



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE**  
**MATERIAIS**  
**DOUTORADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**ANTONIO NELCIONE CARVALHO LIMA**

**TEORIA SEMI-CINEMÁTICA DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X MOLES EM CRISTAIS**

**FORTALEZA**

**2020**

ANTONIO NELCIONE CARVALHO LIMA

TEORIA SEMI-CINEMÁTICA DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X MOLES EM CRISTAIS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- L696t Lima, Antonio Nelcione Carvalho.  
Teoria semi-cinemática da difração de raios X moles em cristais / Antonio Nelcione Carvalho Lima. –  
2020.  
94 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, , Fortaleza, 2020.  
Orientação: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.
1. Difração de raios X. 2. Raios X moles. 3. Teoria semi-cinemática. 4. Cristal absorvedor. 5. RSXS. I.  
Título.

CDD

---

ANTONIO NELCIONE CARVALHO LIMA

TEORIA SEMI-CINEMÁTICA DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X MOLES EM CRISTAIS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Aprovada em: 30 de julho de 2020.

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Fabio Furlan Ferreira  
Universidade Federal do ABC (UFABC)

---

Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios  
Universidade Federal do Pará (UFPA)

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus pela força.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais pela oportunidade de cursar o doutorado.

À FUNCAP pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao Professor José Marcos Sasaki pela orientação prestada.

Aos professores participantes da banca pelas valiosas sugestões.

Aos companheiros do Laboratório de Raios X pela convivência amigável, em especial ao Tiago Muniz, Anderson Lima, Diego Félix e André Girão pelas reflexões.

Às amizades cultivadas durante a pós-graduação.

À minha família, em especial à minha mãe Nenem Carvalho.

Aos meus tios Domingos Teles (em memória) e Antonia Carvalho pelo apoio.

A imaginação é mais importante que o conhecimento. O conhecimento é limitado, enquanto a imaginação abraça o mundo inteiro, estimulando o progresso, dando à luz à evolução. Ela é, rigorosamente falando, um fator real na pesquisa científica.

Albert Einstein

## RESUMO

As técnicas de difração de raios X moles somente foram exploradas recentemente com o advento dos síncrotrons de 3<sup>o</sup> geração. Nesta faixa de energia, os cristais são fortemente absorvedores, e a intensidade observada pode ser descrita pelo caso particular de cristal espesso. No entanto, uma descrição simples e geral para cristais de qualquer espessura é ausente. Neste trabalho, uma teoria da difração de raios X moles em cristais fortemente absorvedores de qualquer espessura foi desenvolvida analiticamente baseada no tratamento semi-cinemático, nos quais a absorção linear e a refração são consideradas e a extinção primária é negligenciada. Ela é um caso particular para a aproximação semi-cinemática da teoria dinâmica de Laue. Para cristal espesso, a intensidade difratada tem forma lorentziana, com a largura à meia altura proporcional ao coeficiente de absorção linear, estando de acordo com os métodos de análise usados na técnica de espalhamento ressonante de raios X moles (RSXS). Para cristais de qualquer espessura, a largura integrada foi obtida como uma função da espessura, da qual a equação de Scherrer é um caso particular, e diferindo da expressão para extinção primária apenas pelo quantificador da atenuação. Aplicações na RSXS são discutidas para cristais finitos e espessos. Este trabalho descreve a difração de raios X moles em cristais.

**Palavras-chave:** Difração de raios X. Raios X moles. Teoria semi-cinemática. Cristal absorvedor. RSXS.

## ABSTRACT

The soft x-ray diffraction techniques were only recently explored with the advent of 3rd generation synchrotrons. In this energy range, the crystals are strongly absorbing, and the measured intensity can be described by the particular case of thick crystals. However, a simple and general description for crystals of any thickness is missing. In this work, a theory of soft x-ray diffraction in strongly absorbing crystals of any thickness was analytically developed based on semi-kinematical treatment, in which linear absorption and refraction are considered, and primary extinction is neglected. It is a special case for the semi-kinematical approximation of Laue dynamical theory. For thick crystal, the diffracted intensity has a Lorentzian shape, with the full width at half maximum proportional to the linear absorption coefficient, being in accordance with the analysis methods used in the technique of Resonant Soft X-ray Scattering (RSXS). For crystals of any thickness, the integral breadth was obtained as a function of thickness, of which the Scherrer equation is a particular case, and differing from the expression for primary extinction only by the attenuation quantifier. Applications in RSXS are discussed for finite and thick crystals. This work describes the soft x-ray diffraction in crystals.

**Keywords:** X-ray diffraction. Soft x-ray. Semi-kinematical theory. Absorbing crystal. RSXS.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Linha do tempo das primeiras teorias da difração de raios X em cristais. . . .	19
Figura 2 – Abrangência dos raios X moles e duros no espectro eletromagnético. . . . .	20
Figura 3 – Comportamento do fator de espalhamento atômico de Thomson com a magnitude do vetor de espalhamento. . . . .	22
Figura 4 – Representação geométrica da refração. . . . .	23
Figura 5 – Comportamento da parte imaginária do fator de espalhamento atômico com a energia do feixe incidente. . . . .	24
Figura 6 – Representação geométrica da lei de Bragg. . . . .	25
Figura 7 – Comportamento da largura do perfil cinemático com a espessura do cristal. .	26
Figura 8 – Representação geométrica da extinção primária. . . . .	28
Figura 9 – Intensidade difratada da teoria dinâmica de Darwin para cristal espesso. . .	29
Figura 10 – Representação geométrica da difração/refração de raios X por um cristal para o caso Bragg simétrico. . . . .	32
Figura 11 – Representação do deslocamento da reflexão causado pela refração. . . . .	35
Figura 12 – Comportamento do deslocamento da reflexão causado pela refração com o ângulo de Bragg. . . . .	37
Figura 13 – Representação geométrica do espalhamento por um plano atômico. . . . .	39
Figura 14 – Abrangência das teorias da difração de raios X em cristais perfeitos. . . . .	46
Figura 15 – Intensidade difratada semi-cinemática intrínseca e largura intrínseca de absorção. . . . .	48
Figura 16 – Representação geométrica da profundidade de absorção. . . . .	51
Figura 17 – Intensidade difratada semi-cinemática para cristais de várias espessuras. . .	54
Figura 18 – Comportamento da intensidade integrada semi-cinemática com a espessura do cristal. . . . .	56
Figura 19 – Comportamento da espessura do cristal com a intensidade integrada semi-cinemática. . . . .	58
Figura 20 – Representação da largura integral semi-cinemática. . . . .	59
Figura 21 – Comportamento da largura integral semi-cinemática com a espessura do cristal. .	60
Figura 22 – Comportamento da espessura do cristal com a largura integral semi-cinemática. .	62
Figura 23 – Comportamento da largura à meia altura semi-cinemática com a espessura do cristal. . . . .	64

Figura 24 – Razão entre as intensidades integradas e as larguras integrais com a espessura do cristal. . . . .	65
Figura 25 – Comportamento da razão entre a largura integral e a largura à meia altura semi-cinemática. . . . .	67
Figura 26 – Comportamento da intensidade difratada da teoria dinâmica de Laue com a absorção linear. . . . .	70
Figura 27 – Intensidade difratada da teoria dinâmica de Laue para zero absorção no limite de cristal espesso. . . . .	75
Figura 28 – Comportamento da intensidade integrada e máxima para absorção linear e extinção primária com a espessura do cristal . . . . .	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Razão entre as intensidades integradas e as larguras integrais com a espessura do cristal. . . . .	66
Tabela 2 – Valores da espessura do cristal para razão entre as intensidades integradas e as larguras integrais. . . . .	66
Tabela 3 – Comparação entre as quantidades para absorção linear e extinção primária. .	79

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RSXS	<i>Resonant Soft X-ray Scattering</i>
SAXS	<i>Small Angle X-ray Scattering</i>
XAS	<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>
HTS	<i>High-Temperature Superconductor</i>
CMR	<i>Colossal Magnetoresistance</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$E$	Energia do fóton de raios X
$\lambda$	Comprimento de onda dos raios X incidentes
$h$	Constante de Planck
$c$	Velocidade da luz no vácuo
$E_e$	Amplitude do campo elétrico dos raios X espalhados pelo elétron
$E_0$	Amplitude do campo elétrico dos raios X incidentes
$r_e$	Raio clássico do elétron
$F_P$	Fator de polarização
$Q$	Magnitude do vetor de espalhamento
$2\theta$	Ângulo de espalhamento
$E_a$	Amplitude do campo elétrico espalhado pelo átomo
$f_a$	Fator de espalhamento atômico
$f^q$	Fator de espalhamento Thomson
$f'$	Parte real da correção por dispersão anômala
$f''$	Parte imaginária da correção por dispersão anômala
$i$	Unidade imaginária do número complexo
$P$	Caminho percorrido dentro do material
$E_P$	Amplitude do campo elétrico percorrido um caminho $P$
$\mu_0$	Coefficiente de absorção linear
$N$	Índice de refração complexo
$\delta$	Incremento no índice de refração
$\kappa$	Parte imaginário do índice de refração complexo
$F_0^R$	Soma da parte real dos fatores de espalhamentos da cela unitária
$F_0''$	Soma da parte imaginária dos fatores de espalhamentos da cela unitária
$D$	Espessura do cristal
$M$	Quantidade de planos
$d$	Distância interplanar
$hkl$	Índices de Miller
$n$	Número inteiro
$\theta_B$	Ângulo de Bragg
$F_H$	Fator de estrutura da reflexão $H$

$f_i$	Espalhamento do $i$ -ésimo átomo da cela unitária
$x_i, y_i, z_i$	Posição do $i$ -ésimo átomo da cela unitária
$A_K$	Intensidade integrada cinemática
$I_0$	Intensidade incidente
$I_K$	Intensidade difratada cinemática
$\varepsilon$	Desvio angular em torno de $\theta_B$
$\Delta_K$	Largura à meia altura do perfil cinemático
$K$	Fator de forma de Scherrer
$I_D^i$	Intensidade difratada de Darwin
$\Delta_D^i$	Largura de Darwin
$\Delta_\eta$	Deslocamento da reflexão pela refração
$A_D^i$	Intensidade integrada de Darwin
$I_L$	Intensidade difratada de Zachariasen
$f$	Poder de espalhamento de um plano
$\theta_R$	Ângulo de reflexão externo
$\lambda$	Comprimento de onda externo
$\lambda'$	Comprimento de onda interno
$\theta'_R$	Ângulo de reflexão interno
$m$	$m$ -ésimo plano
$P'_m$	Caminho percorrido dentro do cristal
$P_m$	Diferença de caminho percorrido fora do cristal
$\phi_m$	Diferença de fase do $m$ -ésimo plano
$\Delta'_\eta$	Deslocamento do ângulo de reflexão interno
$\Delta_R$	Diferença entre os ângulos de reflexão externo e interno
$R$	Distância entre a fonte e o centro do plano
$r$	Distância entre o detector e o centro do plano
$R_x$	Distância entre a fonte e o ponto $(x, y)$ do plano
$r_{xy}$	Distância entre o detector e o ponto $(x, y)$ do plano
$P_{xy}$	Diferença de caminho do ponto $(x, y)$ do plano
$E_m$	Amplitude do campo elétrico espalhado pelo $m$ -ésimo plano
$\Delta\phi_m$	Diferença de fase com o incremento $\varepsilon$
$E_\mu$	Amplitude do campo elétrico espalhado

$I_\mu$	Intensidade difratada semi-cinemática
$I_\mu^i$	Intensidade difratada semi-cinemática intrínseca
$\varepsilon_{1/2}^\pm$	Posição a meia altura
$\Delta_\mu^i$	Largura intrínseca de absorção
$A_\mu^i$	Intensidade integrada semi-cinemática intrínseca
$Q_B$	Magnitude do vetor de espalhamento no ângulo de Bragg
$s$	Desvio em torno de $Q_B$
$s_\eta$	Deslocamento da reflexão pela refração em $Q_B$
$\xi_\mu$	Profundidade de absorção
$A_\mu$	Intensidade integrada semi-cinemática
$\beta_\mu$	Largura integral semi-cinemática
$\beta_\mu^i$	Largura integral intrínseca
$\beta_K$	Largura integral do perfil cinemático
$\hbar$	Constante reduzida de Planck

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS DE RAIOS X</b>	<b>18</b>
<b>2.1</b>	<b>Histórico</b>	<b>18</b>
<b>2.2</b>	<b>Natureza e produção</b>	<b>19</b>
<b>2.3</b>	<b>Espalhamento</b>	<b>21</b>
<b>2.4</b>	<b>Refração e absorção</b>	<b>22</b>
<b>2.5</b>	<b>Teoria cinemática</b>	<b>25</b>
<b>2.6</b>	<b>Teoria dinâmica</b>	<b>27</b>
<b>3</b>	<b>DIFRAÇÃO DE RAIOS X MOLES</b>	<b>31</b>
<b>3.1</b>	<b>Cristal superabsorvedor</b>	<b>31</b>
<b>3.2</b>	<b>Deslocamento pela refração</b>	<b>32</b>
<b>3.3</b>	<b>Espalhamento por um plano</b>	<b>39</b>
<b>3.4</b>	<b>Intensidade difratada</b>	<b>42</b>
<b>3.5</b>	<b>Cristal espesso</b>	<b>47</b>
<b>3.6</b>	<b>Espaço recíproco</b>	<b>50</b>
<b>3.7</b>	<b>Intensidade integrada</b>	<b>54</b>
<b>3.8</b>	<b>Largura do perfil</b>	<b>58</b>
<b>3.9</b>	<b>Profundidade sondada</b>	<b>64</b>
<b>4</b>	<b>TEORIA DINÂMICA DE LAUE</b>	<b>69</b>
<b>4.1</b>	<b>Aproximação semi-cinemática</b>	<b>69</b>
<b>4.2</b>	<b>Zero absorção</b>	<b>73</b>
<b>4.3</b>	<b>Largura integral de extinção</b>	<b>77</b>
<b>5</b>	<b>APLICAÇÕES EXPERIMENTAIS</b>	<b>82</b>
<b>5.1</b>	<b>Cristal espesso</b>	<b>82</b>
<b>5.2</b>	<b>Cristal finito</b>	<b>85</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>86</b>
<b>6.1</b>	<b>Artigo publicado</b>	<b>87</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>88</b>
	<b>APÊNDICE A – SÉRIES</b>	<b>93</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Os raios X são ideais para o estudo da matéria a nível atômico, pois são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda próximo ao tamanho atômico e com energia capaz de ionizar os átomos. Decorridos 125 anos da sua descoberta (RÖNTGEN, 1896) e 106 anos da solução da primeira estrutura (BRAGG, 1914), muitas técnicas de caracterização usando raios X foram desenvolvidas, lançando luz no entendimento da matéria. As diversas técnicas de caracterização são descritas por teorias que utilizam de aproximações para descrever de maneira simples e completa os dados obtidos, facilitando sua aplicação.

A maioria das técnicas de caracterização com raios X utilizam raios X duros, devido à facilidade de experimentação, maior penetração no cristal e grande número de reflexões observadas. Graças a isso, houve um intenso desenvolvimento teórico na difração de raios X duros, resultando em teorias simples aproveitando as aproximações para os diferentes casos. Um exemplo é a teoria cinemática de Laue, baseada apenas no caráter geométrico da difração, que despreza importantes interações dos raios X com o cristal, mesmo assim, fornece uma descrição adequada da cristalografia de raios X em mono e policristais, sendo amplamente utilizada na solução e refinamento de estruturas. Outro exemplo é a teoria dinâmica de Darwin, que se aproveita da alta penetração dos raios X duros para simplificar sua formulação, considerando os efeitos da extinção primária e da refração, e desprezando os efeitos da absorção linear.

Experimentos de difração de raios X moles devem ser realizados em ultra-alto vácuo e com fonte muito intensa, devido à forte absorção pelo ar e pelo cristal, e poucas reflexões podem ser observadas. Por esses motivos, o desenvolvimento experimental e teórico foi atrasado. Esse cenário vem mudando nas últimas duas décadas, com o desenvolvimento dos síncrotrons de terceira geração e de tecnologias de ultra-alto vácuo. Por exemplo: a técnica intitulada espalhamento ressonante de raios X moles (*Resonant Soft X-ray Scattering: RSXS*) é única no estudo das correlações de spin, carga e orbital com seletividade atômica. A energia dos raios X moles é compatível com as energias de ligação dos elétrons dos níveis mais externos (FINK *et al.*, 2013; COMIN; DAMASCELLI, 2016). Em resumo, a RSXS é uma técnica de difração de raios X moles nas bordas de absorção. Geralmente, em experimentos de RSXS os cristais são imperfeitos e espessos, pois nessas energias os raios X têm pouca penetração. Por esse motivo, desenvolvimentos teóricos se concentraram no caso especial para cristal espesso (SÈVE *et al.*, 1998; ACHKAR *et al.*, 2013; ACHKAR *et al.*, 2016). Cristais espessos são aqueles cuja espessura é maior que a profundidade de sondagem dos raios X. A difração de raios X é descrita

de modo geral pela teoria dinâmica de Laue (LAUE, 1931; ZACHARIASEN, 1945), no entanto, é matematicamente complicada, dificultando sua aplicação. Falta uma formulação simples que descreva a difração de raios X moles para cristais de qualquer espessura e facilite sua aplicação.

Diante disso, desenvolvemos uma teoria que descreve a difração de raios X moles. Ela é baseada no tratamento semi-cinemático, que consiste no acréscimo dos efeitos da absorção linear e da refração no tratamento cinemático Laue.

O capítulo 2 apresenta uma breve revisão dos conceitos utilizados no desenvolvimento e na discussão da teoria. Uma revisão histórica das primeiras formulações da difração de raios X é apresentada, enfatizando o desenvolvimento e a importâncias das diversas formulações da difração de raios X. A natureza dos raios X, o espalhamento, a refração e a absorção linear são discutidos. A teoria cinemática de Laue e as teorias dinâmicas de Darwin e de Laue são apresentadas, enfatizando as expressões da intensidade difratada, intensidade integrada e largura do perfil.

O capítulo 3 apresenta o desenvolvimento detalhado da teoria semi-cinemática da difração de raios X moles em cristais. Após uma revisão do deslocamento da reflexão causado pela refração e o espalhamento por um único plano, o modelo de cristal fortemente absorvedor é apresentado. As expressões da intensidade difratada, intensidade integrada e largura integral para cristal de qualquer espessura no espaço real e recíproco são desenvolvidas e aproximadas para o caso especial de cristal espesso. A profundidade sondada na difração de raios X moles é estimada.

O capítulo 4 apresenta os casos particulares para aproximação semi-cinemática e para zero absorção na teoria dinâmica de Laue, comparando esses casos particulares com a teoria semi-cinemática da difração de raios X moles em cristais e com a teoria dinâmica de Darwin para cristais de qualquer espessura, respectivamente. A largura integral considerando os efeitos de extinção primária é obtida.

O capítulo 5 apresenta comprovações experimentais, baseado na revisão de trabalhos que usam a técnica de RSXS, que o tratamento semi-cinemático descreve a difração de raios X moles. Também discute novas abordagens nos métodos de análises para cristal espesso, e possíveis aplicações do caso geral para cristal de qualquer espessura no estudo das propriedades dependentes da espessura.

O capítulo 6 apresenta uma conclusão em forma de resumo, destacando as principais contribuições, e a publicação resultante desta tese.

## 2 FUNDAMENTOS DE RAIOS X

Este capítulo apresenta uma breve revisão dos conceitos utilizados na formulação e discussão da teoria semi-cinemática da difração de raios X moles em cristais. A seção 2.1 comenta a descoberta dos raios X e as primeiras teorias da difração em cristais, enfatizando o desenvolvimento e a importâncias das diversas teorias. A seção 2.2 discute a natureza e a produção dos raios X, evidenciando os raios X moles. A seção 2.3 discute o espalhamento por um átomo. A seção 2.4 trata da refração e da absorção linear. A seção 2.5 discute a teoria cinemática de Laue e a equação de Scherrer. A seção 2.6 discute as teorias dinâmicas de Darwin e Laue, enfatizando a expressão da intensidade difratada.

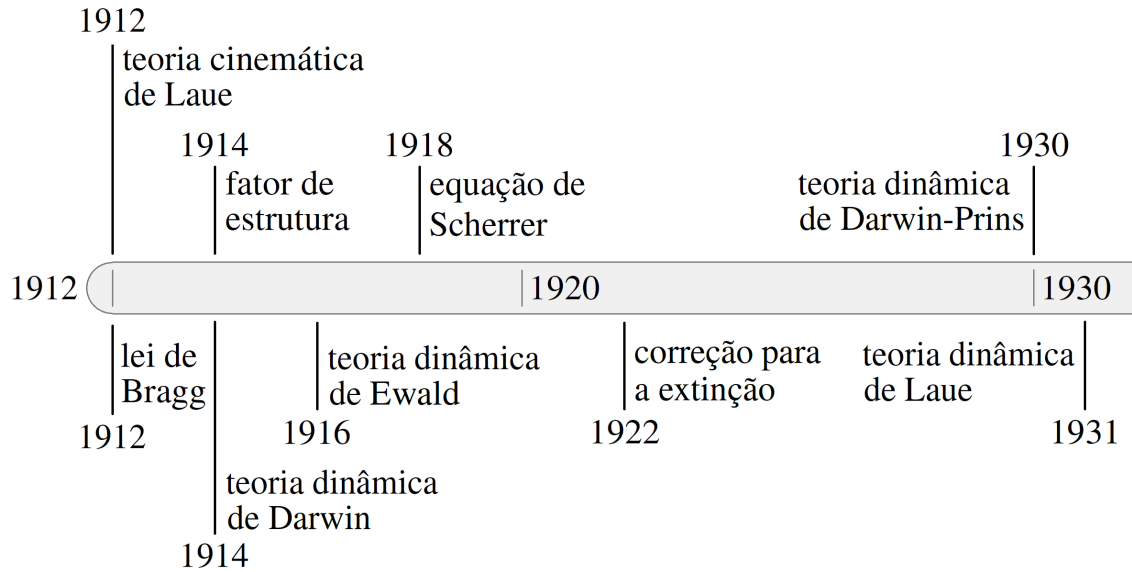
### 2.1 Histórico

Em 1895, W. C. Röntgen relata sua descoberta dos raios X (RÖNTGEN, 1896). Röntgen ganhou o Prêmio Nobel em 1901 pela descoberta dos raios X. Em 1907, W. H. Bragg defende a natureza corpuscular dos raios X (BRAGG, 1907; BRAGG, 1908), enquanto C. G. Barkla demonstra que os raios X são polarizáveis (BARKLA, 1907). Barkla ainda classifica os raios X em moles e duros, segundo seu poder de penetração (SANTIN FILHO, 1995).

