20 na equação 3.14 temos a equação 3.15

$$\vec{P} = -\rho e \left( \frac{e}{m\omega_0^2} \right) \vec{E}_0 e^{i\omega_0 t}, \quad (3.15)$$

onde  $w = 2\pi\nu = 2\pi c/\lambda$  logo, substituindo  $w_0$  tem-se a equação 3.16:

$$\begin{aligned}\vec{P} &= -\rho \left( \frac{e^2}{m \left( \frac{2\pi c}{\lambda} \right)^2} \right) \vec{E}_0 e^{iw_0 t}, \\ &= -\rho \left( \frac{e^2 \lambda^2}{4\pi^2 m c^2} \right) \vec{E}_0 e^{iw_0 t},\end{aligned}\quad (3.16)$$

substituindo a equação 3.16 em 3.13 tem-se a equação 3.17:

$$\begin{aligned}\kappa \varepsilon_0 \vec{E} &= \varepsilon_0 \vec{E} - \rho \left( \frac{e^2 \lambda^2}{4\pi^2 m c^2} \right) \vec{E}_0 e^{iw_0 t}, \\ \kappa &= 1 - \rho \left( \frac{e^2 \lambda^2}{4\pi^2 \varepsilon_0 m c^2} \right).\end{aligned}\quad (3.17)$$

Sabe-se que  $e^2/4\pi\varepsilon_0 m c^2$  é igual ao raio clássico do elétron ( $r_e$ ), pode-se então reescrever a equação 3.17 da seguinte forma 3.18:

$$\kappa = 1 - \rho \frac{r_e \lambda^2}{\pi}.\quad (3.18)$$

Substituindo o valor de  $\rho$  3.12 e fazendo  $r_e \lambda^2/\pi V = \Gamma$  tem-se então a seguinte equação 3.19:

$$\kappa = 1 - \Gamma \sum_H F_H e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}},\quad (3.19)$$

dessa forma pode-se escrever a constante dielétrica em função do fator de estrutura.

### 3.4 Teoria dinâmica e as equações de Maxwell

Seja a condutividade  $\sigma$  é igual a zero para a frequência dos raios-X, então pode-se desprezar os efeitos térmicos e tratar o meio cristalino como sendo o vácuo, utilizando três das quatro equações de Maxwell 3.20, 3.21 e 3.22, para encontrar-se os campos de onda no meio cristalino.

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t},\quad (3.20)$$

$$\nabla \times \vec{M} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t},\quad (3.21)$$

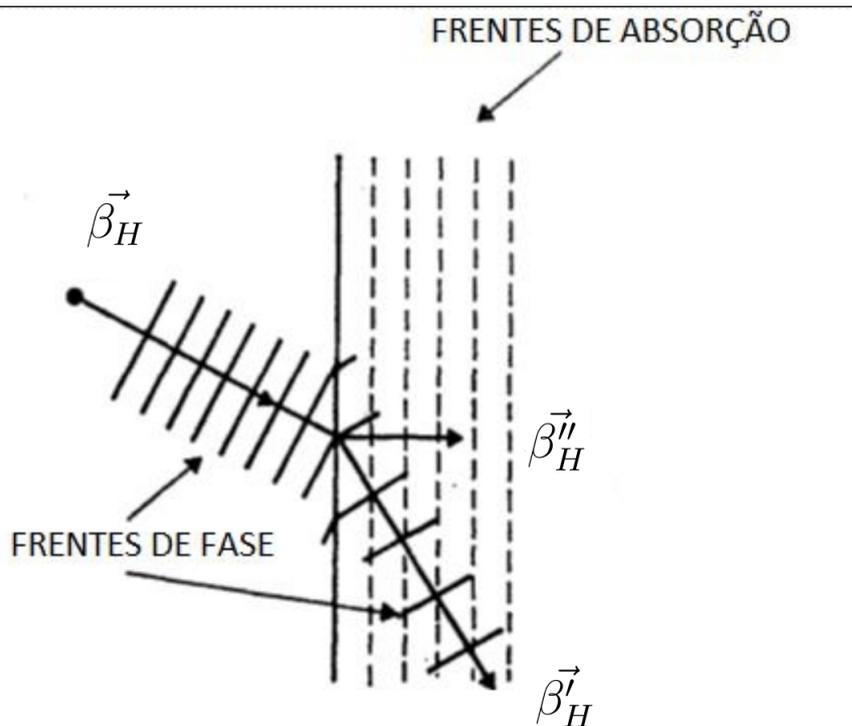
$$\nabla \cdot \vec{E} = 0.\quad (3.22)$$

Se o vetor de onda da onda difratada ( $\vec{\beta}_H$ ), possuir as mesmas características do vetor de onda da onda incidente ( $\vec{\beta}_0$ ), e este por sua vez, puder ser escrito como as componentes da série de Fourier da densidade de carga com periodicidade  $\vec{H}$  então o vetor de onda da onda difratada, pode ser escrito como  $\vec{\beta}_H = \vec{\beta}_0 + \vec{H}$ , como estamos considerando a absorção, temos que considerar ainda que o vetor de onda é um valor complexo escrito da seguinte forma 3.23,

$$\vec{\beta}_H = \vec{\beta}'_H + i\vec{\beta}''_H, \quad (3.23)$$

onde  $\beta'$  e  $\beta''$  são valores reais e estão relacionados com a propagação e a absorção da onda pelo cristal, para um maior entendimento, observar a figura 26:

Figura 26 – Vetor de onda  $\vec{\beta}_H$ , e a sua parte real e imaginária, onde a parte real está relacionada com a propagação da onda, enquanto que a parte imaginária esta relacionada com a absorção da onda.



Fonte: Modificada pelo Autor [4].

Assumindo que  $\vec{D}$ ,  $\vec{E}$  e  $\vec{M}$  possam ser escritos como a soma de ondas planas, logo temos a equação 3.24:

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \sum_H \vec{D}_H e^{i(\omega_0 t - 2\pi i \vec{\beta}_H \cdot \vec{r})}, \\ &= \sum_H \vec{D}_H e^{i(2\pi \nu t - 2\pi i \vec{\beta}_H \cdot \vec{r})}, \end{aligned}$$

$$= e^{2\pi i \nu t} \sum_H \vec{D}_H e^{-2\pi i \vec{\beta}_H \cdot \vec{r}}, \quad (3.24)$$

de maneira análoga, podemos escrever  $\vec{E}$  e  $\vec{M}$ . Escrevendo agora a derivada parcial em relação ao tempo e o rotacional de  $\vec{D}$  temos:

$$\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = 2\pi i \nu e^{2\pi i \nu t} \sum_H \vec{D}_H e^{-2\pi i \vec{\beta}_H \cdot \vec{r}}, \quad (3.25)$$

$$\nabla \times \vec{D} = (-2\pi i) e^{2\pi i \nu t} \sum_H \vec{D}_H \times \vec{\beta}_H e^{-2\pi i \vec{\beta}_H \cdot \vec{r}}. \quad (3.26)$$

Dessa forma, pode-se reescrever as equações de Maxwell da seguinte forma 3.27 e 3.28:

$$\vec{\beta}_H \times \vec{E}_H = \mu_0 \nu \vec{M}_H, \quad (3.27)$$

$$\vec{\beta}_H \times \vec{M}_H = -\nu \vec{D}_H. \quad (3.28)$$

Para resolver estas equações, inicialmente faz-se o produto vetorial da equação 3.27 por  $\vec{\beta}_H$ .

$$\vec{\beta}_H \times (\vec{\beta}_H \times \vec{E}_H) = \mu_0 \nu \vec{\beta}_H \times \vec{M}_H, \quad (3.29)$$

substituindo 3.28 em 3.29 temos:

$$\vec{\beta}_H \times (\vec{\beta}_H \times \vec{E}_H) = -\mu_0 \nu^2 \vec{D}_H. \quad (3.30)$$

Sabendo que  $\vec{D} = \kappa \epsilon_0 \vec{E}$  e que  $\kappa$  é dado pela equação 3.19 e ainda que  $\vec{D}$  e  $\vec{E}$  podem ser expressos da forma da equação 3.24, podemos escrever a equação 3.31:

$$\sum_H \vec{D}_H e^{-2\pi i (\vec{\beta}_H \cdot \vec{r})} = \epsilon_0 \left( 1 - \Gamma \sum_{H'} F_{H'} e^{-2\pi i (\vec{H}' \cdot \vec{r})} \right) \sum_H \vec{E}_H e^{-2\pi i (\vec{\beta}_H \cdot \vec{r})}, \quad (3.31)$$

onde  $H'$  é usado para diferenciar de  $H$ , fazendo agora  $\vec{\beta}_H + \vec{H}' = \vec{\beta}_{H+H'}$  que é análoga a equação  $\vec{\beta}_H = \vec{\beta}_0 + \vec{H}$ , logo:

$$\sum_H \vec{D}_H e^{-2\pi i (\vec{\beta}_H \cdot \vec{r})} = \epsilon_0 \sum_H \vec{E}_H e^{-2\pi i (\vec{\beta}_H \cdot \vec{r})} - \epsilon_0 \Gamma \sum_{H'} \sum_H F_{H'} \vec{E}_H e^{-2\pi i ((\vec{\beta}_H + \vec{H}') \cdot \vec{r})}, \quad (3.32)$$

utilizando agora a seguinte notação  $\sum_H \vec{D}_H = \vec{D}_H$  e  $\sum_H \vec{E}_H = \vec{E}_H$  e depois de alguma álgebra temos então a equação 3.33 :

$$\vec{D}_H = \epsilon_0 \vec{E}_H - \epsilon_0 \Gamma \sum_{H'} F_{H-H'} \vec{E}_{H'}, \quad (3.33)$$

tirando o termo de  $H$  de dentro do somatório, ou seja:

$$\begin{aligned}\vec{D}_H &= \varepsilon_0 \vec{E}_H - \varepsilon_0 \Gamma F_0 \vec{E}_H - \varepsilon_0 \Gamma \sum_{H' \neq H} F_{H-H'} \vec{E}_{H'}, \\ &= \varepsilon_0 (1 - \Gamma F_0) \vec{E}_H - \varepsilon_0 \Gamma \sum_{H' \neq H} F_{H-H'} \vec{E}_{H'}.\end{aligned}\quad (3.34)$$

Observe que  $(1 - \Gamma F_0)$  é o primeiro termo da equação 3.19, que define a constante dielétrica. Podemos ainda dizer que este é o valor médio da constante dielétrica, visto que este é o primeiro termo do seu somatório e os termos posteriores são cada vez menores. Dessa forma podemos concluir que o deslocamento elétrico é predominantemente expresso por:  $\kappa \varepsilon_0 \vec{E}$

Se substituirmos a equação 3.33 na equação 3.30 temos então:

$$\begin{aligned}\vec{\beta}_H \times (\vec{\beta}_H \times \vec{E}_H) &= -\mu_0 \nu^2 (\varepsilon_0 \vec{E}_H - \varepsilon_0 \Gamma \sum_{H'} F_{H-H'} \vec{E}_{H'}) \\ &= -\mu_0 \varepsilon_0 \nu^2 (\vec{E}_H - \Gamma \sum_{H'} F_{H-H'} \vec{E}_{H'}),\end{aligned}\quad (3.35)$$

se  $\mu_0 \varepsilon_0 = 1/c^2$  e  $\nu^2/c^2 = k^2$  (onde  $k$  é o módulo do vetor de onda) então podemos reescrever a nossa equação 3.35 da forma:

$$\vec{\beta}_H \times (\vec{\beta}_H \times \vec{E}_H) + k^2 (\vec{E}_H - \Gamma \sum_{H'} F_{H-H'} \vec{E}_{H'}) = 0, \quad (3.36)$$

utilizando a identidade  $\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C}(\vec{A} \cdot \vec{B})$  na equação 3.36 temos então a equação:

$$(\vec{\beta}_H \cdot \vec{E}_H) \vec{\beta}_H - (\vec{\beta}_H \cdot \vec{\beta}_H) \vec{E}_H + k^2 (\vec{E}_H - \Gamma \sum_{H'} F_{H-H'} \vec{E}_{H'}) = 0. \quad (3.37)$$

Novamente como na equação 3.34, retirando o termo de  $H$  temos:

$$\vec{E}_H [k^2 (1 - \Gamma F_0) - (\vec{\beta}_H \cdot \vec{\beta}_H)] - k^2 \Gamma \sum_{H' \neq H} F_{H-H'} \vec{E}_{H'} + (\vec{\beta}_H \cdot \vec{E}_H) \vec{\beta}_H = 0. \quad (3.38)$$

Estas são as equações fundamentais que descrevem o campo no interior do cristal, temos ainda que estas equações são complexas e além disso, não se pode separar a parte real da parte imaginária das equações sem antes resolver o problema. Das equações 3.34 e 3.36, podemos dizer que  $\vec{D}$ ,  $\vec{K}$  e  $\vec{M}$  são mutualmente ortogonais e ainda pela equação 3.38 que  $\vec{D}$  e  $\vec{E}$  estão praticamente na mesma direção, logo  $(\vec{\beta}_H \cdot \vec{E}_H) \cdot \vec{\beta}_H = 0$

Para exemplificar o uso da equação 3.38, vamos considerar que existe apenas uma

onda difratada, logo podemos escrever 3.39 para a onda incidente que entra no cristal e 3.40 para a onda difratada que sai do cristal:

$$\vec{E}_0[k^2(1 - \Gamma F_0) - (\vec{\beta}_0 \cdot \vec{\beta}_0)] - k^2 \Gamma P F_{\bar{H}} \vec{E}_H = 0, \quad (3.39)$$

$$-k^2 \Gamma P F_H \vec{E}_0 + \vec{E}_H[k^2(1 - \Gamma F_0) - (\vec{\beta}_H \cdot \vec{\beta}_H)] = 0. \quad (3.40)$$

O parâmetro  $P$ , é referente a polarização da onda, de modo que se a onda possuir uma polarização normal ( $\sigma$ ) temos que  $P$  assume o valor 1, já se a onda possuir uma polarização paralela ( $\pi$ )  $P$  assume um valor de  $\cos 2\theta$ . Observe que temos então um sistema de equações lineares homogêneas, o qual, para ter solução, temos que o determinante da matriz deve ser zero, dessa forma, sera possível restringir os valores dos vetores de onda no meio cristalino.

$$\begin{bmatrix} k^2(1 - \Gamma F_0) - (\vec{\beta}_0 \cdot \vec{\beta}_0) & -k^2 \Gamma P F_{\bar{H}} \\ -k^2 \Gamma P F_H & k^2(1 - \Gamma F_0) - (\vec{\beta}_0 \cdot \vec{\beta}_0) \end{bmatrix} = 0$$

onde  $k$  é o módulo do vetor de onda no vácuo,  $\vec{\beta}_0$  e  $\vec{\beta}_H$  são os vetores de onda no interior do cristal e  $F_H$ ,  $F_{\bar{H}}$  e  $F_0$  são fatores de estrutura. Temos ainda que  $\vec{E}_0$  e  $\vec{E}_H$  são os autovetores da matriz enquanto que  $\xi_0$  e  $\xi_H$  são os autovalores. Neste caso, os autovalores são as diferenças entre os vetores de onda tanto dentro como fora do cristal. Para simplificar, podemos escrever:

$$2k\xi_0 = (\vec{\beta}_0 \cdot \vec{\beta}_0) - k^2(1 - \Gamma F_0), \quad (3.41)$$

$$2k\xi_H = (\vec{\beta}_H \cdot \vec{\beta}_H) - k^2(1 - \Gamma F_0). \quad (3.42)$$

Podemos então reescrever as equações 3.41 e 3.42 na forma da diferença de dois quadrados ( $a^2 - b^2 = (a + b)(a - b)$ ), assim temos a equação 3.43:

$$2k\xi_0 = [(\vec{\beta}_0 \cdot \vec{\beta}_0)^{1/2} - k(1 - \Gamma F_0)^{1/2}][(\vec{\beta}_0 \cdot \vec{\beta}_0)^{1/2} + k(1 - \Gamma F_0)^{1/2}], \quad (3.43)$$

que expandindo o termo de  $(1 - \Gamma F_0)$  temos:

$$2k\xi_0 = \left[ (\vec{\beta}_0 \cdot \vec{\beta}_0)^{1/2} - k \left( 1 - \frac{\Gamma F_0}{2} \right) \right] \left[ (\vec{\beta}_0 \cdot \vec{\beta}_0)^{1/2} + k \left( 1 - \frac{\Gamma F_0}{2} \right) \right]. \quad (3.44)$$

Com uma boa aproximação, baseada na ordem de grandeza de ambos os termos, podemos dizer que  $2k \simeq \left[ (\vec{\beta}_0 \cdot \vec{\beta}_0)^{1/2} + k \left( 1 - \frac{\Gamma F_0}{2} \right) \right]$ . Assim podemos reescrever a nossa equação 3.44 da seguinte forma:

$$\xi_0 = \left[ (\vec{\beta}_0 \cdot \vec{\beta}_0)^{1/2} - k \left( 1 - \frac{\Gamma F_0}{2} \right) \right], \quad (3.45)$$

analogamente temos que:

$$\xi_H = \left[ (\vec{\beta}_H \cdot \vec{\beta}_H)^{1/2} - k \left( 1 - \frac{\Gamma F_0}{2} \right) \right]. \quad (3.46)$$

Assim, o valor do determinante em termos de  $\xi_0$  e  $\xi_H$  é:

$$\xi_0 \xi_H = \frac{k^2 P^2 \Gamma^2 F_H F_{\bar{H}}}{4}. \quad (3.47)$$

Esta equação 3.47 é a equação fundamental que descreve a chamada superfície de dispersão [4].

### 3.5 Superfície de dispersão

Esta seção se trata sobre a interpretação física das equações 3.45 e 3.46 e ainda vamos falar sobre a superfície de dispersão gerada pela equação 3.47.

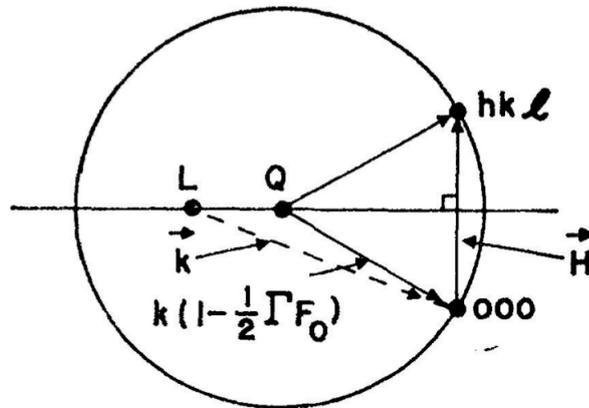
Sabemos que  $\xi_0$  e  $\xi_H$  são valores complexos, uma vez que eles dependem do fator de estrutura, a parte real destes valores geralmente existem apenas no espaço recíproco e estão ligados ao vetor de onda da onda incidente e da onda difratada. Já a parte imaginária esta ligada à absorção.

A parte real de  $\xi_0$  e  $\xi_H$ , ela também é a diferença entre o módulo do vetor de onda da onda que se propaga dentro do cristal corrigido pelo índice de refração, e da onda que se propaga no vácuo. A parte real da equação que descreve  $\xi_0$  e  $\xi_H$ , também descreve uma superfície hiperbólica.

Na teoria cinemática, a espessura do cristal, não é levada em consideração, ou seja as interações entre a onda e a matéria são deixadas de lado, na figura 27, mostra a esfera de Ewald na teoria cinemática.



Figura 28 – Nova esfera de Ewald cujo centro é  $Q$ , neste caso, levamos em consideração que o índice de refração no interior do cristal é diferente do vácuo. O vetor da rede recíproca é dado por  $\vec{H}$ .

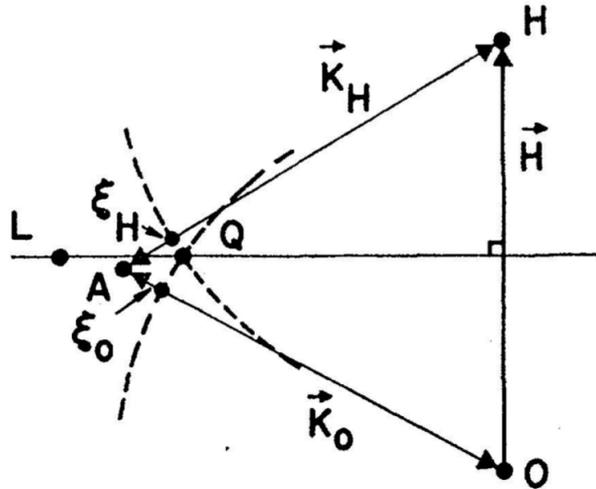


Fonte: [4].

Além do deslocamento do centro da esfera, temos ainda uma diminuição do seu raio de  $\frac{\Gamma F_0}{2}$ , que está associado a uma perda de energia, devido a fenômenos de absorção no interior do cristal. Observe ainda que esta diminuição de energia, está ligado diretamente a um aumento do comprimento de onda. Podemos assim dizer que o meio cristalino modifica completamente o processo de difração, fazendo com que esta “nova difração” esteja totalmente fora do escopo da teoria cinemática.

Na figura 29, temos os dois centros das esferas de Ewald, L no vácuo e Q no cristal. O ponto A é uma das possíveis soluções da equação 3.47, de acordo com as equações 3.45 e 3.46, temos que  $\xi_0$  e  $\xi_H$  representam o acréscimo aos vetores de onda, para que as ondas incidente e difratada respeitem a lei de Bragg, em outras palavras, estes valores estão relacionados com a mudança na onda, quando ela inicialmente está no meio externo ao cristal, penetra este e conseqüentemente, volta ao meio externo. Chamamos o ponto A e seus semelhantes de *tie points*, os quais tem como propriedade satisfazer a lei de Bragg.

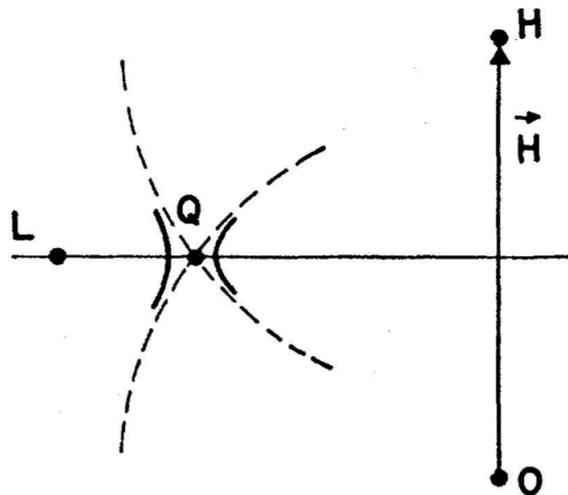
Figura 29 – Temos aqui uma aproximação do ponto  $Q$  na figura 28, temos que  $\xi_H$  e  $\xi_0$  são as correções feitas nos vetores de onda para que a lei de Bragg seja satisfeita.



Fonte: [4].

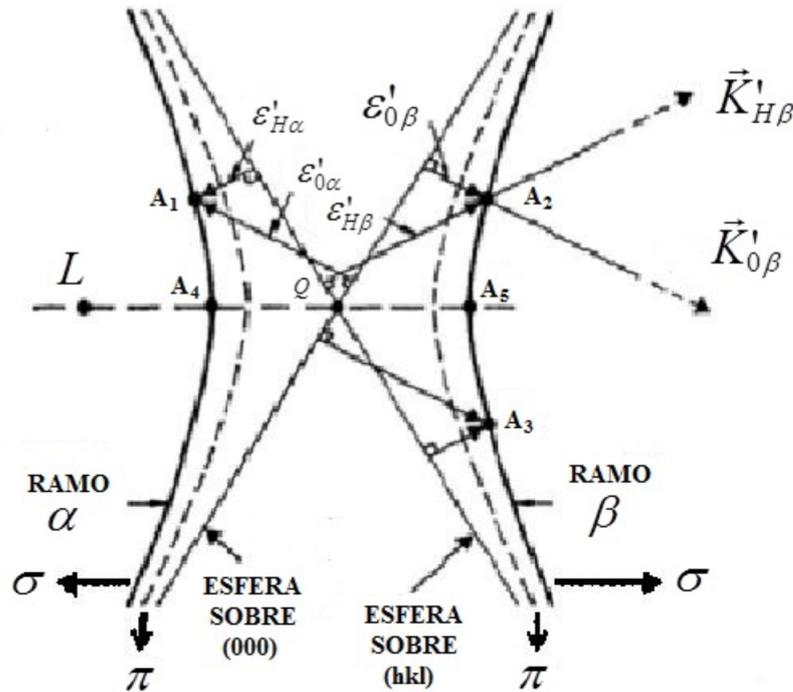
O conjunto de *tie points* forma a chamada superfície de dispersão  $\alpha$ , por definição a superfície da esquerda é chamada de ramo  $\alpha$  e a superfície da direita de ramo  $\beta$ .

Figura 30 – As linhas cheias próximas ao ponto  $Q$ , são as chamadas superfícies de dispersão.



Fonte: [4].

Figura 31 – Aproximação do ponto  $Q$  na figura 30, neste caso vemos os ramos  $\alpha$  e  $\beta$ , referentes as superfícies de dispersão, além dos pontos  $Q$  e  $L$ .



Fonte: Modificada pelo Autor [4].

Fazendo uma aproximação na figura 29 no ponto  $Q$ , temos a figura 31. As esferas formadas pelos pontos  $O$  e  $H$  em regiões bem próximas de  $Q$  formam assíntotas para as superfícies de dispersão. Considerando ainda os dois estados de polarização da onda incidente, podemos escrever o vetor da onda incidente como  $\vec{E}_0 = E_0\hat{\sigma} + E_0\hat{\pi}$ , de modo que temos uma superfície de dispersão para cada um dos estados de polarização, lembrando que na equação 3.47,  $P$  pode assumir dois valores, 1 e  $\cos 2\theta$ . As contribuições de ambas as polarizações estão mostradas na figura 31.

Para finalizarmos, vamos exemplificar algumas das propriedades dos *tie points*. Consideremos inicialmente o *tie point*  $A_2$ , temos que  $K'_{0\beta}$  e  $K'_{H\beta}$  são as partes reais do vetor de onda do feixe incidente e difratado, permitidas pelo ramo  $\beta$  e ainda que  $\xi'_{0\beta}$  é a diferença entre o vetor de onda incidente  $K'_{0\beta}$  dentro e fora do cristal e  $\xi'_{H\beta}$  é a diferença entre o vetor de onda difratado dentro e fora do cristal, fazendo com que eles respeitem a lei de Bragg.

Considerando agora os *tie points*  $A_4$  e  $A_5$ , temos que neste caso,  $\xi_0 = \xi_H$ . o que esta associado ao caso de reflexão total, levando em consideração que o cristal é perfeito e não absorvedor.

Podemos então concluir que a superfície de dispersão está ligada com a perda de energia do feixe incidente devido as interações com o cristal. Temos ainda que os *tie points*

podem fornecer também o módulo entre a razão das amplitudes dos campos  $\left| \frac{E_H}{E_0} \right|$

$$\left| \frac{E_H}{E_0} \right| = \frac{2\xi_H}{kP\Gamma F_H} = -\frac{kP\Gamma F_H}{2\xi_0}. \quad (3.48)$$

### 3.6 Caso Geral

Analogamente a teoria cinemática, é muito importante que tenhamos uma equação que relacione as intensidades incidente e refletida, para que possamos fazer um estudo a respeito dos efeitos dinâmicos, além do fato de podermos comparar ambas as teorias. Para isto imaginemos um cristal de placas paralelas, cuja espessura é dada por  $t_0$ , como mostrado na figura 32

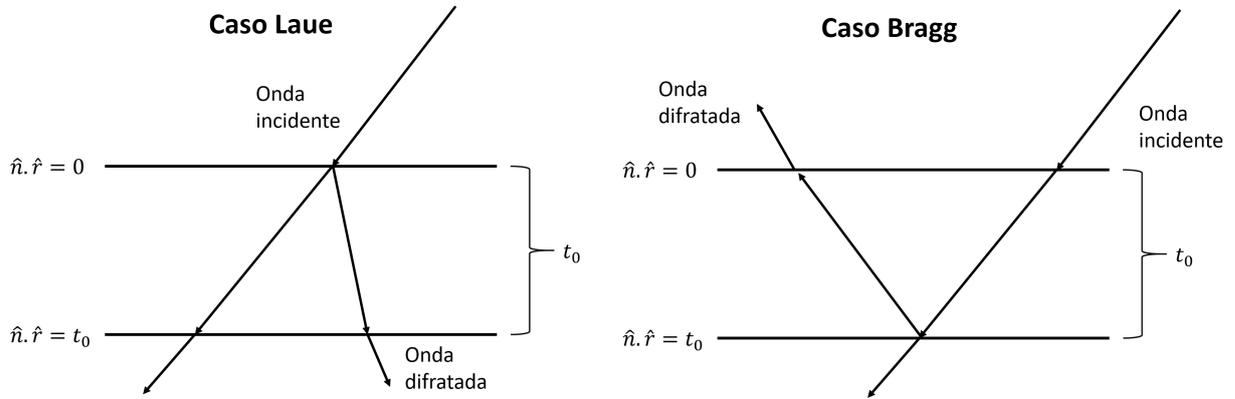
Figura 32 – Cristal de placas paralelas com espessura  $t_0$ , onde temos as seguintes condições de contorno,  $\hat{n} \cdot \hat{r} = 0$  para a superfície superior do cristal e  $\hat{n} \cdot \hat{r} = t_0$  para a superfície inferior do cristal.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Existem então dois casos que podem ser analisados, o primeiro é para o caso de transmissão, chamemos este de caso Laue e o segundo é o caso de reflexão, chamemos este de caso Bragg. Em ambos os casos os feixe incidente ao incidir sobre o cristal através do plano  $\hat{n} \cdot \hat{r} = 0$ , no caso Laue, o feixe difratado ira emergir pelo plano  $\hat{n} \cdot \hat{r} = t_0$ , já no caso Bragg, o feixe emerge pelo mesmo plano que entrou  $\hat{n} \cdot \hat{r} = 0$ , como mostrado na figura 33.

Figura 33 – No caso Laue, o feixe difratado, emerge pela superfície oposta a superfície de entrada do feixe incidente, já no caso Bragg, o feixe difratado, emerge pela mesma superfície do feixe incidente.



Fonte: Modificada pelo autor [30]

Para cada superfície, tanto de entrada como de saída em ambos os casos, teremos diferentes condições de contorno, mas antes devemos determinar alguns parâmetros que serão de extrema importância em ambos os casos.

O primeiro parâmetro que iremos definir é o  $b_{ass}$ , este por sua vez relaciona os cossenos diretores entre o feixe incidente fora do cristal e o incidente dentro do cristal ( $\gamma_0$ ) e o feixe difratado dentro do cristal e fora do cristal ( $\gamma_H$ ), logo temos a equação 3.49:

$$b_{ass} = \frac{\hat{n} \cdot \hat{k}_0^e}{\hat{n} \cdot [k_0^e + k_H^B - k_0^B]} \approx \frac{\gamma_0}{\gamma_H}. \quad (3.49)$$

Caso  $b_{ass}$  seja positivo, temos que o feixe difratado irá emergir do plano  $\hat{n} \cdot \hat{r} = t_0$ , o que corresponde ao caso Laue, já se  $b_{ass}$  tiver um valor negativo, temos que o feixe difratado emerge pelo plano  $\hat{n} \cdot \hat{r} = 0$ , o qual corresponde ao caso Bragg [30].