Em 1912, M. von Laue descobre a difração de raios X por cristais e apresenta a teoria cinemática da difração de raios X para explicá-la (FRIEDRICH *et al.*, 1913; LAUE, 1913; LAUE; TANK, 1913). Laue ganha o prêmio Nobel em 1914 pela descoberta da difração de raios X por cristais. A Figura 1 mostra as principais contribuições teóricas na difração de raios X em cristais nos primeiros 20 anos. Ainda em 1912, W. L. Bragg apresenta a relação conhecida como lei de Bragg (BRAGG, 1912), que estabelece a condição de difração usando a distância interplanar. W. L. Bragg e W. H. Bragg determinam a estrutura dos haletos alcalinos usando a lei Bragg (BRAGG; BRAGG, 1913; BRAGG, 1914). Bragg e Bragg ganham o prêmio Nobel em 1915 por suas contribuições na análise de estruturas cristalinas usando raios X. Em 1914, P. P. Ewald apresenta o fator de estrutura, usando-o na determinação de estruturas cristalinas (EWALD, 1914). Em 1918, P. Scherrer apresenta a relação conhecida como equação de Scherrer (SCHERRER, 1918), que relaciona a largura da reflexão com a espessura do cristal.

Em 1914, C. G. Darwin apresenta a primeira teoria dinâmica da difração de raios X (DARWIN, 1914a; DARWIN, 1914b), que descreve o efeito da extinção primária e da refração em cristais espessos. Em 1922, Darwin generaliza sua teoria para cristais de qualquer espessura

Figura 1 – Linha do tempo das primeiras teorias da difração de raios X em cristais. As principais contribuições teóricas nos 20 anos após a descoberta da difração de raios X em cristais em 1912.



Fonte: Autor.

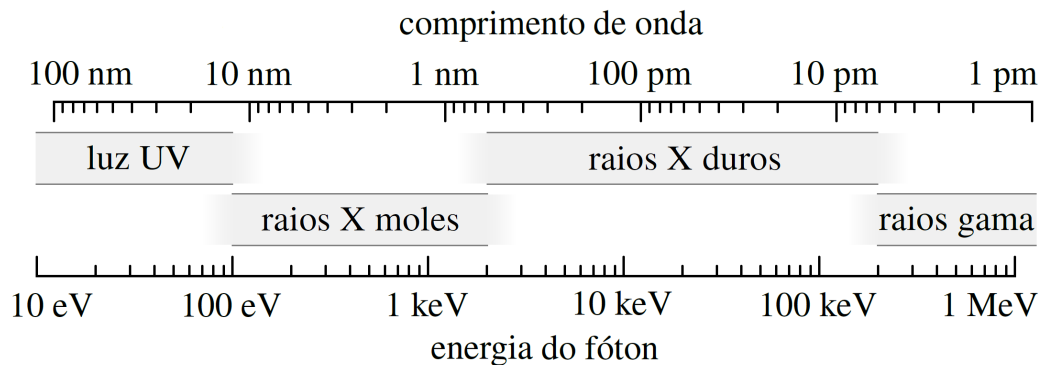
(DARWIN, 1922), revisado posteriormente em 1926 (BRAGG *et al.*, 1926). Em 1930, usando o tratamento de Darwin, J. A. Prins (PRINS, 1930) apresentou uma formulação que considera a absorção linear e a parte imaginária no espalhamento em cristais espessos. O tratamento dinâmico de Darwin está intimamente relacionado ao tratamento cinemático de Laue (WARREN, 1990). Um tratamento dinâmico completamente diferente foi apresentado em 1916-1917 por Ewald (EWALD, 1916; EWALD, 1917). Em 1931, o tratamento de Ewald foi reformulado por Laue (LAUE, 1931) passando a envolver a solução das equações de Maxwell em um meio com constante dielétrica periódica. Para os detalhes da difração de raios X em cristais perfeitos é necessário usar o tratamento dinâmico de Laue (WARREN, 1990).

## 2.2 Natureza e produção

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética ionizante com energia entre 100 eV e 200 keV, maiores que os raios ultravioletas e menores que os raios gama, no entanto, essas fronteiras não são bem definidas. Por sua vez, os raios X são subdivididos quanto a seu poder de penetração em moles — com energia até 2 keV — e duros, com energia acima disso, como ilustrado na Figura 2. As técnicas experimentais com raios X duros tiveram maior desenvolvimento pela facilidade de operação, enquanto com raios X moles, que são absorvidos fortemente até pelo ar, tiveram seu desenvolvimento atrasado.

Os raios X têm comprimento de onda da ordem do tamanho atômico e energia capaz

Figura 2 – Abrangência dos raios X moles e duros no espectro eletromagnético. Os limites entre as divisões do espectro eletromagnético não são bem definidos. Os raios X moles compreendem a faixa de 100 eV até 2 keV, deste até 200 keV os raios X duros.



Fonte: Adaptado da Wikipedia: <[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:X-ray\\_range.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:X-ray_range.svg)>.

de ionizar os átomos, tornando uma sonda importante na difração e na espectroscopia. A RSXS usa essas duas propriedades. O comprimento de onda e a energia do fóton são relacionados pela relação de Planck–Einstein

$$E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (2.1)$$

onde  $h$  é a constante de Planck [ $h = 4,135667 \times 10^{-15}$  eV.s] e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo [ $c = 299792458$  m/s]. Para uma rápida conversão  $E(\text{eV}) = 12398/\lambda(\text{Å})$ .

Os raios X são produzidos nas transições eletrônicas nos átomos ou na desaceleração de partículas carregadas. Em tubos de raios X, elétrons acelerados atingem os átomos do alvo no tubo produzindo raios X de freamento e característicos, que dependem da constituição do alvo. Desde a descoberta dos raios X, em 1895, os tubos de raios passaram por melhorias, estando presentes nas mais diversas aplicações.

Em síncrotrons, elétrons em polígonos são defletidos por campo magnéticos, produzindo radiação síncrotron, principalmente raios X. As primeiras pesquisas com radiação síncrotron usaram aceleradores projetados para pesquisas em física nuclear ou de partículas, caracterizando a primeira geração de síncrotron. Os projetos de equipamentos exclusivamente para pesquisas com radiação síncrotron, avanços nesses projetos e uso de dispositivos que aumentam o brilho da radiação caracterizam a segunda, terceira e quarta geração (BORLAND *et al.*, 2014). Técnicas de síncrotron são centrais em muitos campos, como na física da matéria condensada e materiais.

### 2.3 Espalhamento

Considere uma onda de raios X de amplitude  $E_0$  e comprimento de onda  $\lambda$  interagindo com um elétron livre localizado na origem. A direção de incidente é  $\vec{k}$  e de espalhamento é  $\vec{k}'$ , com  $|\vec{k}| = |\vec{k}'| = 2\pi/\lambda = w/c$ , onde  $w$  é a frequência angular. O campo elétrico faz o elétron oscilar, que por sua vez, emite radiação, ou seja, o elétron espalha parte da radiação incidente. Conforme tratado em detalhes em Morelhão (2016), a amplitude espalhada por uma carga acelerada é obtida resolvendo as equações de Maxwell. O campo elétrico espalhado por um elétron e observado no ponto P, localizado por  $\vec{r}$ , é descrito em função do tempo  $t$ ,

$$\vec{E}_e = -r_e \vec{P} E_0 \frac{e^{\pm i(wt - \vec{k}' \cdot \vec{r})}}{r}, \quad (2.2)$$

onde  $r_e$  é o raio clássico do elétron [ $r_e = 2,817940 \times 10^{-15}$  m] e  $\vec{P}$  é o fator de polarização vetorial. O sinal negativo indica que a onda espalhada tem uma defasagem de 180 graus com relação à onda incidente. Para raios X não polarizados a intensidade espalhada é proporcional ao fator de polarização

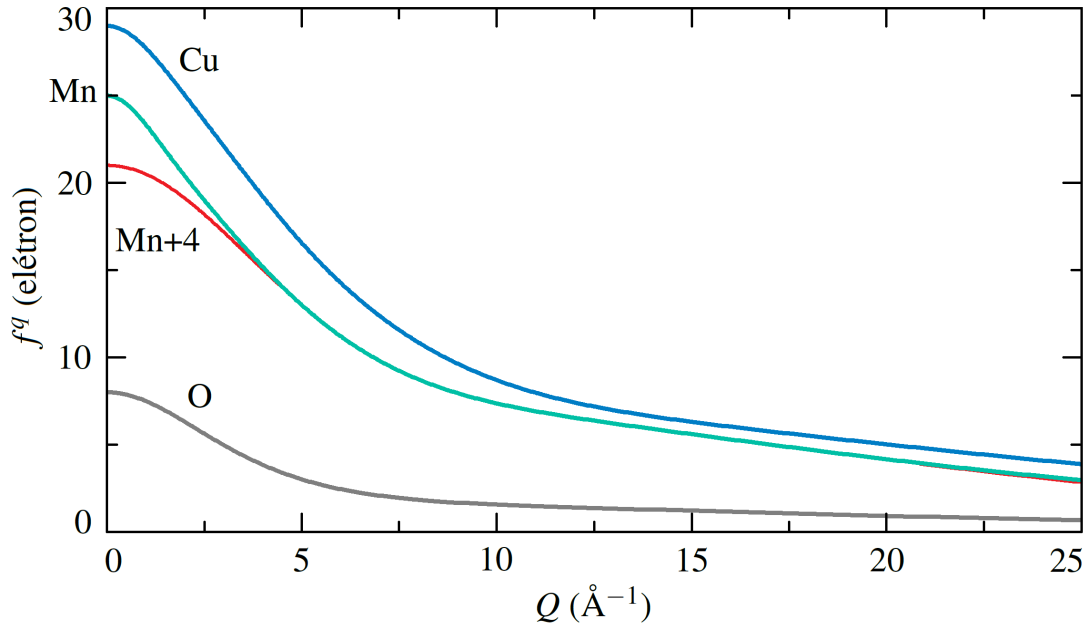
$$F_p = \langle |\vec{P}|^2 \rangle = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}, \quad (2.3)$$

onde  $2\theta$  é o ângulo entre as direções de incidência e espalhamento.

Agora, considere a onda de raios X interagindo com um átomo. O espalhamento dos raios X por cada elétron do átomo resulta num fenômeno de difração. O fator de espalhamento atômico  $f_a$  é a razão entre a amplitude resultante espalhada pelo átomo e a amplitude espalhada por um único elétron. Considerando a distribuição de elétrons nos átomos como uma função de densidade volumétrica esférica, o fator de espalhamento atômico de Thomson é  $f^q$ . Este independe da orientação do átomo e seu comportamento pode ser descrito em termos da magnitude do vetor de espalhamento  $Q (= 4\pi \sin \theta / \lambda)$ , conforme ilustrado na Figura 3. Quando  $Q$  é próximo de zero — pequeno ângulo de espalhamento ou comprimento de onda muito grande — o fator de espalhamento de Thomson é aproximadamente o número de elétrons no átomo.

Os elétrons do caroço do átomo, ao interagirem com fótons de raios X, podem absorvê-los e saltar para um estado quântico disponível nos arredores do átomo, sendo estados discretos de elétron ligado ou contínuos de elétron livre em arranjos atômicos. Estimulado pelo campo da onda incidente, o elétron retorna ao seu nível inicial, emitindo um fóton com a mesma energia, mas defasado de 90 graus com relação à onda incidente. Essa defasagem no processo ressonante resulta em termos de correção real e imaginário no fator de espalhamento atômico,

Figura 3 – Comportamento do fator de espalhamento atômico de Thomson com a magnitude do vetor de espalhamento.  $f^q$  em função de  $Q (= 4\pi \sin \theta / \lambda)$  para os elementos Cobre, Manganês, Manganês +4 e Oxigênio. Para  $Q = 0$ ,  $f^q$  é igual ao número de elétrons no átomo. Com o aumento de  $Q$  a ionização perde a relevância, como no manganês e manganês +4. O espalhamento é constante para determinada reflexão, pois  $Q = 2\pi/d$ .



Fonte: Dados de Brown *et al.* (2005).

chamados de correção por dispersão anômala,

$$f_a = f^q + f' + if'' \quad (2.4)$$

Os valores de  $f'$  e  $f''$  dependem da energia dos fótons de raios X incidentes e são tabelados para átomos isolados (CHANTLER *et al.*, 2005). Essas correções são pequenas, exceto para energias próximas às bordas de absorção. As quantidades  $f'$  e  $f''$  são relacionados pela relação de Kramers-Kronig (LUCARINI *et al.*, 2005).

## 2.4 Refração e absorção

Considere uma onda de raios X se propagando em um meio isotrópico com coeficiente de absorção linear  $\mu_0$ . A absorção linear é a soma de todos os processos que atenuam os raios X: absorção fotoelétrica, espalhamento coerente e incoerente. Os raios X tem amplitude inicial  $E_0$ , percorrida uma distância  $P$  sua amplitude cai para  $E_P$ . Essa atenuação é quantificada pelo  $\mu_0$  e é relacionada pela lei de Lambert-Beer,

$$E_P = E_0 \exp(-\mu_0 P/2). \quad (2.5)$$

A eletrônica e a organização dos átomos no material causam pequenas alterações no coeficiente de absorção linear. De maneira simplificada, os fóton-elétrons criados quando elétrons de caroço absorvem os fótons de raios X se propagam como ondas esféricas e são espalhados pelos átomos vizinhos, gerando interferência que resulta numa pequena alteração no coeficiente de absorção linear. O comportamento com a energia dos fótons de raios X incidentes fornece informações sobre a eletrônica e a organização dos átomos no material (KONINGSBERGER *et al.*, 2000).

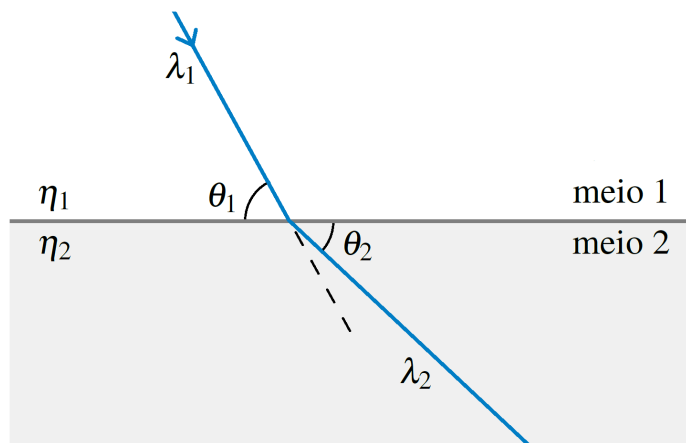
Agora, considere uma onda de raios X cruzando a interface entre dois meios isotrópicos diferentes. No meio 1, a onda tem velocidade de fase  $v_1$  e incide no plano da interface sob um ângulo de  $\theta_1$ . No meio 2, a onda tem velocidade de fase  $v_2$  e refrata sob um ângulo de  $\theta_2$ . Os ângulos  $\theta_1$  e  $\theta_2$  foram escolhidos convenientemente com relação ao plano da interface, conforme ilustrado na Figura 4. O índice de refração real representa o fator pelo qual a velocidade de fase  $v$  da onda eletromagnética se propagando em um meio isotrópico muda com relação à velocidade da luz no vácuo  $c$ , escrito matematicamente como  $\eta = c/v$ . A lei de Snell ou lei da refração relaciona o desvio sofrido nos ângulos de incidência e refração com a razão entre os índices de refração, velocidades de fase ou comprimentos de onda,

$$\frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2} = \frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}. \quad (2.6)$$

O índice de refração complexo carrega o índice de refração e o coeficiente de absorção linear,

$$N = \eta + i\kappa = 1 - \delta + i\kappa. \quad (2.7)$$

Figura 4 – Representação geométrica da refração. Os meios 1 e 2 tem, respectivamente, índice de refração  $\eta_1$  e  $\eta_2$ , com  $\eta_1 > \eta_2$ . Os raios X se propagando no meio 1 incidem no plano da interface entre os meios sob um ângulo de  $\theta_1$  e são refratados sob um ângulo de  $\theta_2$ . Os comprimentos de onda nos meios 1 e 2 são, respectivamente,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ .





A parte real  $\eta$  é o índice de refração, que também pode ser expresso como  $1 - \delta$ . O incremento no índice de refração real pode ser expresso usando a soma da parte real dos fatores de espalhamento atômicos dos átomos da cela unitária  $F_0^R$ ,

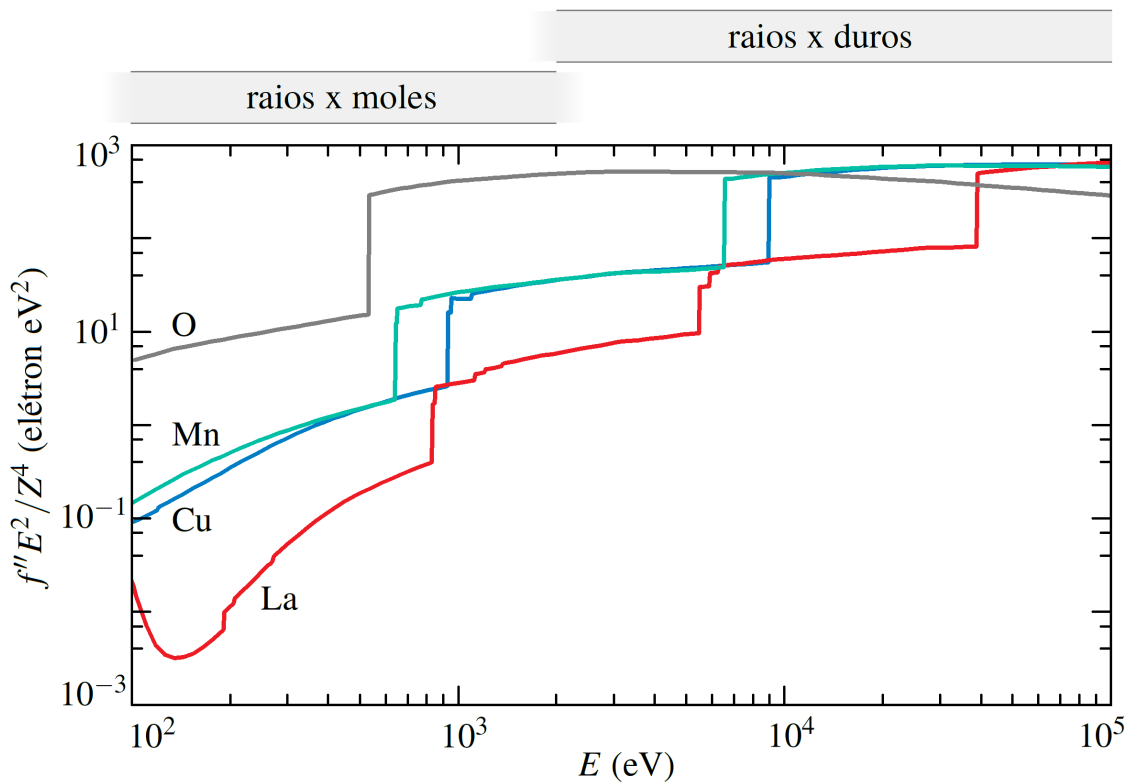
$$\delta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi V_c} F_0^R, \quad (2.8)$$

onde  $V_c$  é volume da cela unitária. Para raios X, a quantidade  $\delta$  é da ordem de  $10^{-6}$  (EWALD, 1962), portanto o índice de refração é próximo de um. A quantidade  $\kappa$  pode ser expresso usando a soma da parte imaginária dos fatores de espalhamento atômicos dos átomos da cela unitária  $F_0''$  como  $\kappa = (r_e \lambda^2 / 2\pi V_c) F_0''$ . Usando a relação  $\mu_0 = 4\pi\kappa/\lambda$  resultado em

$$\mu_0 = \frac{2r_e \lambda}{V_c} F_0''. \quad (2.9)$$

A parte imaginária do fator de espalhamento atômico decresce com o quadrado da energia e cresce com a quarta potência do número atômico, conforme ilustrado na Figura 5. Portanto, o coeficiente de absorção decresce com o inverso da terceira potência da energia  $[1/E^3]$ .

Figura 5 – Comportamento da parte imaginária do fator de espalhamento atômico com a energia do feixe incidente.  $f''E^2/Z^4$  em função de  $E$  para os elementos Oxigênio, Manganês, Cobre e Lantânio, onde  $Z$  é o número atômico. A quantidade  $f''E^2/Z^4$  se comporta de maneira aproximadamente constante, com incrementos nas bordas de absorção, portanto  $f''$  é proporcional à  $Z^4/E^2$ .



Fonte: Dados de Chantler *et al.* (2005).

## 2.5 Teoria cinemática

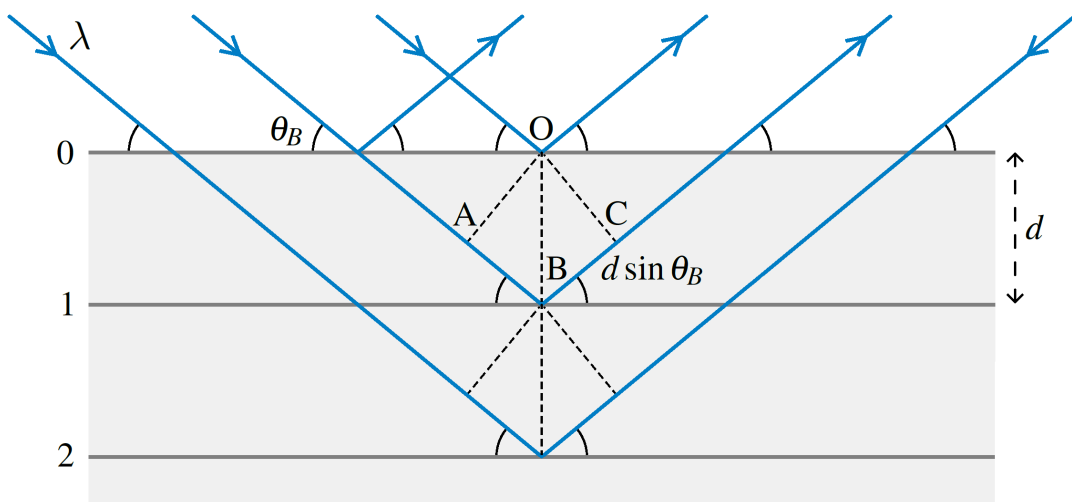
A teoria cinemática de Laue (FRIEDRICH *et al.*, 1913; LAUE, 1913; LAUE; TANK, 1913) foi a primeira descrição teórica da difração de raios em cristais, juntamente com sua descoberta. Ela considera apenas o espalhamento dos raios X incidentes, desprezando os múltiplos espalhamentos que os raios X possam sofrer. Também despreza a perda de energia sofrida nos espalhamentos, violando assim a lei de conservação da energia. Ela descreve a difração de raios X em cristais pequenos, nos quais os efeitos de extinção primária e absorção linear podem ser desprezados.

Considere a difração de raios X, de comprimento de onda  $\lambda$ , por um cristal pequeno no caso Bragg simétrico. O cristal tem espessura  $D$ , sendo formado por  $M$  planos separados por uma distância interplanar  $d$ . No caso Bragg simétrico, os planos são paralelos à superfície do cristal, e os ângulos de incidência e reflexão com relação à superfície são iguais, conforme ilustrado na Figura 6. Quando a diferença de fase entre os raios X espalhados por dois planos consecutivos é igual a um múltiplo inteiro  $n$  do comprimento de onda ocorre interferência construtiva e a reflexão pode ser observado no ângulo de Bragg  $\theta_B$ , dado pela lei de Bragg,

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B. \quad (2.10)$$

A distância interplanar é determinada pelos parâmetros de rede e pelos índices de Miller  $hkl$ .

Figura 6 – Representação geométrica da lei de Bragg. As ondas espalhadas no mesmo plano interferem construtivamente. As ondas espalhadas por planos consecutivos — por exemplo, os planos 0 e 1 — interferem construtivamente quando a diferença de caminho  $\overline{ABC}$  for igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda  $\lambda$ , o que ocorre no ângulo de Bragg  $\theta_B$ .



Fonte: Autor.

Quando a lei de Bragg é satisfeita ocorre interferência construtiva entre os raios X espalhados pelos planos, no entanto, a intensidade da reflexão depende do espalhamento da cela unitária nessa direção, que é quantificado pelo fator de estrutura, dado por

$$F_H = \sum_i f_i \exp(2\pi i[hx_i + ky_i + lz_i]), \quad (2.11)$$

onde  $f_i$  e  $(x_i, y_i, z_i)$  são, respectivamente, o fator de espalhamento atômico e as coordenadas fracionárias do  $i$ -ésimo átomo da cela unitária. A intensidade da reflexão ou intensidade integrada cinemática é proporcional à espessura do cristal e ao módulo quadrado do fator de estrutura (AUTHIER, 2001),

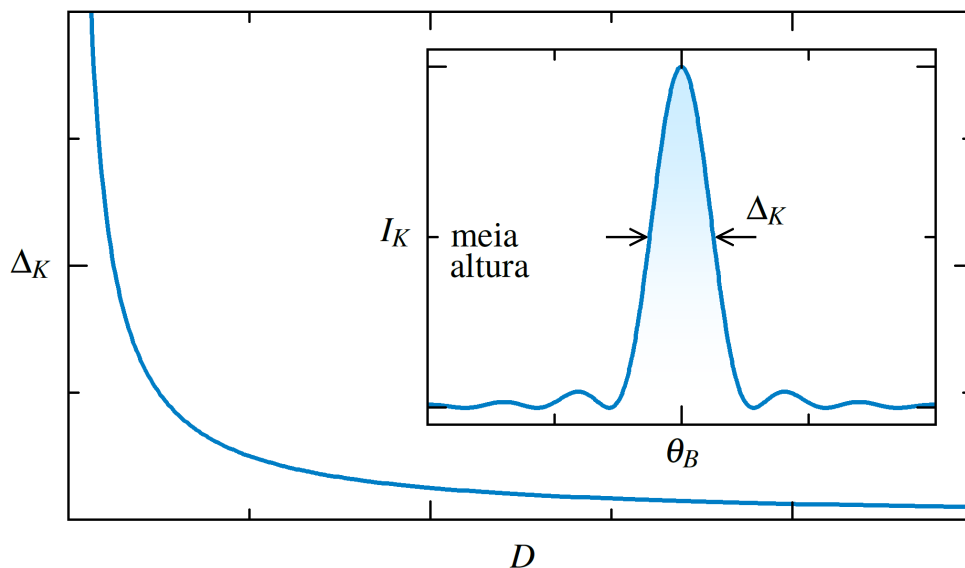
$$\frac{A_K}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{\lambda^3 D}{\sin \theta_B \sin 2\theta_B} \frac{1 + \cos^2 \theta_B}{2}, \quad (2.12)$$

Em um agregado policristalino espesso a atenuação dos raios X é provocada unicamente pela absorção linear, e a intensidade integrada é dada por

$$\frac{A_K}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{\lambda^3}{2\mu_0 \sin 2\theta_B} \frac{1 + \cos^2 \theta_B}{2}. \quad (2.13)$$

O fator de estrutura é a transformada de Fourier da densidade eletrônica da cela unitária. Fazendo a transformada inversa pode-se obter a densidade eletrônica, resolvendo assim a estrutura cristalina (EWALD, 1914; SHELDRICK, 2008).

Figura 7 – Comportamento da largura do perfil cinemático com a espessura do cristal. De acordo com a equação de Scherrer [equação (2.15)] a largura do perfil cinemático  $\Delta_K$  decresce indefinidamente com o aumento da espessura do cristal  $D$ , no entanto, essa relação só é válida para cristais pequenos. No inserte, o perfil cinemático [equação (2.14)].



Se afastando do ângulo de Bragg ocorre interferência parcialmente construtiva até totalmente destrutiva. Isso faz com que a reflexão tenha forma bem característica, nomeada de perfil de difração. O perfil cinemático para uma varredura em  $\varepsilon = \theta - \theta_B$  é

$$I_K \sim \frac{\sin^2(2\pi D\varepsilon \cos \theta_B/\lambda)}{(2\pi\varepsilon \cos \theta_B/\lambda)^2}. \quad (2.14)$$

A largura à meia altura do perfil cinemático é inversamente proporcional à espessura do cristal, dada pela equação de Scherrer,

$$2\Delta_K = \frac{K\lambda}{D \cos \theta_B}, \quad (2.15)$$

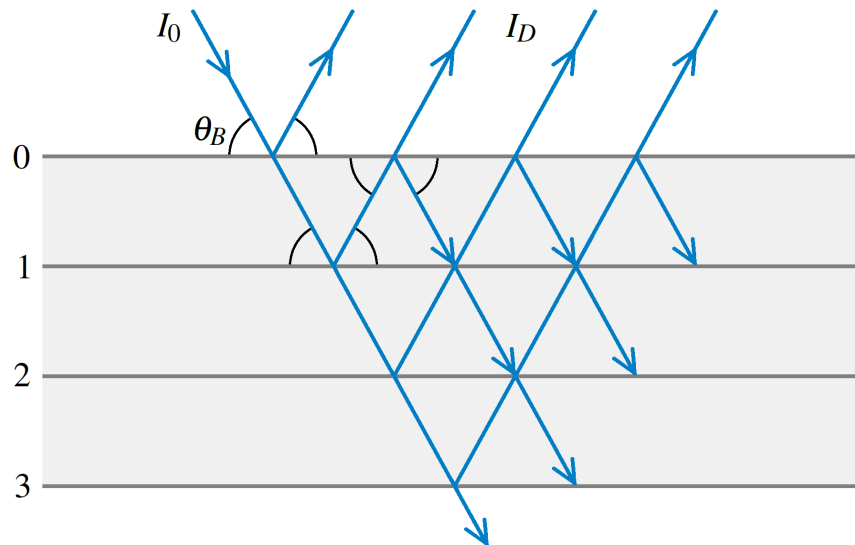
conforme ilustrado na Figura 7. O fator de forma de Scherrer  $K$  é igual à 0,89 para cristais cúbicos (SCHERRER, 1918; STOKES; WILSON, 1942; JAMES, 1962). A equação de Scherrer é muito usado para estimar o tamanho de nanocristais.

## 2.6 Teoria dinâmica

A teoria dinâmica de Darwin (DARWIN, 1914a; DARWIN, 1914b) considera os múltiplos espalhamentos de maneira geométrica, satisfazendo a lei da conservação da energia. A teoria dinâmica de Laue (LAUE, 1931) resolve as equações de Maxwell em um meio dielétrico periódico, sendo uma teoria mais geral (EWALD, 1962). Esta seção apresenta essas duas teorias dinâmicas, enfatizando as expressões da intensidade difratada para o caso Bragg simétrico.

A teoria dinâmica de Darwin considera a difração de raios X por um cristal perfeito, descrevendo essencialmente o efeito da extinção primária na intensidade difratada, que é a atenuação dos raios X na condição de Bragg devido aos múltiplos espalhamentos. Pode ser entendida da seguinte forma, conforme ilustrado na Figura 8. O feixe de raios X incide no cristal sob um ângulo, tal que satisfaz a lei de Bragg. O feixe é refletido enquanto penetra no cristal, provocando uma atenuação causada pela perda de energia no espalhamento. O feixe refletido por um determinado plano faz um ângulo de  $\theta_B$  com os planos acima, sendo refletido uma segunda vez por cada um desses planos, e assim por diante. Em cada reflexão sofrem uma mudança de fase de  $\pi/2$ . As duplas reflexões somam uma mudança de fase  $\pi$  causando interferência totalmente destrutiva, atenuando ainda mais os raios X. Quanto maior o cristal, mais numerosas serão as duplas reflexões e maior será a atenuação causada pela extinção.

Figura 8 – Representação geométrica da extinção primária. Para um cristal de quatro planos, o plano 1 é responsável por refletir para o plano 0, causando apenas uma reflexão dupla. O plano 2 reflete para os planos 1 e 0 causando duas reflexões duplas. O plano 3 reflete para os planos 2, 1 e 0, causando três reflexões duplas.



Fonte: Adaptado de Warren (1990).

Segundo a teoria dinâmica de Darwin, a intensidade difratada por um cristal espesso para o caso Bragg simétrico é (WARREN, 1990)

$$\frac{I_D^i}{I_0} = \begin{cases} 1, & \text{para } |\varepsilon - \Delta_\eta| \leq \Delta_D^i/2, \\ \frac{(\Delta_D^i/2)^2}{\left(|\varepsilon - \Delta_\eta| + \sqrt{(\varepsilon - \Delta_\eta)^2 - (\Delta_D^i/2)^2}\right)^2}, & \text{para } |\varepsilon - \Delta_\eta| > \Delta_D^i/2. \end{cases} \quad (2.16)$$

Onde  $\Delta_D^i$  é a largura intrínseca de extinção ou largura de Darwin,

$$\Delta_D^i = \frac{2r_e\lambda^2}{\pi V_c \sin 2\theta_B} |F_H|, \quad (2.17)$$

e  $\Delta_\eta$  é o deslocamento da reflexão causado pela refração,

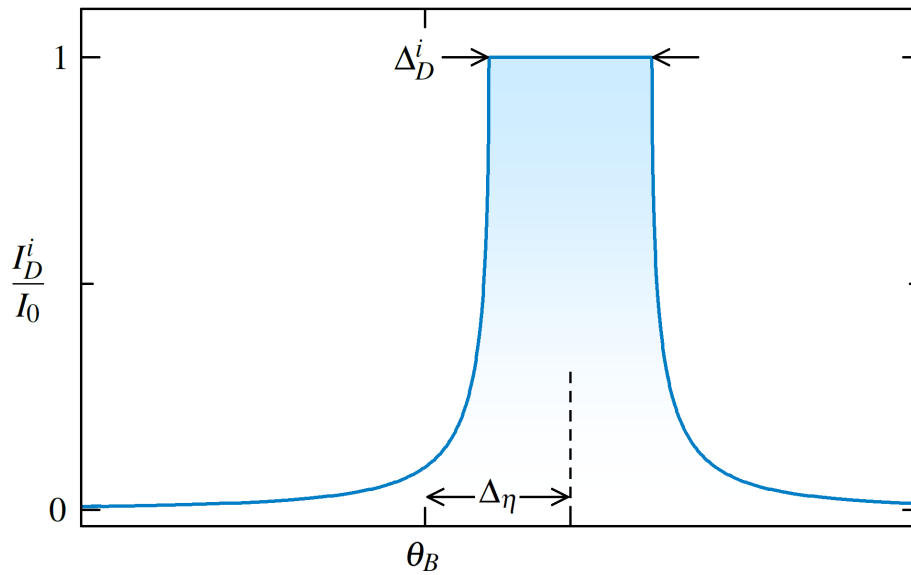
$$\Delta_\eta = \frac{r_e\lambda^2}{\pi V_c \sin 2\theta_B} F_0^R. \quad (2.18)$$

A intensidade difratada da teoria dinâmica de Darwin para cristal espesso tem forma peculiar de chapéu, largura à máxima altura descrita pela largura de Darwin e um deslocamento com relação ao ângulo de Bragg causado pela refração, conforme mostrada na Figura 9. A intensidade integrada é

$$\frac{A_D^i}{I_0} = \frac{4}{3} \Delta_D^i = \frac{8r_e\lambda^2}{3\pi V_c \sin 2\theta_B} |F_H|. \quad (2.19)$$

Na teoria dinâmica de Laue as equações de Maxwell são resolvidas em um meio dielétrico periódico tridimensional. Uma discussão detalhada é feita em Zachariasen (1945) e

Figura 9 – Intensidade difratada da teoria dinâmica de Darwin para cristal espesso. A intensidade difratada [equação (2.16)] tem forma de chapéu com largura na máxima altura de  $\Delta_D^i$ , deslocamento de  $\Delta_\eta$  e intensidade máxima de 1, isto é, reflexão total.



Fonte: Autor.

Authier (2001). Segundo a formulação de Zachariasen (1945) e a correção de Wilkins (1978), a intensidade difratada para o caso Bragg simétrico é

$$\frac{I_L}{I_0} = \frac{|\psi_H|^2 (\sin^2 av + \sinh^2 aw)}{|q + z^2| + (|q + z^2| + |z|^2) \sinh^2 aw - (|q + z^2| - |z|^2) \sin^2 av + \operatorname{Re}(-z^*(q + z^2)^{1/2}) \sinh 2aw + \operatorname{Im}(z^*(q + z^2)^{1/2}) \sin 2av}, \quad (2.20)$$

com as abreviações

$$\psi_H = -(r_e \lambda^2 / \pi V_c) F_H, \quad (2.21)$$

$$\psi_{\bar{H}} = -(r_e \lambda^2 / \pi V_c) F_{\bar{H}}, \quad (2.22)$$

$$\psi_0 = -(r_e \lambda^2 / \pi V_c) F_0, \quad (2.23)$$

$$a = \pi D / \sin \theta_B \lambda, \quad (2.24)$$

$$q = -\psi_H \psi_{\bar{H}}, \quad (2.25)$$

$$z = \varepsilon \sin 2\theta_B + \psi_0, \quad (2.26)$$

$$v + iw = \sqrt{q + z^2}. \quad (2.27)$$

O termo  $F_{\bar{H}}$ , presente na abreviação  $q$ , está relacionado aos múltiplos espalhamentos e quantifica a extinção primária. As partes real e imaginária de  $F_0$  quantificam, respectivamente, o deslocamento pela refração e a absorção linear. A abreviação  $z$  descreve a varredura em torno do ângulo de Bragg, e carrega os efeitos da refração e absorção linear de  $F_0$ . As abreviações  $v$  e  $w$  carregam  $q$  e  $z$ . A abreviação  $a$  está relacionada à espessura do cristal.

Um dos grandes sucessos da teoria dinâmica de Laue foi explicar o efeito Borrmann ou transmissão anômala. O campo de onda de raios X no interior do cristal encontrado ao resolver as equações da teoria dinâmica de Laue tem duas soluções linearmente independentes. A primeira solução é a onda de transmissão anômala, na qual a absorção é reduzida, dado que é uma onda estacionária que se propaga com os nós próximos aos planos atômicos. A segunda solução tem os antinós próximos aos planos, aumentando a absorção. Para cristais muito espessos a segunda solução é quase completamente absorvida, restando apenas a primeira solução. Na face de saída do cristal a onda da primeira solução se divide em dois feixes de intensidades aproximadamente iguais: um feixe difratado na condição de Laue e outro na direção do feixe transmitido (EWALD, 1962; DECAMP *et al.*, 2001).

O tratamento dinâmico de Laue mesmo sendo mais completo e sofisticado é menos aplicado que o tratamento cinemático de Laue que é mais grosseiro, uma vez que é preferível a teoria mais simples que descreve satisfatoriamente o caso em estudo.

### 3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X MOLES

Este capítulo apresenta em detalhes o desenvolvimento da teoria semi-cinemática da difração de raios X moles em cristais. A seção 3.1 apresenta o modelo de cristal superabsorvedor para o caso Bragg simétrico. As seções 3.2 e 3.3 revisam, respectivamente, o deslocamento na posição da reflexão causado pela refração e o espalhamento de raios X por um único plano. Na seção 3.4 é desenvolvida a expressão da intensidade difratada semi-cinemática. A seção 3.5 mostra o caso particular de cristal espesso, onde se destaca a largura intrínseco de absorção. A seção 3.6 apresenta a transformação da coordenada do espaço real para o espaço recíproco. As seções 3.7 e 3.8 apresentam, respectivamente, a intensidade integrada e a largura do perfil como uma função da espessura do cristal. A seção 3.9 trata da profundidade sondada na difração de raios X moles.

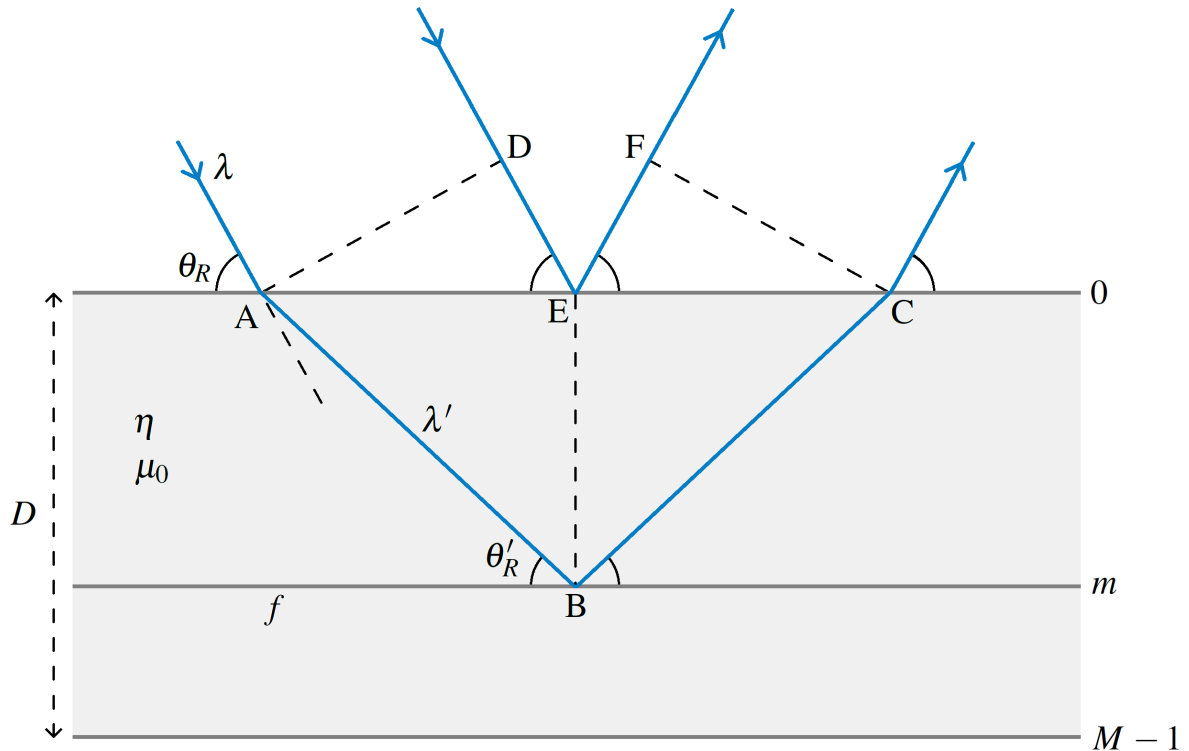
#### 3.1 Cristal superabsorvedor

O cristal superabsorvedor ou fortemente absorvedor é definido como um cristal no qual a absorção linear é o efeito de atenuação predominante. O que ocorre em dois cenários: 1) em cristal imperfeito nos quais a atenuação dos raios X é causada unicamente pela absorção linear; 2) em cristal perfeito nas reflexões que satisfazem a condição  $F_0'' \gg |F_H|$ , ou seja, nas quais a absorção linear é muito maior que a extinção primária. Na faixa de energia dos raios X moles os efeitos da absorção linear na difração são realçados. Por esse motivo nomeamos como difração de raios X moles. O modelo de interação dos raios X com cristal é o semi-cinemático — uma extensão do modelo da teoria cinemática considerando a refração e absorção linear. Esse modelo já foi empregado com sucesso na difração de raios X para multicamadas (PIETSCH *et al.*, 2004).

Consideramos a difração de raios X moles por um cristal de placas planas paralelas de índice de refração real  $\eta$ , coeficiente de absorção linear  $\mu_0$  (índice de refração complexo  $N$ ) e espessura  $D$  no caso Bragg simétrico, conforme ilustrado na Figura 10. O cristal é formado por  $M$  planos atômicos paralelos à superfície, com poder de espalhamento  $f$  e separados por uma distância interplanar  $d$ . O experimento é realizado no vácuo, que tem índice de refração complexo igual à 1. A refração provoca uma mudança na direção e no comprimento de onda, mudando a fase dos raios X em comparação ao caso sem refração. Como consequência o perfil de difração é observado na posição  $\theta_R$ , diferente da posição de Bragg sem refração. A intensidade



Figura 10 – Representação geométrica da difração/refração de raios X por um cristal para o caso Bragg simétrico. O cristal tem índice de refração real  $\eta$ , coeficiente de absorção linear  $\mu_0$  e espessura  $D$ . É formado por  $M$  planos atômicos paralelos à superfície com poder de espalhamento  $f$  e separados por uma distância interplanar  $d$ . O comprimento de onda dos raios X incidentes é  $\lambda$  e no interior do cristal é  $\lambda'$ . O ângulo de reflexão externa é  $\theta_R$  e interno é  $\theta'_R$ . A absorção linear ocorre ao longo do caminho  $\overline{ABC}$ . A diferença de fase entre as ondas espalhadas na superfície e no  $m$ -ésimo plano é  $2\pi(\overline{ABC}/\lambda' - \overline{DEF}/\lambda)$ .



Fonte: Autor.

difratada é o resultado da interferência dos raios X espalhados por todos os planos do cristal e pela atenuação com a penetração causada pela absorção linear.

### 3.2 Deslocamento pela refração

A refração provoca uma mudança na fase das ondas de raios X em comparação ao caso sem refração. Como consequência a reflexão é observada em uma posição ligeiramente diferente da posição prevista pela lei de Bragg sem refração. Esta seção apresenta uma revisão detalhada das consequências da refração na fase dos raios X espalhados e na posição na qual a reflexão é observada, seguindo o desenvolvimento de Compton e Allison (1947). Inicialmente, são obtidos os caminhos percorridos pelos raios X espalhados na superfície do cristal e no  $m$ -ésimo plano. Em seguida, a diferença de fase e a lei de Bragg com refração. Por fim, o deslocamento da reflexão causado pela refração.