Para casos de reflexões simétricas o ângulo de entrada do feixe é igual ao ângulo de saída, temos que  $b_{ass}$  pode assumir apenas dois valores, 1 (para o caso Laue) e  $-1$  (para o caso Bragg), no caso de reflexões assimétricas, temos que  $\gamma_0$  e  $\gamma_H$  assumem valores diferentes, pois o ângulo de entrada do feixe aqui é diferente do ângulo de saída, assim  $b_{ass}$  assume valores diferentes de 1 e  $-1$ . Na próxima seção, iremos explicar com mais detalhes sobre as reflexões simétricas e assimétricas e faremos um breve estudo sobre a importância do fator de assimetria, uma vez que ele não está presente na teoria cinemática.

Falamos nas seções anteriores que a onda incidente externa ao cristal é diferente da onda incidente interna do cristal, por causa das interações presentes entre o campo eletromagnético e o meio cristalino. Podemos então escrever as seguintes equações para as ondas

incidente (equação 3.50) e difratada (equação 3.51) no interior do cristal:

$$E_0^e = e^{iw_0t - i2\pi\vec{k}_0^e \cdot \vec{r}} [D_0' e^{-i\varphi_1 t} + D_0'' e^{-i\varphi_2 t}], \quad (3.50)$$

$$E_H^e = e^{iw_0t - i2\pi(\vec{k}_0^e + \vec{\beta}_H) \cdot \vec{r}} [x_1 D_0' e^{-i\varphi_1 t} + x_2 D_0'' e^{-i\varphi_2 t}], \quad (3.51)$$

onde  $\varphi_1 = \frac{2\pi k_0 \delta_0'}{\delta_0}$  e  $\varphi_2 = \frac{2\pi k_0 \delta_0''}{\delta_0}$ , temos ainda que  $t = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\gamma_0} + \frac{1}{\gamma_H} \right) t_0$ . Neste caso,  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  estão relacionados com os *tie points* e que  $\gamma_0$  e  $\gamma_H$  estão relacionados com  $\xi_0$  e  $\xi_H$ . Neste ponto diferimos mais uma vez da teoria cinemática, pois neste caso temos uma equação diferente para o interior do cristal, tanto para a onda incidente quanto para a onda refletida, outro ponto importante, é o fato de usarmos  $t$  no lugar de  $t_0$ , ou seja não usamos a espessura do cristal propriamente dita, mas sim o caminho percorrido pelo feixe no interior do cristal, que é dado pelos cossenos diretores  $\gamma_0$  e  $\gamma_H$ . Temos ainda que  $\delta_0' = \frac{1}{2} [\psi_0 - z + \sqrt{q + z^2}]$  e  $\delta_0'' = \frac{1}{2} [\psi_0 - z - \sqrt{q + z^2}]$ . Por fim  $z = \frac{1 - b_{ass}}{2} \psi_0 + \frac{b_{ass}}{2} \alpha$  e  $q = b_{ass} \psi_H \psi_{\bar{H}}$ , onde  $\psi_H$  é dado por  $\frac{-4\pi e^2 F_H}{mw^2 V}$  e  $\psi_{\bar{H}}$  é dado por  $\frac{-4\pi e^2 F_{\bar{H}}}{mw^2 V}$ , onde  $F_{\bar{H}}$  é o fator de estrutura com o vetor da rede recíproca negativo. Temos que  $\alpha$  está relacionado com a variação em torno do theta de Bragg ( $\theta_B$ ) que é o ângulo que respeita a lei de Bragg para um determinado plano e para uma determinada simetria, temos que ângulos próximos a  $\theta_B$  também respeitam a lei de Bragg, assim, definimos  $\alpha = 2(\theta_B - \theta) \text{sen}(2\theta_B)$  onde  $\theta$  é um ângulo próximo ao theta de Bragg.

A onda incidente externa ao cristal, quando entra no meio cristalino, através da superfície  $\hat{n} \cdot \hat{r} = 0$ , vai se "transformar" na onda incidente interna ao cristal, assim, nesta condição temos que a equação 3.50 será reescrita como a equação 3.52:

$$E_0^e = D_0' + D_0''. \quad (3.52)$$

A partir desde ponto o algebrismos utilizado no caso Laue é diferente do utilizado no caso Bragg, na subseção seguinte iremos falar sobre o caso Laue e depois sobre o caso Bragg:

### 3.6.1 Caso Laue

Para o caso Laue, temos que as ondas difratadas não emergem através da superfície  $\hat{n} \cdot \hat{r} = 0$ , ou seja não saem pela mesma superfície que entraram. Para que isso aconteça, a onda difratada nessa superfície deve ser desaparecer, logo, equação 3.53:

$$x_1 D_0' + x_2 D_0'' = 0, \quad (3.53)$$

utilizando as equações 3.52 e 3.53, podemos escrever  $D'_0$  e  $D''_0$  através das equações 3.54 e 3.55:

$$D'_0 = \frac{x_2}{x_2 - x_1} E_0^e, \quad (3.54)$$

$$D''_0 = -\frac{x_1}{x_2 - x_1} E_0^e, \quad (3.55)$$

dessa forma as ondas incidente e difratada no interior do cristal estão completamente determinadas. O parâmetro  $x$  é definido de acordo com a seguinte equação 3.56, neste caso ele é a razão entre as amplitudes das ondas no interior do cristal:

$$x^2 + x \left[ (1 - b_{ass}) \frac{\psi_0}{\psi_{\bar{H}}} + \frac{b_{ass}}{\psi_{\bar{H}}} \alpha \right] - b_{ass} \frac{\psi_H}{\psi_{\bar{H}}} = 0, \quad (3.56)$$

o qual tem como soluções  $x_1 = \frac{-z + \sqrt{q + z^2}}{\psi_{\bar{H}}}$  e  $x_2 = \frac{-z - \sqrt{q + z^2}}{\psi_{\bar{H}}}$ . Se  $I_e^0$  e  $I_H$  são as intensidades das ondas incidente e difratada e ainda que elas se relacionam com os campos através da equação 3.57, dessa forma podemos escrever a equação para a intensidade difratada no caso Laue, equação 3.58:

$$\frac{I_H}{I_0} = \left| \frac{E_H}{E_0} \right|^2. \quad (3.57)$$

$$\frac{I_H}{I_0} = b_{ass}^2 |\psi_H|^2 e^{-\mu_0 t_0} \frac{\text{sen}^2(av) + \text{sen}h^2(aw)}{|q + z^2|}, \quad (3.58)$$

temos que  $a = \frac{\pi k_0 t_0}{\gamma_0}$  e ainda que  $v + iw = \sqrt{q + z^2}$ . Esta é a equação geral para o caso Laue, a partir desta equação podemos obter o perfil de difração via teoria dinâmica da difração de raios-X. A razão  $I_H/I_0$  deve ser menor que 1, sendo assim os efeitos dinâmicos, como absorção e extinção irão atenuar a intensidade do feixe difratado, devido a espessura do cristal.

### 3.6.2 Caso Bragg

Analogamente ao que fizemos na subseção anterior, vamos repetir nessa subseção, mas aqui para o caso Bragg. Na superfície  $\hat{n} \cdot \hat{r} = t_0$  a onda difratada deve ser zero, uma vez que o feixe não será transmitido, de modo que todo o feixe retornará ao meio, pela superfície  $\hat{n} \cdot \hat{r} = 0$ , através da condição de contorno, dada pela equação 3.59:

$$c_1 x_1 D'_0 + c_2 x_2 D''_0 = 0. \quad (3.59)$$

Neste caso  $c_1 = e^{-i\varphi_1 t}$  e  $c_2 = e^{-i\varphi_2 t}$ , utilizando as equações 3.52 e 3.59 temos que  $D'_0$  e  $D''_0$  podem ser dados pelas equações 3.60 e 3.61:

$$D'_0 = \frac{c_2 x_2}{c_2 x_2 - c_1 x_1} E_0^e. \quad (3.60)$$

$$D''_0 = \frac{c_1 x_1}{c_2 x_2 - c_1 x_1} E_0^e. \quad (3.61)$$

Substituindo os valores de  $x_1$  e  $x_2$ , nas equações 3.60 e 3.61, teremos os valores de  $D'_0$  e  $D''_0$ , com isto podemos então calcular a amplitude da onda incidente e da onda difratada no interior do cristal e dessa forma calcular a intensidade do feixe difratado, logo nossa equação para a intensidade no caso Bragg simétrico é dada pela equação 3.62:

$$\frac{I_H}{I_0} = \frac{b_{ass}^2 |\psi_H|^2 [\text{sen}^2(av) + \text{senh}^2(aw)]}{|q + z^2| + [|q + z^2| + |z|^2] \text{senh}^2(aw) - [|q + z^2| - |z|^2] \text{sen}^2(av)} \quad (3.62)$$

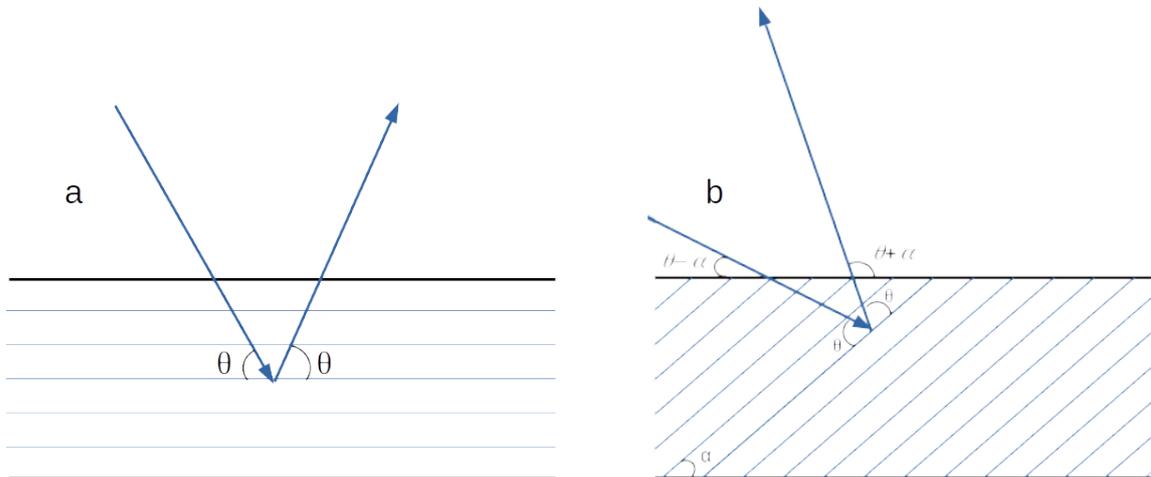
$$+ 1/2[|q + z^2| + |z|^2]^2 - |q|^2]^{1/2} \text{senh}(2aw) + 1/2[|q + z^2| - |z|^2]^2 - |q|^2]^{1/2} \text{sen}(2aw).$$

### 3.7 Reflexões simétricas e assimétricas e o fator de assimetria

#### 3.7.1 O cálculo de $\alpha_{ass}$

Quando falamos em reflexões simétricas e assimétricas, estamos nos referindo aos ângulos de entrada e saída do feixe em relação a superfície do cristal. Para o caso Bragg, nas reflexões simétricas o ângulo de incidência é igual ao de difração, figura 34a).

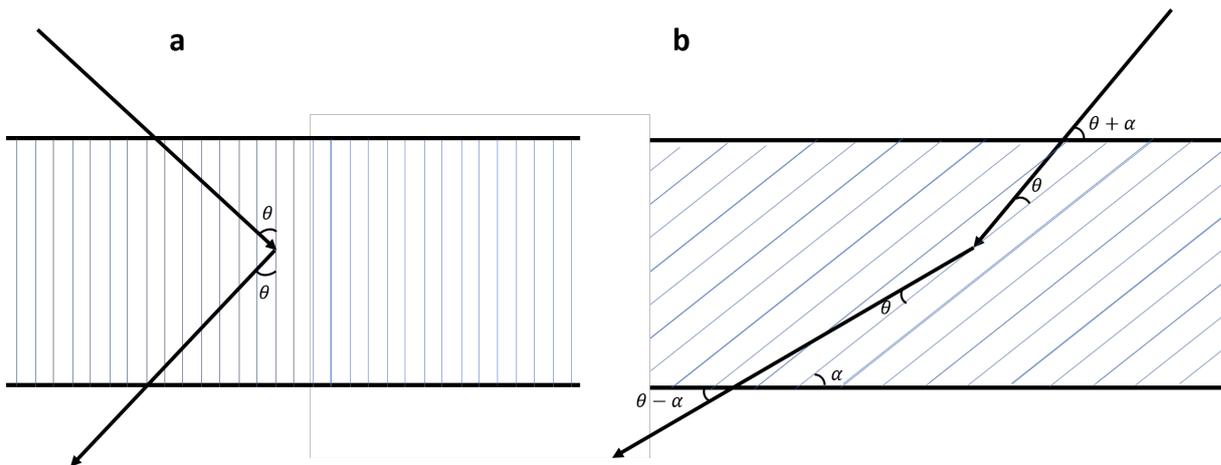
Figura 34 – Esquema de reflexões simétricas (a) e assimétricas (b), que satisfazem ao caso Bragg. Na figura (a), os ângulos que o feixe incidente e o difratado fazem com a superfície do cristal são iguais a  $\theta$ , nesse caso temos um exemplo de reflexão simétrica. na figura (b) os ângulos de entrada e saída do feixe em relação a superfície do cristal não são iguais. Essa diferença é dada pelo ângulo que a superfície do cristal, faz com o plano a ser analisado, nesse caso temos uma reflexão assimétrica.



Fonte: Elaborada pelo autor

Para reflexões assimétricas, os ângulos de incidência e difração são diferentes, figura 34b). Para o caso Laue, a figura 35, apresenta o esquema para reflexões simétricas e assimétricas.

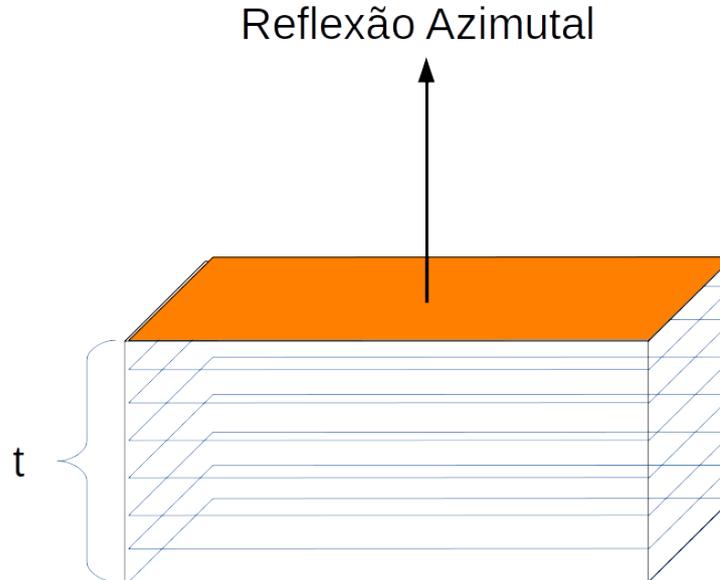
Figura 35 – Esquema de reflexões simétricas (a) e assimétricas (b), que satisfazem ao caso Laue. Na figura (a), os ângulos que o feixe incidente e o difratado fazem com a superfície do cristal são iguais a  $\theta$ , nesse caso temos um exemplo de reflexão simétrica. Na figura (b) os ângulos de entrada e saída do feixe em relação a superfície do cristal não são iguais. Essa diferença é dada pelo ângulo que a superfície do cristal, faz com o plano a ser analisado, nesse caso temos uma reflexão assimétrica.



Fonte: Elaborada pelo autor

Ao realizar uma medida de difração em um monocristal, se estamos interessados em encontrar uma reflexão assimétrica, o primeiro ponto é saber qual o plano que está na direção da superfície do cristal, figura 36, pois é a partir dele que calculamos a correção nos ângulos de entrada e saída,  $\alpha_{ass}$ .

Figura 36: A figura apresenta um cristal de placas paralelas, com espessura  $t$ . A superfície do cristal é representada pela cor laranja e abaixo os planos em azul claro. A reflexão azimutal aponta na direção normal a superfície do cristal, que geralmente é a direção de crescimento natural.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Essa reflexão será chamada de reflexão azimutal, a partir dela iremos encontrar as reflexões assimétricas, para isso devemos calcular  $\alpha_{ass}$ , equação 3.63:

$$\alpha_{ass} = \arccos \left( \frac{h_{az} * h_{ass} + k_{az} * k_{ass} + l_{az} * l_{ass}}{\sqrt{h_{az}^2 + k_{az}^2 + l_{az}^2} * \sqrt{h_{ass}^2 + k_{ass}^2 + l_{ass}^2}} \right), \quad (3.63)$$

nesse caso,  $hkl$  com índice subscripto  $az$ , são os índices de Miller da reflexão azimutal e com o índice  $ass$  são da reflexão assimétrica. O parâmetro  $\alpha_{ass}$ , nós dá uma correção no ângulo de entrada ou saída do feixe. A seguir daremos um exemplo mostrando o funcionamento de  $\alpha_{ass}$ .

Imaginemos um monocristal de Si, cujo a reflexão azimutal é a (001), se utilizarmos um comprimento de onda de  $1.158738\text{\AA}$  e queremos encontrar a reflexão (004), temos que os ângulos de entrada e saída do feixe devem ser iguais a  $25.26^\circ$ , esse valor é obtido aplicando diretamente a lei de Bragg.

Se quisermos encontrar a reflexão (115), utilizamos a lei de Bragg para encontrar o valor de  $\theta$ , como resultado temos  $33.667^\circ$ . Se tentarmos realizar uma medida onde o ângulo de entrada e saída são iguais a este, não iremos encontrar essa reflexão. Calculando  $\alpha$  temos um valor de  $15.793^\circ$ , podemos utilizar esse valor para corrigir o ângulo de entrada e saída. Corrigindo o valor do ângulo de entrada, iremos somar o valor de  $\alpha_{ass}$  ao valor de  $\theta$ , logo o novo ângulo de entrada seria  $\theta + \alpha_{ass} = 49.460^\circ$  e corrigindo o ângulo de saída, subtraímos  $\alpha$  do valor de  $\theta$ , logo o novo ângulo de saída seria  $\theta - \alpha_{ass} = 17.873953^\circ$ .

Saber calcular  $\alpha$  é importante pois a partir dele podemos encontrar as reflexões

assimétricas. Além disso é uma forma de saber qual a direção de entrada e saída do feixe, isso é muito importante, pois traz mais uma grande diferença entre as teorias da difração, o fator de assimetria ( $b_{ass}$ ), equação 3.49, o qual pode ser reescrito levando em consideração a correção de  $\alpha$ , equação 3.64:

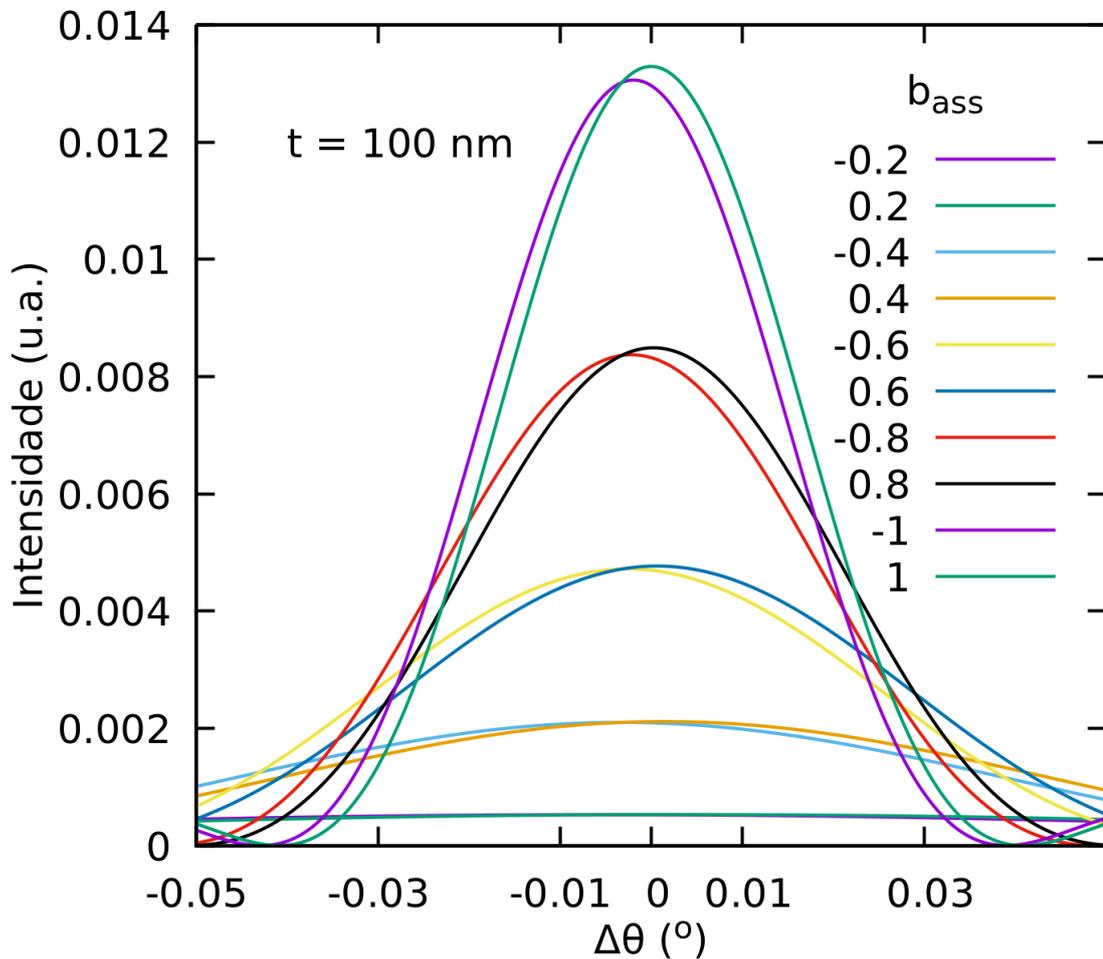
$$b_{ass} = \frac{\cos(\theta - \alpha_{ass})}{\cos(\theta + \alpha_{ass})}. \quad (3.64)$$

Na subseção seguinte, iremos apresentar um breve estudo sobre o fator de assimetria, equação 3.64 e mostrar sua influência, nas intensidades previstas pela teoria dinâmica.

### 3.7.2 Um estudo sobre o fator de assimetria

Para finalizar esse capítulo, iremos apresentar um breve estudo sobre o fator de assimetria ( $b_{ass}$ ) e sua influência sobre o perfil do pico de difração. Para isso foram feitas simulações, utilizando a equação 3.62, utilizando como base a estrutura do cristal de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Foi modelado um cristal perfeito com as seguintes espessuras de  $100\text{nm}$ ,  $2\mu\text{m}$  e  $20\mu\text{m}$ . O parâmetro  $b_{ass}$ , varia entre -1 e 1, os resultados são mostrados nas figuras 37, 38 e 39.

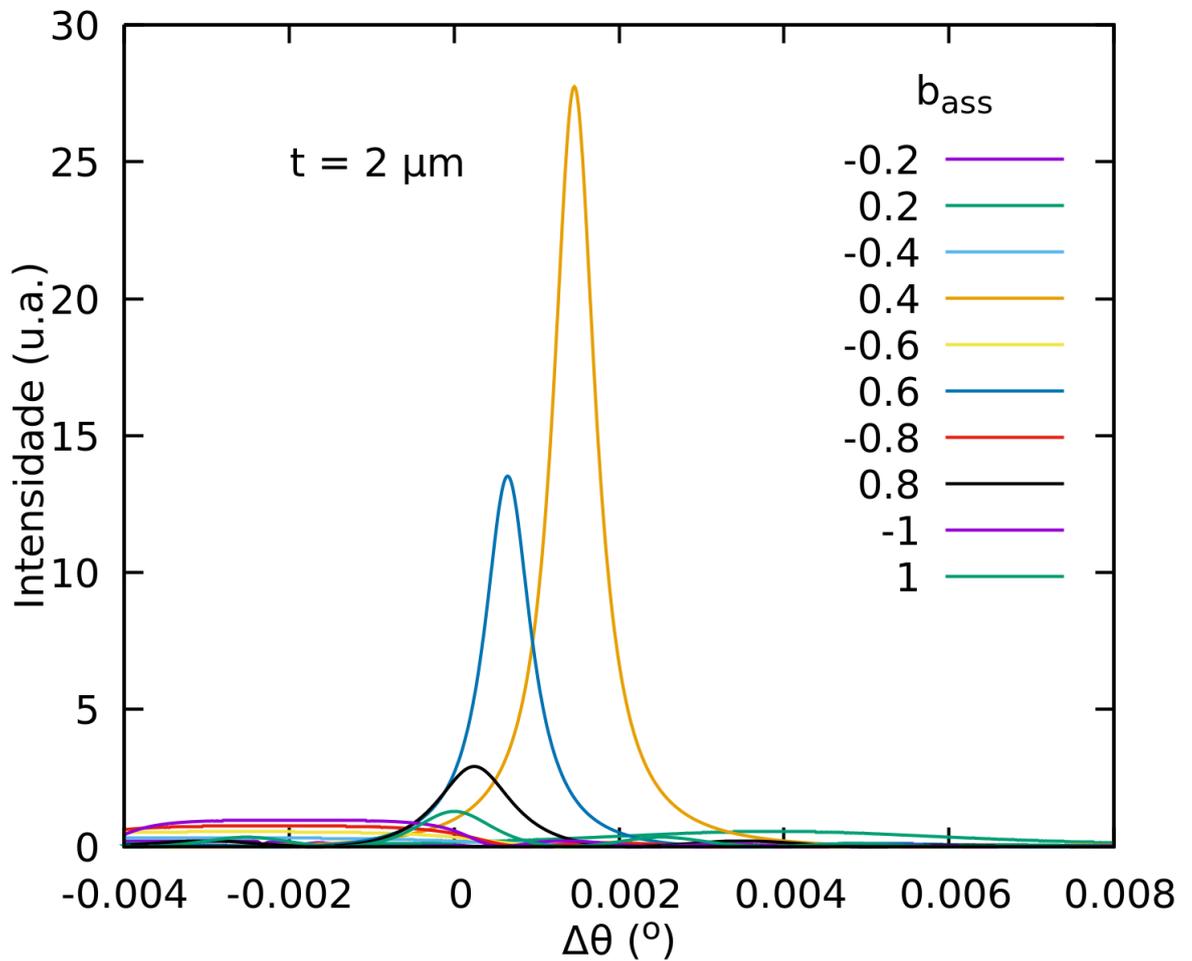
Figura 37 – Simulações feitas para o cristal de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , com uma espessura de  $100\text{nm}$ . Podemos observar aqui, que a variação de  $b_{ass}$ , tem uma leve influência sobre a posição do pico, o que não ocorre com a intensidade.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Observar na figura 37, que o fator de assimetria tem uma pequena influência sobre a área e posição do pico de difração, ou seja a área sobre o pico fica praticamente constante, além disso a posição do pico sofre um leve deslocamento. Observamos ainda, que a intensidade do pico muda bastante, o qual é esperado, se observarmos a equação 3.62, vemos que o parâmetro  $b_{ass}$ , multiplica diretamente a intensidade. Na figura 38, observamos que a influência de  $b_{ass}$  é um pouco maior, mudando não apenas sua intensidade, mas também sua posição e área.

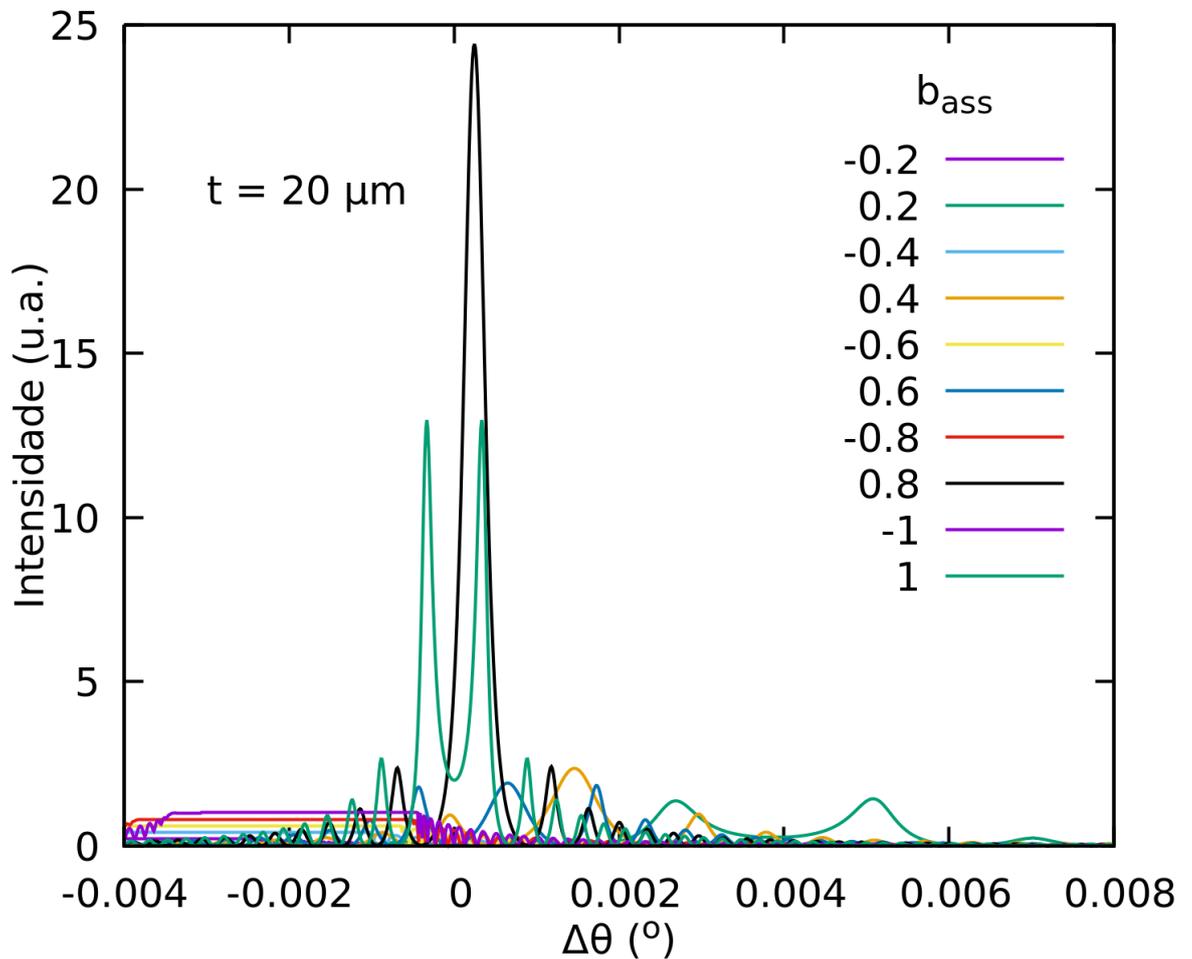
Figura 38 – Simulações feitas para o cristal de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , com uma espessura de  $2\mu\text{m}$ . Observar aqui, que o efeito de  $b_{ass}$  é bem maior, quando comparado com a simulação do cristal de  $100\text{nm}$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Por fim temos o cristal de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  com espessura de  $20\mu\text{m}$ , figura 39. Podemos ver que o efeito de  $b_{ass}$  é muito maior, as características do pico de difração, além da área e da posição, a forma do perfil muda completamente.