O caminho percorrido no interior do cristal pela onda espalhada no  $m$ -ésimo plano é

$P'_m = \overline{ABC}$ . Do triângulo retângulo BCE, conforme ilustrado na Figura 10,

$$P'_m = 2dm / \sin \theta'_R. \quad (3.1)$$

Ao longo desse caminho os raios X são absorvidos.

O caminho percorrido no vácuo em comparação com o caminho percorrido no interior do cristal é  $P_m = \overline{DEF}$ . Do triângulo CEF, conforme ilustrado na Figura 10,

$$P_m = 2\overline{CE} \cos \theta_R. \quad (3.2)$$

Do triângulo CEF,

$$\overline{CE} = dm / \tan \theta'_R = dm \cos \theta'_R / \sin \theta'_R. \quad (3.3)$$

Das duas equações acima,

$$P_m = 2dm \cos \theta_R \cos \theta'_R / \sin \theta'_R. \quad (3.4)$$

Para expressar  $P_m$  apenas em termos do ângulo de reflexão interno, o ângulo de reflexão externo foi substituído pelo interno conforme a lei de Snell [equação (2.6)],

$$P_m = 2\eta dm \cos^2 \theta'_R / \sin \theta'_R. \quad (3.5)$$

A diferença de fase entre os raios X espalhados no plano da superfície ( $m = 0$ ) e no  $m$ -ésimo plano do cristal é igual à diferença entre os caminhos percorridos multiplicado pelo respectivo número de onda,

$$\phi_m = 2\pi(P'_m / \lambda' - P_m / \lambda). \quad (3.6)$$

Substituindo  $P'_m$  [equação (3.1)] e  $P_m$  [equação (3.5)],

$$\phi_m = 2\pi(2dm / \lambda' \sin \theta'_R - 2\eta dm \cos^2 \theta'_R / \lambda \sin \theta'_R). \quad (3.7)$$

Em experimentos, apenas o comprimento de onda incidente é conhecido. Por isso, o comprimento de onda no interior do cristal foi substituído pelo incidente conforme a lei de Snell [equação (2.6)],

$$\phi_m = 2\pi(2\eta dm / \lambda \sin \theta'_R - 2\eta dm \cos^2 \theta'_R / \lambda \sin \theta'_R). \quad (3.8)$$

Resolvendo, resulta na diferença de fase em termos do ângulo de reflexão interno,

$$\phi_m = 4\pi\eta dm \sin \theta'_R / \lambda. \quad (3.9)$$

Experimentos de difração de raios X são realizadas medindo o ângulo de espalhamento, isto é, o ângulo de reflexão externo. Portanto, é mais conveniente expressar a diferença de caminho em termos de  $\theta_R$ . Para isso, inicialmente, substituindo a identidade trigonométrica fundamental,

$$\phi_m = 4\pi\eta dm \sqrt{1 - \cos^2 \theta'_R} / \lambda. \quad (3.10)$$

Substituindo o ângulo de reflexão interno pelo externo conforme a lei de Sell [equação (2.6)],

$$\phi_m = 4\pi\eta dm \sqrt{1 - \cos^2 \theta_R / \eta^2} / \lambda. \quad (3.11)$$

Introduzindo  $\eta$  no radical,

$$\phi_m = 4\pi dm \sqrt{\eta^2 - \cos^2 \theta_R} / \lambda. \quad (3.12)$$

Substituindo  $\eta = 1 - \delta$ ,

$$\phi_m = 4\pi dm \sqrt{1 - 2\delta + \delta^2 - \cos^2 \theta_R} / \lambda. \quad (3.13)$$

Desprezando o termo de segunda ordem  $\delta^2$ , pois  $\delta$  é muito pequeno, e resolvendo,

$$\phi_m = 4\pi dm \sqrt{\sin^2 \theta_R - 2\delta} / \lambda. \quad (3.14)$$

Extraindo  $\sin^2 \theta_R$  do radical,

$$\phi_m = 4\pi dm \sin \theta_R \sqrt{1 - 2\delta / \sin^2 \theta_R} / \lambda. \quad (3.15)$$

Aproximando o radical pela expansão em série de Taylor até primeira ordem,  $\sqrt{1 - a} = 1 - a/2$  [equação (A.3)] com  $a = 2\delta / \sin^2 \theta_R$ , resulta na diferença de fase em termos do ângulo de reflexão externo,

$$\phi_m = 4\pi dm \sin \theta_R (1 - \delta / \sin^2 \theta_R) / \lambda. \quad (3.16)$$

Essa aproximação é válida para  $\theta_R$  suficientemente grande, não sendo válida, por exemplo, para espalhamentos de raios X a baixo ângulo (*Small Angle X-ray Scattering: SAXS*).

Quando a diferença de fase entre os raios X espalhados por dois planos consecutivos é um múltiplo inteiro de  $2\pi$  ocorre interferência totalmente construtiva, e a reflexão pode ser observada. Para os dois primeiros planos,  $\phi_m$  pode ser obtida de maneira simples fazendo  $m = 1$ . Substituindo  $\phi_m = 2\pi n$  na equação (3.16) para  $m = 1$ ,

$$2\pi n = 4\pi d \sin \theta_R (1 - \delta / \sin^2 \theta_R) / \lambda. \quad (3.17)$$

Resolvendo para  $n\lambda$ , resulta na lei de Bragg com refração em termos do ângulo de reflexão externo.

$$n\lambda = 2d \sin \theta_R (1 - \delta / \sin^2 \theta_R). \quad (3.18)$$

De maneira semelhante, a lei de Bragg com refração pode ser escrita em termos do ângulo de reflexão interno. Substituindo  $\phi_m = 2\pi n$  na equação (3.9) para  $m = 1$ ,

$$2\pi n = 4\pi d \sin \theta'_R (1 - \delta) / \lambda. \quad (3.19)$$

Resolvendo para  $n\lambda$ ,

$$n\lambda = 2d \sin \theta'_R (1 - \delta). \quad (3.20)$$

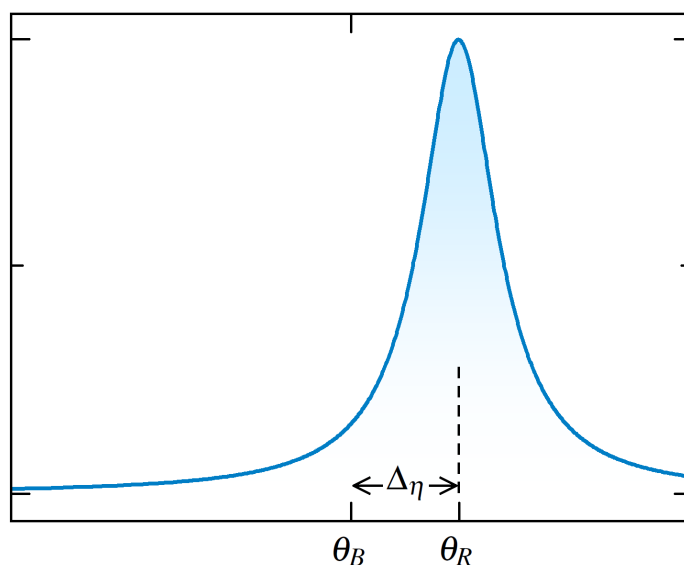
O deslocamento da reflexão causado pela refração com relação ao ângulo de Bragg sem refração, conforme a Figura 11, é dado por

$$\Delta\eta = \theta_R - \theta_B. \quad (3.21)$$

O deslocamento  $\Delta\eta$  é obtido comparando a lei de Bragg sem refração [equação (2.10)] com a lei de Bragg com refração em termos do ângulo externo [equação (3.18)],

$$n\lambda / 2d = \sin \theta_B = \sin \theta_R (1 - \delta / \sin^2 \theta_R). \quad (3.22)$$

Figura 11 – Representação do deslocamento da reflexão causado pela refração. A reflexão é observada no ângulo de reflexão externo  $\theta_R$ , deslocada  $\Delta\eta$  do ângulo de Bragg sem refração  $\theta_B$ .



Fonte: Autor.

Substituindo  $\theta_R = \theta_B + \Delta_\eta$  [equação (3.21)],

$$\sin \theta_B = \sin(\theta_B + \Delta_\eta) - \delta / \sin(\theta_B + \Delta_\eta). \quad (3.23)$$

Do seno da soma para  $\Delta_\eta$  pequeno,  $\sin(\theta_B + \Delta_\eta) = \sin \theta_B + \Delta_\eta \cos \theta_B$ ,

$$\sin \theta_B = \sin \theta_B + \Delta_\eta \cos \theta_B - \delta / (\sin \theta_B + \Delta_\eta \cos \theta_B). \quad (3.24)$$

Resolvendo para  $\delta$ ,

$$\Delta_\eta \sin \theta_B \cos \theta_B - \Delta_\eta^2 \cos^2 \theta_B = \delta. \quad (3.25)$$

Usando  $\sin 2\theta_B = 2 \sin \theta_B \cos \theta_B$ , e desprezando o termo de segunda ordem  $\Delta_\eta^2$ , pois  $\Delta_\eta$  é muito pequeno,

$$\Delta_\eta = 2\delta / \sin 2\theta_B. \quad (3.26)$$

Esse resultado foi obtido primeiro por Darwin (1914a). Para ângulo incidente rasante e normal,  $\Delta_\eta$  é máximo, tendendo ao infinito. Em  $\theta_B = 45^\circ$   $\Delta_\eta$  é mínimo e igual à  $2\delta$ , conforme ilustrado na Figura 12. Substituindo  $\delta$  [equação (2.8)] resulta no deslocamento da reflexão em termos da parte real do fator de estrutura para a reflexão (000),

$$\Delta_\eta = \frac{r_e \lambda^2}{\pi V_c \sin 2\theta_B} F_0^R. \quad (3.27)$$

De maneira semelhante, substituindo  $\theta_B = \theta_R - \Delta_\eta$  [equação (3.21)] na equação (3.22),

$$\sin(\theta_R - \Delta_\eta) = \sin \theta_R - \delta / \sin \theta_R \quad (3.28)$$

Do seno da diferença para  $\Delta_\eta$  pequeno,  $\sin(\theta_B - \Delta_\eta) = \sin \theta_B - \Delta_\eta \cos \theta_B$ ,

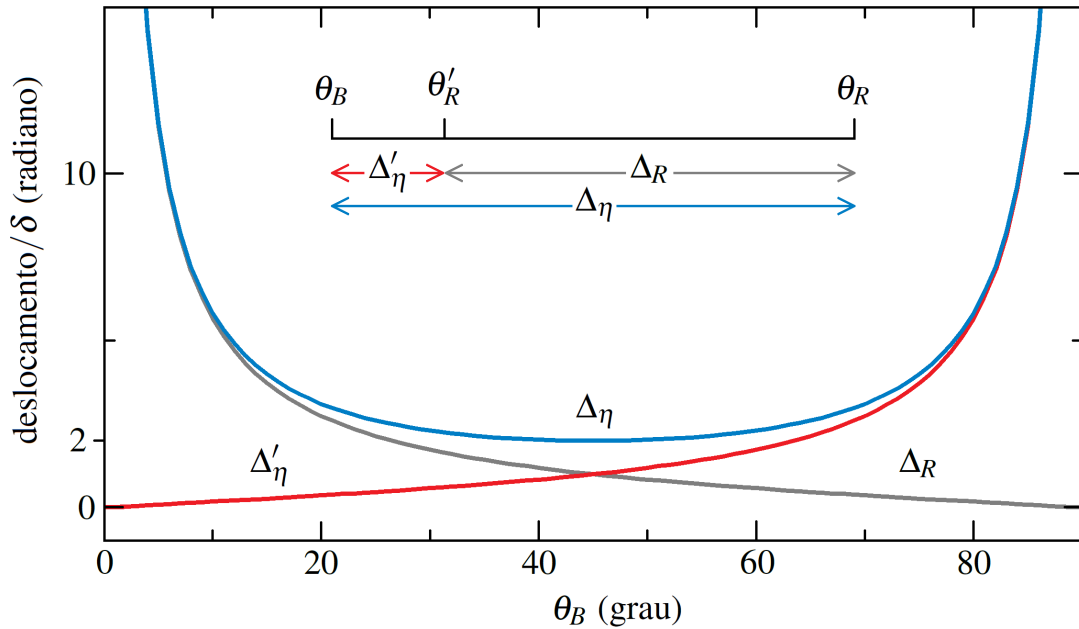
$$\sin \theta_R - \Delta_\eta \cos \theta_B = \sin \theta_R - \delta / \sin \theta_R. \quad (3.29)$$

Resolvendo para  $\Delta_\eta$ , e usando  $\sin 2\theta_R = 2 \sin \theta_R \cos \theta_R$ .

$$\Delta_\eta = 2\delta / \sin 2\theta_R. \quad (3.30)$$

Comparando as equações (3.26) e (3.30), verifica-se que as expressões para  $\Delta_\eta$  em termos de  $\theta_B$  e  $\theta_R (= \theta_B + \Delta_\eta)$  são iguais. Portanto, as funções trigonométricas de  $\theta_B$  e  $\theta_R$  são aproximadamente iguais, pois  $\Delta_\eta$  é muito pequeno.

Figura 12 – Comportamento do deslocamento da reflexão causado pela refração com o ângulo de Bragg. Em azul a diferença entre o ângulo de reflexão externo e o ângulo de Bragg sem refração  $\Delta_\eta$ , em vermelho a diferença entre o ângulo de reflexão interno e o ângulo de Bragg sem refração  $\Delta'_\eta$ , e em cinza a diferença entre o ângulo de reflexão externo e o ângulo de reflexão interno  $\Delta_R$ . O inserte ilustra cada grandeza.



Fonte: Autor.

Também é obtida a diferença entre o ângulo de reflexão interno e o ângulo de Bragg sem refração, dado por

$$\Delta'_\eta = \theta'_R - \theta_B. \quad (3.31)$$

Comparando a lei de Bragg sem refração [equação (2.10)] com a lei de Bragg com refração em termos do ângulo de reflexão interno [equação (3.20)],

$$n\lambda/2d = \sin \theta_B = \sin \theta'_R(1 - \delta). \quad (3.32)$$

Substituindo  $\theta'_R = \theta_B + \Delta'_\eta$  [equação (3.31)],

$$\sin \theta_B = \sin(\theta_B + \Delta'_\eta)(1 - \delta). \quad (3.33)$$

Usando o seno da soma para  $\Delta'_\eta$  muito pequeno,  $\sin(\theta_B + \Delta'_\eta) = \sin \theta_B + \Delta'_\eta \cos \theta_B$ ,

$$\sin \theta_B = (\sin \theta_B + \Delta'_\eta \cos \theta_B)(1 - \delta). \quad (3.34)$$

Resolvendo,

$$\Delta'_\eta \cos \theta_B = \delta \sin \theta_B + \delta \Delta'_\eta \cos \theta_B. \quad (3.35)$$

Desprezando o termo de segunda ordem  $\delta\Delta'_\eta$ , pois  $\delta$  e  $\Delta'_\eta$  são muito pequenos,

$$\Delta'_\eta = \delta \tan \theta_B. \quad (3.36)$$

Para ângulo incidente rasante,  $\Delta'_\eta$  é zero; e para ângulo incidente normal,  $\Delta'_\eta$  é máximo, tendendo ao infinito, conforme a Figura 12.

Para verificar a validade da aproximação das funções trigonométricas,  $\Delta'_\eta$  foi calculado em termos de  $\theta'_R$ . Substituindo  $\theta_B = \theta'_R - \Delta'_\eta$  [equação (3.31)] na equação (3.32),

$$\sin(\theta'_R - \Delta'_\eta) = \sin \theta'_R (1 - \delta). \quad (3.37)$$

Usando o seno da diferença para  $\Delta'_\eta$  muito pequeno,  $\sin(\theta'_R - \Delta'_\eta) = \sin \theta'_R - \Delta'_\eta \cos \theta'_R$ ,

$$\sin \theta'_R - \Delta'_\eta \cos \theta'_R = \sin \theta'_R - \delta \sin \theta'_R. \quad (3.38)$$

Resolvendo para  $\Delta'_\eta$ ,

$$\Delta'_\eta = \delta \tan \theta'_R. \quad (3.39)$$

Comparando as equações (3.36) e (3.39), verifica-se que as funções trigonométricas para  $\theta_B$  e  $\theta'_R$  ( $= \theta_B + \Delta'_\eta$ ) também são iguais, pois  $\Delta'_\eta$  é muito pequeno. Generalizando, a adição ou subtração de pequenas quantidades como  $\Delta_\eta$  e  $\Delta'_\eta$  não altera significativamente as funções trigonométricas.

Por completeza, a diferença entre os ângulos de reflexão interno e externo também é obtida,

$$\Delta_R = \theta_R - \theta'_R = \Delta_\eta - \Delta'_\eta. \quad (3.40)$$

Substituindo as equações (3.26) e (3.36),

$$\Delta_R = 2\delta / \sin 2\theta_B - \delta \tan \theta_B. \quad (3.41)$$

Usando  $\sin 2\theta_B = 2 \sin \theta_B \cos \theta_B$ ,

$$\Delta_R = \delta / \cos \theta_B \sin \theta_B - \delta \sin \theta_B / \cos \theta_B. \quad (3.42)$$

Resolvendo,

$$\Delta_R = \delta / \tan \theta_B. \quad (3.43)$$

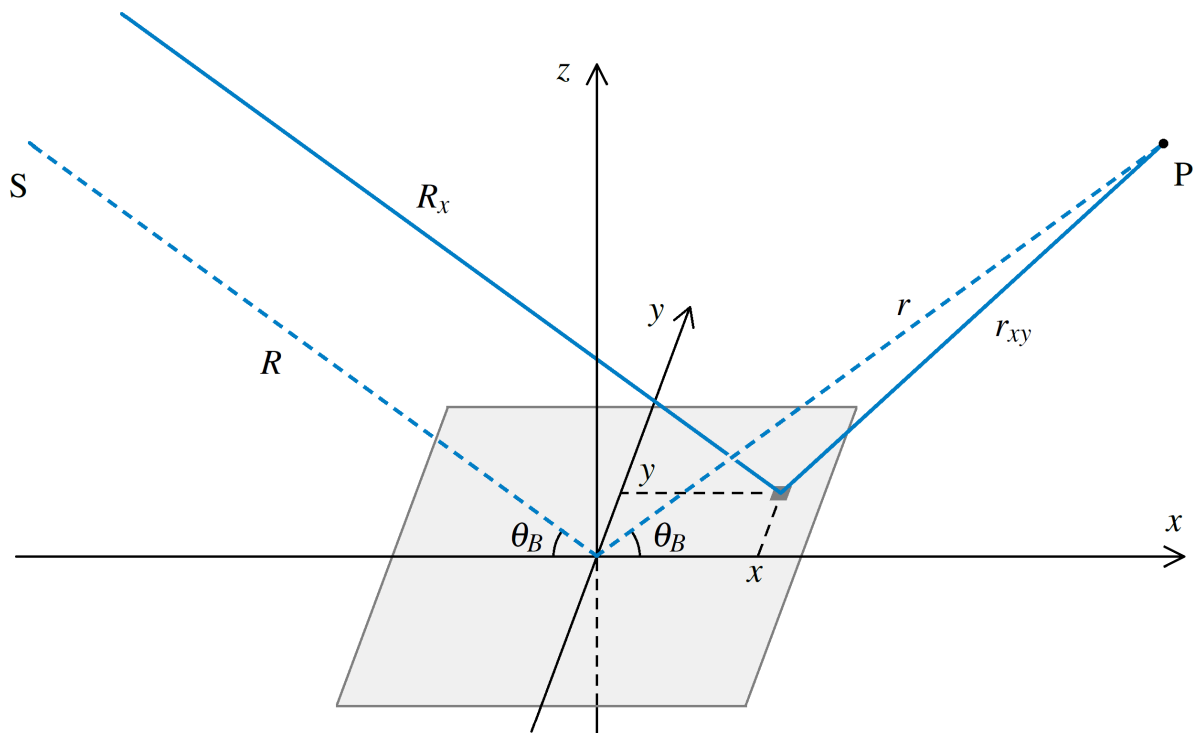
Para ângulo incidente rasante,  $\Delta_R$  é máximo, tendendo ao infinito, e para ângulo incidente normal,  $\Delta_R$  é zero, conforme a Figura 12.

### 3.3 Espalhamento por um plano

Esta seção apresenta uma revisão detalhada do espalhamento por um único plano, conforme apresentado por Warren (1990). Considerando o cristal — anteriormente descrito na seção 3.1 — com cela unitária de volume  $V_c$ , formado por planos paralelos à superfície com distância interplanar  $d$  e fator de estrutura para essa reflexão  $F_H$ . Para facilitar os cálculos, o plano atômico e seu ponto central coincidem, respectivamente, com o plano  $xy$  e a origem do sistema de coordenadas. Uma fonte  $S$  que emite raios  $X$  paralelos de comprimento de onda  $\lambda$  é posicionada no plano  $xz$  sob um ângulo de incidência  $\theta_B$  e distante  $R$  com relação à origem. Um detector pontual  $P$  é posicionado também no  $xz$  sob um ângulo de reflexão  $\theta_B$  e distante  $r$  com relação à origem. Os ângulos de incidência e reflexão satisfazem a lei de Bragg sem reflexão. O feixe de raios  $X$  banha todo o plano, cujas dimensões em  $x$  e  $y$  são muito maiores que  $\lambda$ . O caminho percorrido pelos raios  $X$  espalhados na origem é  $R + r$ , enquanto os raios  $X$  espalhados no ponto  $(x, y)$  percorrem um caminho  $R_x + r_{xy}$ . Conforme ilustrado na Figura 13.

O poder de espalhamento de um plano é dado pela interferência dos raios  $X$  espalha-

Figura 13 – Representação geométrica do espalhamento por um plano atômico. O plano atômico está localizado no plano  $xy$ . Os raios  $X$  paralelos da fonte  $S$  incidem no plano atômico, são espalhados e observado no ponto  $P$ . Os raios  $X$  espalhados na origem, sob um ângulo de incidência e reflexão de  $\theta_B$ , percorrem um caminho  $R + r$ . Os raios  $X$  espalhados pelo elemento infinitesimal de volume na posição  $(x, y)$  percorrem um caminho  $R_x + r_{xy}$ .



Fonte: Adaptado de Warren (1990).



dos por todo o plano. Ele é obtido somando as contribuições de cada elemento infinitesimal de volume  $df$  localizado em  $(x, y)$ , que percorre uma diferença de caminho da fonte S ao detector P de  $P_{xy}$  com relação aos raios X espalhados na origem. Os raios X são representados como uma onda plana,

$$f = \int_{-x'}^{x'} \int_{-y'}^{y'} \exp\left(i\frac{2\pi}{\lambda}P_{xy}\right) df. \quad (3.44)$$

Para calcular o poder de espalhamento do plano, inicialmente, é calculado o caminho percorrido pelos raios X espalhados na posição  $(x, y)$  do plano atômico. O caminho percorrido pelos raios X emitidos na fonte S de raios X paralelos até a posição  $(x, y)$  do plano atômico independe de  $y$  e varia com  $x \cos \theta_B$ ,

$$R_x = R + x \cos \theta_B. \quad (3.45)$$

O caminho percorrido pelos raios X espalhados em  $(x, y)$  até o detector pontual P é igual ao módulo do vetor que indica a posição do detector com relação à posição  $(x, y)$ . Esse vetor é

$$\mathbf{r}_{xy} = (r \cos \theta_B - x)\hat{\mathbf{i}} + y\hat{\mathbf{j}} + r \sin \theta_B \hat{\mathbf{k}}. \quad (3.46)$$

Fazendo o módulo quadrado,

$$r_{xy}^2 = (r \cos \theta_B - x)^2 + y^2 + (r \sin \theta_B)^2. \quad (3.47)$$

Resolvendo,

$$r_{xy}^2 = r^2 - 2rx \cos \theta_B + x^2 + y^2. \quad (3.48)$$

Evidenciado  $r^2$  e radiciando,

$$r_{xy} = r \sqrt{1 - \frac{2x \cos \theta_B}{r} + \frac{x^2}{r^2} + \frac{y^2}{r^2}}. \quad (3.49)$$

Aproximando o radical pela expansão em série de Taylor até segunda ordem  $\sqrt{1+a} = (1 + a/2 - a^2/8)$  [equação (A.3)], com  $a = (-2x \cos \theta_B/r + x^2/r^2 + y^2/r^2)$ , pois  $x/r$  e  $y/r$  são muito pequenos,

$$r_{xy} = r \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( -\frac{2x \cos \theta_B}{r} + \frac{x^2}{r^2} + \frac{y^2}{r^2} \right) - \frac{1}{8} \left( -\frac{2x \cos \theta_B}{r} + \frac{x^2}{r^2} + \frac{y^2}{r^2} \right)^2 \right]. \quad (3.50)$$

Resolvendo,

$$r_{xy} = r \left( 1 - \frac{x \cos \theta_B}{r} + \frac{x^2}{2r^2} + \frac{y^2}{2r^2} - \frac{x^2 \cos^2 \theta_B}{2r^2} + \frac{x^3 \cos \theta_B}{2r^3} + \frac{xy^2 \cos \theta_B}{2r^3} - \frac{x^4}{r^4} - \frac{2x^2 y^2}{r^4} - \frac{y^4}{r^4} \right). \quad (3.51)$$

Desprezando os termos de terceira e quarta ordem em  $x$  e  $y$ ,

$$r_{xy} = r - x \cos \theta_B + \frac{x^2 \sin^2 \theta_B + y^2}{2r}. \quad (3.52)$$

Como o interesse é apenas a diferença de caminho entre os raios X espalhados na posição  $(x, y)$  com relação aos raios X espalhados na origem,

$$P_{xy} = R_x + r_{xy} - (R + r). \quad (3.53)$$

Substituindo  $R_x$  e  $r_{xy}$ , respectivamente, equações (3.45) e (3.52),

$$P_{xy} = R + x \cos \theta_B + r - x \cos \theta_B + \frac{x^2 \sin^2 \theta_B + y^2}{2r} - R - r. \quad (3.54)$$

Resolvendo,

$$P_{xy} = \frac{x^2 \sin^2 \theta_B + y^2}{2r}. \quad (3.55)$$

Para uma reflexão com fator de estrutura  $F_H$  e distância interplanar  $d$ , o poder de espalhamento de um elemento infinitesimal de volume desse plano  $d \, dx \, dy$  é

$$df = \frac{1}{r} \frac{r_e F_H}{V_c} d \, dx \, dy. \quad (3.56)$$

Onde  $1/r$  é o comportamento da amplitude espalhada com a distância ao detector. Da lei de Bragg sem refração [equação (2.10)],

$$df = \frac{1}{r} \frac{r_e F_H}{V_c} \frac{\lambda}{2 \sin \theta_B} dx \, dy. \quad (3.57)$$

Substituindo  $P_{xy}$  e  $df$  — respectivamente, equações (3.55) e (3.57) — na expressão do espalhamento de um plano [equação (3.44)],

$$f = \int_{-x'}^{x'} \int_{-y'}^{y'} \exp \left( i \frac{2\pi x^2 \sin^2 \theta_B + y^2}{2r} \right) \frac{1}{r} \frac{r_e F_H}{V_c} \frac{\lambda}{2 \sin \theta_B} dx \, dy. \quad (3.58)$$

Evidenciando os termos independentes e separando as integrais,

$$f = \frac{1}{r} \frac{r_e F_H}{V_c} \frac{\lambda}{2 \sin \theta_B} \int_{-x'}^{x'} \exp \left( i \frac{\pi x^2 \sin^2 \theta_B}{r} \right) dx \int_{-y'}^{y'} \exp \left( i \frac{\pi y^2}{r} \right) dy. \quad (3.59)$$

Substituindo  $u = \sqrt{2/\lambda r} x \sin \theta_B$  e  $v = \sqrt{2/\lambda r} y$ , com  $du = \sqrt{2/\lambda r} \sin \theta_B dx$  e  $dv = \sqrt{2/\lambda r} dy$ ,

$$f = \frac{1}{r} \frac{r_e F_H}{V_c} \frac{\lambda}{2 \sin \theta_B} \sqrt{\frac{\lambda r}{2}} \frac{1}{\sin \theta_B} \int_{-u'}^{u'} \exp\left(i \frac{\pi}{2} u^2\right) du \sqrt{\frac{\lambda r}{2}} \int_{-v'}^{v'} \exp\left(i \frac{\pi}{2} v^2\right) dv. \quad (3.60)$$

Resolvendo,

$$f = \frac{r_e F_H}{V_c} \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \theta_B} \int_{-u'}^{u'} \exp\left(i \frac{\pi}{2} u^2\right) du \int_{-v'}^{v'} \exp\left(i \frac{\pi}{2} v^2\right) dv. \quad (3.61)$$

Como  $x'$  e  $y'$  são muito grandes,  $u'$  e  $v'$  também são muito grandes. Para  $u'$  e  $v'$  muito grandes, pode-se usar a integral tabelada  $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\pi a^2/2) da = (1+i)$ , com  $a$  igual à  $u$  e  $v$ ,

$$f = \frac{r_e F_H}{V_c} \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \theta_B} (1+i)(1+i). \quad (3.62)$$

Resolvendo,

$$f = \frac{r_e F_H}{V_c} \frac{\lambda^2}{2 \sin^2 \theta_B} i. \quad (3.63)$$

Da formula de Euler  $e^{ia} = (\cos a + i \sin a)$ , com  $a = \pi/2$ ,

$$f = \frac{r_e F_H}{V_c} \frac{\lambda^2}{2 \sin^2 \theta_B} e^{i\pi/2}. \quad (3.64)$$

O termo  $e^{i\pi/2}$  representa uma mudança na fase de  $\pi/2$  nos raios X espalhados. Esse resultado foi obtido primeiro por Darwin (1914a).

Na teoria dinâmica de Darwin, a mudança da fase dos raios X espalhados pelos planos causa a extinção primária. Para reflexões duplas a diferença de fase é  $\pi$ , causando interferência totalmente destrutiva e atenuando os raios X. No tratamento semi-cinemático, a extinção primária é desprezada, portanto, por simplicidade, o termo da fase foi desprezado, restando

$$f = \frac{r_e F_H}{V_c} \frac{\lambda^2}{2 \sin^2 \theta_B}. \quad (3.65)$$

### 3.4 Intensidade difratada

A teoria semi-cinemática da difração de raios X moles em cristais desenvolvida neste trabalho é baseada no tratamento semi-cinemático, que consiste do tratamento cinemático acrescido da refração e da absorção linear. Nesse tratamento as múltiplas reflexões são desprezadas, conseqüentemente a expressão da amplitude dos raios X espalhados por cada plano é não recursivas, semelhante ao tratamento cinemático, o que facilita o desenvolvimento da expressão da intensidade difratada.

No tratamento semi-cinemático, a amplitude dos raios X espalhados pelo  $m$ -ésimo plano é representada como uma onda plana complexa atenuada

$$E_m/E_0 = f \exp(-\mu_0 P'_m/2 + i\Delta\phi_m), \quad (3.66)$$

A intensidade observada, conforme o tratamento cinemático, é dada pelo módulo quadrado da soma das amplitudes espalhadas por todos os planos do cristal,

$$\frac{I_\mu}{I_0} = \left| \sum_{m=0}^{M-1} \frac{E_m}{E_0} \right|^2 = \left| f \sum_{m=0}^{M-1} \exp(-\mu_0 P'_m/2 + i\Delta\phi_m) \right|^2. \quad (3.67)$$

A intensidade difratada é o resultado do espalhamento pelos planos uma única vez, da atenuação com a penetração causada pela absorção linear e da mudança na fase causada pela refração. Esta seção apresenta o desenvolvimento passo a passo desta equação.

A absorção linear atenua os raios X de acordo com a lei de Lambert-Beer, já contida na equação (3.66). O caminho percorrido pelos raios X no cristal [equação (3.1)] depende do seno do ângulo de reflexão interno e varia de forma desprezível com as variações angulares  $\Delta\eta$  e  $\varepsilon$  em torno de  $\theta_B$ , portanto pode ser aproximado por

$$P'_m = 2dm / \sin \theta_B. \quad (3.68)$$

Quando a lei de Bragg com refração [equação (3.18)] é satisfeita ocorre interferência totalmente construtiva entre os raios X espalhados pelos planos, e dependendo do módulo quadrado do fator de estrutura, pode haver reflexão na posição  $\theta_R$ . Se há reflexão, ao redor de  $\theta_R$  ocorre interferência parcialmente construtiva, fazendo com que a reflexão tenha forma e largura. A diferença de fase é descrita fazendo um pequeno desvio de  $\Delta\theta_R$  ao redor de  $\theta_R$ . Diferença de fase de um múltiplo inteiro de  $2\pi$  podem ser simplificadas para zero, portanto é interessante apenas a variação da diferença de fase entre os raios X espalhados por cada plano na posição de difração. Para isso,  $\phi_m$  [equação (3.16)] é derivada com relação à  $\theta_R$ ,

$$\Delta\phi_m = 4\pi dm \Delta\theta_R \cos \theta_R / \lambda + 4\pi dm \Delta\theta_R \delta \cos \theta_R / \lambda \sin^2 \theta_R. \quad (3.69)$$

Desprezando o termo de segunda ordem  $\Delta\theta_R \delta$ , pois  $\Delta\theta_R$  e  $\delta$  são muito pequenos,

$$\Delta\phi_m = 4\pi dm \Delta\theta_R \cos \theta_R / \lambda. \quad (3.70)$$

É mais conveniente escrever as equações em função do ângulo de Bragg sem refração, pois é facilmente obtido do comprimento de onda e da distância interplanar. Resolvendo o sistema com

a equação (3.21), a varredura em torno do ângulo externo e do ângulo de Bragg sem refração,

$$\Delta\eta = \theta_R - \theta_B, \quad (3.71)$$

$$\Delta\theta_R = \theta - \theta_R, \quad (3.72)$$

$$\varepsilon = \theta - \theta_B. \quad (3.73)$$

Resulta em

$$\Delta\theta_R = \varepsilon - \Delta\eta. \quad (3.74)$$

Substituindo  $\Delta\theta_R$  na equação (3.70),

$$\Delta\phi_m = 4\pi dm(\varepsilon - \Delta\eta) \cos \theta_R / \lambda. \quad (3.75)$$

Como discutido anteriormente,  $\cos \theta_R$  pode ser aproximado para  $\cos \theta_B$ ,

$$\Delta\phi_m = 4\pi dm(\varepsilon - \Delta\eta) \cos \theta_B / \lambda. \quad (3.76)$$

Substituindo  $f$ ,  $P'_m$  e  $\Delta\phi_m$ , respectivamente as equações (3.65), (3.68) e (3.76), na amplitude espalhada pelo  $m$ -ésimo plano [equação (3.66)],

$$\frac{E_m}{E_0} = \frac{r_e F_H}{V_c} \frac{\lambda^2}{2 \sin^2 \theta_B} \exp \left( \left[ -\frac{\mu_0 d}{\sin \theta_B} + \frac{4\pi i d}{\lambda} (\varepsilon - \Delta\eta) \cos \theta_B \right] m \right). \quad (3.77)$$

A amplitude difratada é o resultado da interferência dos raios X espalhados por todo o cristal, obtida da soma das amplitudes espalhadas pelos  $M$  planos,

$$\frac{E_\mu}{E_0} = \frac{r_e F_H}{V_c} \frac{\lambda^2}{2 \sin^2 \theta_B} \sum_{m=0}^{M-1} \exp \left( \left[ -\frac{\mu_0 d}{\sin \theta_B} + \frac{4\pi i d}{\lambda} (\varepsilon - \Delta\eta) \cos \theta_B \right] m \right). \quad (3.78)$$

Usando a soma da progressão geométrica finita,  $\sum_{m=0}^{M-1} e^{am} = (e^{aM} - 1)/(e^a - 1)$  [equação (A.11)] com  $a = (-\mu_0 d / \sin \theta_B + 4\pi i d (\varepsilon - \Delta\eta) \cos \theta_B / \lambda)$ ,

$$\frac{E_\mu}{E_0} = \frac{r_e F_H}{V_c} \frac{\lambda^2}{2 \sin^2 \theta_B} \frac{\exp([- \mu_0 d / \sin \theta_B + 4\pi i d (\varepsilon - \Delta\eta) \cos \theta_B / \lambda] M) - 1}{\exp(-\mu_0 d / \sin \theta_B + 4\pi i d (\varepsilon - \Delta\eta) \cos \theta_B / \lambda) - 1}. \quad (3.79)$$

Para simplificar, a dependência de  $d$  é eliminada fazendo  $dM = D$  no numerador e usando a lei de Bragg sem refração [equação (2.10)] no denominador,

$$\frac{E_\mu}{E_0} = \frac{r_e F_H}{V_c} \frac{\lambda^2}{2 \sin^2 \theta_B} \frac{\exp(-\mu_0 D / \sin \theta_B + 4\pi i D (\varepsilon - \Delta\eta) \cos \theta_B / \lambda) - 1}{\exp(-\mu_0 \lambda / 2 \sin^2 \theta_B + 2\pi i (\varepsilon - \Delta\eta) \cot \theta_B) - 1}. \quad (3.80)$$

O argumento da exponencial no denominador é pequeno, portanto pode ser aproximada pela sua expansão em série de Taylor até primeira ordem,  $e^a = (1 + a)$  [equação (A.4)] com  $a = (-\mu_0\lambda/2\sin^2\theta_B + i2\pi(\varepsilon - \Delta_\eta)\cot\theta_B)$ ,

$$\frac{E_\mu}{E_0} = \frac{r_e F_H}{V_c} \frac{\lambda^2}{2\sin^2\theta_B} \frac{\exp(-\mu_0 D/\sin\theta_B + 4\pi i D(\varepsilon - \Delta_\eta)\cos\theta_B/\lambda) - 1}{-\mu_0\lambda/2\sin^2\theta_B + 2\pi i(\varepsilon - \Delta_\eta)\cot\theta_B}. \quad (3.81)$$

Em experimentos mede-se a intensidade difratada, que é proporcional ao módulo quadrado da amplitude difratada. Fazendo  $I_\mu/I_0 = |E_\mu/E_0|^2$ ,

$$\frac{I_\mu}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{\lambda^4}{4\sin^4\theta_B} \frac{1 + \exp(-2\mu_0 D/\sin\theta_B) - 2\exp(-\mu_0 D/\sin\theta_B)\cos(4\pi D(\varepsilon - \Delta_\eta)\cos\theta_B/\lambda)}{(\mu_0\lambda/2\sin^2\theta_B)^2 + (2\pi(\varepsilon - \Delta_\eta)\cot\theta_B)^2}. \quad (3.82)$$

Evidenciando  $(\mu_0\lambda/2\sin^2\theta_B)^2$  para simplificar,

$$\frac{I_\mu}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{\lambda^2}{\mu_0^2} \frac{1 + \exp(-2\mu_0 D/\sin\theta_B) - 2\exp(-\mu_0 D/\sin\theta_B)\cos(4\pi D(\varepsilon - \Delta_\eta)\cos\theta_B/\lambda)}{1 + (2\pi(\varepsilon - \Delta_\eta)\sin 2\theta_B/\mu_0\lambda)^2}. \quad (3.83)$$

Substituindo o  $\mu_0$  [equação (2.9)] no primeiro termo da equação,

$$\frac{I_\mu}{I_0} = \frac{|F_H|^2}{4F_0'^2} \frac{1 + \exp(-2\mu_0 D/\sin\theta_B) - 2\exp(-\mu_0 D/\sin\theta_B)\cos(4\pi D(\varepsilon - \Delta_\eta)\cos\theta_B/\lambda)}{1 + (2\pi(\varepsilon - \Delta_\eta)\sin 2\theta_B/\mu_0\lambda)^2}. \quad (3.84)$$

Esta é a expressão geral da intensidade difratada semi-cinemática que descreve a técnica de espalhamento ressonante de raios x moles por um cristal de qualquer espessura. A partir da equação (3.83) são obtidas outras expressões: o caso particular para cristal espesso, a largura intrínseca de absorção, a largura integral semi-cinemática como função da espessura, entre outros.

A equação (3.83) ainda pode ser expressa de outra forma, onde a expressão do perfil é simplificada. Evidenciando  $\exp(-\mu_0 D/\sin\theta_B)$ ,

$$\frac{I_\mu}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{\lambda^2}{\mu_0^2} \exp(-\mu_0 D/\sin\theta_B) \frac{\exp(\mu_0 D/\sin\theta_B) + \exp(-\mu_0 D/\sin\theta_B) - 2\cos(4\pi D(\varepsilon - \Delta_\eta)\cos\theta_B/\lambda)}{1 + (2\pi(\varepsilon - \Delta_\eta)\sin 2\theta_B/\mu_0\lambda)^2}. \quad (3.85)$$

Usando  $2\cosh a = (e^a + e^{-a})$  com  $a = \mu_0 D/\sin\theta_B$ ,

$$\frac{I_\mu}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{\lambda^2}{\mu_0^2} 2\exp(-\mu_0 D/\sin\theta_B) \frac{\cosh(\mu_0 D/\sin\theta_B) - \cos(4\pi D(\varepsilon - \Delta_\eta)\cos\theta_B/\lambda)}{1 + (2\pi(\varepsilon - \Delta_\eta)\sin 2\theta_B/\mu_0\lambda)^2}. \quad (3.86)$$

Substituindo o  $\mu_0$  [equação (2.9)] no primeiro termo da equação,

$$\frac{I_\mu}{I_0} = \frac{|F_H|^2}{4F_0'^2} 2\exp(-\mu_0 D/\sin\theta_B) \frac{\cosh(\mu_0 D/\sin\theta_B) - \cos(4\pi D(\varepsilon - \Delta_\eta)\cos\theta_B/\lambda)}{1 + (2\pi(\varepsilon - \Delta_\eta)\sin 2\theta_B/\mu_0\lambda)^2}. \quad (3.87)$$

Para o caso particular de zero absorção linear e zero refração na expressão geral da intensidade difratada semi-cinemática a intensidade difratada cinemática  $I_K$  é obtida. Fazendo  $\mu_0 = 0$  e  $\delta = 0$  ( $\Delta\eta = 0$ ) na equação (3.82),

$$\frac{I_K}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{\lambda^4}{4 \sin^4 \theta_B} \frac{2 - 2 \cos(4\pi D \varepsilon \cos \theta_B / \lambda)}{(2\pi \varepsilon \cot \theta_B)^2}. \quad (3.88)$$

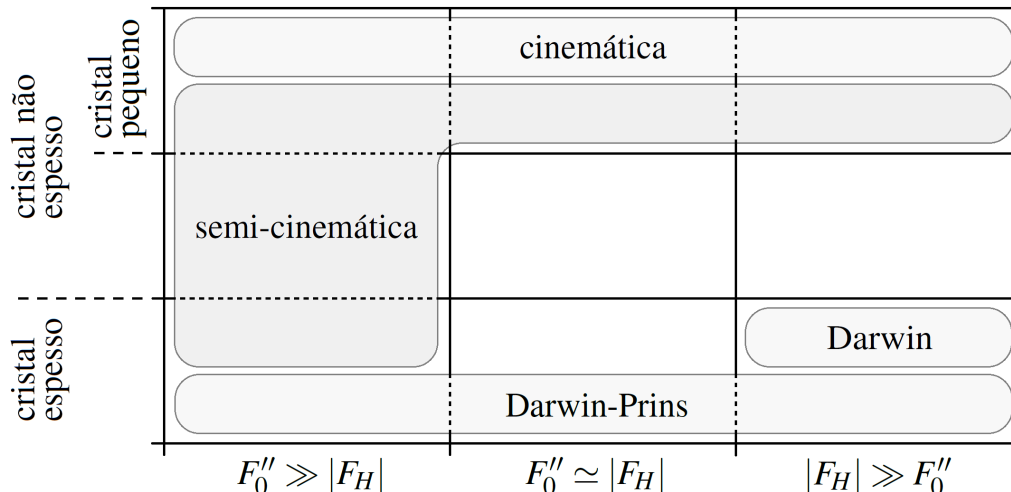
Usando  $2 \sin^2 a = 1 - \cos 2a$ , com  $a = 2\pi D \varepsilon \cos \theta_B / \lambda$ ,

$$\frac{I_K}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{\lambda^2}{\sin^2 \theta_B} \frac{\sin^2(2\pi D \varepsilon \cos \theta_B / \lambda)}{(2\pi \varepsilon \cos \theta_B / \lambda)^2}. \quad (3.89)$$

Está é a expressão da intensidade difratada cinemática considerando uma fonte de raios X paralelos, detector pontual e cristal de planas paralelas de pequena espessura.