Figura 39 – Simulações feitas para o cristal de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , com uma espessura de  $20\mu\text{m}$ . Temos aqui que o perfil do pico muda completamente com a mudança do fator de assimetria.



Fonte: Elaborada pelo autor.

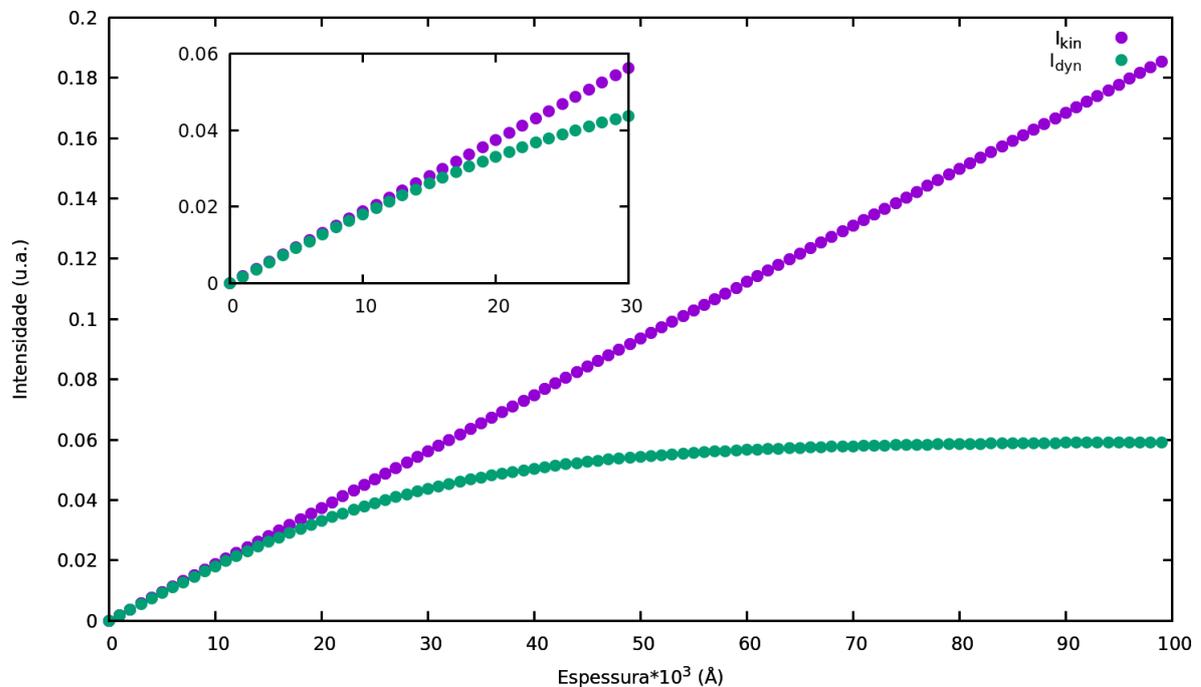
Já existem trabalhos que fazem um estudo em cima do fator de assimetria [42]. O objetivo dessa seção é chamar a atenção do leitor para a influência de  $b_{ass}$  e o aumento da sua influência com a espessura do cristal. Outro ponto muito importante a ser observado é que a teoria cinemática não leva em consideração a assimetria da reflexão e em um refinamento por exemplo, podemos chegar a resultados completamente errados, se desprezarmos esse termo.

#### 4 UM LIMITE DE APLICAÇÃO PARA A TEORIA CINEMÁTICA

Na parte I deste trabalho, o foco foi mostrar as bases das duas teorias da difração, mostramos os parâmetros por de trás das expressões que preveem a intensidade difratada e as principais diferenças entre as teorias. Neste capítulo, será feito um estudo sistemático, sobre como as intensidades previstas pelas teorias da difração se comportam. Esse estudo será feito através das equações 2.63 e 3.62 e como resultado final da parte II, chegaremos a uma expressão capaz de determinar o limite de aplicação da teoria cinemática, baseado na espessura do cristal analisado.

Foi falado no início desse trabalho que as teorias cinemática e dinâmica são equivalentes para cristais com baixa espessura. A figura 40, apresenta uma simulação feita para uma determinada reflexão do cristal de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , onde foi analisado o efeito da espessura nas intensidades. Observa-se aqui que até  $1\mu\text{m}$ , as intensidades calculadas por ambas as teorias são iguais, entretanto a partir desse ponto as intensidades divergem bastante.

Figura 40 – Simulação feita para a reflexão (200) do cristal de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . As intensidades cinemática e dinâmica são calculadas para essa reflexão em diferentes espessuras, podemos observar aqui que a intensidade cinemática tem um crescimento linear constante, enquanto que a intensidade dinâmica, ela fica constante a partir de certo ponto.



Fonte: Elaborada pelo autor.

## 4.1 Metodologia

Para esse estudo, as diferenças entre as intensidade integradas pelas teorias cinemática e dinâmica foram numericamente calculadas como função da espessura dos cristais. Sabe-se que a diferença entre as teorias aumenta com a espessura do cristal, enquanto que a intensidade cinemática aumenta sempre linearmente, a intensidade dinâmica cresce dessa forma só até determinado ponto, isto acontece devido aos múltiplos espalhamentos no interior do cristal [30, 8, 43]. Neste estudo será considerado apenas as intensidades refletidas (caso Bragg), para isso as intensidades cinemática e dinâmica serão calculadas pelas equações 2.63 e 3.62 respectivamente, além disso iremos definir um novo parâmetro chamado de tamanho crítico ( $t_c$ ), o qual é o tamanho para que a razão entre as intensidades integradas calculadas pelas duas teorias seja de 5%. Em princípio, utilizaremos esse valor porcentagem apenas para fins de simulação, mas ao final dessa parte, expandiremos os resultados obtidos aqui para qualquer valor de porcentagem.

O estudo de  $t_c$  foi realizado em cima dos seguintes parâmetros: poder de espalhamento de uma reflexão ( $\mathcal{F}_H$ ), comprimento de onda ( $\lambda$ ), ângulo de Bragg ( $\theta_B$ ), volume da cela unitária ( $V$ ) e do coeficiente linear de absorção ( $\mu_0$ ). O parâmetro  $\mathcal{F}_H$  foi definido por Miranda e Sasaki[44], equação 4.1:

$$\mathcal{F}_H = \frac{\sqrt{|F_H||F_{\bar{H}}|}}{V}, \quad (4.1)$$

a qual leva em conta o retroespalhamento da onda no interior do cristal ( $F_{\bar{H}}$ ). Estes parâmetros foram sistematicamente variados a fim de representarem o maior número de estruturas possíveis, para isso algumas condições de contorno foram adotadas para que essas estruturas representem estruturas reais, como por exemplo  $|F_H| < |F_0|$ . A lei de Friedel [3] também foi levada em consideração nesse estudo, uma vez que ela afirma que  $|F_H| = |F_{\bar{H}}|$ , onde para cristais centrosimétricos com  $\phi_H = \phi_{\bar{H}}$  e que para cristais não centrosimétricos  $\phi_H = -\phi_{\bar{H}}$ . Todas as condições de contorno utilizadas nesta seção estão dispostas na tabela 1, onde as estruturas puderam ser divididas em quatro grupos, estruturas que apresentam ou não absorção e com ou sem centro de simetria:

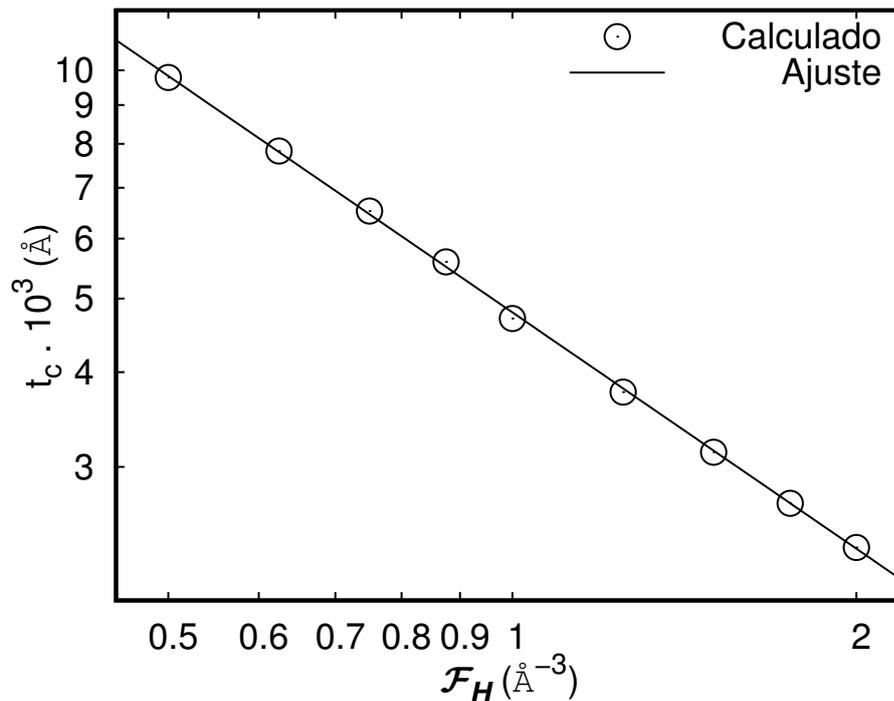
Tabela 1: Os cristais estudados nesse capítulo foram divididos em quatro categorias, aqui estão as condições de contorno utilizadas em cada um dos casos.

#	Case	Constraints
1	Centrosimétricos $\mu_0 = 0$	$ F_H  =  F_{\bar{H}}  < F_0$ $\phi_H = \phi_{\bar{H}} = 0$
2	Não Centrosimétricos $\mu_0 = 0$	$ F_H  =  F_{\bar{H}}  < F_0$ $\phi_H = -\phi_{\bar{H}}$
3	Centrosimétricos $\mu_0 \neq 0$	$ F_H  =  F_{\bar{H}}  < F_0$ $\phi_H = \phi_{\bar{H}}$ $\text{Im}[F_H] \leq \text{Im}[F_0]$
4	Não Centrosimétricos $\mu_0 \neq 0$	$ F'_H  =  F'_{\bar{H}} $ $\phi'_H = -\phi'_{\bar{H}}$ $ F''_H  =  F''_{\bar{H}} $ $\phi''_{\bar{H}} = \pi - \phi''_H$ $ F''_H  < \text{Im}[F_0]$

#### 4.2 Caso 1: Cristais com centro de simetria não absorvedores.

O primeiro parâmetro que será estudado e observado o seu efeito sobre  $t_c$  é  $\mathcal{F}_H$ . A figura 41, mostra que a medida que o poder de espalhamento de uma determinada reflexão aumenta o valor de  $t_c$  diminui.

Figura 41 – Variação de  $t_c$  com  $\mathcal{F}_H$ , foi utilizado uma função do tipo  $t_c = a_t(\mathcal{F}_H)^{-n_t}$ , onde os parâmetros  $a_t$  e  $n_t$  foram ajustados:  $a_t = 4795.95(2)$  e  $n_t = 1.035(9)$ . Para este cálculo utilizamos  $\theta_B = 30^\circ$  e  $\lambda = 1.54\text{\AA}$ .



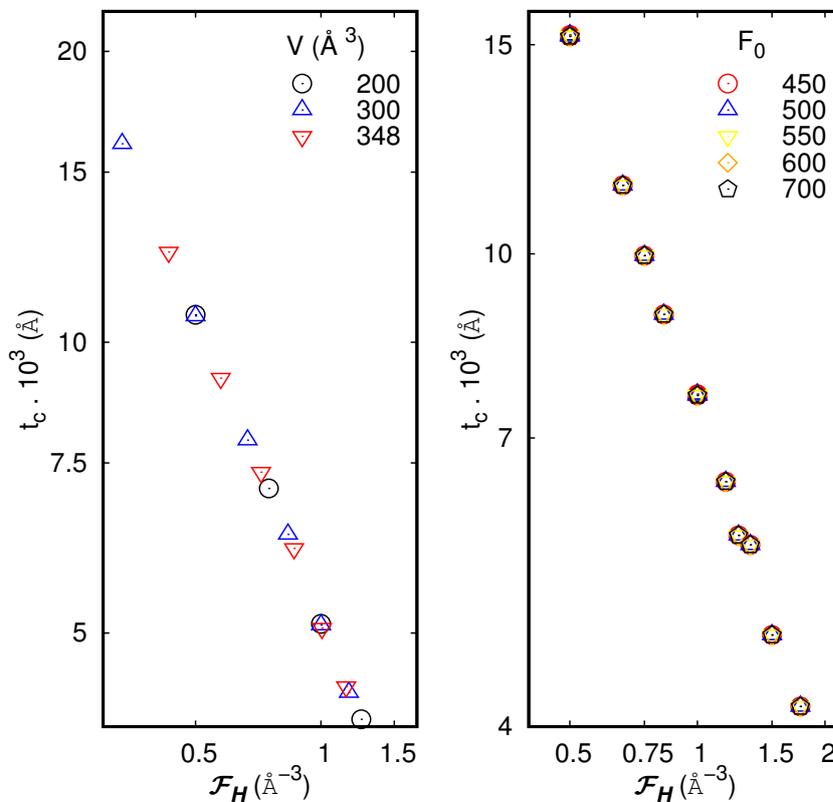
Fonte: Elaborada pelo autor.

Esse resultado é esperado, uma vez que  $\mathcal{F}_H$  representa a influência dos múltiplos espalhamentos, o qual é o ponto de maior divergência entre as teorias da difração. O comportamento de  $t_c$  como função de  $\mathcal{F}_H$ , pode ser representado pela equação 4.2, como é mostrado na figura 41.

$$t_c = a_t(\mathcal{F}_H)^{-nt}. \quad (4.2)$$

Antes de continuarmos com o estudo, deve-se ter certeza de que  $t_c$  depende apenas de  $\mathcal{F}_H$  e não de  $V$  e  $F_0$  separadamente, caso contrário a definição da equação 4.2 não seria válida. A figura 42 apresenta  $t_c$  como função de  $\mathcal{F}_H$  para diferentes valores de  $V$  e  $F_0$ , onde não foi observado nenhuma mudança, o que significa que estes parâmetros não influenciam no comportamento de  $t_c$  se utilizados separadamente. Resultado semelhante a este foi observado no trabalho de Miranda e Sasaki [44].

Figura 42 – A influência de  $V$  e  $F_0$  sobre  $t_c$ , podem ser combinadas no parâmetro  $\mathcal{F}_H$ . Entretanto a utilização separada destes valores  $V$  (esquerda) ou  $F_0$  (direita), não mudam o comportamento de  $t_c$  com  $\mathcal{F}_H$ . Os valores utilizados nestas simulações foram:  $\theta_B = 30^\circ$ ,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $|F_H| = 100, 150, 200, 250, 300, 350$  e  $400$ ,  $|F_0| = 500$  no gráfico da esquerda,  $V = 200 \text{ \AA}^3$  no gráfico da direita.



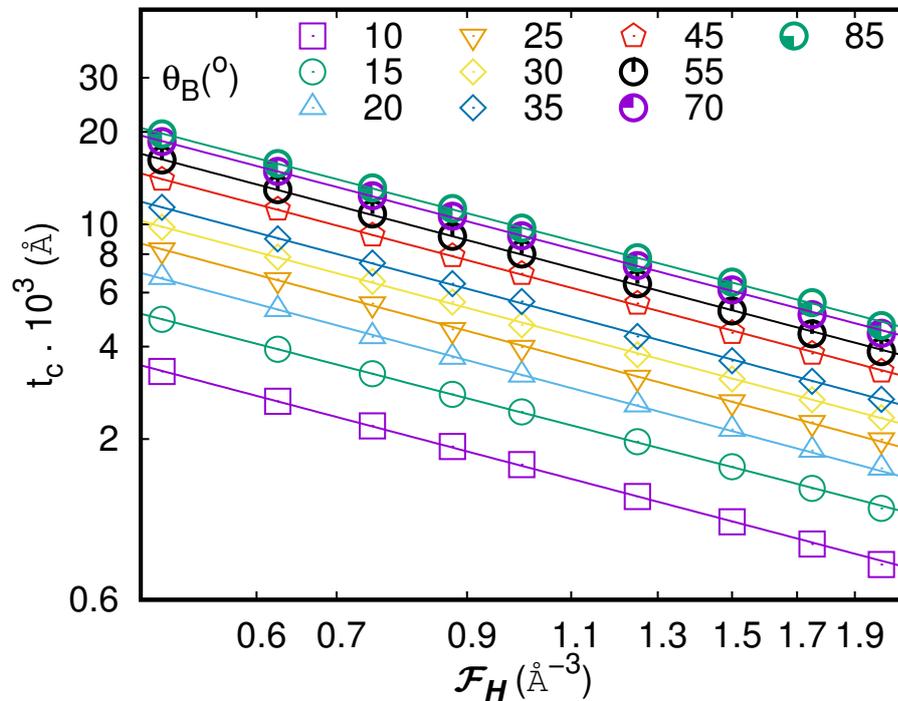
Fonte: Elaborada pelo autor.

Continuando a discussão sobre  $t_c$ , observa-se que seu valor aumenta com  $\theta_B$ , mas

mantém o comportamento exponencial de  $\mathcal{F}_H$ , figura 43, entretanto para cada valor de  $\theta_B$  temos diferentes valores para o conjunto de parâmetros  $a_t$  e  $n_t$ , equação 4.2, em outras palavras, estes parâmetros possuem uma dependência em  $\theta_B$  e não são mais constantes. A tabela 2, apresenta estes valores, onde foi observado que  $n_t$  é aproximadamente igual a 1, enquanto que  $a_t$  varia linearmente com  $\sin(\theta_B)$ , figura 44, respeitando a equação 4.3:

$$a_t = c_t + d_t \sin(\theta_B). \quad (4.3)$$

Figura 43 – Variação de  $t_c$  com  $\mathcal{F}_H$  pode ser ajustado com uma função do tipo  $t_c = a_t(\mathcal{F}_H)^{-n_t}$ , onde  $a_t$  e  $n_t$  variam com  $\theta_B$ . Estes cálculos foram realizados utilizando  $V = 200\text{\AA}$ ,  $|F_0| = 500$ ,  $\lambda = 1.54\text{\AA}$  e  $F_H = 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300, 350$  e  $400$ .



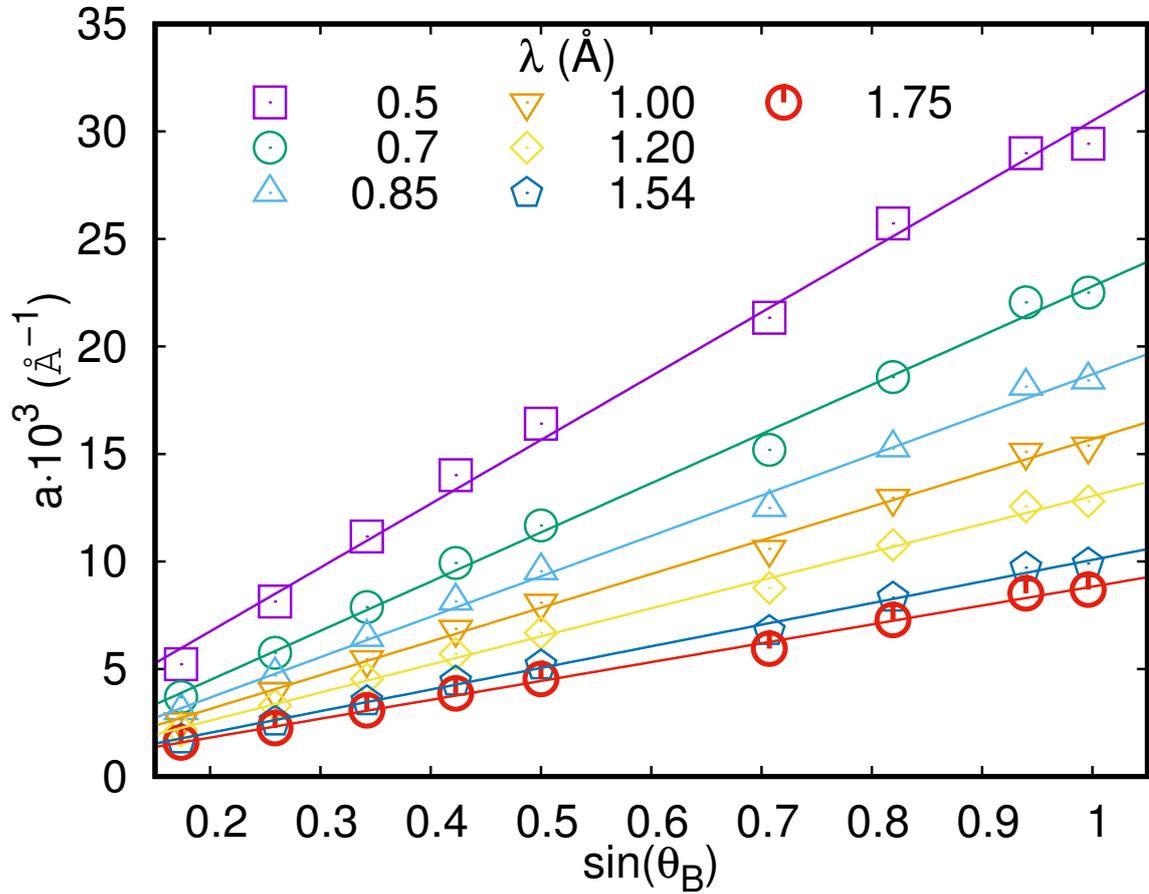
Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 2: Lista com os valores de  $a_t$  e  $n_t$  obtidos pelo ajuste da função  $t_c = a_t(\mathcal{F}_H)^{-n_t}$  para diferentes valores de  $\theta_B$ . Os cálculos foram feitos para o caso 1: uma estrutura com centro de simétrica e  $\mu_0 = 0$ .

$\theta_B(^{\circ})$	$a_t(\text{\AA}^3)$	$n_t$
10	1637.24(5)	1.026(6)
15	2441.82(4)	1.008(3)
20	3238.25(2)	1.040(9)
25	4033.73(2)	1.041(1)
30	4795.95(2)	1.035(9)
35	5533.77(2)	1.038(7)
45	6862.06(3)	1.033(6)
55	7977.32(3)	1.029(6)
70	9190.93(3)	1.022(6)
85	9767,18(3)	1.017(5)

Variando-se agora o comprimento de onda, figura 44, observa-se que os parâmetros  $c_t$  e  $d_t$  possuem uma dependência com a energia. Observa-se que diferentes valores de  $\lambda$  apresentam diferentes inclinações. Os valores de  $c_t$  e  $d_t$  para diferentes  $\lambda$  é mostrado na tabela 3. Observa-se que o valor de  $c_t$  esta bem próximo de zero para todos os valores de  $\lambda$ , enquanto que  $d_t$  varia inversamente com ele com estes valores.

Figura 44 – A variação de  $a_t$  na função  $t_c = a_t(\mathcal{F}_H)^{-nt}$  com  $\sin \theta_B$  pode ser ajustada através da função:  $a_t = c_t + d_t \sin \theta_B$ , onde  $c_t$  e  $d_t$  são funções de  $\lambda$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 3: Lista de parâmetros  $c_t$  e  $d_t$  obtidos pelo ajuste da função  $a_t = c_t + d_t \sin \theta_B$ , para diversos valores de  $\lambda$ .

$\lambda(\text{Å})$	$c_t$	$d_t$
0.5	-0.015(2)	30639(7)
0.7	-0.018(1)	21948(4)
0.85	-0.018(3)	18091(2)
1.00	-0.019(1)	15380(2)
1.20	-0.017(2)	12798(3)
1.54	-0.013(2)	9908(4)
1.75	-0.011(2)	8676(5)

Através da tabela 3, pode-se escrever  $d_t$  como função de  $\lambda$ , de acordo com a equação 4.4, e através do ajuste obtém-se  $e_t = 15335.1$  e  $f_t = 0.99639$ .

$$d_t = e_t \lambda^{-f_t}. \quad (4.4)$$

Agora é possível encontrar uma equação geral para  $t_c$  como uma combinação das equações 4.2, 4.3 e 4.4, equação 4.5:

$$t_c = \left( c_t + \frac{e_t \sin(\theta_B)}{\lambda^{f_t}} \right) \frac{1}{\mathcal{F}_H^{n_t}}. \quad (4.5)$$

A partir dos valores obtidos nos ajustes, temos que  $n_t \approx 1$ ,  $c_t \approx 0$ ,  $e_t = 15335.1$  e  $f_t = 0.99639$  o qual pode-se aproximar para 1 logo reescrevendo a equação 4.5 tem-se 4.6:

$$t_c = \left( \frac{15335.1 \sin(\theta_B)}{\lambda} \right) \frac{1}{\mathcal{F}_H}, \quad (4.6)$$

a lei de Bragg 2.1 pode ser reescrita da seguinte forma, equação 4.7:

$$\frac{\sin(\theta_B)}{\lambda} = \frac{1}{2d}, \quad (4.7)$$

a qual substituindo a equação 4.7 e a definição de  $\mathcal{F}_H$  na equação 4.6, temos:

$$t_c = \left( \frac{15335.1}{2d} \right) \frac{V}{\sqrt{|F_H||F_{\bar{H}}|}}. \quad (4.8)$$

Na teoria dinâmica da difração de raios X existe um parâmetro chamado de comprimento de extinção ( $\Lambda_0$ ), o qual está ligado a atenuação do feixe devido aos múltiplos espalhamentos no interior da amostra. Para polarização- $\sigma$ ,  $\Lambda_0$  é definido pela equação 4.9:

$$\Lambda_0 = \frac{\pi V}{r_e 2d \sqrt{|F_H||F_{\bar{H}}|}}, \quad (4.9)$$

a qual pode ser reescrito da seguinte forma, equação 4.10:

$$\frac{V}{2d \sqrt{|F_H||F_{\bar{H}}|}} = \frac{r_e}{\pi} \Lambda_0, \quad (4.10)$$

substituindo a equação 4.10 na equação 4.8 e com algum algebrismo temos a equação 4.11:

$$t_c \approx 0.137 \Lambda_0. \quad (4.11)$$

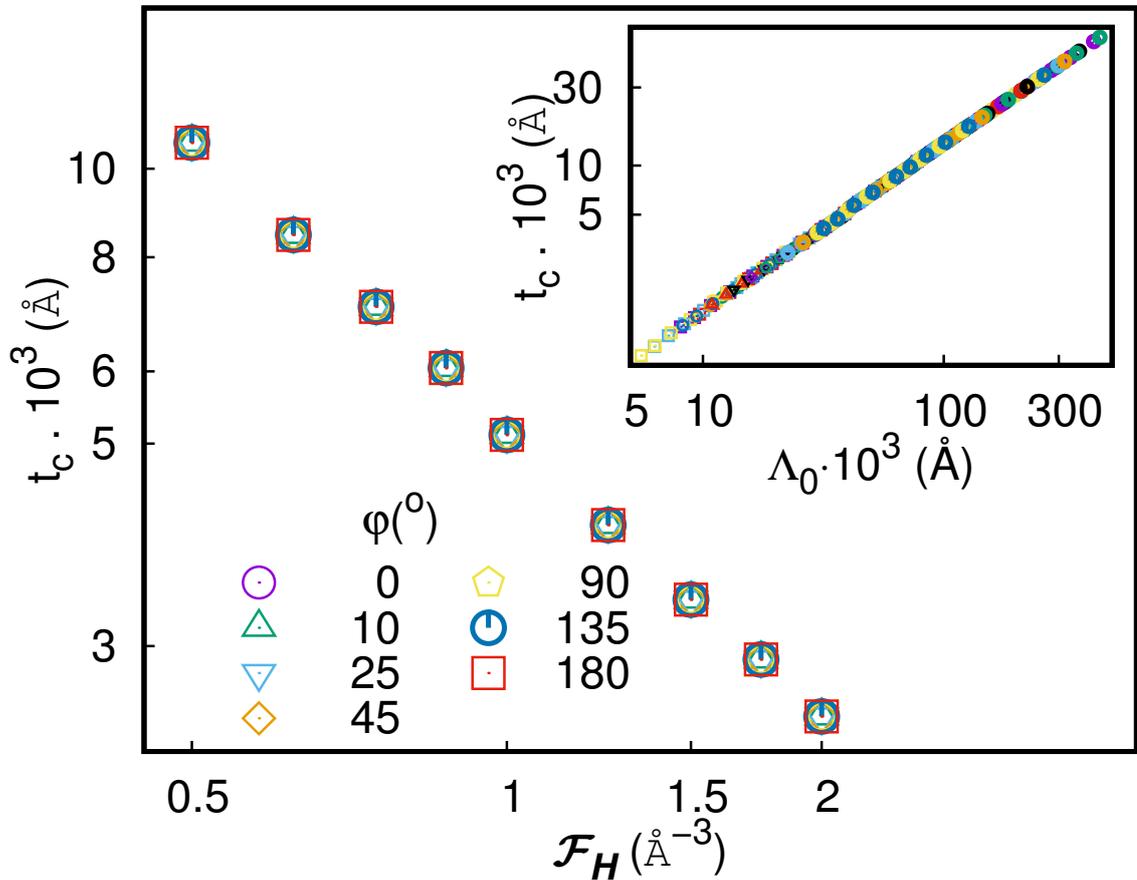
Resultado semelhante a este foi obtido por Miranda e Sasaki [44], quando inves-

tingavam o limite de aplicação da teoria cinemática através da equação de Scherrer, onde eles encontraram uma espessura crítica de aproximadamente 11.9% do comprimento de extinção. Relembrando o leito de que  $t_c$  neste caso, representa a espessura para uma diferença de 5% entre as intensidades calculadas pelas duas teorias.

### 4.3 Caso 2: Cristais sem centro de simetria não absorvedores.

Nesta seção será avaliado cristais sem o centro de simetria, dessa forma a fase do fator de estrutura será diferente de zero e satisfaz a seguinte condição ( $\phi_H = -\phi_{\bar{H}}$ ). A figura 45 mostra que a variação de  $t_c$  com  $\mathcal{F}_H$ , para diferentes valores de  $\phi_H$ . Observa-se que o comportamento de  $t_c$  em função de  $\mathcal{F}_H$ , não muda para diferentes valores de  $\phi_H$ . O *insert* da figura 45 apresenta todas as simulações realizadas ate agora, mas num gráfico de  $t_c$  como função de  $\Lambda_0$ , onde observa-se que em todos os casos, o comportamento de  $t_c$  é o mesmo independente da condição. Esse resultado é importante, pois mostra que a equação 4.11, obtida na seção anterior, continua sendo válida para o caso 2.

Figura 45 – A variação de  $t_c$  com  $\mathcal{F}_H$  não é afetada por  $\phi_H$ . O gráfico principal mostra um exemplo com  $\lambda = 1.54\text{\AA}$ ,  $V = 200\text{\AA}^3$ ,  $\theta_B = 30.0^\circ$ . A figura em insert, mostra a variação de  $t_c$  com  $\Lambda_0$  para todas as combinações dos parâmetros utilizados ate agora.



Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.4 Casos 3 e 4: Cristais com e sem o centro de simetria com $\mu \neq 0$ .

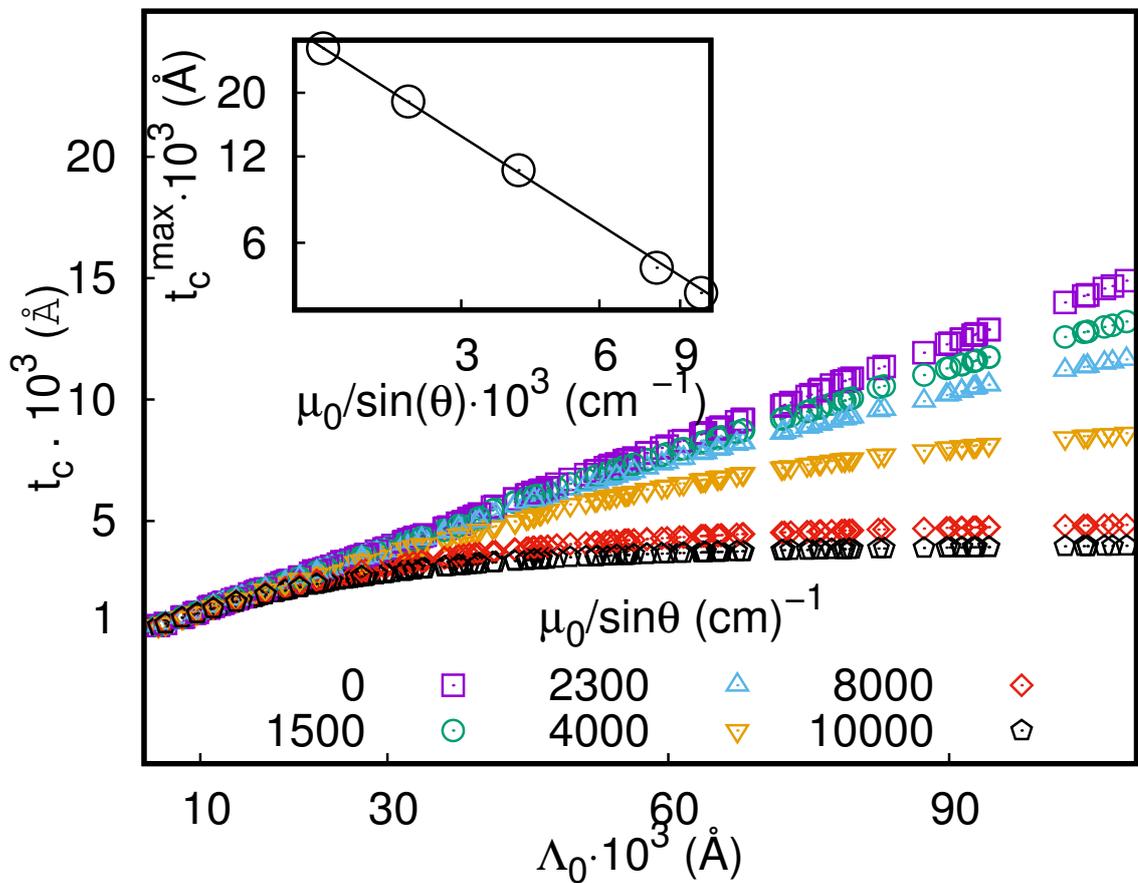
O coeficiente de absorção linear ( $\mu_0$ ) é definido pela equação 2.48. A influência de  $\mu_0$  sobre  $t_c$  pode ser feita mudando o parâmetro  $F_0''$ , o qual pode ser feito independente das outras variáveis.

Durante o estudo, observa-se que o parâmetro  $\mu_0$  sozinho não é tão importante, mas sim  $\mu/\sin(\theta_B)$ , pois este leva em consideração o caminho percorrido pelo feixe no interior do cristal, uma forma absorção efetiva, dessa forma, nesta seção iremos realizar o estudo desse fator de absorção efetivo.

A figura 46 apresenta o gráfico de  $t_c$  como função de  $\Lambda_0$ , sob efeito da absorção efetiva. Podemos observar aqui uma diminuição do valor de  $t_c$  com o aumento de  $\mu_0/\sin(\theta_B)$ . Quanto maior o valor da absorção efetiva, menor será o valor de  $t_c$ . Este resultado é esperado uma vez que, uma vez que a absorção limita a penetração dos raios X no cristal, criando uma

espessura aparente menor que a real. A teoria cinemática, leva em consideração a atenuação do feixe no interior do cristal, devido o fator de absorção, entretanto ela despreza como essa absorção afeta o caminho percorrido pelo feixe no interior do cristal.

Figura 46 – O efeito da absorção, diminui o valor de  $t_c$  e esse efeito é maior para grandes valores de  $\Lambda_0$ . Temos ainda que para valores muito grandes de  $\Lambda_0$ , observa-se um limite para  $t_c$ , o qual é relacionado com um limitação na profundidade de penetração dos raios X devido a absorção, esse efeito é desprezado na teoria cinemática. Esse limite para  $t_c$  pode ser calculado utilizando  $t_c^{\max} = 0.0433 \sin \theta_B / \mu_0$ , como é mostrado no insert. Estes calculos foram feitos através da combinação dos seguintes parâmetros:  $\lambda = 0.5, 0.7, 0.85, 1.0, 1.2, 1.54$  e  $1.75 \text{ \AA}$ ;  $\theta_B = 10, 15, 20, 25, 30, 35, 45, 55, 70$  e  $85^\circ$ ;  $|F| = 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300, 350$  e  $400$ ;  $V = 200 \text{ \AA}^3$ ;  $|F_0| = 500$ ;  $\phi_H = 0, 10, 25, 45, 90, 135$  e  $180^\circ$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para uma reflexão fraca (pequenos valores de  $F_H$ ) em um cristal altamente absorvedor (altos valores de  $\mu_0$ ), tem-se que o efeito de  $\mu_0 / \sin(\theta_B)$  cria um valor limite para  $t_c$ , insert da figura 46, o qual é dado pela equação 4.12:

$$t_c^{\max} = 0.0433 \frac{\sin \theta_B}{\mu_0}. \quad (4.12)$$

Pode-se pensar da seguinte forma, para uma determinada reflexão de um dado cristal, temos que

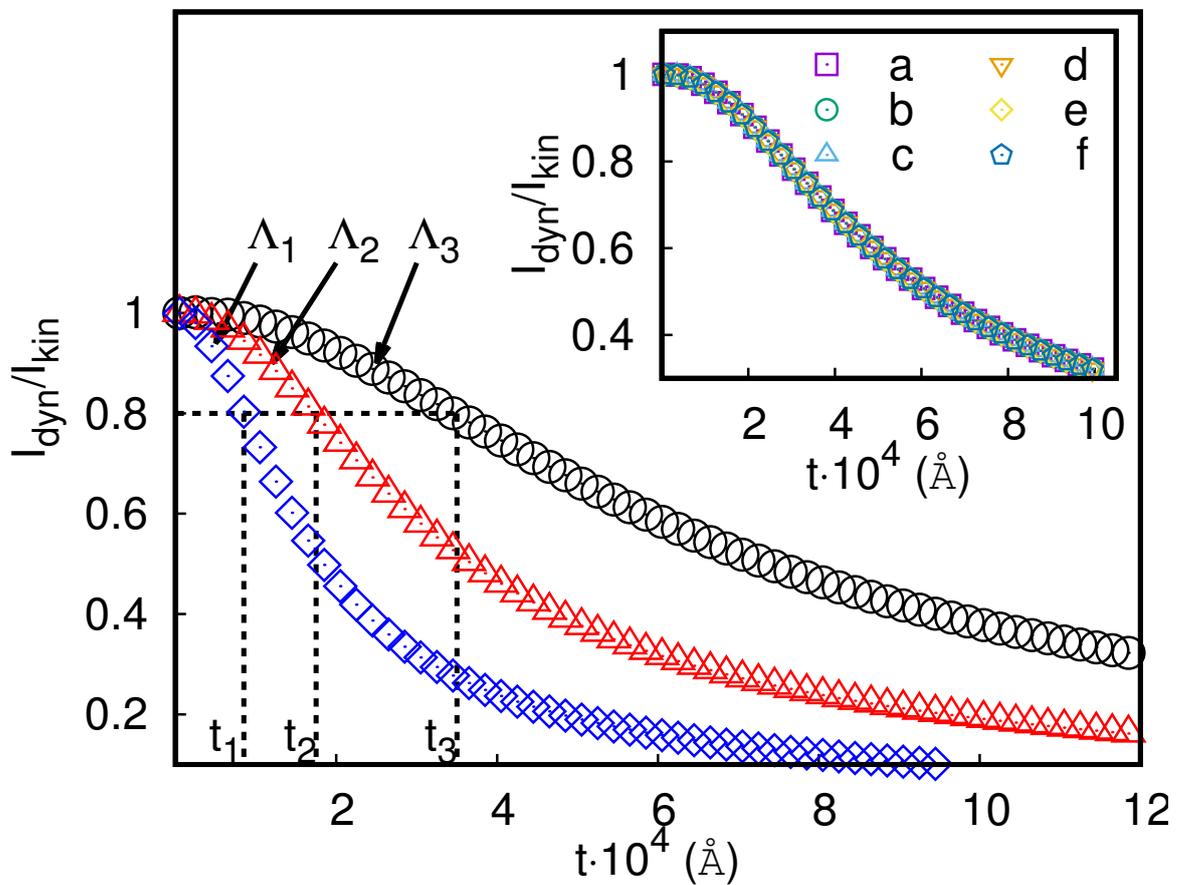
o feixe só pode penetrar até determinada espessura, a qual é dada por  $t_c^{\max}$ , na equação 4.12.

#### 4.5 Limite geral.

Para finalizar esse capítulo, será encontrado um limite geral de aplicação para a teoria cinemática, baseado na espessura e no tipo do cristal.

Foi visto nas seções anteriores, como determinar o tamanho do cristal como função do comprimento de extinção, para que a razão entre as intensidades integradas pelas duas teorias da difração seja de 5%, equação 4.11. Entretanto, este valor de porcentagem, pode assumir qualquer valor, por exemplo 10, 20 ou 50%, dependendo da aplicação desejada. Na figura 47, temos um gráfico da razão entre as intensidades, como função da espessura do cristal, para um dado conjunto específico de valores dos parâmetros  $F_H$ ,  $\lambda$ ,  $\theta_B$  e  $F_0$ . Estes valores foram escolhidos de modo a criar três valores distintos de comprimento de extinção ( $\Lambda_0$ ).

Figura 47 – Exemplo para a determinação do tamanho crítico geral. A razão  $t/\Lambda_0$ , onde  $t$  é a espessura para qual  $I_{\text{dyn}}/I_{\text{kin}} = 0.8$ , não depende de  $\Lambda_0$ . [Inset] A combinação dos parâmetros  $F_H$ ,  $\lambda$  e  $\theta_B$  os quais produzem um mesmo  $\Lambda_0$  iram resultar em uma mesma curva de  $I_{\text{dyn}}/I_{\text{kin}} \text{ vs. } t$ . No gráfico principal os seguintes parâmetros foram utilizados para se calcular as intensidades integradas:  $V = 200 \text{ \AA}^3$ ,  $\lambda = 1.75 \text{ \AA}$ ,  $\theta_B = 70^\circ$ ,  $|F_0| = 500$ . Os fatores de estrutura foram  $F_H = 400, 200$  e  $100$ , os quais resultaram em  $\Lambda_1 = 29803.6059 \text{ \AA}$ ,  $\Lambda_2 = 59862.7483 \text{ \AA}$  e  $\Lambda_3 = 119725.4967 \text{ \AA}$  respectivamente, e suas espessuras críticas respectivamente foram  $t_1 = 8591.0670 \text{ \AA}$ ,  $t_2 = 17255.7549 \text{ \AA}$  e  $t_3 = 34511.5880 \text{ \AA}$ . Para a figura em *inset*,  $\Lambda_0 = 100000.0$ ,  $V = 200 \text{ \AA}^3$  e  $F_0 = 500$  para todas as curvas, enquanto que os outros parâmetros foram: a)  $\lambda = 0.85 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 10^\circ$  e  $|F_H| = 45.5501$ ; b)  $\lambda = 0.85 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 35^\circ$  e  $|F_H| = 150.4566$ ; c)  $\lambda = 1.00 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 10^\circ$  e  $|F_H| = 38.7176$ ; d)  $\lambda = 1.00 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 35^\circ$  e  $|F_H| = 127.8881$ ; e)  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 10^\circ$  e  $|F_H| = 25.1413$ ; f)  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 35^\circ$  e  $|F_H| = 83.0442$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Se por exemplo, quisermos que a razão entre as intensidades seja igual a 20%, temos que ela será igual a 0.8, dessa forma tem-se um valor de  $t$  para cada comprimento de extinção. Dessa forma pode-se escrever a equação 4.13:

$$\frac{t_1}{\Lambda_1} = \frac{t_2}{\Lambda_2} = \frac{t_3}{\Lambda_3} = 0.28825, \quad (4.13)$$

Observe que para cada um dos casos o valor da razão é sempre igual a 0.28825, logo pode-se

escrever a equação 4.14:

$$t_c^{20\%} = 0.28825\Lambda_0. \quad (4.14)$$

A equação 4.14 é análoga a equação 4.11, mas nesse caso temos uma diferença de 20% entre as intensidades e não 5%. O leitor pode estar se perguntando se esse resultado é válido para qualquer que seja o cristal, ou seja para qualquer combinação de  $F_H$ ,  $\theta_B$ ,  $\lambda$  e  $F_0$ ; No *insert* da figura 47 temos seis combinações diferentes destes parâmetros, que resultam em um mesmo valor de  $\Lambda_0$ . Observe que independente da combinação escolhida, as curvas são iguais, ou seja a equação 4.14 é válida para qualquer que seja o cristal.

Utilizando a ideia descrita anteriormente, para o cálculo de  $t_c$ , faremos cálculos para diferenças entre as intensidades de 1 e 80%. Pode-se assim escrever uma equação de  $t_c/\Lambda_0$  para cada uma das porcentagens. Fazendo um ajuste polinomial, chegamos em uma expressão geral, onde se é possível determinar  $t_c$ , para qualquer diferença( $x\%$ ) em função de  $\Lambda_0$ , equação 4.15:

$$t_c^{x\%} = (\alpha_t x^4 + \beta_t x^3 + \gamma_t x^2 + \delta_t x + \eta_t)\Lambda_0, \quad (4.15)$$

com  $\alpha_t = 10.3(5)$ ,  $\beta_t = -11.5(6)$ ,  $\gamma_t = 4.5(5)$ ,  $\delta_t = 0.329(3)$  e  $\eta_t = 0.113(2)$ .

A partir da equação 4.15, tem-se como saber o quão diferente serão as intensidades previstas pelas duas teorias da difração, para um dado cristal com uma dada espessura.

## 5 FUNDAMENTOS DA RESOLUÇÃO DE ESTRUTURA VIA TEORIA CINEMÁTICA.

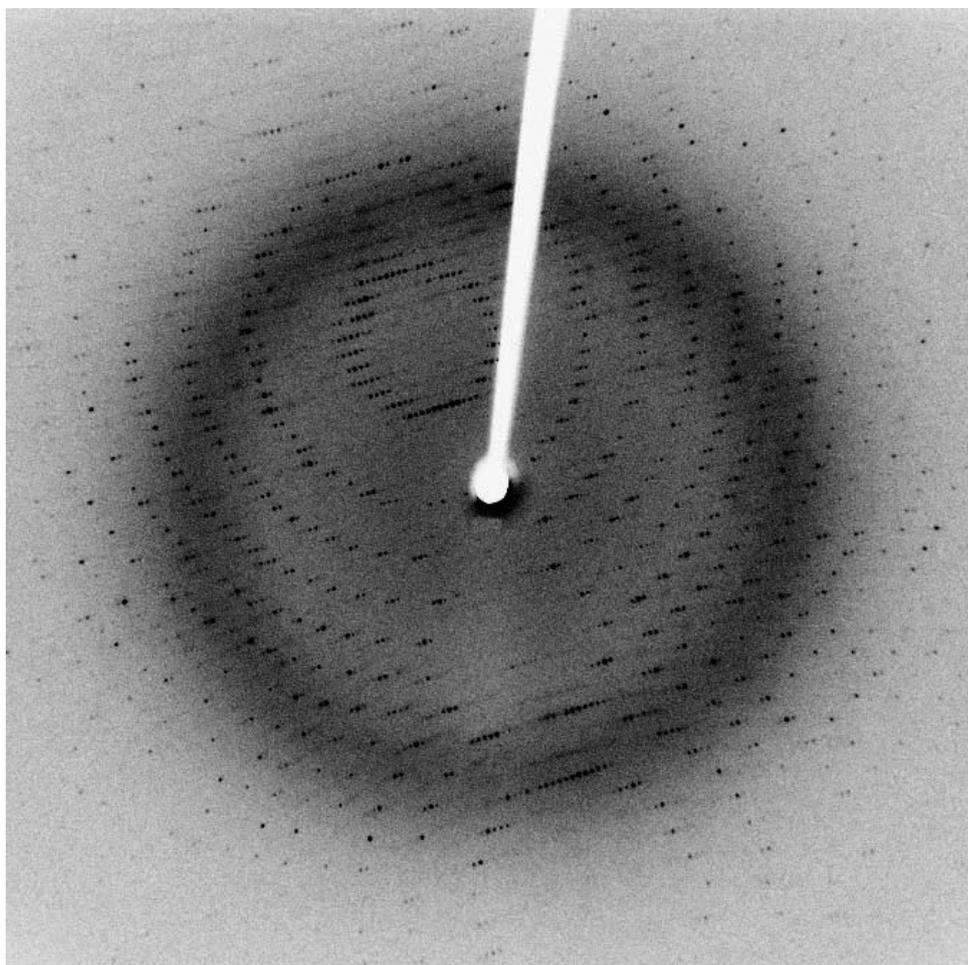
Na parte II deste trabalho, foi visto que as intensidades previstas por ambas as teorias por ser bem diferente, com o aumento da espessura dos cristais. As intensidades relativas observadas em um padrão de difração, podem mudar completamente por causa dos efeitos dinâmicos. Essas mudanças nas intensidades de um padrão, podem ocasionar diversos problemas, como por exemplo, erros na resolução de uma estrutura. Na parte III deste trabalho, será mostrado o processo de resolução de estrutura, através da difração de raios X. Neste capítulo, será feito uma breve discussão sobre a metodologia convencional, baseada na teoria cinemática.

### 5.1 Resolução de estrutura e a densidade eletrônica

Quando é falado sobre resolução de estrutura, esta-se interessado em determinar a localização dos átomos de um material no espaço, o qual é de fundamental importância para a ciência moderna. A partir da estrutura, pode-se entender o comportamento e prever como otimizar suas características para uma aplicação específica. Para isso, a densidade eletrônica ( $\rho(\vec{r})$ ), equação 3.12, é uma função que liga o espaço recíproco ao espaço real, através de uma transformada de Fourier sobre o fator de estrutura, além disso é uma função definida em cada ponto do espaço real 3.12. A seguir será descrito brevemente como obter a densidade eletrônica a partir de um padrão de difração.

A figura 48, apresenta um padrão de difração de uma enzima. Cada ponto representa uma reflexão diferente do cristal. O primeiro passo a ser feito é o procedimento de indexação e serve para orientar o cristal no espaço real, a partir dele tem-se como determinar os parâmetros de rede da cela unitária, o grupo espacial e os índices de Miller das reflexões observadas.

Figura 48: Esse é o padrão de difração de uma enzima cristalizada. Os pontos pretos, representam diferentes reflexões presentes no cristal, a maneira como eles estão dispostos está ligada ao grupo espacial da amostra.



Fonte:[45]

Uma vez feito o processo de indexação, o próximo passo é determinar as intensidades de cada uma das reflexões presentes no perfil de difração. A intensidade nesse caso, é extraída a partir da área de cada um dos pontos, normalizada pelo tempo de medida e pela energia utilizada. Nos dias de hoje, existem diversos softwares que fazem esse tipo de tratamento de maneira automática, como o GSASII [24], que é um programa de refinamentos de estrutura para pó, entretanto consegue tratar dados de monocristal, possui integrado uma ferramenta de indexação, o HKL-3000 [46], que é um programa de resolução de estruturas para macromoléculas, também possui uma ferramenta para a indexação das medidas e outra ferramenta para se resolver o problema da fase e o SHELX [25], que é um pacote com diversos programas para a resolução de estruturas, passando por processos desde a indexação da medida, a resolução do problema da fase e o refinamento da estrutura. Outro ponto importante a ser comentado é que a indexação e a determinação das intensidades não levam em consideração nenhuma teoria da difração, apenas cristalografia. Ao final desse processo, temos uma lista de

reflexões e intensidades.

Com as intensidades, o próximo passo é a extração dos fatores de estrutura. A partir de agora, leva-se em consideração a teoria cinemática para esse procedimento. Sabe-se que na teoria cinemática a intensidade é proporcional ao módulo quadrado do fator de estrutura ( $|F_H|^2$ ), logo seria fácil resolver qualquer estrutura, pois bastaria fazer uma medida de difração determinar os fatores de estrutura para cada uma das reflexões e a partir destes determinar a densidade eletrônica. Entretanto o resultado da difração de raios X está ligado com a amplitude do fator de estrutura, uma vez que a informação da fase é perdida durante a medida. Este problema ficou conhecido como problema da fase [3].

O primeiro a resolver o problema da fase foi Arthur L. Patterson em 1935 [47], que desenvolveu a chamada função de Patterson  $P(uvw)$ , equação 5.1, a qual é definida no espaço de Patterson:

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_H |F_H|^2 \cos(2\pi[hu + kv + lw]). \quad (5.1)$$

Muitos consideram esta uma das maiores descobertas para o estudo de materiais desde a descoberta do próprio raio X por Röntgen em 1895 e a difração de raio X por Laue em 1912. A próxima subseção iremos discutir mais sobre a função de Patterson.

Além do método de Patterson, alguns outros métodos foram desenvolvidos para tentar resolver o problema da fase, entre eles podemos citar os métodos diretos [48], desenvolvidos por Jerome Karle e Herbert Aaron Hauptman, que receberam o premio nobel de química de 1985, este método explora as relações estatísticas entre as diferentes fases, além disso existem os métodos de macromoléculas como: a substituição múltipla isomórfica [49], que substitui átomos pesados na estrutura do material e depois aplica-se o método de Patterson para resolver o problema da fase, o problema desse método é que os átomos pesados que iram entrar na estrutura, não devem deformar a rede cristalina de modo que realizar esse procedimento é trabalhoso; a substituição molecular [50], esta por sua vez, consiste em pegar um estrutura resolvida semelhante e utilizar esta como ponto de partida para resolver a nossa estrutura desconhecida; a utilização da difração anômala [33], se baseia no espalhamento anômalo, que consiste em fazer uma medida de difração, onde o comprimento de onda utilizado possui uma frequência próxima ou igual a frequência de vibração atômica, isto faz com que o átomo espalhe de maneira diferente, ou seja o fator de espalhamento deverá ser corrigido por  $f'$  e  $f''$ , a ideia é fazer diversas medidas com diferentes comprimentos de onda, com frequências próximas as dos átomos presentes na cela unitária, utilizamos então este conjunto de dados para gerar uma distribuição de amplitudes e frequências, que podem ser utilizados como primeira aproximação para calcular a densidade eletrônica.

### 5.1.1 O método de Patterson.

Matematicamente falando, a função de Patterson é a convolução entre a densidade eletrônica e sua inversa ( $\rho(xyz) \otimes \rho(-x - y - z)$ ) e ela existe no chamado espaço de Patterson, onde agora temos um novo conjunto de coordenadas  $u$ ,  $v$  e  $w$  as quais representam a distância entre pares de átomos na rede cristalina, equação 5.2:

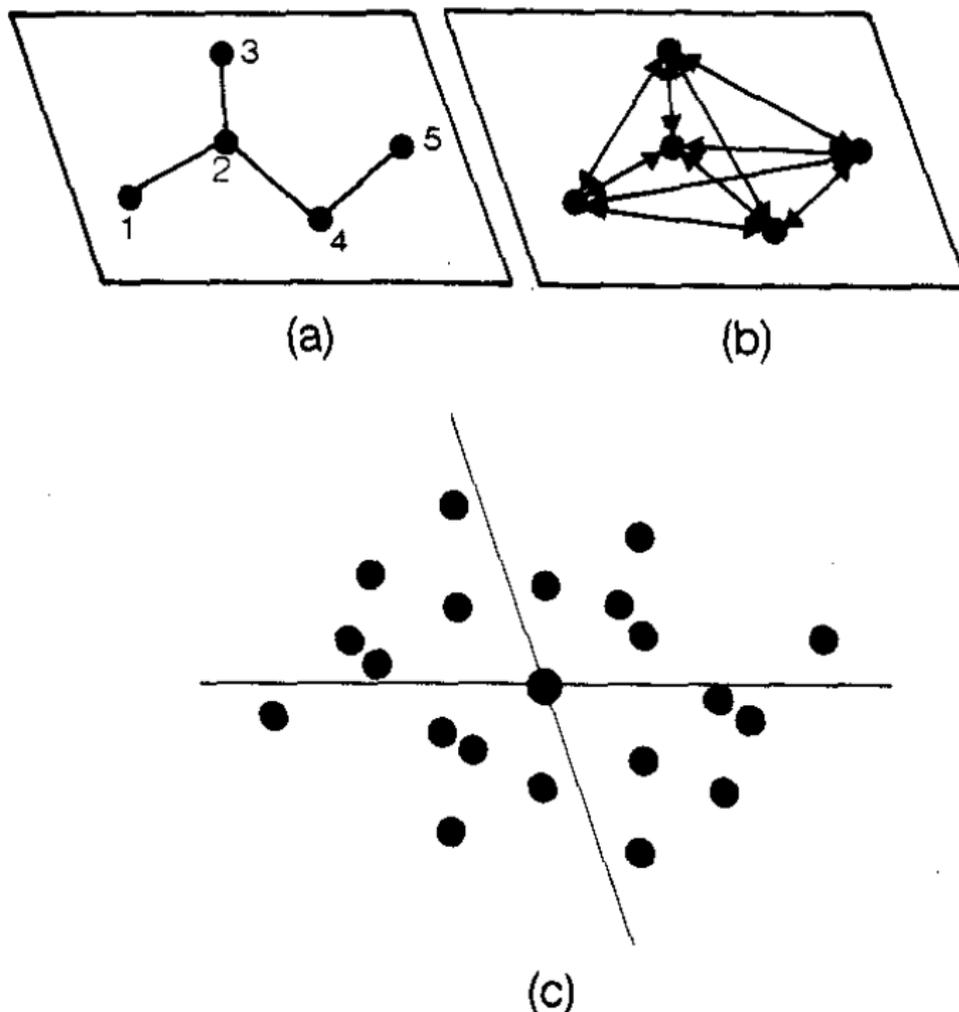
$$u = x_1 - x_2, \quad v = y_1 - y_2, \quad w = z_1 - z_2 \quad (5.2)$$

O método de Patterson utiliza o módulo quadrado do fator de estrutura ( $|F_H|^2$ ) e a função de Patterson equação 5.1, entra no lugar da densidade eletrônica 3.12, dessa forma a informação da fase do fator de estrutura não é utilizada.

O método de Patterson funciona da seguinte maneira, suponha que tenhamos cinco átomos iguais em uma molécula, figura 49a, os quais são numerados de 1 a 5. É medido então as todas as distâncias entre todos os pares de átomos, figura 49b. A seguir é criado o espaço de Patterson, figura 49c, onde é colocado cada átomo da cela unitária no centro do mapa de Patterson. O máximo central é proporcional a  $\sum_i Z_i^2$ , com  $Z$  sendo o número atômico. Os máximos que aparecem espalhados no espaço de Patterson representam as distâncias entre todos os pares de átomos.

O resultado a função de Patterson fornece o mapa da figura 49c. Um ponto importante sobre o espaço de Patterson é que a intensidade dos máximos é proporcional ao produto entre os números atômicos dos pares observados, na figura 49, como todos os átomos são iguais, os máximos apresentam intensidades iguais.

Figura 49: (a) Esquema de uma molécula formada por 5 átomos; (b) Representação de todas as possíveis distâncias interatômicas; (c) Função de Patterson obtida pela translação dos vetores posição em (b) utilizando uma origem comum.



Fonte:[3]

A seguir algumas características do método Patterson:

- No espaço de Patterson a nova "cela unitária" é semelhante a cela unitária do espaço real;
- A função de Patterson para um cristal com  $N$  átomos na cela unitária, vai nos dar  $N^2$  interações, visto que sempre pegamos dois átomos por vez, se desconsiderarmos as interações de um átomo com ele mesmo, teremos um total de  $N^2 - N$  interações;
- O método de Patterson é muito sensível aos números atômicos, de modo que é uma excelente ferramenta para a detecção de átomos pesados na estrutura;
- Outra característica da função de Patterson, é que, a simetria de um cristal no espaço real pode ser representada por um dos 230 grupos espaciais, enquanto que no espaço de

Patterson a simetria pode ser representada por apenas 24 grupos espaciais. Isto acontece por causa da perda da informação da fase quando saímos da densidade eletrônica para a função de Patterson;

Tratar o mapa de Patterson para se recuperar a localização dos átomos na cela unitária geralmente é uma tarefa trabalhosa, entretanto David Harker [51], observou certas linhas e planos, mais tarde seriam conhecidos como linhas e planos de Harker, presentes no mapa de Patterson. Estas linhas e planos carregam informações sobre elementos de simetria da rede cristalina, o que simplifica um pouco o tratamento do mapa de Patterson. Existem programas gratuitos que fazem o tratamento através do método de Patterson, como o Crystals [52] e o SHELX.

Uma vez aplicado o método de Patterson para se resolver o problema da fase, temos as coordenadas dos átomos da cela unitária. Para finalizar o processo de resolução de estrutura, o último passo é o refinamento. A seguir vamos falar mais um pouco sobre ele.

### 5.1.2 Refinamento de estrutura.

As coordenadas atômicas obtidas através do método de Patterson são usadas para criar um modelo estrutural inicial, essencial para o processo de refinamento, uma vez que sem esse ponto de partida, é praticamente impossível refinar uma estrutura. Através desse modelo inicial, são calculadas as intensidades para as diferentes reflexões. Essas intensidades calculadas são então comparadas com as intensidades medidas. Essa comparação é feita através de um parâmetro  $R_{wp}$  dado pela equação 5.3:

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i w_i (y_{C,i} - y_{O,i})^2}{\sum_i w_i (y_{O,i})^2}, \quad (5.3)$$

a intensidade aqui é calculada ponto a ponto. O índice O é referente ao ponto observado, enquanto que o C é referente ao ponto calculado. O parâmetro  $w_i$  é um fator de normalização sobre a média das intensidades observadas.