As várias teorias da difração de raios X abrangem muitos casos: cristais perfeitos ou com defeitos, cristais pequenos, finitos ou espessos, refração, extinção primária ou absorção linear, entre outros. Teorias que descrevem uma grande quantidade de casos são matematicamente complexas dificultando sua aplicação, como por exemplo, a teoria dinâmica de Laue. Ao tratar de casos particulares pode-se usar aproximações para simplificar as expressões, como na teoria cinemática de Laue e na teoria dinâmica de Darwin, cujas equações da intensidade difratada e da largura do perfil são simples. Desprezar a extinção primária, simplifica o desenvolvimento da teoria semi-cinemática da difração de raios X. Ela abrange cristais fortemente absorvedores de qualquer espessura e cristais pequenos em geral, não abrangendo os casos nos quais a extinção primária é comparável à absorção linear, ou muito maior, conforme ilustrado na Figura 14.

Figura 14 – Abrangência das teorias da difração de raios X em cristais perfeitos. A teoria cinemática de Laue abrange cristais pequenos em geral. A teoria dinâmica de Darwin é apenas para cristais espessos com forte extinção primária. A teoria dinâmica de Darwin-Prins abrange cristais espessos. A teoria semi-cinemática abrange cristais fortemente absorvedores de qualquer espessura e também cristais pequenos em geral.



### 3.5 Cristal espesso

Em cristais fortemente absorvedores de grande espessura apenas os raios X espalhados até determinada profundidade contribuem significativamente para a intensidade difratada. Para raios X moles, que têm pouca penetração, geralmente os cristais são maiores que essa profundidade (WILKINS *et al.*, 2003; THOMAS *et al.*, 2004; PARTZSCH *et al.*, 2012). Por esse motivo, experimentos de difração de raios X moles geralmente podem ser descritos pelo caso particular de cristal espesso. Esta seção apresenta o caso particular de cristal espesso da teoria semi-cinemática, e compara com a teoria dinâmica de Darwin que descreve os efeitos da extinção primária.

Cristais espessos são aqueles que tem espessura maior que a profundidade sondada pelos raios X, discutida na seção 3.9. De modo geral, o caso particular para cristal espesso é obtido considerando um cristal de espessura infinita. A intensidade difratada semi-cinemática para cristal espesso é obtida fazendo  $D \rightarrow \infty$  na equação (3.83),

$$\frac{I_{\mu}^i}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2 \lambda^2}{V_c^2 \mu_0^2} \frac{1}{1 + (2\pi(\varepsilon - \Delta\eta) \sin 2\theta_B / \mu_0 \lambda)^2}. \quad (3.90)$$

Duas grandezas importantes relacionadas à intensidade difratada são a largura do perfil e a intensidade integrada, obtidas a seguir.

A largura à meia altura da intensidade difratada semi-cinemática para cristal espesso é chamada de largura intrínseca de absorção (LIMA *et al.*, 2019). O termo intrínseco se refere a cristal espesso. É obtida da diferença das duas posições de meia altura  $\varepsilon_{1/2}^{\pm}$ , conforme ilustrado na Figura 15, que por sua vez são obtidas da razão entre a intensidade à meia altura e à máxima altura. A intensidade máxima está localizada em  $\varepsilon = \Delta\eta$  [equação (3.90)],

$$\frac{I_{\mu}^i(\varepsilon = \Delta\eta)}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2 \lambda^2}{V_c^2 \mu_0^2}. \quad (3.91)$$

Fazendo a razão  $I_{\mu}^i(\varepsilon = \varepsilon_{1/2}^{\pm}) / I_{\mu}^i(\varepsilon = \Delta\eta) = 1/2$  [equações (3.90) e (3.91)],

$$\frac{I_{\mu}^i(\varepsilon = \varepsilon_{1/2}^{\pm})}{I_{\mu}^i(\varepsilon = \Delta\eta)} = \frac{1}{2} = \frac{1}{1 + (2\pi(\varepsilon_{1/2}^{\pm} - \Delta\eta) \sin 2\theta_B / \mu_0 \lambda)^2}. \quad (3.92)$$

Resolvendo para  $\varepsilon_{1/2}^{\pm}$ ,

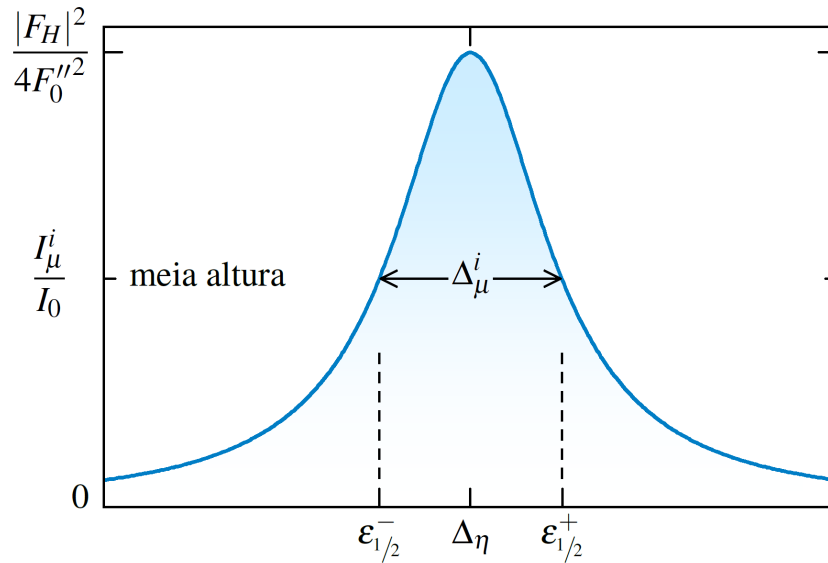
$$\varepsilon_{1/2}^{\pm} = \Delta\eta \pm \mu_0 \lambda / 2\pi \sin 2\theta_B. \quad (3.93)$$

A largura à meia altura é dada pela diferença entre essas duas posições de meia altura,

$$\Delta_{\mu}^i = \varepsilon_{1/2}^{+} - \varepsilon_{1/2}^{-}. \quad (3.94)$$



Figura 15 – Intensidade difratada semi-cinemática intrínseca e largura intrínseca de absorção. A intensidade difratada tem forma lorentziana com intensidade máxima de  $|F_H|^2/4F_0''^2$ , deslocada  $\Delta_\eta$  com relação ao ângulo de Bragg e largura à meia altura de  $\Delta_\mu^i$ , que é a diferença entre as duas posições de meia altura  $\varepsilon_{1/2}^\pm$ .



Fonte: Autor.

Substituindo  $\varepsilon_{1/2}^+$  e  $\varepsilon_{1/2}^-$ ,

$$\Delta_\mu^i = \frac{\mu_0 \lambda}{\pi \sin 2\theta_B}. \quad (3.95)$$

A largura intrínseca de absorção é proporcional ao coeficiente de absorção linear, fornecendo uma maneira indireta para realizar uma espectroscopia de absorção de raios X (*X-ray Absorption Spectroscopy*: XAS).

Substituindo o coeficiente de absorção linear [equação (2.9)] na equação (3.95),

$$\Delta_\mu^i = \frac{2r_e \lambda^2}{\pi V_c \sin 2\theta_B} F_0''. \quad (3.96)$$

Esta expressão é semelhante à expressão da largura intrínseca de extinção ou largura de Darwin [equação (2.17):  $\Delta_D = (2r_e \lambda^2 / \pi V_c \sin 2\theta_B) |F_H|$ ] (DARWIN, 1914b), diferindo pela troca do termo  $|F_H|$  por  $F_0''$ . Essa semelhança é justificada, pois  $F_0''$  quantifica a absorção linear, enquanto  $|F_H|$  quantifica a extinção primária. Generalizando, a largura intrínseca é proporcional ao quantificador da atenuação. Apesar da semelhança dessas duas expressões, a largura intrínseca de extinção é a largura à meia altura de um perfil lorentziano, enquanto a largura intrínseca de extinção é a largura à máxima altura de um perfil em forma de chapéu.

A intensidade integrada intrínseca é obtida integrando a intensidade difratada intrínseca. Fazendo  $A_\mu^i = \int_{-\infty}^{+\infty} I_\mu^i d\varepsilon$  na equação (3.90),

$$\frac{A_\mu^i}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{\lambda^2}{\mu_0^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1 + (2\pi(\varepsilon - \Delta_\eta) \sin 2\theta_B / \mu_0 \lambda)^2} d\varepsilon. \quad (3.97)$$

Usando a integral tabelada,  $\int_{-\infty}^{+\infty} [1/(1+a^2x^2)]dx = \pi/a$  com  $x = (\varepsilon - \Delta_\eta)$ ,  $dx = d\varepsilon$  e  $a = 2\pi \sin 2\theta_B / \mu_0 \lambda$ ,

$$\frac{A_\mu^i}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{\lambda^3}{2\mu_0 \sin 2\theta_B}. \quad (3.98)$$

Coincidentemente, a equação (3.98) é igual à expressão da intensidade integrada da teoria cinemática para um agregado policristalino idealmente imperfeito considerando os efeitos da absorção linear [equação (2.13)] (COMPTON, 1917; WARREN, 1990), embora os modelos de cristal e desenvolvimentos sejam bastante diferentes. A diferença entre esses modelos é discutida na seção 3.7, que trata da intensidade integrada para cristais de qualquer espessura.

Substituindo a largura intrínseca de absorção [equação (3.95)] na equação (3.98),

$$\frac{A_\mu^i}{I_0} = \frac{r_e^2 \lambda^4 |F_H|^2}{2\pi V_c^2 \Delta_\mu^i \sin^2 2\theta_B}. \quad (3.99)$$

Ou ainda, substituindo o coeficiente de absorção [equação (2.9)] na equação (3.98),

$$\frac{A_\mu^i}{I_0} = \frac{r_e \lambda^2}{4V_c \sin 2\theta_B} \frac{|F_H|^2}{F_0''}. \quad (3.100)$$

A intensidade integrada intrínseca é proporcional à razão entre  $|F_H|^2$  e o quantificador da absorção linear  $F_0''$ . Comparando com a intensidade integrada de Darwin [equação (2.19):  $A_D^i/I_0 = (8r_e \lambda^2 / 3\pi V_c \sin 2\theta_B) |F_H|$ ] (DARWIN, 1914b), que é proporcional a  $|F_H|$ , ou ainda, proporcional à razão entre  $|F_H|^2$  e o quantificador da extinção  $|F_H|$ . Generalizando, a intensidade integrada intrínseca é proporcional à razão entre  $|F_H|^2$  e o quantificador da atenuação.

A intensidade difratada pode ser expressa em termos da largura intrínseca de absorção ou do quantificador da absorção linear. Substituindo a largura intrínseca de absorção [equação (3.95)] na (3.90),

$$\frac{I_\mu^i}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{\lambda^2}{\mu_0^2} \frac{1}{1 + 4(\varepsilon - \Delta_\eta)^2 / \Delta_\mu^i{}^2}. \quad (3.101)$$

Substituindo o coeficiente de absorção [equação (2.9)],

$$\frac{I_\mu^i}{I_0} = \frac{|F_H|^2}{4F_0''^2} \frac{1}{1 + 4(\varepsilon - \Delta_\eta)^2 / \Delta_\mu^i{}^2}. \quad (3.102)$$

Nessa expressão fica claro que o perfil tem forma lorentziana com intensidade máxima de  $|F_H|^2 / 4F_0''^2$ , deslocamento com relação ao ângulo de Bragg sem refração de  $\Delta_\eta$  e largura à meia altura de  $\Delta_\mu^i$ .

### 3.6 Espaço recíproco

As análises da técnica espalhamento ressonante de raios X moles geralmente são realizadas no espaço recíproco (FINK *et al.*, 2013; COMIN; DAMASCELLI, 2016). Esta seção apresenta a transformação de coordenada da intensidade difratada no ângulo de espalhamento  $\theta$  para a magnitude do vetor de espalhamento  $Q$ .

Primeiramente, a transformação de coordenada é descrita. O módulo do vetor de espalhamento é dado por  $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ , que na posição de Bragg é

$$Q_B = 4\pi \sin \theta_B / \lambda = 2\pi / d. \quad (3.103)$$

As quantidades  $\varepsilon$  e  $\Delta_\eta$  são pequenas variações em torno de  $\theta_B$  e podem ser relacionadas à pequenas variações em torno de  $Q_B$ . Um pequeno desvio no ângulo de espalhamento de  $\varepsilon$  resulta num pequeno desvio na magnitude do vetor de espalhamento representado por  $s$ ,

$$Q_B + s = 4\pi \sin(\theta_B + \varepsilon) / \lambda. \quad (3.104)$$

Do seno da soma para  $\varepsilon$  pequeno,  $\sin(\theta_B + \varepsilon) = \sin \theta_B + \varepsilon \cos \theta_B$ ,

$$Q_B + s = 4\pi \sin \theta_B / \lambda + 4\pi \varepsilon \cos \theta_B / \lambda. \quad (3.105)$$

Resultando em

$$s = 4\pi \varepsilon \cos \theta_B / \lambda. \quad (3.106)$$

Da mesma maneira o deslocamento da reflexão causado pela refração no espaço recíproco  $s_\eta$ ,

$$s_\eta = 4\pi \Delta_\eta \cos \theta_B / \lambda. \quad (3.107)$$

A quantidade  $s_\eta$  pode ser expressa em termos do incremento no índice de refração  $\delta$  substituindo o deslocamento da reflexão causado pela refração  $\Delta_\eta$  [equação (3.26)],

$$s_\eta = 8\pi \delta \cos \theta_B / \sin 2\theta_B \lambda. \quad (3.108)$$

Usando  $\sin 2\theta_B = 2 \sin \theta_B \cos \theta_B$ ,

$$s_\eta = 4\pi \delta / \lambda \sin \theta_B. \quad (3.109)$$

Escrevendo em termos do módulo do vetor de espalhamento na posição de Bragg [equação (3.103)],

$$s_\eta = 16\pi^2 \delta / \lambda^2 Q_B. \quad (3.110)$$

A profundidade de absorção  $\xi_\mu$  é uma grandeza importante para a transformação de coordenada. É definida como a profundidade do cristal na qual os raios X espalhados emergem com  $1/e$  (aproximadamente 36,8%) da sua intensidade incidente. Pode ser obtida facilmente da lei de Lambert-Beer [equação (2.5):  $I_P/I_0 = e^{-\mu_0 P'}$ ]. Conforme ilustrado na Figura 16, o caminho percorrido no cristal pelos raios X espalhados na profundidade de absorção é  $P' = \overline{ABC}$ , do triângulo retângulo BCD,

$$P' = 2\xi_\mu / \sin \theta_B. \quad (3.111)$$

Da lei de Lambert-Beer para  $I_P/I_0 = 1/e$ ,

$$1/e = \exp(-2\xi_\mu \mu_0 / \sin \theta_B). \quad (3.112)$$

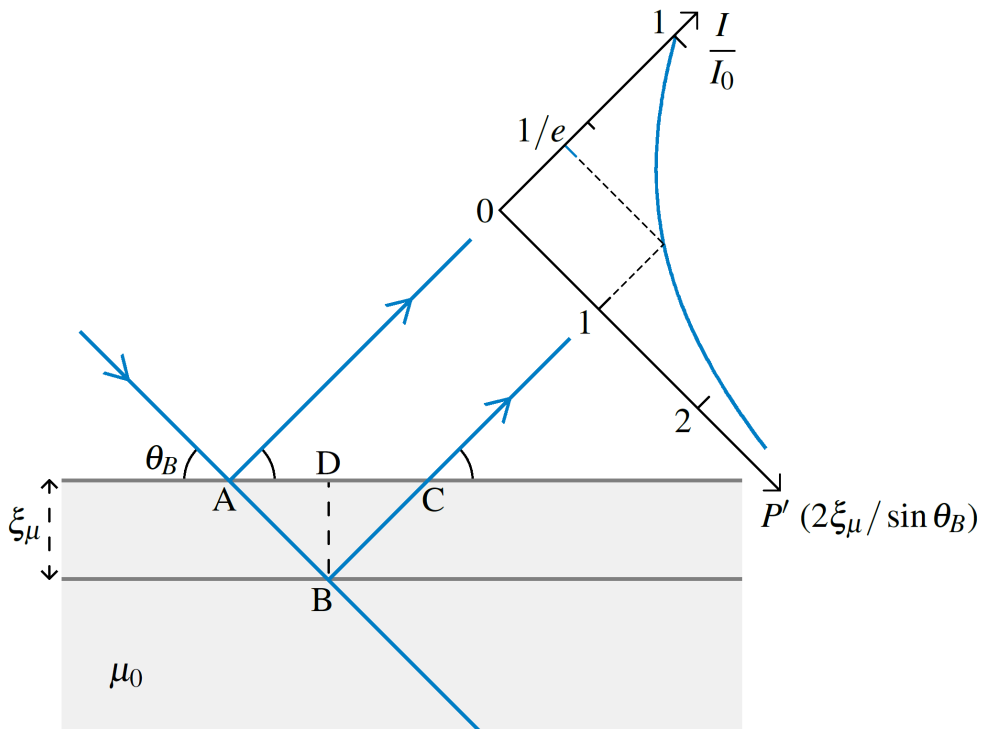
Resolvendo,

$$\xi_\mu = \frac{\sin \theta_B}{2\mu_0}. \quad (3.113)$$

Substituindo o coeficiente de absorção linear [equação (2.9)],

$$\xi_\mu = \frac{V_c \sin \theta_B}{4r_e \lambda F_0''}. \quad (3.114)$$

Figura 16 – Representação geométrica da profundidade de absorção. A profundidade de absorção  $\xi_\mu$  é a profundidade na qual os raios X espalhados emergem com  $1/e$  ( $\approx 0,368$ ) da intensidade incidente. O caminho percorrido no cristal pelos raios X espalhados a uma profundidade  $\xi_\mu$  é igual à  $\overline{ABC}$ .



Reescrevendo a equação (3.113) em termos do módulo do vetor de espalhamento na posição de Bragg  $Q_B$  [equação (3.103)],

$$\xi_\mu = \frac{Q_B \lambda}{8\pi\mu_0}. \quad (3.115)$$

Sabendo que  $\mu_0 \sim 1/E^3$  e da relação de Planck–Einstein  $\lambda \sim 1/E$ , a profundidade de absorção para determinada reflexão é proporcional ao quadrado da energia dos fótons de raios X [ $\xi_\mu \sim E^2$ ].

Com as equações da transformação de coordenada [equações (3.103), (3.106) e (3.107)] e a profundidade de absorção [equação (3.113)] as expressões da intensidade difratada obtidas anteriormente podem ser reescritas no espaço recíproco. Fazendo a transformação de coordenada na intensidade difratada semi-cinemática [equação (3.83)],

$$\frac{I_\mu}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{64\pi^2 \xi_\mu^2}{Q_B^2} \frac{1 + e^{-D/\xi_\mu} - 2e^{-D/2\xi_\mu} \cos((s - s_\eta)D)}{1 + 4(s - s_\eta)^2 \xi_\mu^2}. \quad (3.116)$$

Na forma alternativa [equação (3.86)],

$$\frac{I_\mu}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{128\pi^2 \xi_\mu^2}{Q_B^2} e^{-D/2\xi_\mu} \frac{\cosh(D/2\xi_\mu) - \cos((s - s_\eta)D)}{1 + 4(s - s_\eta)^2 \xi_\mu^2}. \quad (3.117)$$

Em termos de  $F_0''$  [equação (3.84)],

$$\frac{I_\mu}{I_0} = \frac{|F_H|^2}{4F_0''^2} \frac{1 + e^{-D/\xi_\mu} - 2e^{-D/2\xi_\mu} \cos((s - s_\eta)D)}{1 + 4(s - s_\eta)^2 \xi_\mu^2}. \quad (3.118)$$

A intensidade difratada intrínseca é obtida fazendo  $D \rightarrow \infty$  na equação (3.116) ou aplicando a transformação de coordenada na equação (3.90),

$$\frac{I_\mu^i}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{64\pi^2 \xi_\mu^2}{Q_B^2} \frac{1}{1 + 4(s - s_\eta)^2 \xi_\mu^2}. \quad (3.119)$$

Ou na equação (3.102)

$$\frac{I_\mu^i}{I_0} = \frac{|F_H|^2}{4F_0''^2} \frac{1}{1 + 4(s - s_\eta)^2 \xi_\mu^2}. \quad (3.120)$$

Comparando com a expressão da intensidade difratada intrínseca em  $\theta$  [equação (3.101)] percebe-se que a largura intrínseca de absorção na coordenada da magnitude do vetor de espalhamento é o inverso da profundidade de absorção,

$$\Delta_\mu^i = 1/\xi_\mu. \quad (3.121)$$

A expressão do perfil intrínseco de absorção em  $Q$  [equação (3.121)] é semelhante à lorentziana de Ornstein–Zernike (ORNSTEIN; ZERNIKE, 1914).