Para finalizar, faz-se o refinamento da estrutura obtida através do espaço de Patterson, gerando um modelo, calculando as intensidades das reflexões a partir desse modelo e comparando elas com as intensidades observadas. Através então da modificação de parâmetros estruturais e instrumentais, chegamos finalmente a nossa estrutura refinada. As intensidades de todas as reflexões são comparadas em cada interação e calculados os parâmetros de convergência e confiabilidade desse refinamento.

## 6 METODOLOGIA DE RESOLUÇÃO DE ESTRUTURA VIA TEORIA DINÂMICA.

*No capítulo passado, vimos como é realizado o processo de resolução de estrutura através da teoria cinemática, entretanto, também foi visto nos capítulos anteriores que a teoria cinemática pode falhar. Faz-se então necessário a utilização da teoria dinâmica. Até onde se sabe, não tem-se conhecimento de nenhuma metodologia de resolução de estrutura baseada na teoria dinâmica. Neste capítulo será proposto uma metodologia de resolução de estrutura, baseada unicamente na teoria dinâmica. Para fins didáticos, será feita uma comparação direta com o capítulo anterior, iniciando pelo processo de indexação, passando pela extração dos fatores de estrutura, problema da fase e refinamento de estrutura.*

O processo de indexação, é independente da teoria cinemática, logo podemos utilizar os mesmos programas de indexação, citados anteriormente para a metodologia de resolução de estrutura pela teoria dinâmica.

Na extração dos fatores de estrutura temos a primeira diferença. Analisando a equação da intensidade pela teoria cinemática, equação 2.63, tem-se que o fator de estrutura, aparece independente dos outros parâmetros. Pod-se facilmente escrever o fator de estrutura, como função da intensidade, equação 6.1:

$$|F|^2 = \frac{I_H}{I_0} \frac{V^2}{\lambda^3 r_e^2 t_0} \left( \frac{2 \operatorname{sen}(2\theta)}{1 + \operatorname{cos}^2(2\theta)} \right). \quad (6.1)$$

Entretanto, não podemos dizer o mesmo sobre a teoria dinâmica, equação 3.62. Neste caso o fator de estrutura é intrínseco a vários parâmetros dentro da teoria dinâmica, impossibilitando isola-lo e colocar como função da intensidade. A extração do fator de estrutura, possui um único objetivo, entrar como *input* para o método de Patterson e a partir dele, obter as coordenadas atômicas para o modelo inicial que vai ser refinado, basicamente um ponto de partida para o refinamento. Pensando dessa forma e desprezando a absorção do cristal, temos que a equação 3.62, pode ser reescrita na forma da equação 6.2, essa passagem pode ser vista no livro do Zachariansen [30]:

$$\frac{I_H}{I_0} = \frac{\pi |\psi_H|}{\sqrt{|b| \operatorname{sen}(\theta_B)}} \frac{1 + |\operatorname{cos}(2\theta_B)|}{2}, \quad (6.2)$$

lembrando que  $|\psi_H| = \frac{-4\pi e^2 F_H}{mw^2 V}$ , podemos agora isolar o fator de estrutura como função da intensidade, equação 6.3:

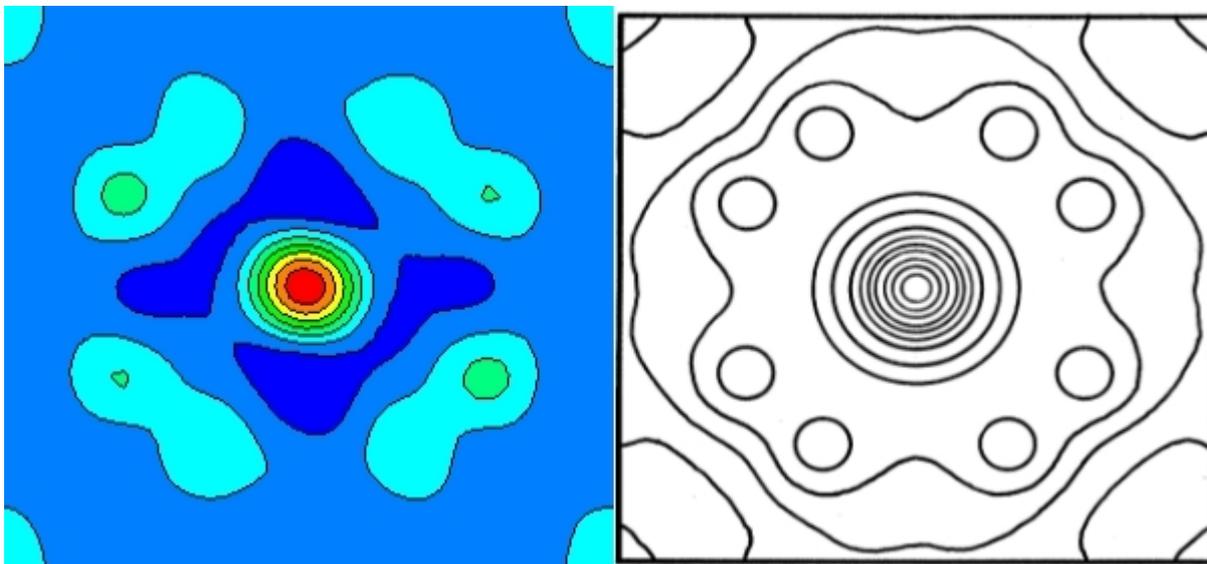
$$|F_H| = \frac{2\sqrt{|b|} \operatorname{sen}(\theta_B)}{1 + |\operatorname{cos}(2\theta_B)|} \frac{mw^2 V}{4\pi^2 e^2} \frac{I_H}{I_0}. \quad (6.3)$$

Utilizando a equação 6.3, podemos determinar o módulo do fator de estrutura. Aqui temos uma grande diferença entre as duas teorias da difração, a intensidade calculada pela teoria cinemática leva em consideração o módulo quadrado do fator de estrutura, enquanto que a teoria dinâmica leva em consideração apenas o módulo do fator de estrutura.

Com o fator de estrutura extraído através da teoria dinâmica, o próximo passo é resolver o problema da fase, para isso utilizaremos o método de Patterson. Utilizando então esse fator de estrutura na função de Patterson, equação 5.1, temos o mapa de Patterson.

Nesse ponto o leitor pode estar se perguntando se o mapa de Patterson gerado pelo fator de estrutura extraído pela teoria cinemática é igual ao mapa gerado pelo fator de estrutura extraído pela teoria dinâmica. No artigo em que Patterson desenvolve seu método [47], ele calcula o mapa para um monocristal de  $KH_2PO_4$  (KDP). Um monocristal de KDP, crescido pelo método de evaporação lenta, foi cedido pelo professor Cláudio Remédios do Departamento de Física da Universidade Federal do Pará. A medida desse monocristal foi realizada pelo professor Adailton Bortoluzzi do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, o qual utilizou um difratômetro para monocristal da Bruker, modelo APEX II DUO, com radiação de molibdênio e uma temperatura de 200K. Os dados obtidos para esse monocristal, foram reduzidos, utilizando a metodologia descrita acima, onde foi gerado o mapa de Patterson, análogo ao obtido no artigo de Patterson. A figura 50 mostra os mapas obtidos por ambas as metodologias, o mapa da esquerda é o original do artigo de Patterson, enquanto o mapa da direita, foi gerado com a metodologia da teoria dinâmica.

Figura 50: A figura da esquerda apresenta uma seção do espaço de Patterson, gerada a partir de uma simulação via teoria dinâmica para um monocristal de KDP. A figura da direita, foi retirada do artigo original de Patterson, onde temos a mesma secção. Observamos aqui, que ambas as figuras apresentam certas semelhanças. A distância do centro das figuras para os primeiros pontos de máximo, apresentam as mesmas distâncias e direções, o que indica que as posições dos oxigênios em ambos os casos é equivalente.



Fonte: Modificada de [47]

Olhando para a figura 50, estamos interessados nas posições dos máximos em relação ao centro do mapa. Observando com atenção, observa-se que os mapas são semelhantes, dessa forma pode-se concluir que a extração do fator de estrutura pela teoria dinâmica é analogamente válido se comparada com a extração feita pela teoria cinemática. Dessa forma, as posições atômicas obtidas pelo mapa de Patterson via teoria cinemática são equivalentes as posições atômicas obtidas via teoria dinâmica.

Como os resultados obtidos em ambos os mapas de Patterson, são equivalentes e a teoria cinemática pode ser pensada como uma boa aproximação para a teoria dinâmica, podemos usar as estruturas obtidas via refinamento cinemático, como ponto de partida para o refinamento dinâmico. Nenhuma rotina de refinamento via teoria dinâmica foi observado na literatura.

A rotina de refinamento desenvolvida é análoga aos programas convencionais, como o SHELX, a diferença é que ela é totalmente baseada na teoria dinâmica. A rotina utiliza três arquivos de *input*: a medida com extensão .hkl (arquivo obtido após a indexação), um arquivo contendo as informações cristalográficas (CIF, nesse caso, como mostramos, a teoria cinemática pode funcionar como ponto de partida para o refinamento pela teoria dinâmica) e um arquivo contendo informações instrumentais (informações como energia utilizada, dimensões do feixe,

polarização, entre outros). A partir do CIF, uma estrutura de partida é simulada e a partir do arquivo instrumental, as intensidades são calculadas, equação 3.62. Através de uma rotina de mínimos quadrados, busca-se diminuir as diferenças entre as intensidades medidas e as calculadas, parâmetros como coordenadas atômicas, parâmetro térmico, fator de escala e parâmetro de assimetria, são variados a fim de se obter uma diferença mínima entre as intensidades. O parâmetro a ser minimizado neste caso é o  $\chi^2$ , equação 6.4:

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_H \frac{(y_{c,H} - y_{o,H})^2}{\delta^2[y_{o,H}]}, \quad (6.4)$$

onde,  $N$  é a quantidade de reflexões analisadas e  $H$  são as reflexões analisadas,  $y_{c,H}$  são as intensidades calculadas a partir do modelo teórico, onde o índice  $c$  é referente a calculado e  $y_{o,H}$  são as intensidades observadas, onde o índice  $o$  é referente a observado. Nesse caso  $\delta^2[y_{o,H}]$  é a incerteza, dado pela equação 6.5, onde  $\langle \rangle$  representa o valor esperado,

$$\delta^2[y_{o,H}] = \langle (y_{o,H} - \langle y_{o,H} \rangle)^2 \rangle. \quad (6.5)$$

Tem-se então uma rotina de refinamento via teoria dinâmica da difração de raios X, no próximo capítulo será avaliada a auto consistência do programa, comparando ele com um programa convencional, nesse caso será utilizado o SHELX. Por fim, será realizado um estudo sobre o limite de aplicação das rotinas convencionais na resolução de estrutura.

## 7 RESOLVENDO ESTRUTURAS.

Para finalizarmos este trabalho, será comparada a metodologia convencional de resolução de estrutura (SHELX) e a rotina desenvolvida com a teoria dinâmica. Essa comparação será realizada em 3 conjuntos de dados. O primeiro, será refinada a estrutura de um cristal de  $RbBrF_4$ , grupo espacial ( $I4m\ cm$ ), esse cristal encontra-se em regime cinemático, ou seja um cristal fino. Os resultados obtidos por ambas as teorias devem ser equivalentes. No segundo, será feita a modelagem de três cristais perfeitos ( $ZnFe_2O_4$ ,  $Bi_2Fe_4O_9$  e  $KH_2PO_4$ ), e com diferentes espessuras, cujos grupos espaciais são  $Fd\bar{3}m$ ,  $Pbam$  e  $I\bar{4}2d$  respectivamente. O objetivo aqui é refinar todos os dados gerados, através das duas metodologias, observando se as estruturas obtidas fazem sentido físico. Por fim, repetimos este mesmo estudo, mas dessa vez com amostras reais, no caso os cristais de  $Si$  e  $SrTiO_4$ , cujos grupos espaciais são  $Fd\bar{3}m$  e  $Pm\bar{3}m$  respectivamente.

Estes cristais foram escolhidos devido o grande número de trabalhos que estudaram estas estruturas. Uma vez que busca-se desenvolver uma rotina de refinamento de estruturas, deve-se garantir que os resultados obtidos condizem com a realidade, assim utilizar cristais bastante estudados, como amostras padrão para teste do programa, são uma boa ideia.

Diversos trabalhos mostram, que os efeitos dinâmicos mudam as intensidades relativas em um padrão de difração [42, 53, 54, 17, 20, 55, 19, 18, 56]. Esta variação na intensidade depende de vários fatores, como o tipo de cristal, sua espessura, o comprimento de onda utilizado na medida, se a reflexão observada é simétrica ou assimétrica, entre outros fatores, como mostrado no capítulo 4. Através do fator de extinção primária é possível corrigir a intensidade prevista pela teoria cinemática. No trabalho de N.M. Olekhovich & A.I. Olekhovich [57], é mostrado como a intensidade de uma determinada reflexão varia com a espessura do cristal e como a correção utilizando o fator de extinção na teoria cinemática é feita. A nova intensidade calculada é um produto da intensidade prevista pela teoria cinemática e o fator de correção da extinção primária, equação 7.1:

$$I = I_{kin}y_{ext}, \quad (7.1)$$

onde  $I$  seria a nova intensidade calculada,  $I_{kin}$ , a intensidade prevista pela teoria cinemática e  $y_{ext}$  seria o fator de correção para a extinção, o qual por sua vez é uma função das características do cristal.

Nesta capítulo, tem-se como objetivo avaliar o limite de aplicação da teoria cinemática e as metodologias convencionais de refinamento de estrutura. Inicialmente será utili-

zada a rotina desenvolvida no capítulo 6 para refinar um dado real de uma estrutura conhecida, o propósito dessa etapa é avaliar os resultados obtidos pelo programa. Em um segundo momento, serão simuladas medidas em três cristais distintos, com diferentes espessuras, faremos isso para comparar os resultados obtidos pelas diferentes metodologias. Por fim será realizada uma análise de dados de silício e titanato de estrôncio, com diferentes espessuras, preparados no LNNano e medidos no LNLS.

### 7.1 Cristal real de $\text{RbBrF}_4$

O dado real foi obtido através do banco de dados da União Internacional de Cristalografia (IUCr), no caso, os dados de um artigo já publicado, [58]. A estrutura resolvida foi do cristal de Tetrafluoridobromato de rubídio,  $\text{RbBrF}_4$ , com dimensões de  $0.19 * 0.15 * 0.03\text{mm}$ . A medida foi realizada em um difratômetro da Bruker, modelo D8 QUEST, com radiação de molibdênio, a uma temperatura de 100K e um total de 322 reflexões foram medidas. O autor nesse caso, utilizou o programa SHELX, para refinar a estrutura, nesse caso, os dados, bem como os arquivos utilizados no refinamento, estão disponíveis no site da IUCr.

A tabela 4, apresenta as coordenadas obtidas pelo SHELX (teoria cinemática) e pela rotina desenvolvida (teoria dinâmica). Podemos observar aqui que apenas as coordenadas do flúor são refináveis, e os resultados obtidos por ambas as teorias são similares.

Tabela 4: Coordenadas atômicas do cristal de  $\text{RbBrF}_4$ , refinadas por ambas as teorias da difração. Os resultados obtidos possuem uma diferença entre a terceira e quarta casa decimal.

	Teoria cinemática			Teoria dinâmica		
	x	y	z	x	y	z
Br1	0.500000	0.000000	0.500000	0.5000	0.0000	0.5000
Rb1	0.500000	0.500000	0.750000	0.5000	0.5000	0.7500
F1	0.6501(2)	0.1501(2)	0.61660(13)	0.6567(5)	0.1550(6)	0.6183(9)

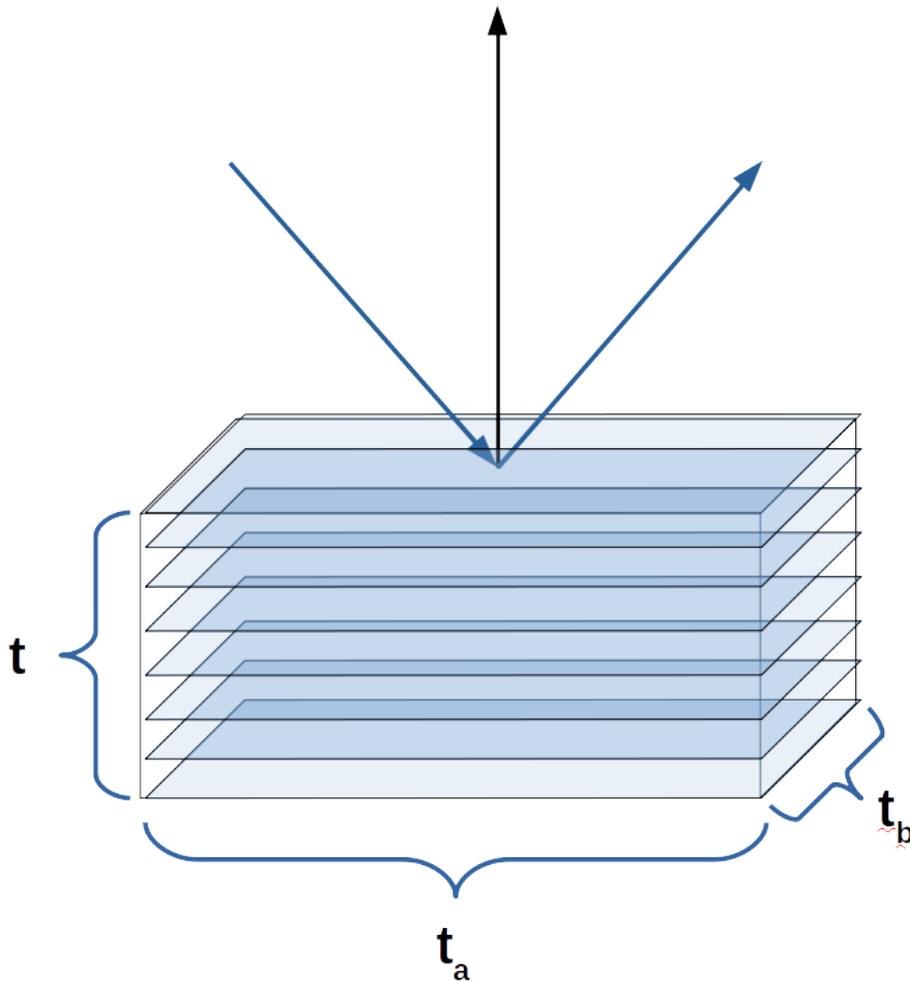
Através desse refinamento, podemos concluir que a rotina desenvolvida, apresenta resultados concisos e próximos aos observados na literatura.

### 7.2 Dados simulados

Nesta seção, será feito um estudo estrutural em cima de refinamentos realizados sob medidas de difração simuladas em três cristais diferentes,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (ICSD code 85866),  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (ICSD code: 26808) e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (ICSD code 87895), os arquivos .cif neste caso foram utilizados como ponto de partida para gerar as amostras. Os cristais simulados são perfeitos e possuem um formato de placas paralelas, figura 51. Neste caso simulamos medidas de difração

de raios X com o comprimento de onda do molibdênio ( $\lambda_\alpha = 0.71073\text{\AA}$ ) e polarização  $\sigma$  para diferentes reflexões entre simétricas e assimétricas. Os planos azimutais dos cristais simulados foram (110), (100) e (001) para o  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  respectivamente. A espessura na direção azimutal, chamada de  $t$  é finita e variamos de  $100\text{nm}$  até  $5000\mu\text{m}$  nesse estudo, as espessuras laterais,  $t_a$  e  $t_b$  são infinitas se comparadas com  $t$ . As intensidades foram simuladas para as reflexões foram calculadas segundo o caso Bragg da teoria dinâmica, figura 33, equação 3.62. Os dados gerados, foram refinados utilizando três metodologias, na primeira, foi utilizado o programa SHELXL, desprezando o fator de correção para extinção, na segunda metodologia, utilizamos novamente o SHELXL, mas dessa vez, levando em conta a o fator de correção da extinção, por fim utilizamos a rotina desenvolvida com base na teoria dinâmica. Os resultados estão discutidos nas próximas subseções, onde observamos cada um dos cristais.

Figura 51: A figura apresenta um esquema dos cristais simulados. As dimensões  $t_a$  e  $t_b$  são muito maiores que a dimensão  $t$ , temos ainda que a onda incidente e difratada, entram e saem pelo mesmo plano, respeitando assim a condição de Bragg para o caso da reflexão.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 5: Coordenadas atômicas do  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , obtidas a partir do arquivo cif. Os átomos de Zn e Fe estão em coordenadas não refináveis. O átomo de oxigênio possui coordenadas refináveis entretanto, estas são vinculadas e possuem o mesmo valor.

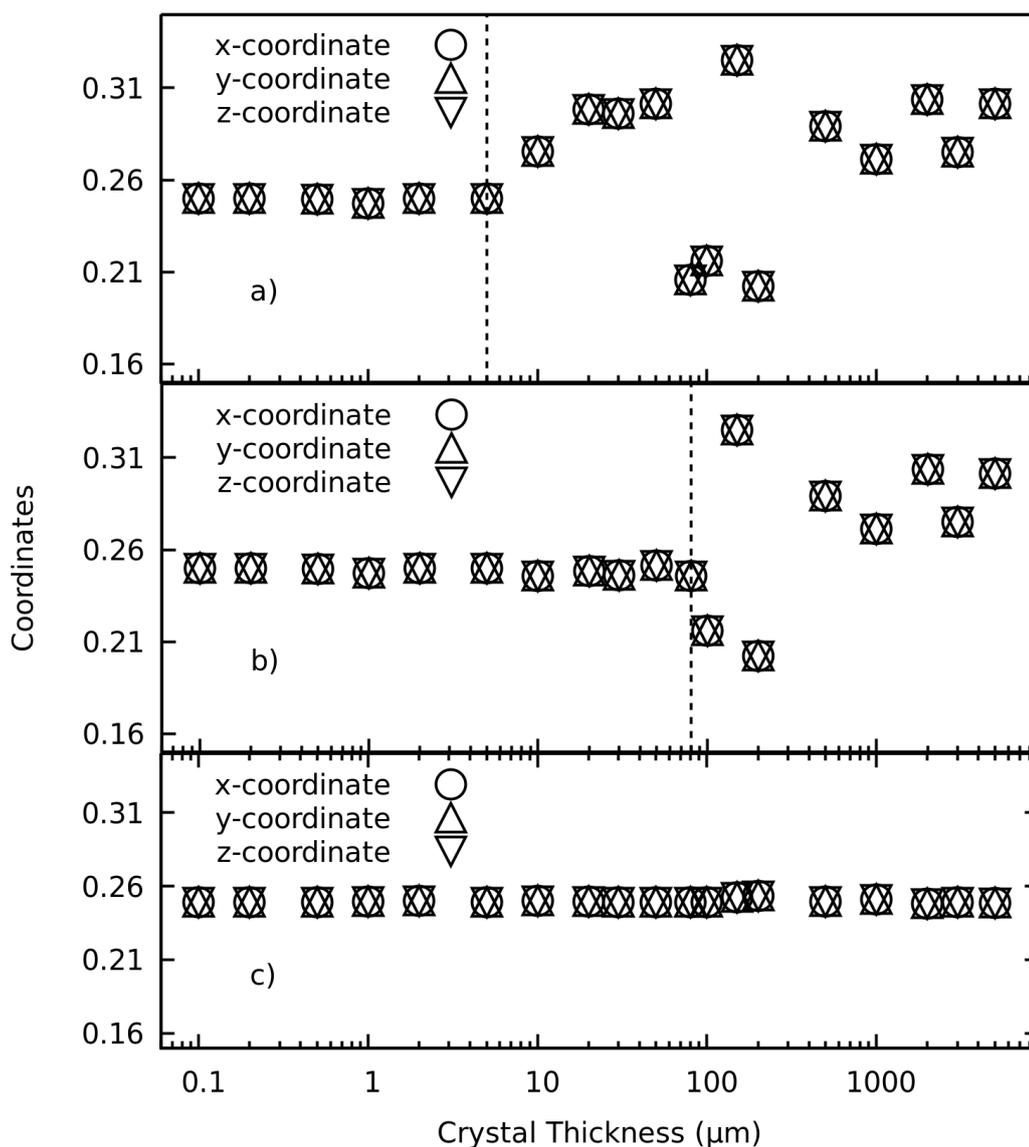
	x	y	z
Zn1	0.125000	0.125000	0.125000
Fe1	0.500000	0.500000	0.500000
O1	0.2497(11)	0.2497(11)	0.2497(11)

### 7.2.1 Cristal simulado de $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

A estrutura do cristal de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , apresenta grupo espacial Fd-3m, cuja cela unitária possui 3 átomos. As coordenadas atômicas estão dispostas na tabela 5. Observamos aqui que apenas o átomo de oxigênio possui coordenadas refináveis, entretanto as mesmas possuem um vínculo e devem ser iguais.

As estruturas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  para todas as espessuras foram refinadas utilizando o programa SHELXL, num primeiro momento, não utilizamos o fator de correção para extinção, o resultado é apresentado na figura 52. Podemos observar que os resultados obtidos até  $5\mu\text{m}$  estão em concordância com os observados na literatura, entretanto, a partir desse ponto os resultados obtidos não estão mais fazendo sentido estrutural, o qual faz sentido devido o aparecimento dos efeitos dinâmicos.

Figura 52: A figura apresenta as coordenadas do átomo de oxigênio, obtidas dos refinamentos, para o monocristal de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  com diferentes espessuras. Na figura (a), temos o refinamento feito no SHELXL, sem utilizar o fator de correção para extinção, na figura (b), utilizamos novamente o SHELXL, mas dessa vez com o fator de correção para extinção e na figura (c), o refinamento realizado com a teoria dinâmica. Observamos aqui que sem o fator de correção pela extinção, os resultados obtidos, possuem significado até  $5\mu\text{m}$ , se levarmos em consideração o fator de extinção, esse valor aumenta para  $80\mu\text{m}$ . Entretanto, em ambos os casos, para os cristais de maior espessura, os resultados obtidos entram em divergência com as estruturas reais, nesse caso, faz-se necessário a utilização de modelagem dinâmica para se refinar a estrutura corretamente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 7.2.2 Cristal simulado de $\text{KH}_2\text{PO}_4$

O cristal de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , possui grupo espacial I-42d, com 4 átomos dentro da cela unitária. As coordenadas estão dispostas na tabela 6, onde apenas o oxigênio e o hidrogênio são

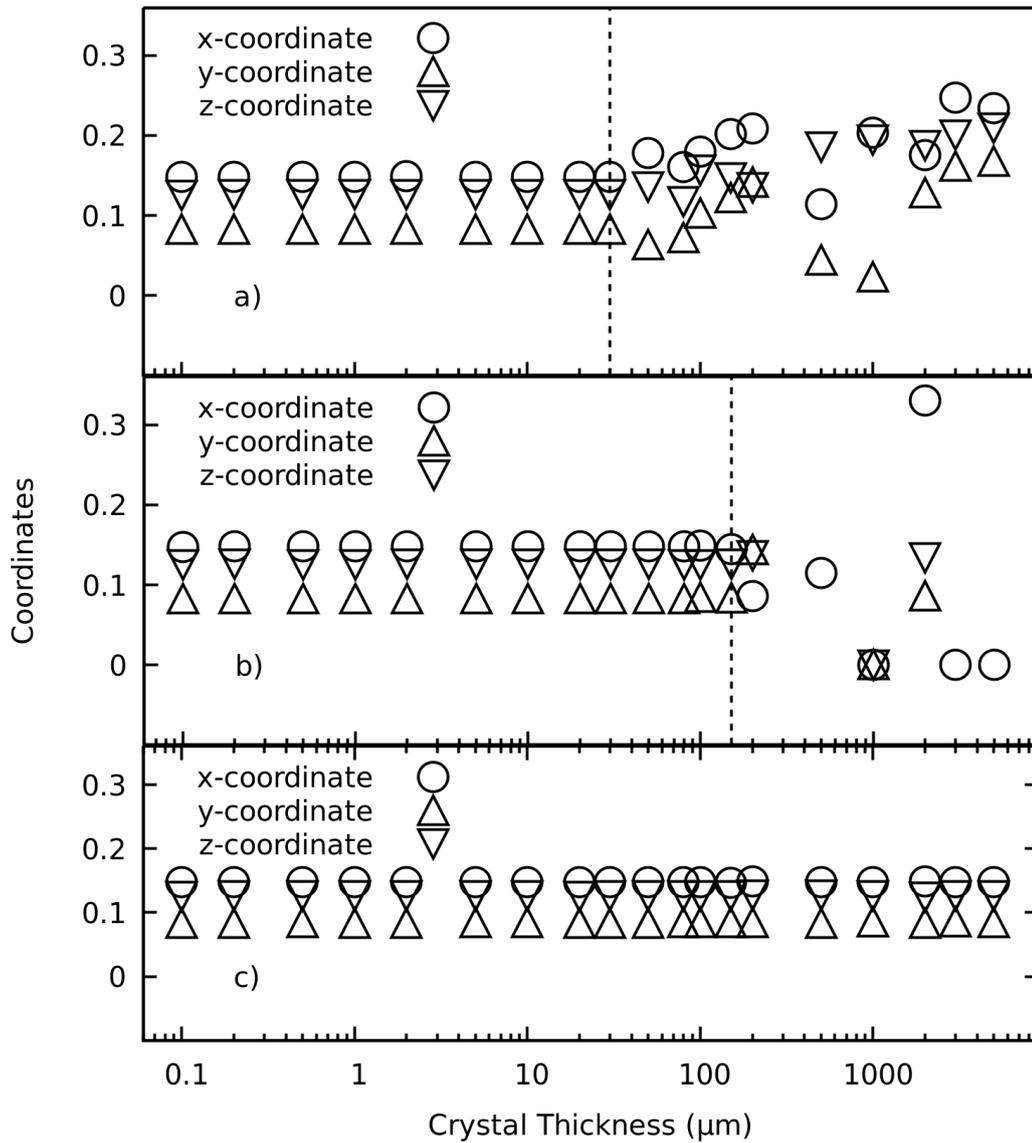
átomos refináveis. Neste cristal, manteremos os hidrogênios fixos e refinamos apenas o átomo de oxigênio. Diferentemente do cristal de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , as coordenadas do átomo de oxigênio são independentes.

Tabela 6: A tabela apresenta as coordenadas atômicas do monocristal de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , obtidas a partir do arquivo cif. Os átomos de potássio e fósforo, possuem coordenadas não refináveis. O átomo de hidrogênio, possui a coordenada x, refinável e o átomo de oxigênio, possui todas as coordenadas refináveis.

	x	y	z
K1	0.000000	0.000000	0.500000
P1	0.000000	0.000000	0.000000
O1	0.14831(5)	0.08268(6)	0.12600(6)
H1	0.14100(4)	0.25000	0.125000

A figura 53 apresenta os resultados obtidos pelos refinamentos com as três metodologias. Observamos que os refinamentos até uma espessura de  $30\mu\text{m}$  apresentam uma estrutura semelhante a observada na estrutura real, entretanto a partir dessa espessura, começam a aparecer os efeitos de natureza dinâmica.

Figura 53: A figura apresenta as coordenadas do átomo de oxigênio obtidas após os refinamentos. Observamos aqui que não levanto em conta o fator de correção de extinção, figura (a), os resultados obtidos pelo SHELXL, são validos até cerca de  $30\mu m$ , considerando esta correção, figura(b), temos que valor de espessura aumenta para  $70\mu m$ . Novamente para valores muito grandes de espessura, a teoria cinemática mesmo levando em consideração o fator de correção por extinção, falha, neste caso, novamente faz-se necessário a utilização de modelagem via teoria dinâmica, figura (c).



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 7.2.3 Cristal simulado de $Bi_2Fe_4O_9$

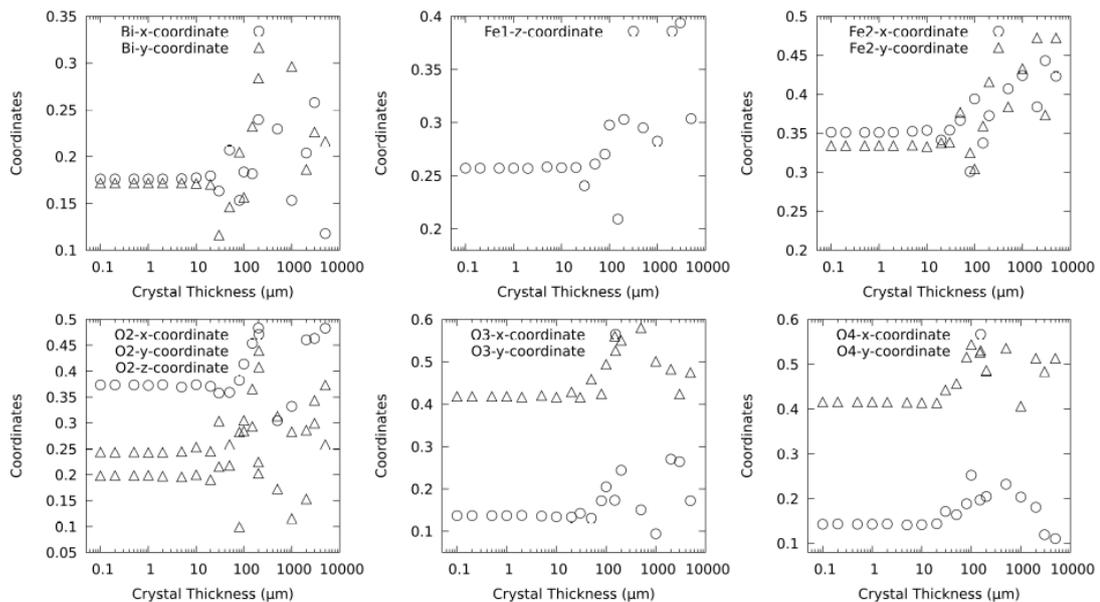
O cristal de  $Bi_2Fe_4O_9$ , possui grupo espacial  $Pbam$  e sete átomos na cela unitária, onde 6 átomos são refináveis: Bi, Fe1, Fe1, O2, O3 e O4. A tabela 7 apresenta as coordenadas para os átomos presentes na cela unitária. Neste caso temos um total de 12 coordenadas refináveis:

Tabela 7: Coordenadas atômicas do  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , obtidas a partir do arquivo cif. Observa-se que todos os átomos possuem pelo menos uma coordenada refinável, com exceção do oxigênio 1.

	x	y	z
Bi1	0.1761(6)	0.1715(5)	0.000000
Fe1	0.500000	0.000000	0.257(8)
Fe2	0.351(2)	0.334(2)	0.500000
O1	0.000000	0.000000	0.500000
O2	0.373(7)	0.198(6)	0.243(14)
O3	0.137(10)	0.418(10)	0.500000
O4	0.143(10)	0.415(10)	0.000000

Os refinamentos feitos desprezando o fator de correção para extinção são mostrados na figura 54. Podemos observar que até  $20\mu\text{m}$ , os resultados obtidos para todos os átomos, são semelhantes aos observados na literatura, entretanto a partir dessa espessura, os resultados observados divergem da estrutura real. Um ponto interessante a ser observado é que este comportamento é o mesmo para todos os átomos, ou seja, as coordenadas atômicas apresentam começam a apresentar valores errados na mesma espessura.

Figura 54: A figura apresenta os resultados obtidos pelo refinamento utilizando o SHELXL sem o fator de correção por extinção. Observamos aqui que as coordenadas de todos os átomos possuem um comportamento coerente até próximo de  $20\mu\text{m}$ , entretanto a partir dessa espessura, os resultados começam a divergir rapidamente, chegando a estrutura totalmente diferentes das estruturas originais.

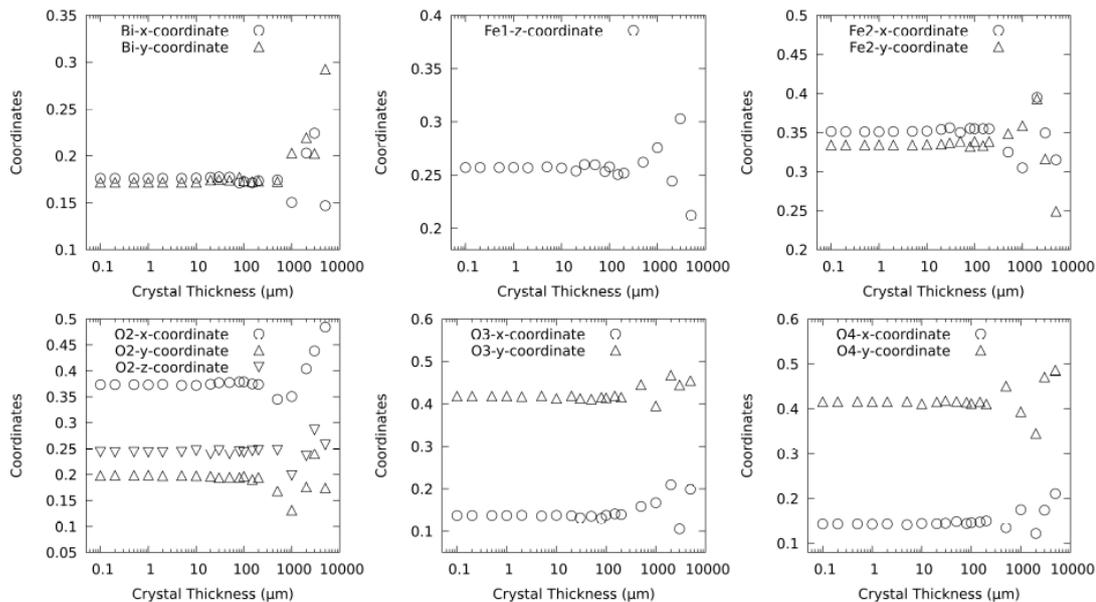


Fonte: Elaborada pelo autor.

Levando em consideração o fator de correção para extinção, temos agora que os resultados observados, são coerentes até a espessura de  $200\mu\text{m}$ , como observado na figura 55.

Entretanto, para espessuras ainda maiores, temos que os resultados obtidos por essa metodologia, divergem dos valores esperados:

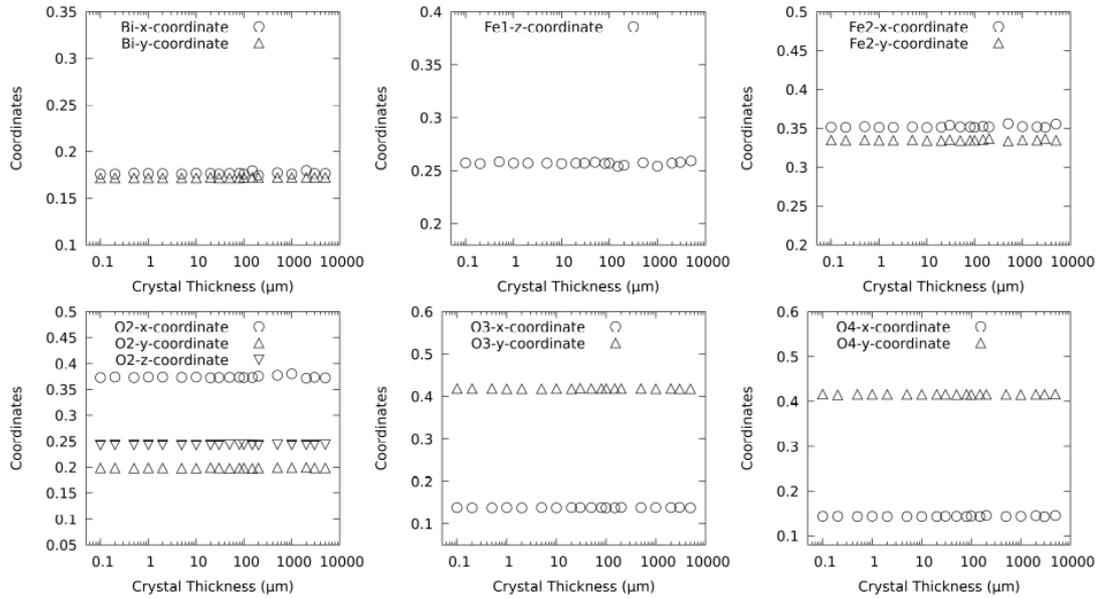
Figura 55: A figura apresenta os valores para as coordenadas atômicas obtidas nos refinamentos, utilizando o fator de correção para a extinção. Observamos que para espessuras próximas até  $200\mu\text{m}$ , os resultados observados, são semelhantes aos observados na estrutura real.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os refinamentos realizados com a teoria dinâmica, figura 56, apresentam resultados equivalentes aos observados na estrutura real, em todas as espessuras analisadas.

Figura 56: O gráfico, apresenta os resultados dos refinamentos, tendo como base a teoria dinâmica, podemos observar aqui que em todo o intervalo de espessura, os refinamentos apresentam resultados bastante semelhantes.



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 7.3 Parâmetro $\sigma^2$

Na seção anterior, vimos que a espessura do cristal é um parâmetro que influencia diretamente as intensidades calculadas. Dependendo da espessura do cristal, usar a teoria cinemática para se refinar uma estrutura, sem nenhum tipo de correção dinâmica pode resultar em estruturas sem nenhum sentido. Para quantificar a diferença entre as intensidades calculadas pelas duas teorias da difração, para uma determinada quantidade de reflexões, iremos utilizar o parâmetro  $\sigma^2$ , o qual é dado pela equação 7.2:

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_H \left[ \frac{I_{H,dyn} - \alpha * I_{H,kin}}{I_{H,kin}} \right]^2, \quad (7.2)$$

onde esse somatório é realizado sobre todas as reflexões, simétricas ou assimétricas, que estão sendo analisadas,  $N$  é a quantidade total de reflexões observadas,  $I_{H,dyn}$  e  $I_{H,kin}$  são as intensidades de uma dada reflexão  $H$  calculadas pelas teorias dinâmica e cinemática respectivamente. O fator  $\alpha$  é um parâmetro ajustável para se obter o menor valor de  $\sigma^2$ , temos essa liberdade uma vez que a intensidade calculada pela teoria cinemática é diretamente proporcional a espessura.

Calculamos  $\sigma^2$  para todos os dados gerados na seção anterior, figura 57. Cada ponto no gráfico da figura 57, representa um dos dados simulados para os três monocristais ( $ZnFe_2O_4$ ,  $Bi_2Fe_4O_9$  e  $KH_2PO_4$ ), nas diferentes espessuras.

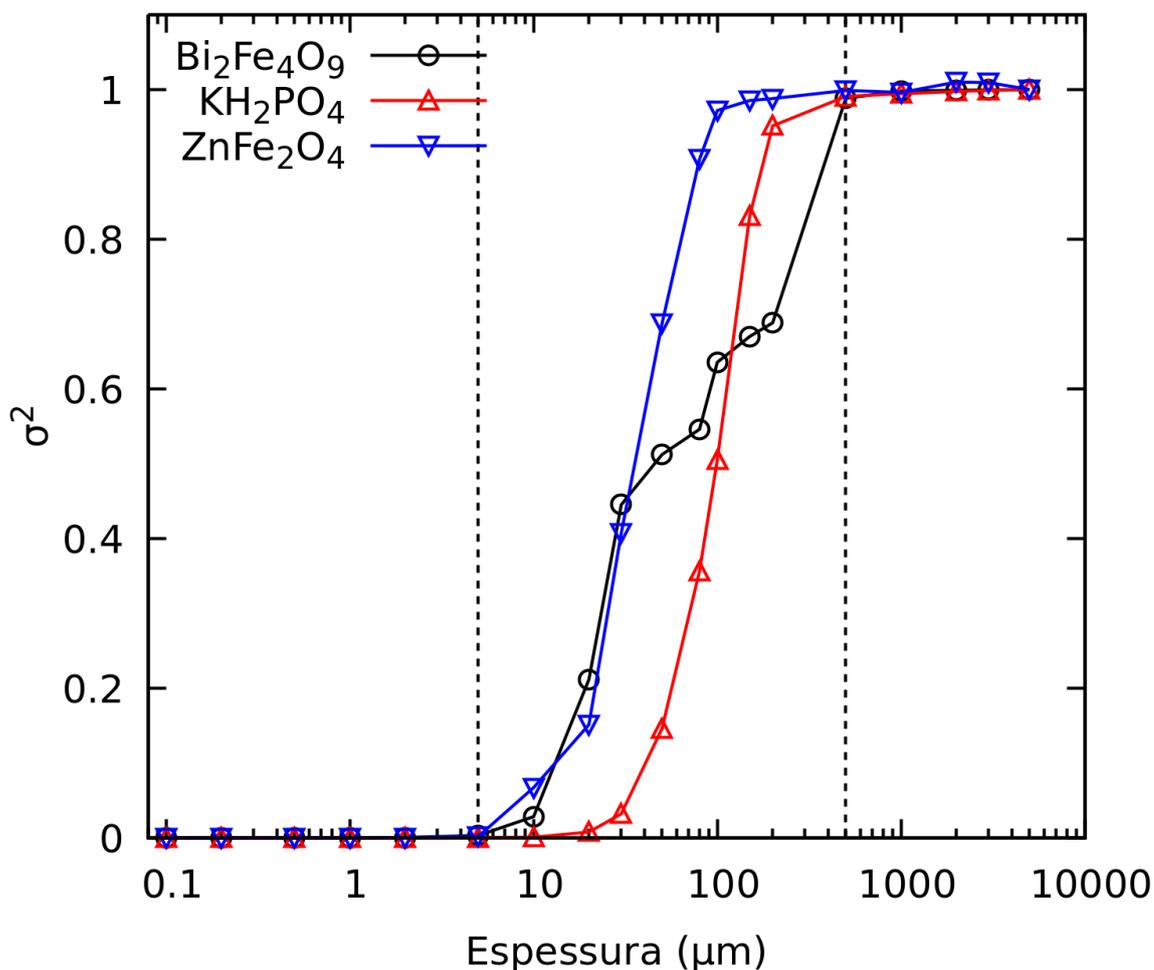
Observamos aqui três regiões bem distintas, separadas pelas linhas pontilhadas. Na

primeira região, temos  $\sigma^2$  igual a zero, nesse caso, os resultados obtidos pela teoria cinemática são iguais aos obtidos pela teoria dinâmica, ou seja nessa zona ambas as teorias da difração são equivalentes. O refinamento das estruturas nesse caso, pode ser feito sem a utilização do fator de extinção.

Na segunda região, temos que o valor de  $\sigma^2$  começa a aumentar com a espessura do cristal, indicando que as intensidades previstas por ambas as teorias começam a ficar cada vez mais diferentes. Nesse caso, começam a aparecer os efeitos de natureza dinâmica. Nessa região algumas reflexões são explicadas pela teoria cinemática, se levarmos em consideração a correção para extinção.

Na última região, chegamos a um platô, o qual está ligado com a absorção do cristal que limita a profundidade máxima que os raios X conseguem penetrar, logo aumentar a espessura da amostra a partir desse ponto não faz diferença. Nessa região a utilização do SHELXL, mesmo com o fator de correção para extinção, não apresenta resultados confiáveis.

Figura 57: Observamos que para diferentes cristais, temos diferentes curvas de  $\sigma^2$  como função da espessura. Com essa curva, podemos ter uma ideia.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Utilizando o gráfico de  $\sigma^2$  como função da espessura, podemos prever quando será necessário a utilização da correção por extinção, ou até mesmo a utilização de modelagem via teoria dinâmica, para o tratamento dos dados. Dessa forma temos uma ferramenta útil para ajudar no refinamento das estruturas de monocristais.

#### 7.4 $\text{SrTiO}_4$ & Si

Para complementar esse trabalho, realizamos o refinamento de dados reais obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Nesse caso foram escolhidos os cristais de Si e  $\text{SrTiO}_4$ , na subseção seguinte iremos descrever a metodologia utilizada para a preparação das amostras e a aquisição dos dados, em seguida discutiremos os dados obtidos.

### 7.4.1 Metodologia

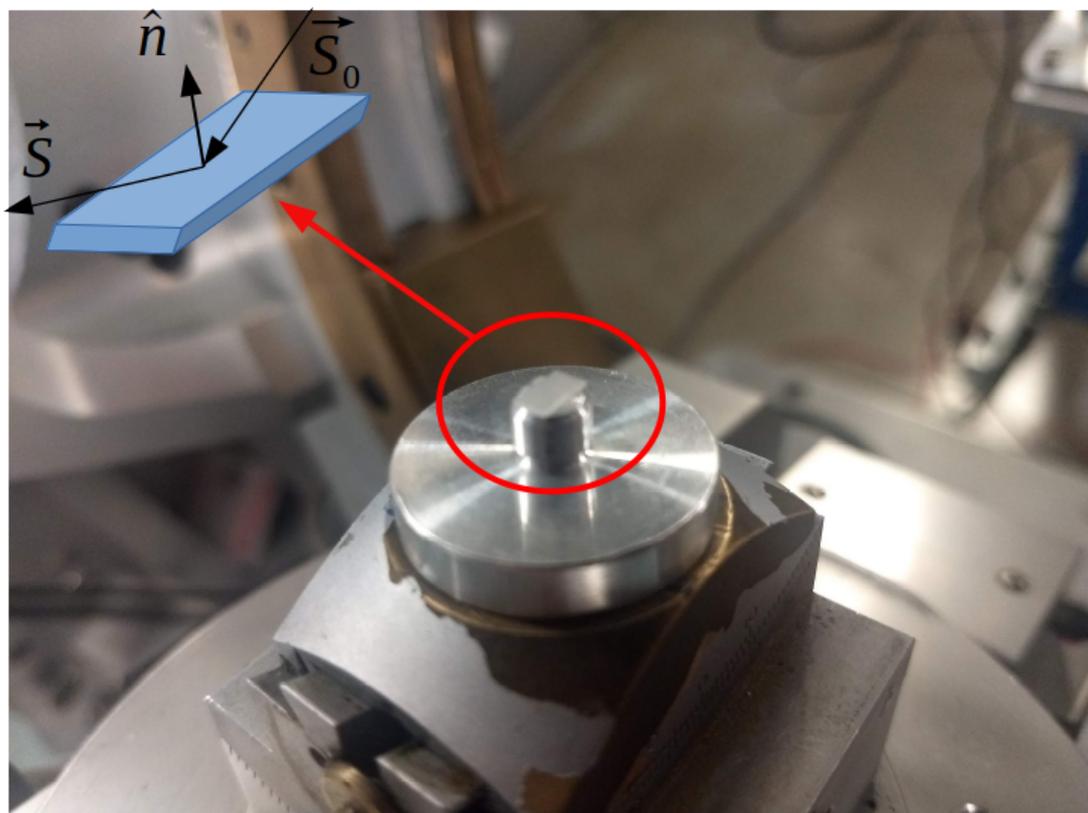
As amostras de Si foram obtidas de um *wafér* de Si (001) foram cedidas pelo meu co-orientador Márcio Medeiros Soares, já amostras de SrTiO<sub>4</sub> (111) foram cedidas pela pesquisadora Flávia Estrada, em colaboração com os pesquisadores da linha PGM (Planar Grating Monochromator), a qual é uma linha dedicada a experimentos de espectroscopia de raios X mole. Naturalmente as amostras já possuíam um formato de placas paralelas, logo, foi necessário um tratamento na espessura dos cristais, para isso foram utilizadas as instalações do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). Os cristais foram submetidos ao mesmo tratamento de amostras para os microscópios de transmissão, onde os cristais passam por um procedimento de debastação, utilizando um série de lixas água, até atingirem a espessura desejada, depois as amostras passam por um processo de polimento utilizando pasta de diamante. Em seguida as amostras passaram por um tratamento térmico, com a finalidade de suavizar os possíveis defeitos causados pela preparação da amostra. A tabela 8 apresenta as espessuras das amostras após o tratamento.

Tabela 8: Amostras de SrTiO<sub>4</sub> e Si, com suas respectivas espessuras.

Amostra	Espessura ( $\mu m$ )	Amostra	Espessura ( $\mu m$ )
STO_01	68.3	Si_01	22.3
STO_02	110.6	Si_02	68.25
STO_03	172.1	Si_03	164.1
STO_04	241.0	Si_04	237.0
STO_05	330.3	Si_05	270.9
STO_06	414.1	Si_06	403.7

Partindo dos dados obtidos, o próximo passo é medir as intensidades das reflexões, para isso utilizamos a linha XRD2 (X-ray diffraction 2). A figura 58, apresenta uma das amostras montada sobre a cabeça goniométrica no difratômetro da linha, modelo Huber 92784, com 6+2 círculos. Para as medidas, foi utilizado uma energia de 10.7keV e o feixe com uma área de  $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$  nas fendas antes da amostra. A detecção foi realizada através de um detector modelo Pilatus 100k.

Figura 58: Amostra STO\_06 colada no porta amostras, sobre a cabeça goniométrica, nesse caso, foi utilizada uma cola especial que transmite o mínimo de tensão possível a amostra. A amostra possui o formato de placas paralelas com uma espessura de  $414\mu m$ . Uma vez que o cristal é alinhado no centro do difratômetro, o próximo passo é a aquisição das reflexões.



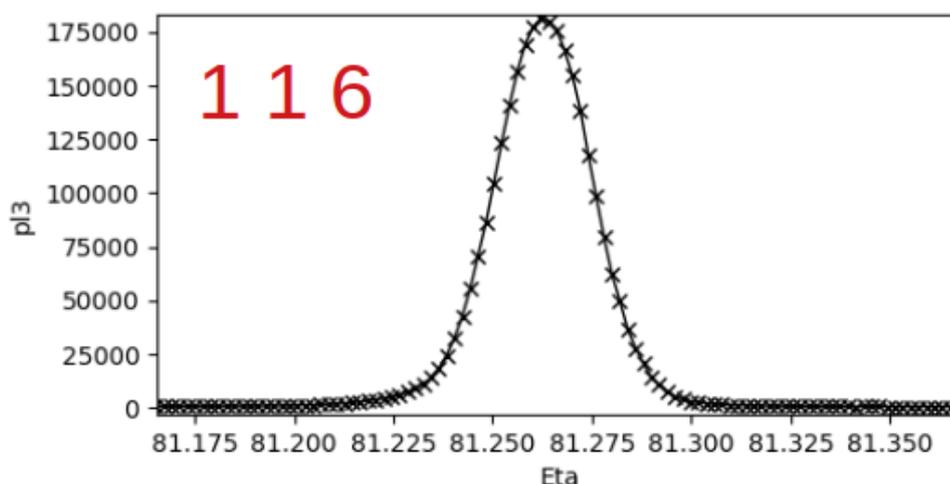
Fonte: Elaborada pelo autor.

Com a amostra montada e alinhada, o próximo passo é encontrar as reflexões a serem medidas, para isso, o *software* de controle da linha (SPEC), possui uma rotina, chamada de matriz de orientação, a qual uma vez que o cristal está alinhado, dadas algumas reflexões, o SPEC consegue encontrar qualquer outra reflexão. Foi escrito uma rotina em Python, que prevê as possíveis reflexões, simétricas e assimétricas dos cristais que podem ser acessadas pelo difratômetro. A rotina foi escrita de modo a acessar apenas as reflexões segundo Bragg (reflexão), desprezando as reflexões segundo Laue (transmissão). Essa rotina escrita gera um arquivo que pode ser lido pelo SPEC, que por sua vez utiliza a matriz de orientação para encontrar as reflexões. A rotina desenvolvida foi cedida para a linha XRD2, para que possa ser utilizada pelos usuários que vierem a utilizar a matriz de orientação da linha XRD2.

Uma vez encontrada a reflexão, é realizado uma medida de *rocking curve*, a fim de se obter o perfil de difração da reflexão, que por sua vez é integrado. Por fim temos um conjunto de perfis de picos de difração de várias reflexões. A quantidade de reflexões medidas dos cristais de  $SrTiO_4$  e Si, foram 163 e 115 respectivamente, para cada uma das amostras presentes na tabela 8. A figura 59 apresenta uma *rocking curve* referente a reflexão (116) da

amostra STO\_04.

Figura 59: A figura apresenta uma das reflexões assimétricas do cristal de  $SrTiO_4$  (116). Ao final da aquisição de dados temos um total de 1668 reflexões, considerando as 12 amostras e a quantidade de reflexões obtidas em cada. Aqui pl3 é referente a região do detector que foi utilizada para realizar a medida e Eta é o nome do motor, utilizado para realizar a varredura.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Com esses dados, o próximo passo é integrar a área sobre o pico de todos os dados obtidos, para isso, foi escrito um outra rotina em Python, que fez essa integração, e por fim, gera um arquivo contendo as varias reflexões de uma determinada amostra, com suas respectivas intensidades integradas e os erros associados. Essas intensidades são então normalizadas pelas reflexões (002) no caso do  $SrTi_4$  e (004) no caso do Si, esse procedimento é feito para observarmos variações entre as intensidades relativas para as diferentes amostras.

Essa foi a metodologia utilizada para a aquisição dos dados que serão discutidos na subseção seguinte.

#### 7.4.2 Resultados

As tabelas 9 e 10 apresentam algumas das reflexões medidas para as diferentes espessuras das amostras de  $SrTiO_4$  e Si respectivamente.

Podemos observar aqui que algumas reflexões ganham intensidade a medida que a espessura do cristal aumenta, como é o caso das reflexões (006), (004) e (314) no cristal de  $SrTiO_4$  e as reflexões (008) e (135) do Si, esse comportamento é previsto pela teoria cinemática, figura 40. As intensidades referentes as reflexões como (005), (003) e (235) no caso do cristal de  $SrTiO_4$  e das reflexões (246) e (715) no Si, não possuem esse comportamento crescente com a espessura, sendo explicado pela teoria dinâmica.

Foram feitos os refinamentos desses dados levando em consideração a teoria cinemática sem a correção por extinção e a teoria dinâmica. Outro ponto avaliado aqui, foi o

Tabela 9: Essa tabela apresenta algumas reflexões do cristal de SrTiO<sub>4</sub> em função da espessura. Podemos observar aqui que algumas reflexões, são explicadas pela teoria cinemática, uma vez que seu valor aumenta a medida que a espessura aumenta, contudo outras reflexões não apresentam o mesmo comportamento.

h k l	68.3 $\mu m$	110.6 $\mu m$	172.1 $\mu m$	241.0 $\mu m$	330.3 $\mu m$	414.1 $\mu m$
0 0 6	14.907(2)	19.461(4)	33.152(5)	34.493(4)	33.668(4)	49.856(1)
0 0 5	0.985(4)	1.133(6)	1.271(8)	3.664(0)	3.226(1)	2.541(6)
0 0 4	11.596(3)	14.628(7)	22.946(2)	32.805(6)	31.682(8)	35.440(1)
0 0 3	0.963(5)	4.481(5)	2.336(5)	5.389(1)	4.239(7)	4.611(7)
0 0 2	100.000(0)	100.000(0)	100.000(0)	100.000(0)	100.000(0)	100.000(0)
0 0 1	11.148(9)	11.173(2)	4.514(3)	19.122(8)	13.179(2)	10.625(8)
3 1 4	3.139(3)	3.669(7)	4.224(1)	6.477(9)	6.774(7)	7.613(8)
2 1 5	6.428(2)	6.895(1)	8.713(3)	11.460(1)	12.549(3)	14.871(9)
3 1 5	3.544(4)	3.220(2)	4.183(9)	5.513(8)	5.365(1)	7.170(2)
5 2 3	4.676(6)	4.217(1)	6.243(3)	7.708(7)	7.152(8)	11.200(1)
0 2 6	17.647(2)	23.120(3)	37.677(8)	37.629(1)	39.202(7)	58.148(9)
2 3 5	12.376(1)	11.238(6)	17.865(2)	18.040(1)	18.301(7)	18.701(2)

Tabela 10: Essa tabela apresenta algumas reflexões do cristal de Si em função da espessura. Podemos observar aqui que algumas reflexões, são explicadas pela teoria cinemática, uma vez que seu valor aumenta a medida que a espessura aumenta, entretanto outras reflexões não apresentam o mesmo comportamento.

h k l	68.25 $\mu m$	164.1 $\mu m$	237.0 $\mu m$	270.9 $\mu m$	274.1 $\mu m$	403.7 $\mu m$
0 0 4	100.000(0)	100.000(0)	100.000(0)	100.000(0)	100.000(0)	100.000(0)
0 0 8	18.678(5)	26.780(8)	39.386(5)	49.734(7)	57.514(5)	63.627(6)
1 3 5	10.050(1)	10.701(4)	17.104(9)	18.937(7)	23.265(7)	29.273(3)
2 4 6	13.546(8)	11.354(7)	21.584(8)	35.566(5)	30.258(1)	31.394(6)
3 1 7	10.108(7)	16.319(7)	23.404(2)	25.743(4)	27.284(7)	26.296(9)
7 1 5	8.691(8)	13.541(4)	29.466(8)	20.563(1)	26.246(1)	27.259(1)

efeito do fator de assimetria, o qual não esta presente na teoria cinemática. As tabelas 11 e 12, apresentam os resultados obtidos, onde são observadas as intensidades calculadas por ambas as teorias ( $I_{calc,kin}$  para a teoria cinemática e  $I_{calc,dyn}$  para a teoria dinâmica) e as intensidades medidas ( $I_{obs}$ ), para os cristais de maior espessura, 414 $\mu m$  para o SrTiO<sub>4</sub> e 403 $\mu m$  para o Si.