Fazendo o caso particular de zero absorção linear e zero refração, é obtido a intensidade difratada cinemática  $I_K$ . Para facilitar os cálculos, a equação (3.116) é reagrupada,

$$\frac{I_\mu}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{64\pi^2}{Q_B^2} \frac{1 + e^{-D/\xi_\mu} - 2e^{-D/2\xi_\mu} \cos((s - s_\eta)D)}{1/\xi_\mu^2 + 4(s - s_\eta)^2}. \quad (3.122)$$

Fazendo  $\mu_0 = 0$  ( $\xi_\mu \rightarrow \infty$ ) e  $s_\eta = 0$ ,

$$\frac{I_K}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{64\pi^2}{Q_B^2} \frac{2 - 2\cos(sD)}{4s^2}. \quad (3.123)$$

Usando  $2\sin^2(a/2) = (1 - \cos a)$  com  $a = sD$ ,

$$\frac{I_K}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{64\pi^2}{Q_B^2} \frac{\sin^2(sD/2)}{s^2}. \quad (3.124)$$

Para facilitar a visualização, as expressões da intensidade difratada semi-cinemática, semi-cinemática intrínseca e cinemática são simplificadas usando algumas abreviações. A espessura do cristal é abreviada por um múltiplo da profundidade de absorção  $n = D/\xi_\mu$ . A varredura angular e o deslocamento causado pela refração são abreviados por um múltiplo da largura intrínseca de absorção  $x = (s - s_\eta)\xi_\mu$ . Substituindo a profundidade de absorção na intensidade máxima semi-cinemática  $|F_H|^2/4F_0''^2 = (8\pi r_e |F_H| \xi_\mu / V_c Q_B)^2$ . Substituindo nas equações (3.116), (3.119) e (3.124),

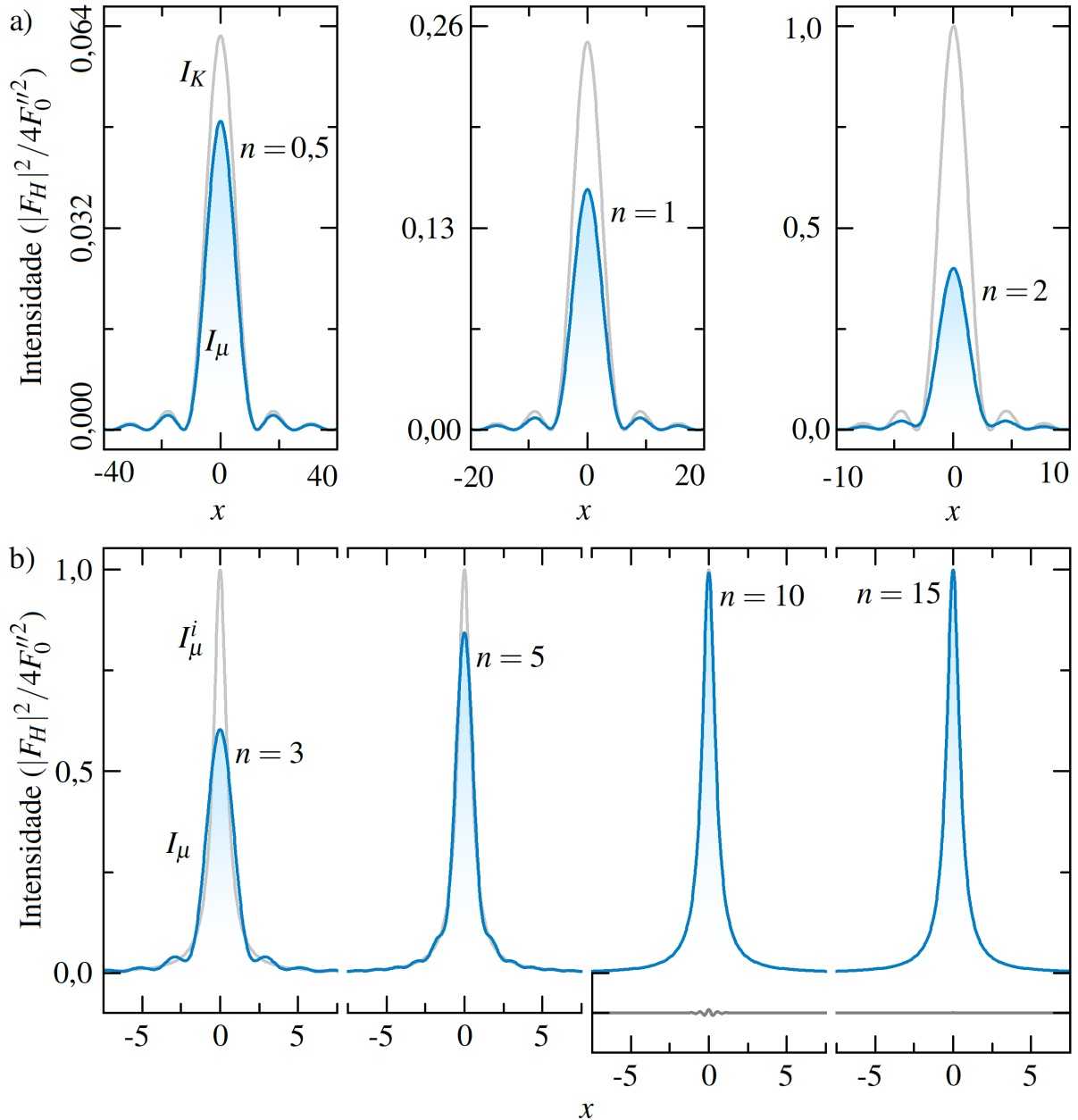
$$\frac{I_\mu}{I_0} = \frac{|F_H|^2}{4F_0''^2} \frac{1 + e^{-n} - 2e^{-n/2} \cos(nx)}{1 + 4x^2}, \quad (3.125)$$

$$\frac{I_\mu^i}{I_0} = \frac{|F_H|^2}{4F_0''^2} \frac{1}{1 + 4x^2}, \quad (3.126)$$

$$\frac{I_K}{I_0} = \frac{|F_H|^2}{4F_0''^2} \frac{\sin^2(nx/2)}{x^2}. \quad (3.127)$$

Na abreviação da intensidade difratada cinemática o deslocamento causado pela refração é considerado. Na coordenada  $x$ , a intensidade difratada semi-cinemática intrínseca [equação (3.126)] é uma lorentziana com largura à meia altura igual à 1 e intensidade máxima igual à  $|F_H|^2/4F_0''^2$ . A Figura 17 mostra a comparação entre as intensidades difratadas  $I_K$ ,  $I_\mu$  e  $I_\mu^i$  para cristais de diferentes espessuras. Para cristais pequenos a intensidade semi-cinemática é semelhante à intensidade cinemática, mas ligeiramente menor. Com o aumento da espessura, as franjas de interferência amenizam até saturar na intensidade difratada semi-cinemática intrínseca.

Figura 17 – Intensidade difratada semi-cinemática para cristais de várias espessuras. a) Comparação entre a intensidade semi-cinemática  $I_\mu$  [equação (3.125)] e a intensidade cinemática  $I_K$  [equação (3.127)] para  $n$  iguais à 0,5, 1 e 2 ( $n = D/\xi_\mu$ ). Com o crescimento de  $n$  as intensidades  $I_\mu$  e  $I_K$  se diferem. b) Comparação entre a intensidade semi-cinemática  $I_\mu$  e a intensidade semi-cinemática intrínseca  $I_\mu^i$  [equação (3.126)] para  $n$  iguais à 3, 5, 10 e 15. Com o crescimento de  $n$  as intensidades  $I_\mu$  e  $I_\mu^i$  se aproximam. Para  $n$  iguais à 10 e 15 é mostrada ( $I_\mu^i - I_\mu$ ).



Fonte: Autor.

### 3.7 Intensidade integrada

A intensidade integrada é uma maneira prática de estudar o comportamento das reflexões. Para raios X duros, é usada na resolução e refinamento de estruturas (RIETVELD, 1969; SHELDRICK, 2008). Para raios X moles, em particular na técnica RSXS, a intensidade integrada é usada no estudo das modulações de spin, carga e orbital (FINK *et al.*, 2013; COMIN;

DAMASCELLI, 2016), como detalhado no capítulo 5. Esta seção apresenta a intensidade integrada semi-cinemática como uma função da espessura do cristal.

A intensidade integrada é obtida integrando a intensidade difratada em toda a reflexão.

Fazendo  $A_\mu = \int_{-\infty}^{+\infty} I_\mu ds$  na equação (3.116),

$$\frac{A_\mu}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{64\pi^2 \xi_\mu^2}{Q_B^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1 + e^{-D/\xi_\mu} - 2e^{-D/2\xi_\mu} \cos((s-s_\eta)D)}{1 + 4(s-s_\eta)^2 \xi_\mu^2} ds. \quad (3.128)$$

Evidenciando os termos independentes e separando as integrais,

$$\frac{A_\mu}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{64\pi^2 \xi_\mu^2}{Q_B^2} \left[ (1 + e^{-D/\xi_\mu}) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1 + 4(s-s_\eta)^2 \xi_\mu^2} ds \right. \quad (3.129)$$

$$\left. - 2e^{-D/2\xi_\mu} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos((s-s_\eta)D)}{1 + 4(s-s_\eta)^2 \xi_\mu^2} ds \right]. \quad (3.130)$$

Fazendo  $2\xi_\mu/D = a$ ,  $(s-s_\eta)D = x$  e  $Dds = dx$  nas integrais,

$$\frac{A_\mu}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{64\pi^2 \xi_\mu^2}{Q_B^2} \left[ \frac{(1 + e^{-D/\xi_\mu})}{D} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1 + a^2 x^2} dx \right. \quad (3.131)$$

$$\left. - \frac{2e^{-D/2\xi_\mu}}{D} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos x}{1 + a^2 x^2} dx \right]. \quad (3.132)$$

Usando as integrais tabeladas  $\int_{-\infty}^{+\infty} [1/(1+a^2x^2)] dx = \pi/a$  e  $\int_{-\infty}^{+\infty} [\cos x/(1+a^2x^2)] dx = \pi/e^{1/a} a$ ,

$$\frac{A_\mu}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{64\pi^2 \xi_\mu^2}{Q_B^2} \left[ \frac{(1 + e^{-D/\xi_\mu})}{D} \frac{\pi}{a} - \frac{2e^{-D/2\xi_\mu}}{D} \frac{\pi e^{-1/a}}{a} \right]. \quad (3.133)$$

Substituindo  $a = 2\xi_\mu/D$ ,

$$\frac{A_\mu}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{64\pi^2 \xi_\mu^2}{Q_B^2} \left[ \frac{(1 + e^{-D/\xi_\mu})}{D} \frac{\pi D}{2\xi_\mu} - \frac{2e^{-D/2\xi_\mu}}{D} \frac{\pi D e^{-D/2\xi_\mu}}{2\xi_\mu} \right]. \quad (3.134)$$

Resolvendo, a intensidade integrada semi-cinemática como uma função da espessura do cristal é obtida,

$$\frac{A_\mu}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{32\pi^3 \xi_\mu}{Q_B^2} (1 - e^{-D/\xi_\mu}). \quad (3.135)$$

Note que a intensidade integrada semi-cinemática é proporcional a  $|F_H|^2$  para qualquer espessura. A equação (3.135) é igual à expressão da intensidade integrada da teoria cinemática para um agregado policristalino idealmente imperfeito considerando os efeitos da absorção linear (AUTHIER, 2001), conforme também ocorreu para cristal espesso [equação (3.98)]. O desenvolvimento da expressão para policristais consiste na soma das intensidades difratadas em diferentes profundidades considerando a atenuação pela absorção linear, portanto



a interferência não é considerada. Em contrapartida, neste trabalho a soma é realizada nas amplitudes. Apesar dessa diferença significativa os resultados coincidem.

Para o caso particular de cristal espesso, a intensidade integrada semi-cinemática intrínseca  $A_\mu^i$  é obtida. Fazendo  $D \rightarrow \infty$ ,

$$\frac{A_\mu^i}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{32\pi^3 \xi_\mu}{Q_B^2}. \quad (3.136)$$

Ou em termos da largura intrínseca de absorção [equação (3.121)],

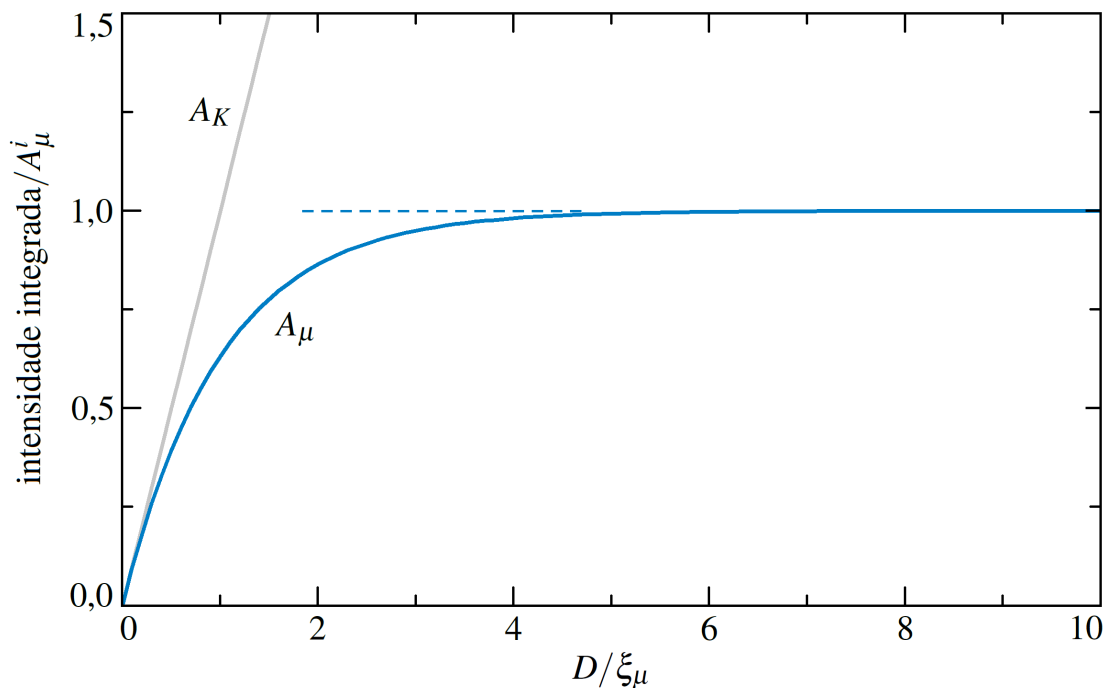
$$\frac{A_\mu^i}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{32\pi^3}{Q_B^2 \Delta_\mu^i}. \quad (3.137)$$

Reescrevendo a intensidade integrada semi-cinemática [equação (3.135)] em termos da intensidade integrada intrínseca,

$$A_\mu = A_\mu^i (1 - e^{-D/\xi_\mu}). \quad (3.138)$$

A intensidade integrada semi-cinemática cresce com o aumento da espessura do cristal até atingir seu valor intrínseco para cristal espesso, conforme mostrado na Figura 18.

Figura 18 – Comportamento da intensidade integrada semi-cinemática com a espessura do cristal. A intensidade integrada semi-cinemática  $A_\mu$  [equação (3.138)] cresce com o aumento da espessura até saturar na intensidade integrada intrínseca  $A_\mu^i$  [equação (3.136)]. Enquanto que, a intensidade integrada cinemática  $A_K$  [equação (3.140)] cresce linearmente com a espessura.



Fonte: Autor.

Para o caso particular de zero absorção, a intensidade integrada cinemática  $A_K$  é obtida. Para  $\mu_0 \rightarrow 0$  ( $\xi_\mu \rightarrow \infty$ ) a razão  $D/\xi_\mu$  é muito pequena, portanto a exponencial natural da equação (3.138) pode ser aproximada para sua expansão em série de Taylor até primeira ordem  $e^a = 1 + a$  [equação (A.4)], com  $a = -D/\xi_\mu$ ,

$$A_K = A_\mu^i (1 - 1 + D/\xi_\mu). \quad (3.139)$$

Resolvendo,

$$A_K = A_\mu^i \frac{D}{\xi_\mu}. \quad (3.140)$$

Substituindo  $A_\mu^i$  [equação (3.136)],

$$\frac{A_K}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{32\pi^3 D}{Q_B^2}. \quad (3.141)$$

A intensidade integrada cinemática cresce linearmente com a espessura do cristal, conforme ilustrado na Figura 18.

A intensidade integrada semi-cinemática inversa também é obtida, ela descreve a espessura do cristal como uma função da intensidade integrada. A função inversa é obtida resolvendo a equação (3.138) para  $D$ ,

$$D = -\xi_\mu \ln(1 - A_\mu/A_\mu^i). \quad (3.142)$$

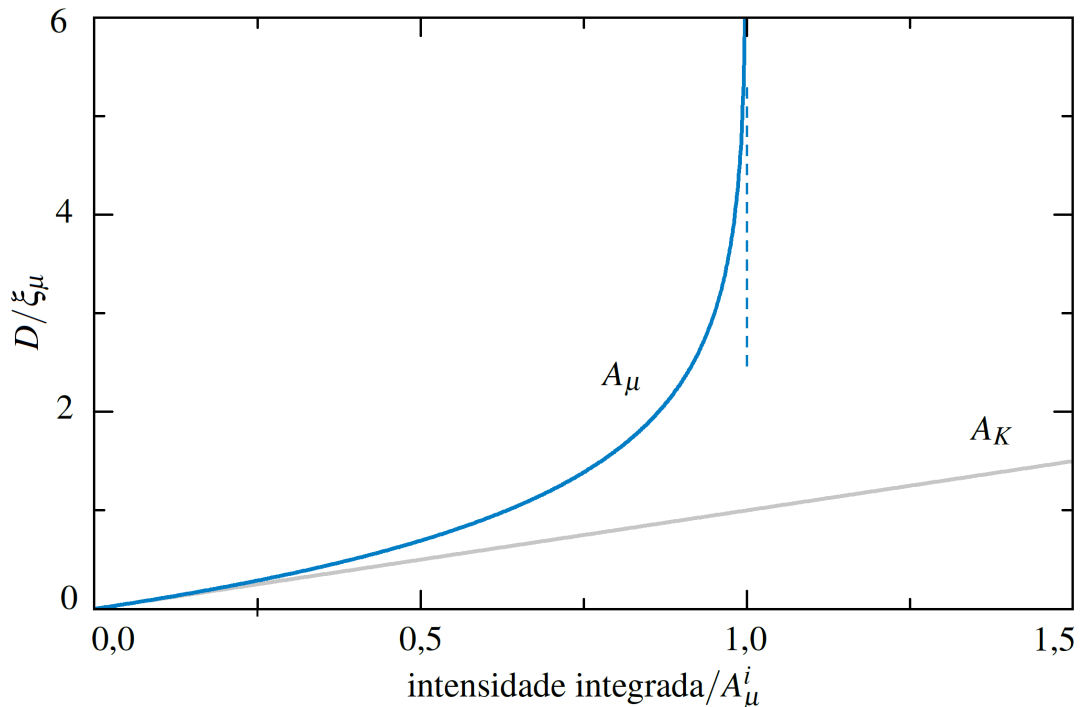
O domínio da intensidade integrada semi-cinemática inversa vai até  $A_\mu^i$ , limite no qual a espessura tende ao infinito, conforme ilustrado na Figura 19. O domínio da intensidade integrada semi-cinemática inversa vai até  $A_\mu^i$ , limite no qual a espessura tende ao infinito, conforme ilustrado na Figura 19.

Para o caso particular de zero absorção a intensidade integrada cinemática  $A_K$  é obtida. Para  $\mu_0 \rightarrow 0$  ( $A_\mu^i \rightarrow \infty$ ) a razão  $A_\mu/A_\mu^i$  é muito pequena, portanto o logaritmo natural na equação (3.142) pode ser aproximado para sua expansão em série de Taylor até primeira ordem  $\ln(1 + a) = a$  [equação (A.5)], com  $a = -A_\mu/A_\mu^i$ . Como este é o regime cinemático,  $A_\mu$  é substituído por  $A_K$ ,

$$D = \xi_\mu \frac{A_K}{A_\mu^i}. \quad (3.143)$$

Como esperado, essa é a inversa da equação (3.140).

Figura 19 – Comportamento da espessura do cristal com a intensidade integrada semi-cinemática. Como esperado, este é o inverso do gráfico da Figura 18. Na teoria semi-cinemática, a espessura do cristal [equação (3.142)] cresce com a intensidade integrada, com limite na intensidade integrada intrínseca onde a espessura tende ao infinito. Enquanto na teoria cinemática, a espessura cresce linearmente com a intensidade integrada [equação (3.143)].



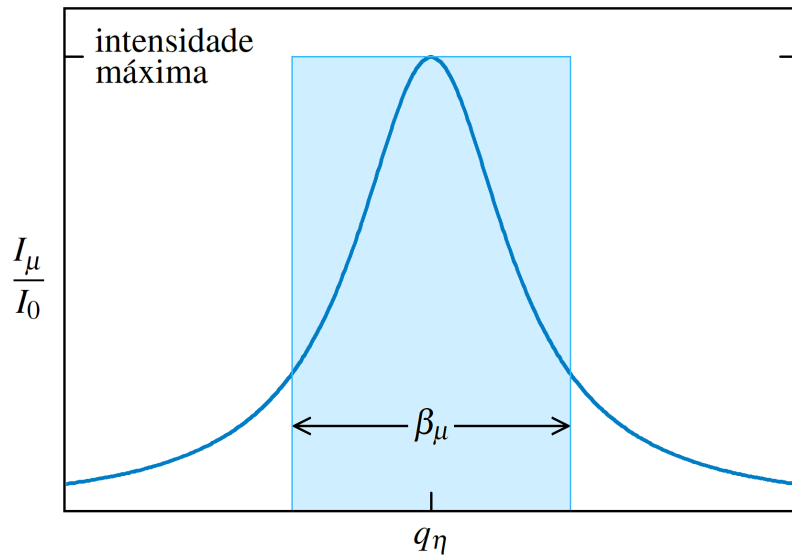
Fonte: Autor.

### 3.8 Largura do perfil

A largura do perfil reflete características do cristal. Para cristais pequenos, a largura é inversamente proporcional à espessura, como descrito pela equação de Scherrer (SCHERRER, 1918). Para cristais perfeitos e espessos, a largura é proporcional ao quantificador da extinção primária, como descrito pela largura de Darwin (DARWIN, 1914b). Para cristais imperfeitos e espessos, a largura é proporcional ao coeficiente de absorção linear, nomeada de largura intrínseca de absorção (SÈVE *et al.*, 1998; LIMA *et al.*, 2019). Esta seção apresenta a largura integral semi-cinemática como uma função da espessura do cristal, da qual a equação de Scherrer é um caso particular para  $\mu_0 = 0$  e a largura intrínseca de absorção é um caso particular para  $D \rightarrow \infty$ .

A largura integral semi-cinemática é definida como a razão entre a intensidade integrada e a intensidade difratada máxima. A intensidade difratada pode ser representada como um retângulo de altura igual à intensidade máxima e largura igual à largura integral, portanto a área é igual à intensidade integrada, conforme ilustrado na Figura 20. A intensidade difratada

Figura 20 – Representação da largura integral semi-cinemática. A largura integral semi-cinemática  $\beta_\mu$  é a razão entre a intensidade integrada e a intensidade difratada máxima. A intensidade difratada pode ser representada por um retângulo de altura igual à intensidade máxima e largura igual à largura integral.



Fonte: Autor.

máxima está localizada em  $s_\eta$ . Fazendo  $s = s_\eta$  na equação (3.116),

$$\frac{I_\mu^{\max}}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{64\pi^2 \xi_\mu^2}{Q_B^2} (1 + e^{-D/\xi_\mu} - 2e^{-D/2\xi_\mu}). \quad (3.144)$$

Rearranjando,

$$\frac{I_\mu^{\max}}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2}{V_c^2} \frac{64\pi^2 \xi_\mu^2}{Q_B^2} (1 - e^{-D/2\xi_\mu})^2. \quad (3.145)$$

Fazendo  $\beta_\mu = A_\mu / I_\mu^{\max}$ , respectivamente equações (3.135) e (3.145),

$$\beta_\mu = \frac{A_\mu}{I_\mu^{\max}} = \frac{\pi}{2\xi_\mu} \frac{1 - e^{-D/\xi_\mu}}{(1 - e^{-D/2\xi_\mu})^2}. \quad (3.146)$$

Resolvendo,

$$\beta_\mu = \frac{\pi}{2\xi_\mu} \frac{1 + e^{-D/2\xi_\mu}}{1 - e^{-D/2\xi_\mu}}. \quad (3.147)$$

Usando  $\coth(a/2) = (1 + e^{-a})/(1 - e^{-a})$ ,

$$\beta_\mu = \frac{\pi}{2\xi_\mu} \coth(D/4\xi_\mu). \quad (3.148)$$

Essa expressão pode ser entendida como uma generalização da equação de Scherrer considerando os efeitos da absorção linear.