Observamos aqui que as intensidades calculadas pela teoria cinemática estão em acordo com algumas das reflexões. Entretanto outras intensidades calculadas apresentam um valor diferente do observado. Por outro lado, as intensidades calculadas pela teoria dinâmica, em todos os casos está bem próxima das intensidades observadas. Nas tabelas 13 e 14, todas as reflexões em todas as espessuras foram analisadas simultaneamente, utilizando ambas as teorias da difração, utilizando as metodologias desenvolvidas, assim podemos observar a quantidade

Tabela 11: Intensidades calculadas pelas teorias da difração para o monocristal de SrTiO<sub>4</sub> com espessura de 414 $\mu$ m

h k l	$I_{obs}$ (counts s <sup>-1</sup> )	$I_{calc,kin}$ (counts s <sup>-1</sup> )	$I_{calc,dyn}$ (counts s <sup>-1</sup> )	Fator de assimetria
0 0 6	49.856(2)	49.582(5)	49.475(6)	-1.0(0)
0 0 5	2.541(7)	6.364(7)	2.652(4)	-1.0(0)
0 0 4	35.440(2)	35.980(1)	35.187(4)	-1.0(0)
0 0 3	4.611(1)	8.235(9)	4.189(7)	-1.0(0)
0 0 2	100.000(0)	100.000(0)	100.000(0)	-1.0(0)
0 0 1	10.625(8)	17.473(9)	11.002(8)	-1.0(0)
3 1 4	7.613(9)	6.970(7)	7.286(1)	-0.067038(3)
2 1 5	14.871(2)	14.673(8)	14.989(7)	-0.343600(2)
3 1 5	7.170(4)	18.306(5)	6.983(9)	-0.134071(5)
5 2 3	11.200(3)	20.353(1)	11.693(8)	-0.489119(7)
0 2 6	58.148(5)	57.780(7)	58.065(7)	-0.090307(6)
2 3 5	18.701(6)	19.340(9)	19.103(1)	-0.511748(3)

Tabela 12: Intensidades calculadas pelas teorias da difração para o cristal de Si com espessura de 403.7 $\mu$ m

h k l	$I_{obs}$ (counts s <sup>-1</sup> )	$I_{calc,kin}$ (counts s <sup>-1</sup> )	$I_{calc,dyn}$ (counts s <sup>-1</sup> )	Fator de assimetria
0 0 4	100.000(0)	100.000(0)	100.000(0)	-1.0(0)
0 0 8	63.627(5)	64.756(4)	63.957(8)	-1.0(0)
1 3 5	29.273(8)	29.571(7)	28.985(9)	-0.410189(7)
2 4 6	31.394(1)	47.662(1)	31.269(7)	-0.009423(9)
3 1 7	26.296(5)	50.270(7)	26.247(5)	-0.322633(4)
7 1 5	27.259(3)	71.392(9)	27.843(1)	-0.394803(6)

de reflexões que podem ser explicadas pela teoria cinemática da difração.

Tabela 13: Ajustes feitos em todas as reflexões de todas as amostras de STO. É possível observar que com o aumento da espessura, o ajuste pela teoria cinemática tem um aumento na divergência, enquanto que pela teoria dinâmica, o ajuste fica bem próximo de 1.0 % em todos os casos.

amostra	Ajuste pela teoria cinemática (%)	Ajuste pela teoria dinâmica (%)
STO_01	1.2	1.2
STO_02	1.5	1.4
STO_03	4.1	1.7
STO_04	5.3	1.9
STO_05	7.9	2.0
STO_06	8.7	2.3

Tabela 14: Ajustes feitos em todas as reflexões de todas as amostras de Si. É possível observar que com o aumento da espessura, o ajuste pela teoria cinemática tem um aumento na divergência, enquanto que pela teoria dinâmica, o ajuste fica bem próximo de 1.0 % em todos os casos.

amostra	Ajuste pela teoria cinemática (%)	Ajuste pela teoria dinâmica (%)
Si_01	1.1	1.1
Si_02	1.1	1.1
Si_03	1.5	1.2
Si_04	3.7	1.5
Si_05	4.8	1.8
Si_06	9.7	1.9

Em ambas as tabelas, observamos que o aumento da espessura do cristal ocasiona um maior erro no ajuste causado pela teoria cinemática, o mesmo não acontece com o ajuste realizado pela teoria dinâmica, obtendo valores baixos para esse ajuste.

## 8 CONCLUSÃO

Este trabalho mostrou como as intensidades previstas por ambas as teorias se comportam e através desse estudo, foi possível desenvolver uma expressão para determinar o limite de aplicação da teoria cinemática, para uma determinada aplicação, uma vez que é possível escolher o quão diferente será a diferença entre as intensidades, equação 4.15. Uma aplicação direta dessa equação é avaliar se um determinado conjunto de dados pode ou não apresentar efeitos dinâmicos. Dessa forma antes de “criar” uma teoria para explicar o comportamento de um determinado padrão de difração, pode-se confirmar ou descartar os efeitos dinâmicos.

A metodologia de resolução de estrutura desenvolvida mostrou-se estável e apresentou resultados equivalentes aos observados na literatura, mostrando-se uma ótima ferramenta para a resolução de estrutura. A rotina apresenta algumas limitações, como o fato de os dados analisados devem ser de cristais de placas paralelas e abordar apenas o modo de reflexão (caso Bragg), uma vez que utilizamos como base dessa metodologia a equação 3.62. Outro ponto é o tempo utilizado para se refinar uma estrutura. Utilizando a metodologia dinâmica, ela depende de diversos parâmetros os quais são desprezados pela teoria cinemática, basta comparar as equações 2.63 e 3.62, logo o tempo de convergência desta rotina é muito maior que a rotina convencional.

O parâmetro  $\sigma^2$ , mostrado no fim do capítulo 7, pode ser utilizado para quantificar a diferença entre as teorias da difração de raios X, além de ilustrar o “aparecimento” dos efeitos dinâmicos. Este parâmetro consegue separar um cristal, como função da sua espessura, em três zonas: cinemática, mista e dinâmica. Através destas zonas, podemos definir qual metodologia é a mais indicada para se resolver uma estrutura.

## 9 PERSPECTIVAS FUTURAS

Esse é um primeiro estudo sobre a resolução de estrutura através da teoria dinâmica, o qual mostrou-se bastante promissor e indispensável para a cristalografia moderna, uma vez que cristais cada vez mais perfeitos e maiores começam a aparecer. Os próximos pontos a serem abordados neste trabalho são a equação para o caso Laue e a utilização das equações de Takagi-Taupin. Utilizando estas equações, a metodologia poderá abordar o caso de transmissão e cristais com diferentes formatos. Além disso, a paralelização do código é indispensável, uma vez que o tempo necessário para que ele convirja é bem grande. Uma primeira tentativa em paralelizar o código, forçando uma especie de paralelização, foi realizado, nesse caso o cálculo das intensidades das reflexões é realizado independente umas das outras, dessa forma o tempo necessário para que o código convirja foi reduzido em 1/4.

**ANEXO A - ARTIGO PUBLICADO**

Diego Felix Dias\* and José Marcos Sasaki

# A study on the limit of application of kinematical theory of X-ray diffraction

<https://doi.org/10.1515/zkri-2020-0035>

Received March 31, 2019; accepted July 10, 2020;

published online August 17, 2020

**Abstract:** In this work, the limit of application of the kinematical theory of X-ray diffraction was calculate integrated intensities was evaluated as a function of perfect crystal thickness, when compared with the Ewald–Laue dynamical theory. The percentual difference between the dynamical and kinematical integrated intensities was calculated as a function of unit cell volume, Bragg angle, wavelength, module, and phase of structure factor and linear absorption coefficient. A critical thickness was defined to be the value for which the intensities differ 5%. We show that this critical thickness is 13.7% of the extinction length, which a specific combination of the parameters mentioned before. Also, we find a general expression, for any percentage of the difference between both theories, to determine the validity of the application of the kinematical theory. Finally, we also showed that the linear absorption decreases this critical thickness.

**Keywords:** crystal thickness; dynamical theory; kinematical theory; limit of kinematical theory; perfect crystal; X-ray diffraction.

## 1 Introduction

The key to practically all of the properties of matter is the crystalline structure, know how the atoms are distributed in space is one of the main pursuits of modern science and X-ray diffraction is arguably one of most powerful techniques and to accomplish this task.

One of the theories that describe the phenomenon of diffraction is the kinematical theory. This theory considers that the velocity of the X-ray beam traveling through the crystal is the velocity of light; this means that, the refraction index outside of crystal is the same as inside. This theory partially neglects the interactions between the wave

fields inside the crystal when it assumes that the waves suffer a single reflection, this means that the scattered waves are not subjected to re-scattering at other lattice points [1, 2].

Over time, some experiments show disagreement with geometrical theory, like those performed by Borrmann [3, 4]. Borrmann works with X-ray diffraction in quartz single crystals with different sizes, so if the wave was in diffraction condition, the kinematical theory says that the amplitude of the transmitted beam should be smaller due the diffracted wave, this happened for thin crystals [5]. When the crystal thickness increased, there was an increase of transmitted beam intensity; at the time, there was no explanation for this phenomenon, which was counter to the kinematical theory of X-ray diffraction. Part of the energy of the incident beam was not diffracted, lose only part of its energy due the process of absorption, another part of beam, have multiple reflections, generating a kind of stationary wave between the planes of the crystal [4], this phenomenon is called the Borrmann effect or also as anomalous absorption.

The called dynamical theory of diffraction, unlike kinematical theory, takes into account the interaction between the wave fields within matter and also considers that the beam when penetrating the crystal can undergo multiple reflections (extinction effect), this effect directly affects the intensity of the diffracted and transmitted waves [1, 3, 4]. There are two types of extinction, the so-called primary and secondary extinctions [6]. The primary extinction occurs in large crystals, where there is a large amount of well-aligned crystalline blocks. When the X-ray beam hits the crystal surface, part of the energy is reflected (first reflection) because it is in a diffraction condition and the other part is transmitted. The transmitted beam will reflect in the deep atomic planes so that part of the energy will be reflected (second reflection) in the same direction as the first reflection and the other part will be transmitted again. The transmitted waves have the same direction as the incident beam but have a phase shift of  $180^\circ$ , generated by the two reflections, we have then that the transmitted wave, lost energy by the two reflections and by the destructive interference process so that its energy decays faster than expected, this characterizes the primary extinction. If now the crystalline planes start to become

---

\*Corresponding author: **Diego Felix Dias**, Physics Department, X-ray Laboratory, Federal University of Ceará, 60440-970, Fortaleza, Ceará, Brazil, E-mail: [diegofelixdias@gmail.com](mailto:diegofelixdias@gmail.com)

**José Marcos Sasaki**: Physics Department, X-ray Laboratory, Federal University of Ceará, 60440-970, Fortaleza, Ceará, Brazil

disoriented, we have a decrease in the effect of primary extinction, giving way to secondary extinction. In this case, as the crystalline planes of the nearby blocks do not point in the same direction, the reflected beams point in different directions so that the final intensity of a reflected beam in a certain direction will be less since there will be no constructive interference [7].

The kinematical theory can be seen as a good approximation of the dynamical theory, being valid for the diffraction in thin crystals [8]. Although they are different, both the diffraction theories are equivalent when applied in thin crystals, giving similar results for the diffracted wave amplitude, if the crystal is the thick and perfect crystal, occur the appearance of the so-called dynamical effects, as the Borrmann and extinction effects [9, 5], so the intensities predicted by the theories become different, this may be a problem in the structure solving process, since the intensity of the diffracted wave is the key to the determination of the structures. Some works [10–16] use dynamical theory to discuss data obtained by X-ray diffraction, in the most diverse types of crystals. Suzuki et al. [11] were observed the appearance of dynamical effects in protein crystals, with approximately 200  $\mu\text{m}$  of thickness, the author suggests after the work, the use of dynamical theory for the resolution of structures. Cabral et al. [15] use the dynamical theory to explain the growth mechanism of  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles, in which case the nanoparticles grew to the point where kinematical theory lost its validity. Morelhão et al. [14] use the dynamical theory to investigate the radiation damage mechanisms of organic crystals of D-alanine.

In the literature, some works discuss the differences between kinematical and dynamical theories and show how the diffracted intensities differ with the thickness of the crystal, [17–22]. In Olekhovich's work [22], Takagi-Taupin equations are used for the dynamical theory, [23–25], to evaluate the primary extinction factor, as a function of the crystal thickness. As a main result, Olekhovich shows a way to estimate the primary extinction factor as a function of the crystal thickness.

In this work, we will evaluate the ratio between the intensities calculated as a function of perfect crystal thickness. In this case, the thickness can be interpreted as the amount of perfectly aligned crystalline blocks multiplied by the distance between them. This study will be done through the variation of several structural parameters, such as structure factor, unit cell volume, absorption factor, among others to name a few. This work aims to find an expression for the determination of the limit of applicability of the kinematical theory, as a function of the

analyzed perfect single crystal and its thickness in this case, only the primary extinction was available. For this, we will analyze the critical size where we have a difference of 5% between the intensities calculated by the two theories, the result shows that this thickness is equal to 13.7% of the extinction length, leading absorption effects, this result is lower and for weak reflections, the highly absorbing crystals create maximum value for a critical size. Also, we find a general expression, for any percentage, to determine the validity of the application of the kinematical theory for this type of crystals.

## 2 Methodology

In this work, the difference between the integrated intensity calculated using kinematical and dynamical theory of X-ray diffraction is computed numerically as a function of perfect crystal thickness. It is known that this difference increases with the crystal thickness; while the kinematical intensity increases linearly, the rate of increase of the dynamical theory intensity decreases as the thickness increases due to multiple scattering [3, 1, 26]. Therefore, we define the limit for the application of the kinematical theory as a critical thickness ( $t_c$ ) for which this difference is 5%.

All crystals simulated in this work are perfect and have no defects or mosaicity. The methodology used to generate the prototype crystals was developed by Miranda & Sasaki [27]. This methodology was used to approach as many structures as possible, if we used a specific crystal, the values found for it would not necessarily be valid for the other crystals. In this prototype crystal, parameters such as structure factor ( $F_H$ ), unit cell volume ( $V$ ) and Bragg angle ( $\theta_B$ ), to name a few, can be varied systematically to represent only real structures.

Both diffraction theories use structure factor ( $F_H$ ), the scattering contribution of the unit cell to the diffracted intensity, and is given by, Equation (1):

$$F_H = \sum_j^N (f_j + f'_j + i f''_j) e^{2\pi i (\vec{H} \cdot \vec{r}_j)} = |F_H| e^{i\phi_H}, \quad (1)$$

where  $f_j$ ,  $f'_j$  and  $f''_j$  are the atomic scattering factor and the dispersion corrections,  $\vec{H}$  it is the reciprocal lattice vector,  $\vec{r}_j$  is the fraction position of a determined atom  $j$  inside the unit cell in real space and  $\phi_H$  is the phase of structure factor for a (hkl) plane [7]. Although both theories use the structure factor, the diffracted intensity calculated by the kinematical theory is proportional to the square module of the structure factor ( $|F_H|^2$ ), whereas, in dynamical theory, the

intensity is proportional to the module of the structure factor ( $|F_H|$ ).

The limit for the applications of the kinematical theory also will be analyzed by the absorption effect, in this case of the linear absorption coefficient ( $\mu_0$ ) is used and its definition is given by Equation (2):

$$\mu_0 = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)\Gamma F_0'' \quad (2)$$

where  $r_e$  is the electron radius, equal to  $2.818 \cdot 10^{-13}$  cm,  $\lambda$  is the wavelength,  $V$  is the volume of unit cell,  $\Gamma = \frac{r_e \lambda^2}{\pi V}$  and  $F_0$  is the structure factor, which the scattering vector of the reciprocal lattice  $\vec{H}$  is equal to zero, that is, all the atoms in the unit cell are spreading in phase, finally  $F_0''$  is the imaginary part of  $F_0$  [4]. From this point on, we must differentiate two phenomena, the usual X-ray beam absorption, and the Borrmann effect. Conventional absorption does not depend on the arrangement of atoms since it occurs in both crystalline and amorphous materials. It is linked to the attenuation of the X-ray beam when passing through the material. The Borrmann effect, on the other hand, has to have a perfect and crystalline material, so the multiple scattering inside the crystal is expected. These multiple scatters will destructively interfere with the transmitted beam, causing the final intensity of the transmitted beam to be less than expected.

The kinematical and dynamical intensities were calculated using Equations (3) and (4) respectively, for a parallel plate crystal slab in Bragg case.

$$\frac{I_H}{I_0} = \frac{\lambda^3 r_e^2}{\cos(\theta_B)} \frac{t_0}{V^2} \frac{1 + \cos^2(2\theta_B)}{2\sin(\theta_B)} |F_H|^2 \quad (3)$$

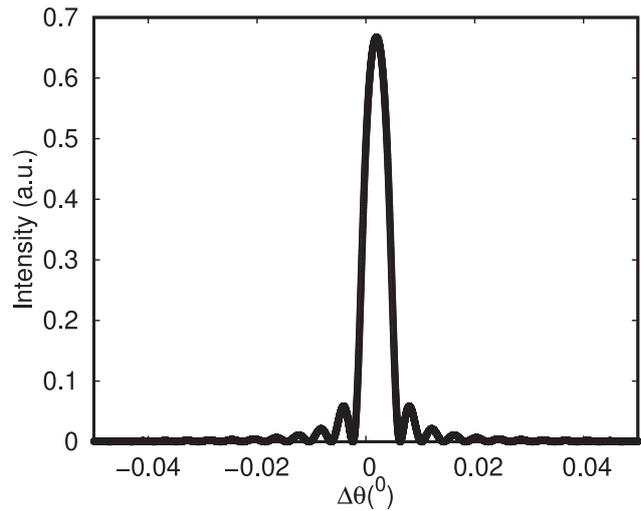
In this case,  $t_0$  is the crystal thickness and  $\theta_B$  is the Bragg angle, here the absorption factor of the crystal was neglected [1]. Equation (3) results in the integrated intensity of the  $H$  reflection.

$$\frac{I_H}{I_0} = b^2 |\psi_H| \frac{2[\sin^2(av) + \sinh^2(aw)]}{|q+z^2| + [ |q+z^2| + |z|^2 ] \sinh^2(aw) - [ |q+z^2| - |z|^2 ] \sin^2(av) + \text{Re}(-z*u) \sinh(2aw) + \text{Im}(z*u) \sin(2av)}. \quad (4)$$

In Equation (4),  $b$  is the ratio between direction cosines of the incident and diffracted wave, is equal to 1 (symmetric Laue case) or  $-1$  (symmetric Bragg case), this parameter is also known as an asymmetry factor of the reflections and appears naturally, in the dynamic theory when taking into account the interaction of the waves inside the crystal [7].

The kinematic theory does not take into account the asymmetry of the reflections when calculating the intensity [7]. Work on this influence of this parameter in the resolution of structures is being written, by Diego Felix Dias, José Marcos Sasaki, and Marcus Aurélio Ribeiro Miranda, which will be submitted soon. The other parameters are:  $\psi_H$  is equal to  $\Gamma F_H$ , with  $\Gamma = \frac{r_e \lambda^2}{\pi V}$ ,  $z$  is equal to  $\frac{1-b}{2}\psi_0 + \frac{b}{2}\Delta$ , where  $\psi_0 = \Gamma F_0$ ,  $\Delta = 2(\theta_B - \theta)$ , this term can be interpreted as a sweep around the value of  $\theta_B$ , in Figure 1 it is possible to see that the peak is shifted from 0, this effect is caused by the refractive index of the crystal. Since the index of refraction of the medium external to the crystal is different from the index of refraction inside the crystal, we have that the beam undergoes a deviation, caused by this change, as a result we have a displacement in the peak [6]. We also have that the  $q$  is equal to  $b\psi_H\psi_{\bar{H}}$ . The parameters  $u$ ,  $v$  and  $w$  are defined by  $u = v + iw = \sqrt{q+z^2}$  and  $a$  is equal to  $\frac{\pi k_0 t_0}{\gamma_0}$  with  $|k_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$ . Equation (4) give to us a diffraction intensity profile, Figure 1, need to be integrated, point by point to compared with Equation (3) [3, 28].

The variation of  $t_c$  with the following parameters were investigated: scattering power of the reflection  $H$  ( $\mathcal{F}_H$ ), wavelength, Bragg angle, the volume of a unit cell and the linear absorption coefficient. The quantity  $\mathcal{F}_H$  was defined by Miranda and Sasaki [27] as



**Figure 1:** The result of Equation (4) is a profile as shown in the figure above. Here, a simulation was made for the reflection (020) of a perfect Potassium Dihydrogen Phosphate crystal (KDP) crystal, with a thickness of  $1 \mu\text{m}$ , in this case,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $|F_H| = 120.8485$ ,  $F_0 = 273.3786$ ,  $\theta_B = 5.48364^\circ$ ,  $V = 384.393295 \text{ \AA}^3$ .

$$\mathcal{F}_H = \sqrt{\frac{|F_H| |F_{\bar{H}}|}{V}}, \quad (5)$$

and takes into account the “back scattered” wave ( $F_{\bar{H}}$ ) and the structure factor divided by the volume of the unit cell. These parameters were systematically varied so that the whole set would represent all possible structures. However, they cannot have arbitrary values since real structures impose on them some constraints such as  $|F_H| < |F_0|$ . These constraints are listed in Table 1, in which all possible structures were grouped in four types regarding the presence or not of absorption and center of symmetry.

## 3 Results

### 3.1 Case 1: Centrosymmetric non-absorber crystal

The first parameter that we will study its influence on  $t_c$  is  $\mathcal{F}_H$ . Figure 2 shows that as the scattering power of the reflection increases,  $t_c$  decreases. This is expected since an increase in  $\mathcal{F}_H$  means a greater influence of multiple scattering and therefore a greater departure of the kinematical theory from the dynamical theory. In this example, the volume of the unit cell was kept fixed at 200 Å, so the different structural factors generate different  $t_c$ , so different reflections have different thicknesses in which the ratio between the intensities calculations calculated by both theories of X-ray diffraction has a difference of 5%. Another important information that we can extract from this graph is that the higher the structure factor, the lower the value of

**Table 1:** Crystal structures can be divided into four groups regarding the center of symmetry and absorption. This table lists the constraints in the values of structure factors for each of these groups.

#	Case	Constraints
1	Centrosymmetric $\mu_0 = 0$	$ F_H  =  F_{\bar{H}}  < F_0$ $\phi_H = \phi_{\bar{H}} = 0$
2	Non-centrosymmetric $\mu_0 = 0$	$ F_H  =  F_{\bar{H}}  < F_0$ $\phi_H = -\phi_{\bar{H}}$
3	Centrosymmetric $\mu_0 \neq 0$	$ F_H  =  F_{\bar{H}}  < F_0$ $\phi_H = \phi_{\bar{H}}$ $\text{Im}[F_H] \leq \text{Im}[F_0]$
4	Non-centrosymmetric $\mu_0 \neq 0$	$ F_H  =  F_{\bar{H}} $ $\phi_H = -\phi_{\bar{H}}$ $ F_H'  =  F_{\bar{H}}' $ $\phi_H'' = \pi - \phi_{\bar{H}}''$ $ F_H'  < \text{Im}[F_0]$

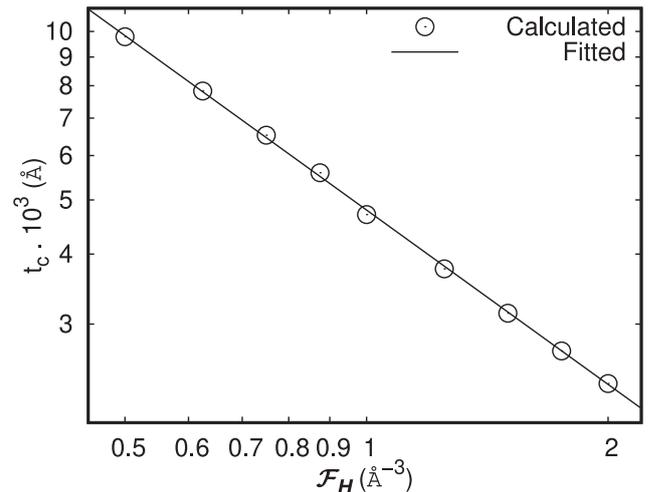
$t_c$ . As an example, we will use as an example the simulation of a perfect Si single crystal, in this case, the wavelength used was 0.71073 Å. The most intense reflection, in this case, was (220), whose structure factor module is equal to 67.3821. The value of  $t_c$  found was 0.9593 μm, this means that for reflection (220) if we have a thickness greater than this, the difference between the diffraction theories will be greater. If we now use reflection (353), the module of the structure factor is equal to 18,5064, the value of  $t_c$ , in this case, is equal to 95,040 μm. Calculations performed on less intense reflections will result in values greater than  $t_c$ , so these values will be limiting, that is, perfect crystals with thicknesses greater than those calculated for weak reflections, will have a greater difference between the theories so that all the observed reflections will be within the dynamical regime.

The variation of  $t_c$  with  $\mathcal{F}_H$  can be reasonably adjusted by a function of the type

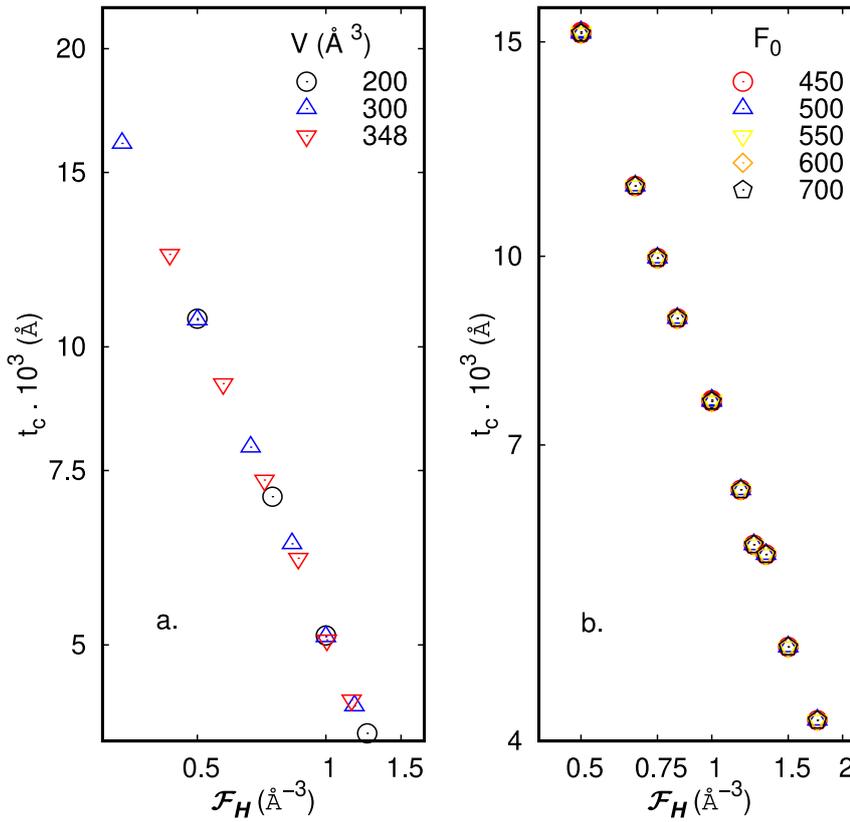
$$t_c = a(\mathcal{F}_H)^{-n} \quad (6)$$

as shown by the line in Figure 2. In the remainder of this work, the effect of  $\lambda$ ,  $\theta_B$ ,  $\phi_H$  and  $\mu_0$  on the parameters  $a$  and  $n$  of Equation (6) will be investigated.

Before proceeding to the investigation mentioned in the last paragraph, it is important to make sure that  $t_c$  depends only on  $\mathcal{F}_H$  and not on  $V$  and  $F_0$  separately, otherwise, the definition of scattering power given by Equation (6) would not be necessary. Figure 3 shows the  $t_c$  versus  $\mathcal{F}_H$  for a few values of  $V$  and  $F_0$ , where the points lie on the same line, therefore do not depend on these



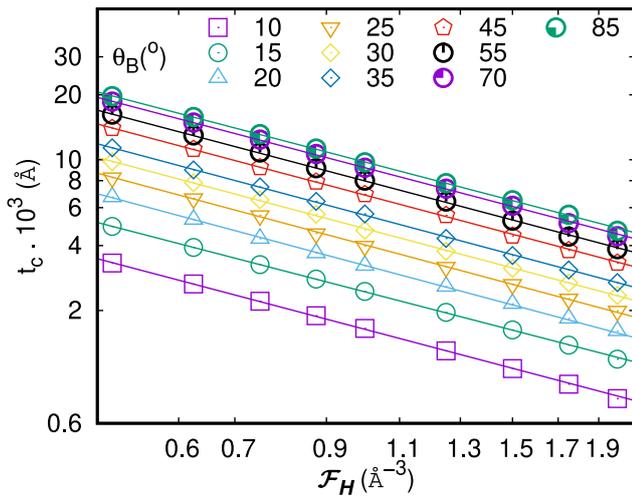
**Figure 2:** The variation of the critical thickness with scattering power can be reasonably described by a function of the form  $t_c = a(\mathcal{F}_H)^{-n}$ , in which  $a$  and  $n$  are the fitting parameters. For this example,  $V = 200$  Å  $\theta_B = 30^\circ$ ,  $\lambda = 1.54$  Å,  $a = 4795.95(2)$  and  $n = 1.035(9)$ .



**Figure 3:** The influence of the unit cell volume ( $V$ ) and  $F_0$  on  $t_c$  can be combined into the quantity defined as the scattering power,  $\mathcal{F}_H$ . The use of different values of  $V$  (left) or  $F_0$  (right) do not change the variation of  $t_c$  with  $\mathcal{F}_H$ . The simulation constants were:  $\theta_B = 30^\circ$ ,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $|F_H| = 100, 150, 200, 250, 300, 350$  and  $400$ , (left)  $|F_0| = 500$ , (right)  $V = 200 \text{ \AA}^3$ .

variables separately. A similar result was obtained by Miranda & Sasaki [27].

The overall value of  $t_c$  increases as the Bragg angle increases, however it keeps its exponential dependence on  $\mathcal{F}_H$  as shown in Figure 4. Therefore, for each  $\theta_B$ , there



**Figure 4:** The variation of  $t_c$  with  $\mathcal{F}_H$  can be satisfactorily adjusted by the function  $t_c = a(\mathcal{F}_H)^{-n}$ , in which  $a$  and  $n$  vary with  $\theta_B$ . These calculations were performed using  $V = 200 \text{ \AA}^3$ ,  $|F_0| = 500$ ,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  and  $F_H = 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300, 350$  and  $400$ .

will be a set of parameters  $a$  and  $n$  of Equation (6). In other words, the dependence of  $t_c$  on  $\theta_B$  will be contained in the those parameters, which are not constants anymore. Table 2 lists these values. The exponent  $n$  remains approximately constant and therefore was set to 1.0, while parameter  $a$  varies linearly with  $\sin\theta_B$  (see Figure 5):

$$a = c + d \sin \theta_B \quad (7)$$

Figure 5 also shows that the parameters  $c$  and  $d$  depend on the wavelength since the lines have different inclinations. The fitted values of these parameters are listed in Table 3 for several wavelengths, where it shows that the effect of  $\lambda$  is approximately all on  $d$  since  $c$  is a constant close to zero. The variation of  $d$  with  $s$  presented in Table 3 can be adjusted by the following function:

$$d = e\lambda^{-f} \quad (8)$$

in which  $e = 15335.1$  and  $f = 0.99639$ .

It is now possible to find a general equation for  $t_c$  by combining Equations (6)–(8) and setting  $c = 0$ :

$$t_c = \frac{15335.1 \sin(\theta_B)}{\lambda} \frac{1}{\mathcal{F}_H}. \quad (9)$$

**Table 2:** List of  $a$  and  $n$  parameters obtained by fitting the function  $t_c = a(\mathcal{F}_H)^{-n}$ . The calculations were performed for a centrosymmetric structure with  $\mu_0 = 0$ .

$\theta_B$ (°)	$a$ (Å <sup>3</sup> )	$n$
10	1637.24(5)	1.026(6)
15	2441.82(4)	1.008(3)
20	3238.25(2)	1.040(9)
25	4033.73(2)	1.041(1)
30	4795.95(2)	1.035(9)
35	5533.77(2)	1.038(7)
45	6862.06(3)	1.033(6)
55	7977.32(3)	1.029(6)
70	9190.93(3)	1.022(6)
85	9767,18(3)	1.017(5)

**Table 3:** List of  $c$  and  $d$  parameters obtained by fitting the function  $a = c + d \sin \theta_B$ , in which  $c$  and  $d$  vary with  $\lambda$  and  $a$  comes from  $t_c = a(\mathcal{F}_H)^{-n}$ .

$\lambda$ (Å)	$c$	$d$
0.5	-0.015(2)	30639(7)
0.7	-0.018(1)	21948(4)
0.85	-0.018(3)	18091(2)
1.00	-0.019(1)	15380(2)
1.20	-0.017(2)	12798(3)
1.54	-0.013(2)	9908(4)
1.75	-0.011(2)	8676(5)

Equation (9) can be simplified by using the explicit form of  $\mathcal{F}_H$  given by Equation (5) and Bragg's Law.

$$t_c = \frac{15335.1 r_e}{\pi} \left[ \frac{\pi}{r_e} \frac{1}{2d_H} \frac{V}{\sqrt{|F_H| |F_{\bar{H}}|}} \right] \quad (10)$$

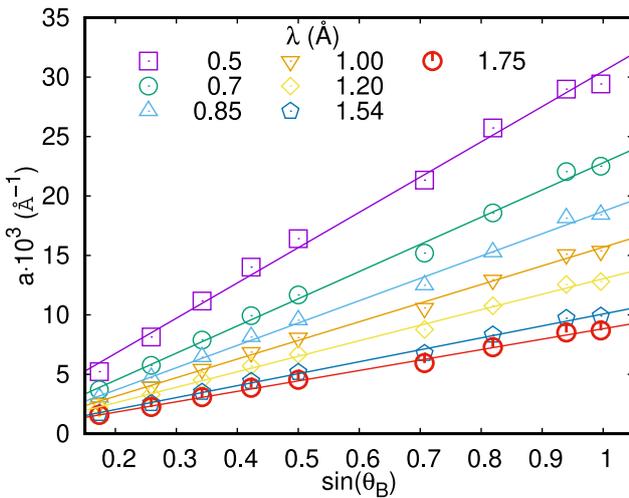
in which the quantity in parenthesis is the extinction length,  $\Lambda_0$ , for a  $\sigma$  polarized incident beam [6]. Finally:

$$t_c \cong 0.137 \Lambda_0 \quad (11)$$

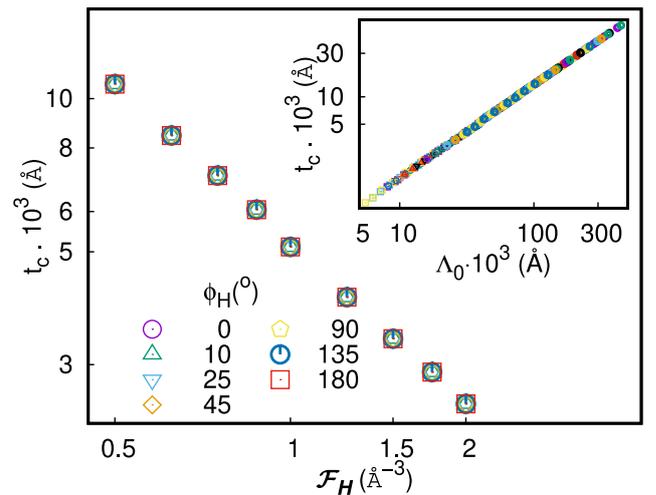
This result is very similar to the one obtained by Miranda & Sasaki [27] when investigating the limit of the kinematical theory through the Scherrer equation, where they found the critical thickness to be approximately 11.9% of the extinction length.

### 3.2 Case 2: Non-centrosymmetric non-absorber crystal

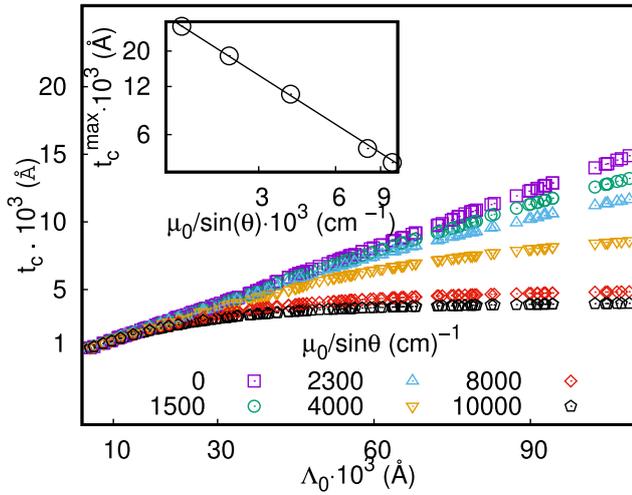
The only difference from the previous case is the structure factor phase that is different from zero and satisfies the following equation  $\phi_H = -\phi_{\bar{H}}$ . Figure 6 shows that the variation of  $t_c$  with  $\mathcal{F}_H$  does not depend on  $\phi_H$ . Since in the last section it was shown that the effect of  $\mathcal{F}_H$ ,  $\theta_B$  and  $\lambda$  on  $t_c$  can be compacted in the form of Equation (11), that is,  $t_c$  is directly proportional to  $\Lambda_0$ , it is preferable to plot these two quantities, as shown in the inset of Figure 6, where  $t_c$  was calculated for all combinations of  $\mathcal{F}_H$ ,  $\theta_B$ ,  $\lambda$  and  $\phi_H$  used so far.



**Figure 5:** The variation of  $a$  from the function  $t_c = a(\mathcal{F}_H)^{-n}$  with  $\sin \theta_B$  can be adjusted with  $a = c + d \sin \theta_B$ , in which  $c$  and  $d$  vary with  $\lambda$ .



**Figure 6:** The variation of  $t_c$  with  $\mathcal{F}_H$  does not change with  $\phi_H$ . The main graph shows one example with  $\lambda = 1.54$  Å,  $V = 200$  Å<sup>3</sup>,  $\theta_B = 30.0^\circ$ . The inset shows variation of  $t_c$  with  $\Lambda_0$  for all combinations of parameters used so far.



**Figure 7:** The effect of absorption is to decrease  $t_c$  and this effect is greater for larger  $\Lambda_0$ . Also, for sufficiently large  $\Lambda_0$ ,  $t_c$  reaches a maximum, which reflects a limitation in penetration depth of the X-rays due to absorption. This maximum critical thickness can be calculated using  $t_c^{\max} = 0.0433 \sin \theta_B / \mu_0$ , as shown in the inset. These calculations were performed for every combination of the following parameters:  $\lambda = 0.5, 0.7, 0.85, 1.0, 1.2, 1.54$  and  $1.75 \text{ \AA}$ ;  $\theta_B = 10, 15, 20, 25, 30, 35, 45, 55, 70$  and  $85^\circ$ ;  $|F| = 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300, 350$  and  $400$ ;  $V = 200 \text{ \AA}^3$ ;  $|F_0| = 500$ ;  $\phi_H = 0, 10, 25, 45, 90, 135$  and  $180^\circ$ .

### 3.3 Cases 3 and 4: Centrosymmetric and non-centrosymmetric with $\mu_0 \neq 0$

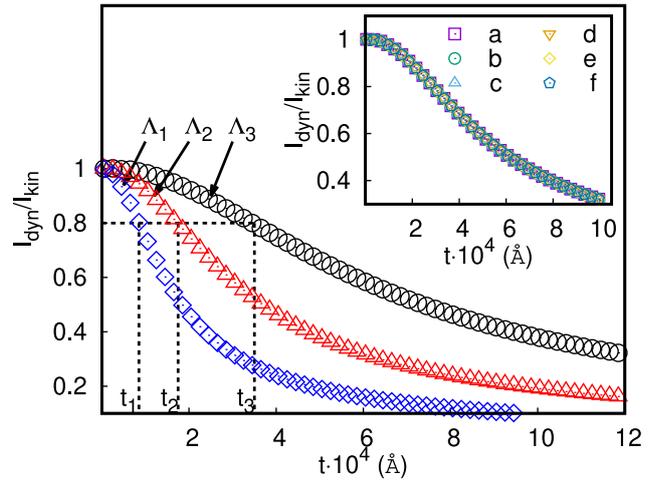
The influence of  $\mu_0$  on  $t_c$  can be investigated by changing  $F_0''$ , which can be done independently of the other variables. It was found that the important quantity is not  $\mu_0$ , but instead  $\mu_0/\sin \theta$  that takes into account the actual path that the beam travels inside the crystal, a form of effective absorption. Figure 7 shows that the effective absorption decreases  $t_c$  as  $\Lambda_0$  increases and that this effect is more pronounced as the extinction coefficient increases. This is expected since absorption mainly limits the penetration of the X-rays into the crystal, creating an apparent thickness smaller than the real one, while in the kinematical theory there is no restriction in the penetration depth.

For very weak reflections in a highly absorbing crystal, the effect of  $\mu_0/\sin \theta_B$  is to create a maximum value for  $t_c$  (see inset in Figure 7) such that:

$$t_c^{\max} = 0.0433 \frac{\sin \theta_B}{\mu_0} \quad (12)$$

### 3.4 General limit

There is no special reason to define  $t_c$  as the thickness for which the dynamical and kinematical theories differ by



**Figure 8:** Example for the determination of a general critical thickness. The ratio  $t/\Lambda_0$ , where  $t$  is the thickness for which  $I_{\text{dyn}}/I_{\text{kin}} = 0.8$ , does not depend on  $\Lambda_0$ . [Inset] The combinations of the parameters  $F_H$ ,  $\lambda$  and  $\theta_B$  that produce the same  $\Lambda_0$  will result in the same  $I_{\text{dyn}}/I_{\text{kin}}$  versus  $t$  curve. For the main graph, the following parameters were used in the computation of the integrated intensities:  $V = 200 \text{ \AA}^3$ ,  $\lambda = 1.75 \text{ \AA}$ ,  $\theta_B = 70^\circ$ ,  $|F_0| = 500$ . The structure factors were  $F_H = 400, 200$  and  $100$ , which resulted in  $\Lambda_1 = 29,803.6059 \text{ \AA}$ ,  $\Lambda_2 = 59,862.7483 \text{ \AA}$  and  $\Lambda_3 = 119725.4967 \text{ \AA}$  respectively, and the critical thicknesses were  $t_1 = 8591.0670 \text{ \AA}$ ,  $t_2 = 17255.7549 \text{ \AA}$  and  $t_3 = 34511.5880 \text{ \AA}$ . For the inset,  $\Lambda_0 = 100,000.0$ ,  $V = 200 \text{ \AA}^3$  and  $F_0 = 500$  for all curves, while the other parameters were: a)  $\lambda = 0.85 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 10^\circ$  and  $|F_H| = 45.5501$ ; b)  $\lambda = 0.85 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 35^\circ$  and  $|F_H| = 150.4566$ ; c)  $\lambda = 1.00 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 10^\circ$  and  $|F_H| = 38.7176$ ; d)  $\lambda = 1.00 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 35^\circ$  and  $|F_H| = 127.8881$ ; e)  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 10^\circ$  and  $|F_H| = 25.1413$ ; f)  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 35^\circ$  and  $|F_H| = 83.0442$ .

5%. It could be 10%, 20%, or any other number, depending on the application. Neglecting absorption, we showed that this limit is defined by the extinction coefficient in the form of Equation (11). With this information, it is now possible to define a critical thickness for any percentage difference. For example, Figure 8 shows the intensity ratio as a function of thickness for three extinction coefficients where:

$$\frac{t_1}{\Lambda_1} = \frac{t_2}{\Lambda_2} = \frac{t_3}{\Lambda_3} = 0.28825, \quad (13)$$

and therefore

$$t_c^{20\%} = 0.28825 \Lambda_0, \quad (14)$$

in which  $t_c^{20\%}$  is the critical thickness for a difference of 20% between the integrated intensities given by the dynamical and kinematical theories.

The three curves in Figure 8 are for specific values of the parameters  $F_H$ ,  $\lambda$ ,  $\theta_B$ ,  $V$  and  $F_0$ , which does not guarantee Equation (14) will always be valid. However, the inset

in Figure 8 shows that any combination of those parameters that produce in the same  $\Lambda_0$  will result in the same curve. Therefore, rendering Equation (14) general.

A generalized form of Equation (11) that includes the desired percentage difference as input is given by Equation (15). Although we tested several expressions, combinations of sines and cosines, the polynomial form was the one that presented the best fit:

$$t_c^{x\%} = (\alpha x^4 + \beta x^3 + \gamma x^2 + \delta x + \eta)\Lambda_0, \quad (15)$$

in which  $\alpha = 10.3(5)$ ,  $\beta = -11.5(6)$ ,  $\gamma = 4.5(5)$ ,  $\delta = 0.329(3)$  and  $\eta = 0.113(2)$ .

To finish, we can use an example of KDP crystal, to show the application of the general Equation (15). Calculating the extinction length ( $\Lambda_0$ ), for a KDP crystal, using  $\lambda$  equal to 0.71073 Å and considering the reflection (020) the critical crystal size for a difference between the integral intensities of both theories became equal to 10% is 86.07 μm. In this case, for a given thickness, the integrated intensities for each reflection behave differently and this can be a problem when it comes to resolving structure.

## 4 Conclusions

We determined that the perfect crystal thickness for the application of the kinematical theory in the calculation of integrated intensities is directly proportional to the extinction length. For example, the integrated intensities calculated using kinematical theory will be within 5% of the same intensities calculated using dynamical theory, if the crystal thickness is less than 13.7% of the extinction length. We also developed a general equation to calculate the crystal thickness for any percentage difference between theories. Besides, we showed that this critical thickness decreases when absorption is considered.

Using these equations, we can determine the thickness, for a given reflection, where the dynamical effects begin to appear. This result has its importance because from it we can predict the appearance of dynamical effects. Also we can determine a range of thicknesses, where a crystal can have more or less reflections with dynamical effects. A work written by Diego Felix Dias, José Marcos Sasaki and Marcus Aurélio Ribeiro Miranda where we will address the application of these results in real data is in the process of finalization and will be submitted soon.

**Author contribution:** All the authors have accepted responsibility for the entire content of this submitted manuscript and approved submission.

**Research funding:** None declared.

**Conflict of interest statement:** The authors declare no conflicts of interest regarding this article.

## References

1. Authier A. *Dynamical Theory of X-ray Diffraction*; Oxford University Press: Oxford, 2001.
2. Chang S. L. *X-ray Multiple-Wave Diffraction: Theory and Application*, Vol. 143; Springer Science & Business Media: Berlin, Germany, 2013.
3. Zachariasen W. H. *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*; Dover Publications, Inc.: New York, 1945.
4. Batterman B. W., Cole H. Dynamical diffraction of X rays by perfect crystals. *Rev. Mod. Phys.* 1964, 36, 681–717.
5. Borrmann G. *Physik. z.* 1941, 43, 157.
6. Authier A., Malgrange C. Diffraction physics. *Acta Crystallogr.* 1998, 54A, 806–819.
7. Warren B. E. *X-ray Diffraction*; Addison-Wesley Pub. Co.: Reading, MA, 1969.
8. Zolotoyabko E. *Basic Concepts of X-ray Diffraction*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2014.
9. Zachariasen W. H. Extinction and Borrmann effect in mosaic crystals. *Acta Crystallogr.* 1968, 24A, 421–424.
10. Stepanov S. A., Köhler R. Real-structure effects in the dynamical theory of grazing incidence x-ray diffraction. *J. Appl. Phys.* 1994, 76, 7809–7815.
11. Suzuki R., Koizumi H., Hirano K., Kumazaka T., Kojima K., Tachibana M. Analysis of oscillatory rocking curve by dynamical diffraction in protein crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2018, 115, 3634–3639.
12. Irzhak D., Roshchupkin D., Kokhanchik L. X-ray diffraction on a linbo3 crystal with a short period regular domain structure. *Ferroelectrics* 2009, 391, 122–127.
13. Morelhaio S. L., Fornari C. I., Rappl P. H. O., Abramof E. Nanoscale characterization of bismuth telluride epitaxial layers by advanced x-ray analysis. *J. Appl. Crystallogr.* 2017, 50, 399–410.
14. Morelhaio S. L., Remédios C. M. R., Calligaris G. A., Nisbet G. X-ray dynamical diffraction in amino acid crystals: a step towards improving structural resolution of biological molecules via physical phase measurements. *J. Appl. Crystallogr.* 2017, 50, 689–700.
15. Cabral A. J. F., Valerio A., Morelhaio S. L., Checca N. R., M Soares M. M., Remédios C. M. R. Controlled formation and growth kinetics of phase-pure, crystalline BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles. *Cryst. Growth Des.* 2019, 20, 600–607.
16. Valério A., Morelhão S. L., Cabral A. J. F., Soares M. M., Remédios C. M. R. X-ray dynamical diffraction in powder samples with time-dependent particle size distributions. *MRS Adv.* 2019, 1–7. <https://doi.org/10.1557/adv.2019.445>.
17. Chukhovskii F. N., Hupe A., Rossmanith E., Schmidt H. Primary extinction and absorption: a theoretical approach based on the Takagi-Taupin equations. Application to spherical crystals. *Acta Crystallogr.* 1998, 54A, 191–198.
18. Werner S. A. Extinction in mosaic crystals. *J. Appl. Phys.* 1974, 45, 3246–3254.

19. Thorkildsen G., Larsen H. B. Symmetrical x-ray diffraction in a perfect rectangular l crystal. extinction and absorption. *Acta Crystallogr.* 1998, 54A, 416–429.
20. Thorkildsen G., Larsen H. B. Primary extinction in cylinders and spheres. *Acta Crystallogr.* 1998, 54A, 172–185.
21. Punegov V. I., Kolosov S. I., Pavlov K. M. Darwin's approach to x-ray diffraction on lateral crystalline structures. *Acta Crystallogr.* 2014, 70A, 64–71.
22. Olekhovich N. M., Olekhovich A. I. Primary extinction for finite crystals. square-section parallelepiped. *Acta Crystallogr.* 1978, 34A, 321–326.
23. Takagi S. A dynamical theory of diffraction for a distorted crystal. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1969, 26, 1239–1253.
24. Takagi S. Dynamical theory of diffraction applicable to crystals with any kind of small distortion. *Acta Crystallogr.* 1962, 15, 1311–1312.
25. Taupin D. Théorie dynamique de la diffraction des rayons x par les cristaux déformés. *Bull. Mineral.* 1964, 87, 469–511.
26. Morelhão S. L. *Computer Simulation Tools for X-ray Analysis*; Springer International Publishing: Cham, 2016.
27. Miranda M. A. R., Sasaki J. M. The limit of application of the Scherrer equation. *Acta Crystallogr.* 2018, 74A, 54–65.
28. Wilkins S. W. Concerning an unnecessary approximation made by zachariasen in treating the perfect-crystal Bragg case. *Acta Crystallogr.* 1978, 34A, 343–344.

## ANEXO A - ROTINA DE RESOLUÇÃO DE ESTRUTURAS PELA TEORIA DINÂMICA (SRDT).

A rotina de refinamento de estruturas, foi escrita em linguagem python 2.7. O código está disponível no link a seguir:

[https://drive.google.com/file/d/1LXE7jCSLMzyV3YD\\_a6BjLhDl8vjvljdZ/view?usp=sharing](https://drive.google.com/file/d/1LXE7jCSLMzyV3YD_a6BjLhDl8vjvljdZ/view?usp=sharing)

A rotina utiliza os seguintes pacotes: Matplotlib, para geração dos padrões e gráficos, Math e numpy para a realização de alguns cálculos numéricos e os pacotes lmfit e scipy para os ajustes e os fits necessários, além disso, é através do pacote lmfit que são realizados os cálculos de mínimos quadrados.

A rotina é dividida em duas partes: estágio 1 e estágio 2, que podem funcionar separadamente. O estágio 1, é utilizado para ler os dados da medida, o arquivo cif e o arquivo de instruções, necessários para realizar o refinamento da estrutura. O arquivo cif é utilizado para gerar o ponto de partida para o refinamento, é através dele que uma estrutura inicial é gerada. O arquivo de instruções é utilizado para saber quais parâmetros serão refinados, ele é igual ao arquivo de instruções do programa SHELX. O estágio 2 é a parte do programa que vai realizar todos os cálculos, é ele quem vai comparar a medida com os dados calculados.

A rotina então funciona da seguinte maneira, uma vez que os arquivos são carregados pelo estágio 1, o estágio 2 calcula todas as intensidades difratadas pela estrutura calculada e compara com as intensidades observadas, seguindo o arquivo de instruções, o estágio 2 começa a alterar os parâmetros como posição atômica, parâmetro térmico entre outros para que as intensidades calculadas fiquem o mais próximo possível das intensidades observadas, a fim de minimizar os parâmetros de convergência [59]. Uma vez que a rotina atinge o mínimo global, ela é interrompida e um arquivo com os parâmetros refinados é gerado.

## REFERÊNCIAS

- [1] A. Authier. *Early days of X-ray crystallography*. OUP Oxford, 2013.
- [2] B.D. Cullity, S.R.B.D. Cullity, and S.R. Stock. *Elements of X-ray Diffraction*. Number Sirsi) i9780201610918. 2001.
- [3] C. Giacovazzo. *Fundamentals of crystallography crystallography*, volume 7. Oxford university press, USA, 2002.
- [4] B.W. Batterman and H. Cole. Dynamical diffraction of x rays by perfect crystals. *Rev. Mod. Phys.*, 36:681–717, Jul 1964.
- [5] A. Authier and C. Malgrange. Diffraction Physics. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 54(6):806–819, 1998.
- [6] C.G. Darwin. Xcii. the reflexion of x-rays from imperfect crystals. *Philosophical Magazine*, 43(257):800–829, 1922.
- [7] C.G. Darwin M.A. Lxxviii. the theory of x-ray reflexion. part ii. *Philosophical Magazine*, 27(160):675–690, 1914.
- [8] A. Authier. *Dynamical Theory of X-ray Diffraction*. Oxford University Press, 2001.
- [9] J. Als-Nielsen and D. McMorrow. *Elements of modern X-ray physics*. John Wiley & Sons, London, 2011.
- [10] P.P. Ewald. Zur begründung der kristalloptik. *Annalen der Physik*, 354(1):1–38, 1916.
- [11] M.V. Laue. Die dynamische theorie der röntgenstrahlinterferenzen in neuer form. In *Ergebnisse der exakten naturwissenschaften*, pages 133–158. Springer, 1931.
- [12] M. Kuriyama and T. Miyakawa. Primary and secondary extinctions in the dynamical theory for an imperfect crystal. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 26(6):667–673, 1970.
- [13] S. M. Durbin. Dynamical diffraction of x rays by perfect magnetic crystals. *Physical Review B*, 36(1):639, 1987.
- [14] A. Caticha. Diffraction of x rays at the far tails of the bragg peaks. *Physical Review B*, 47(1):76, 1993.
- [15] A. Caticha. Diffraction of x rays at the far tails of the bragg peaks. ii. darwin dynamical theory. *Physical Review B*, 49(1):33, 1994.
- [16] S.A. Stepanov and R. Köhler. Real-structure effects in the dynamical theory of grazing incidence x-ray diffraction. *Journal of Applied Physics*, 76(12):7809–7815, 1994.
- [17] R. Suzuki, H. Koizumi, K. Hirano, T. Kumasaka, K. Kojima, and M. Tachibana. Analysis of oscillatory rocking curve by dynamical diffraction in protein crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(14):3634–3639, 2018.

- [18] D. Irzhak, D. Roshchupkin, and L. Kokhanchik. X-ray diffraction on a linbo3 crystal with a short period regular domain structure. *Ferroelectrics*, 391(1):122–127, 2009.
- [19] S.L. Morelhao, C.I. Fornari, P.H.O. Rappl, and E. Abramof. Nanoscale characterization of bismuth telluride epitaxial layers by advanced x-ray analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 50(2):399–410, 2017.
- [20] S.L. Morelhao, C.M.R. Remédios, G.A. Calligaris, and G. Nisbet. X-ray dynamical diffraction in amino acid crystals: a step towards improving structural resolution of biological molecules via physical phase measurements. *Journal of applied crystallography*, 50(3):689–700, 2017.
- [21] A.J.F. Cabral, A. Valerio, S.L. Morelhao, N.R. Checca, M.M. Soares, and C.M.R. Remédios. Controlled formation and growth kinetics of phase-pure, crystalline bifeo3 nanoparticles. *Crystal Growth & Design*, 2019.
- [22] A. Valério, S.L. Morelhão, A.J.F. Cabral, M.M. Soares, and C.M.R. Remédios. X-ray dynamical diffraction in powder samples with time-dependent particle size distributions. *MRS Advances*, pages 1–7, 2019.
- [23] S.D. Shastri, P. Zambianchi, and D.M. Mills. Dynamical diffraction of ultrashort x-ray free-electron laser pulses. *Journal of Synchrotron Radiation*, 8(5):1131–1135, 2001.
- [24] B.H. Toby and R.B. Von Dreele. Gsas-ii: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *Journal of Applied Crystallography*, 46(2):544–549, 2013.
- [25] G.M. Sheldrick, C.J. Gilmore, H.A. Hauptman, C.M. Weeks, R. Miller, and I. Usón. Shelx. 2012.
- [26] S. Chandrasekhar. Extinction in x-ray crystallography. *Advances in Physics*, 9(36):363–386, 1960.
- [27] R.J.D. Tilley. Cristalografia: cristais e estruturas cristalinas. *Oficina de textos*, 1, 2014.
- [28] L.V. Azároff and M.J. Buerger. *Powder Method in X-Ray Crystallography*. McGRAW-Hill Book Company, Inc., New York Toronto London, 1958.
- [29] Department of Crystallography and Structural Biology. *X ray diffraction, phase problem*, <http://www.xtal.iqfr.csic.es/> accesses: 2017-10-30.
- [30] W.H. Zachariasen. *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*. Dover Publications, INC., New York, 1945.
- [31] B.E. Warren. *X-ray diffraction*. Addison-Wesley Pub. Co., 1969.
- [32] E. Prince and A.J.C. Wilson. *International tables for crystallography*. Kluwer., 2004.
- [33] W.A. Hendrickson. Anomalous diffraction in crystallographic phase evaluation. *Quarterly reviews of biophysics*, 47(1):49–93, 2014.
- [34] H.P. Klug, L.E. Alexander, et al. *X-ray diffraction procedures*, volume 2. Wiley New York, 1954.

- [35] I.E. Razdol'skii, T.V. Murzina, O.A. Aktsipetrov, and M. Inoue. Borrmann effect in photonic crystals: Nonlinear optical consequences. *JETP letters*, 87(8):395–398, 2008.
- [36] A.P. Vinogradov, Y.E. Lozovik, A.M. Merzlikin, A.V. Dorofeenko, I. Vitebskiy, A. Figotin, A.B. Granovsky, and A.A. Lisyansky. Inverse Borrmann effect in photonic crystals. *Physical Review B*, 80(23):235106, 2009.
- [37] V.B. Novikov and T.V. Murzina. Borrmann effect in photonic crystals. *Optics Letters*, 42(7):1389–1392, 2017.
- [38] A.R. Lang. From Borrmann to super-Borrmann effect: from 2-beam to n-beam diffraction. *Crystal Research and Technology*, 33(4):613–623, 1998.
- [39] P. Barnes, S. Jacques, and M. Vickers. <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/diff2/kinemat1.html>, (accessed: 10.05.2020).
- [40] J.M.A. de Almeida. *Propriedades estruturais de L-arginina.HCl.H<sub>2</sub>O pura e dopada com Fe usando difração de raios-X de n-feixes*. PhD thesis, Universidade Federal do Ceará Pós-graduação.
- [41] C. Antonio, K. Tetyana, P. Jesús, and K. Andriy. Extinction phenomenon in x-ray diffraction technique for texture analysis. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, 15(2):241–252, 2014.
- [42] S.W. Wilkins. Dynamical x-ray diffraction from imperfect crystals in the Bragg case—extinction and the asymmetric limits. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 299(1448):275–317, 1981.
- [43] S.L. Morelhão. Computer simulation tools for x-ray analysis. *Cham: Springer International Publishing*, 2016.
- [44] M.A.R. Miranda. *O limite de aplicação da equação de Scherrer*. PhD thesis, Universidade Federal do Ceará.
- [45] Inc Encyclopaedia Britannica et al. *Encyclopaedia britannica*. Encyclopaedia Britannica, Incorporated, 1957.
- [46] W. Minor, M. Cymborowski, Z. Otwinowski, and M. Chruszcz. Hkl-3000: the integration of data reduction and structure solution—from diffraction images to an initial model in minutes. *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*, 62(8):859–866, 2006.
- [47] A.L. Patterson. A fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals. *Physical Review*, 46(5):372, 1934.
- [48] H. Hauptman. Direct methods and anomalous dispersion. *Chem. Scr.*, 26:277–286, 1986.
- [49] M.A. Rould, J.J. Perona, and T.A. Steitz. Improving multiple isomorphous replacement phasing by heavy-atom refinement using solvent-flattened phases. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 48(5):751–756, 1992.
- [50] P. Evans and A. McCoy. An introduction to molecular replacement. *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*, 64(1):1–10, 2008.

- [51] D. Harker. The application of the three-dimensional patterson method and the crystal structures of proustite,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ , and pyrargyrite,  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . *The Journal of Chemical Physics*, 4(6):381–390, 1936.
- [52] P.W. Betteridge, J.R. Carruthers, K. Prout, and D.J. Watkin. Crystals version 12: software for guided crystal structure analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 36(6), 2003.
- [53] X. He and M. Razeghi. Investigation of the heteroepitaxial interfaces in the gainp/gaas superlattices by high-resolution x-ray diffractions and dynamical simulations. *Journal of applied physics*, 73(7):3284–3290, 1993.
- [54] S.L. Morelhaio, S. Kycia, S. Netzke, C.I. Fornari, P.H.O. Rappl, and E. Abramof. Lateral lattice coherence lengths in thin films of bismuth telluride topological insulators, with overview on polarization factors for X-ray dynamical diffraction in monochromator crystals. *arXiv preprint arXiv:1911.00396*, 2019.
- [55] S.I. Olikhovskii, V.B. Molodkin, O.S. Skakunova, E.G. Len, Ye. M. Kyslovskyy, T.P. Vladimirova, O.V. Reshetnyk, E.V. Kochelab, S.V. Lizunova, V.M. Pylypiv, et al. Dynamical X-ray diffraction theory: Characterization of defects and strains in as-grown and ion-implanted garnet structures. *physica status solidi (b)*, 254(7):1600689, 2017.
- [56] A. Pateras, J. Park, Y. Ahn, J.A. Tilka, M.V. Holt, H. Kim, L.J. Mawst, and P.G. Evans. Dynamical scattering in coherent hard x-ray nanobeam Bragg diffraction. *Physical Review B*, 97(23):235414, 2018.
- [57] N.M. Olekhovich and A.I. Olekhovich. Primary extinction for finite crystals. square-section parallelepiped. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 34(2):321–326, 1978.
- [58] A.V. Malin, S.I. Ivlev, R.V. Ostvald, and F. Kraus. Rubidium tetrafluoridobromate (iii): re-determination of the crystal structure from single-crystal x-ray diffraction data. *IUCrData*, 4(11):x191595, 2019.
- [59] B.H. Toby. R factors in rietveld analysis: how good is good enough? *Powder diffraction*, 21(1):67–70.