Para o caso particular de cristal espesso a largura integral semi-cinemática intrínseca  $\beta_\mu^i$  é obtida. Fazendo  $D \rightarrow \infty$  na equação (3.148), a cotangente hiperbólica é igual à 1,

$$\beta_\mu^i = \frac{\pi}{2\xi_\mu}. \quad (3.149)$$

Ou em termos de  $\Delta_\mu^i$  [equação (3.121)],

$$\beta_\mu^i = \frac{\pi\Delta_\mu^i}{2}. \quad (3.150)$$

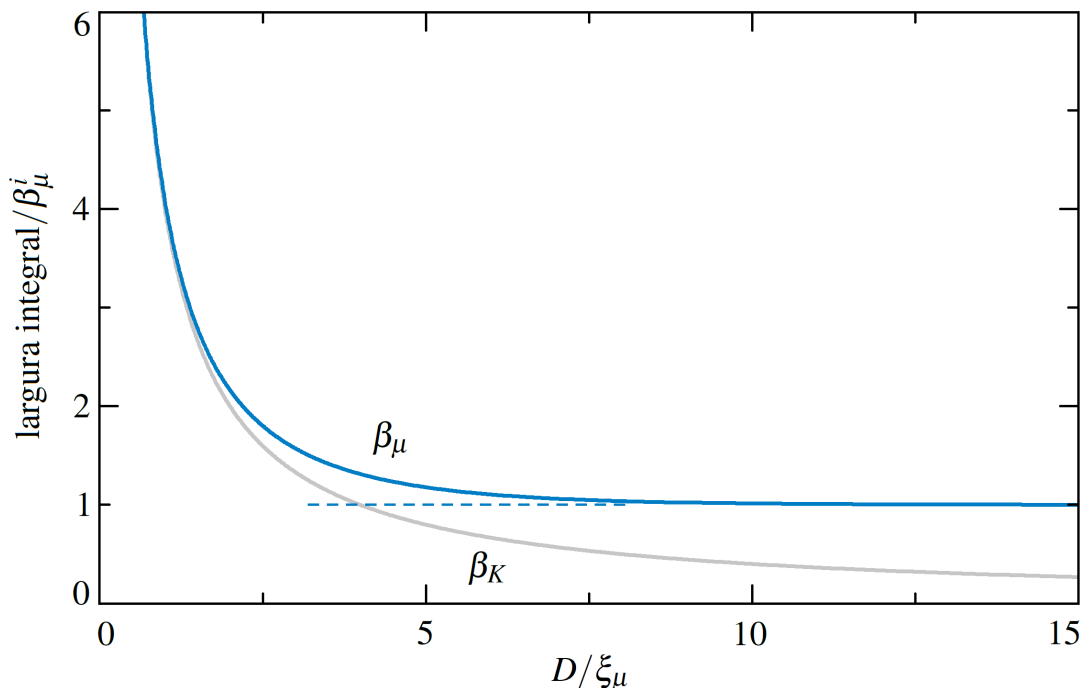
Como esperado, esta é a relação entre a largura à meia altura e a largura integral de um perfil lorentziano. Reescrevendo a largura integral semi-cinemática [equação (3.148)] em termos da largura integral semi-cinemática intrínseca [equação (3.149)],

$$\beta_\mu = \beta_\mu^i \coth(D/4\xi_\mu). \quad (3.151)$$

A largura integral semi-cinemática decresce com o aumento da espessura do cristal até saturar no seu valor intrínseco para cristal espesso, conforme mostrado na Figura 21.

Para o caso particular de zero absorção, a largura integral cinemática  $\beta_K$  é obtida. Para  $\mu_0 \rightarrow 0$  ( $\xi_\mu \rightarrow \infty$ ) a razão  $D/4\xi_\mu$  é muito pequena, portanto a função cotangente hiperbólica

Figura 21 – Comportamento da largura integral semi-cinemática com a espessura do cristal. A largura integral semi-cinemática  $\beta_\mu$  [equação (3.151)] decresce com o aumento da espessura do cristal até saturar na largura integral semi-cinemática intrínseca  $\beta_\mu^i$  [equação (3.149)]. Enquanto a largura integral cinemática  $\beta_K$ , dada pela equação de Scherrer [equação (3.152)], decresce continuamente com a espessura. Para cristais pequenos a largura integral semi-cinemática coincide com a equação de Scherrer.



na equação (3.151) pode ser aproximada para sua expansão em série de Laurent até o primeiro termo,  $\coth a = 1/a$  [equação (A.8)] com  $a = D/4\xi_\mu$ ,

$$\beta_K = \beta_\mu^i \frac{4\xi_\mu}{D}. \quad (3.152)$$

Substituindo a largura integral semi-cinemática intrínseca [equação (3.149)],

$$\beta_K = \frac{2\pi}{D}. \quad (3.153)$$

Esta é a equação de Scherrer no espaço recíproco com o fator de forma de Scherrer igual à 1, valor quando a largura integral é usada (SCHERRER, 1918; STOKES; WILSON, 1942). A largura integral cinemática decresce continuamente com a espessura, conforme ilustrado na Figura 21.

A largura integral semi-cinemática inversa descreve a espessura do cristal como uma função da largura integral. A função inversa é obtida resolvendo a equação (3.151) para  $D$ ,

$$D = 4\xi_\mu \coth^{-1}(\beta_\mu/\beta_\mu^i). \quad (3.154)$$

Escrevendo em termos de  $\beta_\mu^i$  [equação (3.149)],

$$D = \frac{2\pi}{\beta_\mu^i} \coth^{-1}(\beta_\mu/\beta_\mu^i). \quad (3.155)$$

Reescrevendo de uma forma alternativa, usando  $2 \coth^{-1} a = \ln((a+1)/(a-1))$  com  $a = \beta_\mu/\beta_\mu^i$ ,

$$D = \frac{\pi}{\beta_\mu^i} \ln \left( \frac{\beta_\mu/\beta_\mu^i + 1}{\beta_\mu/\beta_\mu^i - 1} \right). \quad (3.156)$$

O domínio da largura integral semi-cinemática inversa começa em  $\beta_\mu^i$ , limite no qual a espessura tende ao infinito, conforme ilustrado na Figura 22.

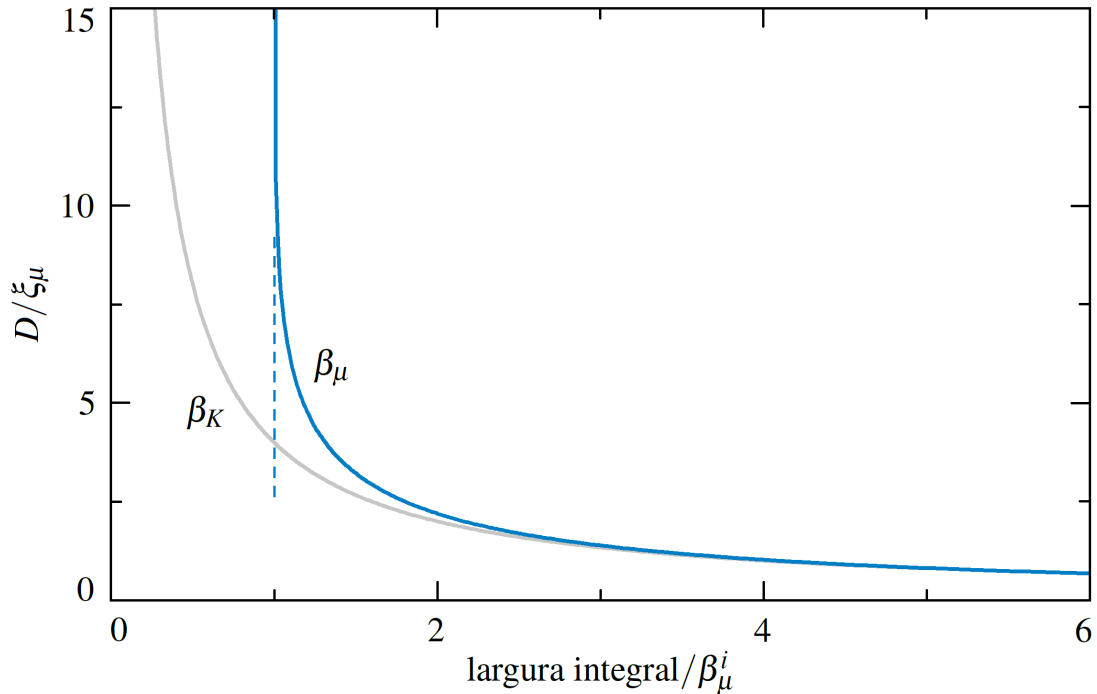
Para o caso particular de zero absorção, a largura integral cinemática é obtida. Para  $\mu_0 \rightarrow 0$  ( $\beta_\mu^i \rightarrow 0$ ) a razão  $\beta_\mu/\beta_\mu^i$  é muito grande, portanto a função arco-cotangente hiperbólica da equação (3.154) pode ser aproximada para sua expansão em série de Laurent até o primeiro termo,  $\coth^{-1} a = 1/a$  [equação (A.9)] com  $a = \beta_\mu/\beta_\mu^i$ . Como este é o regime cinemático,  $\beta_\mu$  foi substituído por  $\beta_K$ ,

$$D = \xi_\mu \frac{4\beta_\mu^i}{\beta_K}. \quad (3.157)$$

Substituindo a largura integral semi-cinemática intrínseca [equação (3.149)],

$$D = \frac{2\pi}{\beta_K}. \quad (3.158)$$

Figura 22 – Comportamento da espessura do cristal com a largura integral semi-cinemática. Como esperado este é o inverso do gráfico da Figura 21. Na teoria semi-cinemática, partindo da largura integral intrínseca, com o crescimento da largura integral a espessura do cristal decresce [equação (3.154)]. Enquanto na teoria semi-cinemática, segundo a equação de Scherrer [equação (3.157)], a espessura decresce continuamente com o aumento da largura integral.



Fonte: Autor.

Como esperado essa é equação de Scherrer, inversa em  $D$  da equação (3.153). Na equação de Scherrer, a espessura do cristal decresce com o aumento da largura integral, conforme ilustrado na Figura 22.

Geralmente a equação de Scherrer é usada no espaço real,

$$D_K = \frac{\lambda}{2\beta_K \cos \theta_B}. \quad (3.159)$$

O fator de forma é igual à 1 quando a largura integral é usada (SCHERRER, 1918; STOKES; WILSON, 1942). O sub-inscrito  $K$  foi inserido para destacar que a espessura do cristal foi calculada pela equação de Scherrer. O cálculo da espessura de cristais fortemente absorvedores usando a equação de Scherrer ocasiona um erro por não considerar os efeitos da absorção linear. A espessura de cristais fortemente absorvedores deve ser calculada usando a expressão da largura integral semi-cinemática inversa [equação (3.154)]. Dessa equação pode-se obter um fator de correção para a espessura calculada pela equação de Scherrer.

A largura integral semi-cinemática inversa [equação (3.154)] é reescrita em  $\theta$ , pois a equação de Scherrer geralmente é usada nesta coordenada. Substituindo a profundidade de

absorção [equação (3.113)] e a largura integral intrínseca [equações (3.150) e (3.95)],

$$D = \frac{2 \sin \theta_B}{\mu_0} \coth^{-1} (2\beta_\mu \sin 2\theta_B / \mu_0 \lambda). \quad (3.160)$$

Substituindo a equação de Scherrer [equação (3.159)],

$$D = D_K \frac{2\beta_\mu \cos \theta_B}{\lambda} \frac{2 \sin \theta_B}{\mu_0} \coth^{-1} (2\beta_\mu \sin 2\theta_B / \mu_0 \lambda). \quad (3.161)$$

Usando  $\sin 2\theta_B = 2 \sin \theta_B \cos \theta_B$  e resolvendo,

$$D = D_K \frac{2\beta_\mu \sin 2\theta_B}{\mu_0 \lambda} \coth^{-1} (2\beta_\mu \sin 2\theta_B / \mu_0 \lambda). \quad (3.162)$$

O coeficiente de correção para absorção linear para a espessura do cristal calculada pela equação de Scherrer é  $(2\beta_\mu \sin 2\theta_B / \mu_0 \lambda) \coth^{-1} (2\beta_\mu \sin 2\theta_B / \mu_0 \lambda)$ .

A correção para a largura integral é obtida usando a expressão da largura integral semi-cinemática. Resolvendo a equação 3.160 para  $\beta_\mu$ ,

$$\beta_\mu = \frac{\mu_0 \lambda}{2 \sin 2\theta_B} \coth (\mu_0 D / 2 \sin \theta_B). \quad (3.163)$$

Substituindo a equação de Scherrer [equação (3.159)],

$$\beta_\mu = \beta_K \frac{D \cos 2\theta_B}{\lambda} \frac{\mu_0 \lambda}{2 \sin 2\theta_B} \coth (\mu_0 D / 2 \sin \theta_B). \quad (3.164)$$

Usando  $\sin 2\theta_B = 2 \sin \theta_B \cos \theta_B$  e resolvendo,

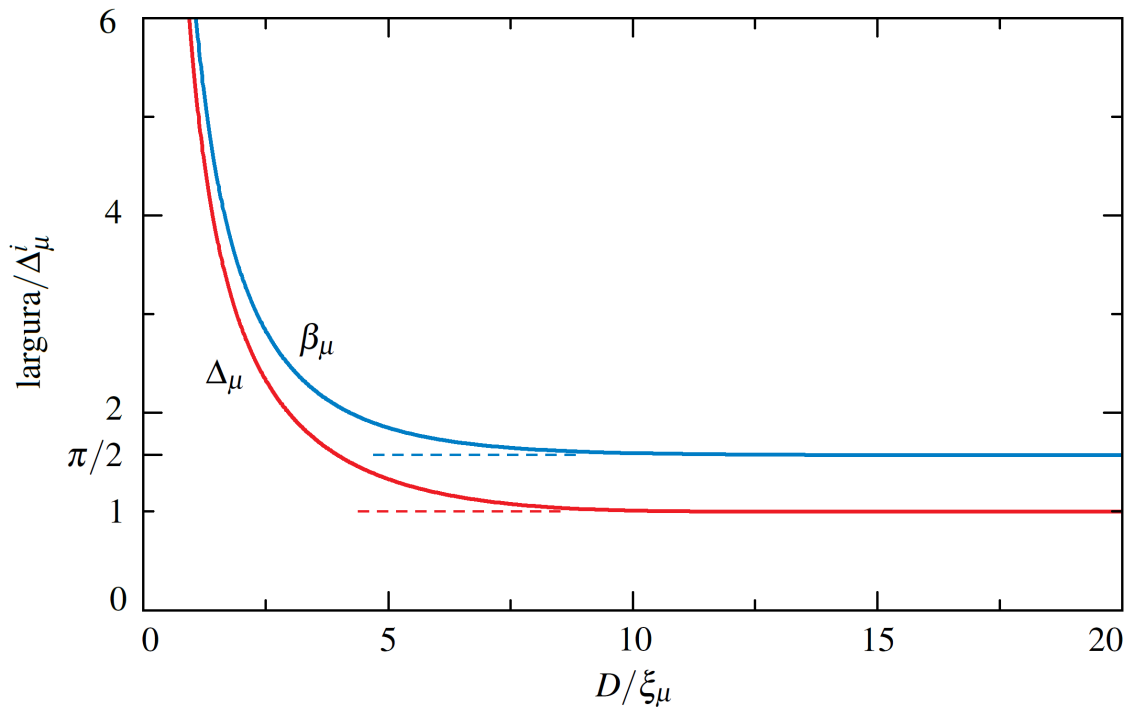
$$\beta_\mu = \beta_K \frac{\mu_0 D}{2 \sin \theta_B} \coth (\mu_0 D / 2 \sin \theta_B). \quad (3.165)$$

Para a largura integral, o coeficiente de correção é  $(\mu_0 D / 2 \sin \theta_B) \coth (\mu_0 D / 2 \sin \theta_B)$ .

Não foi possível obter analiticamente a largura à meia altura da intensidade difratada semi-cinemática  $\Delta_\mu$  como uma função da espessura do cristal, no entanto, foi obtido a expressão para a largura integral. O comportamento de  $\Delta_\mu$  foi calculado computacionalmente usando uma rotina escrita em C++. Nessa rotina, a largura à meia altura é calculada a partir da equação (3.125), em termos da largura intrínseca de absorção  $\Delta_\mu^i$  como uma função de  $D/\xi_\mu$ , obtendo assim o comportamental geral. A Figura 23 mostra esse comportamento em comparação com a largura integral semi-cinemática [equação (3.151)]. A largura à meia altura decresce com o aumento da espessura do cristal, até saturar no valor intrínseco. A análise computacional reafirma a razão entre a largura integral semi-cinemática intrínseca e a largura intrínseca de absorção como sendo  $\pi/2$  [equação (3.150)]. A razão  $\beta_\mu/\Delta_\mu$  revela diferenças nos comportamentos dessas duas larguras, e é discutida na próxima seção.



Figura 23 – Comportamento da largura à meia altura semi-cinemática com a espessura do cristal. A largura à meia altura  $\Delta_\mu$  foi calculada computacionalmente a partir da equação (3.125). A largura à meia altura decresce com o aumento da espessura do cristal, até saturar na largura intrínseca de absorção  $\Delta_\mu^i$ , mesmo comportamento da largura integral semi-cinemática.



Fonte: Autor.

### 3.9 Profundidade sondada

Em cristais espessos, somente o volume próximo à face de incidência dos raios X contribui significativamente com a intensidade medida. Para raios X moles, que tem pouca penetração, essa profundidade sondada é muito pequena. Acredita-se que a RSXS sonda apenas até o comprimento de correlação (WILKINS *et al.*, 2003; THOMAS *et al.*, 2004; PARTZSCH *et al.*, 2012), no entanto, há divergências quanto a sua definição, uma dessas definições é igual à profundidade de absorção (THOMAS *et al.*, 2004). Esta seção estima a profundidade de sondagem usando a intensidade integrada e a largura do perfil. Para essa estimativa, a profundidade de sondagem é definida como a mínima espessura do cristal na qual o perfil intrínseco de absorção é observado.

Inicialmente, a profundidade de sondagem é estimada analisando a correspondência entre a intensidade integrada e a largura integral nas formulações semi-cinemática, semi-cinemática intrínseca e cinemática como função da espessura do cristal. A razão entre a intensi-

dade integrada semi-cinemática e seu valor intrínseco é dada pela equação (3.138),

$$\frac{A_{\mu}}{A_{\mu}^i} = 1 - e^{-D/\xi_{\mu}}. \quad (3.166)$$

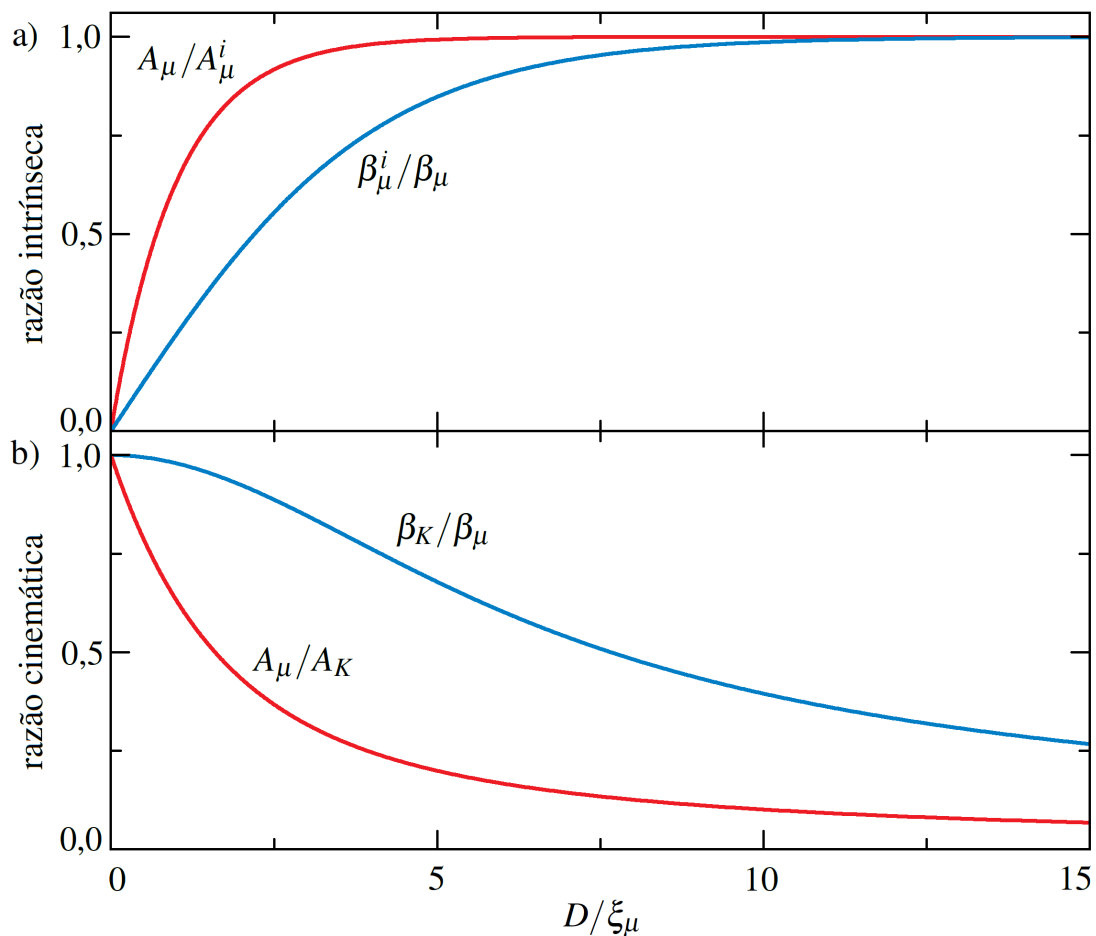
A razão entre a intensidade integrada semi-cinemática e cinemática é obtida da razão entre as equações (3.138) e (3.140),

$$\frac{A_{\mu}}{A_K} = \frac{1 - e^{-D/\xi_{\mu}}}{D/\xi_{\mu}}. \quad (3.167)$$

A razão entre a largura integral semi-cinemática intrínseca e seu valor em função da espessura do cristal é dada pela equação (3.151),

$$\frac{\beta_{\mu}^i}{\beta_{\mu}} = \frac{1}{\coth(D/4\xi_{\mu})}. \quad (3.168)$$

Figura 24 – Razão entre as intensidades integradas e as larguras integrais com a espessura do cristal. a) Razão entre a intensidade integrada semi-cinemática e seu valor intrínseco  $A_{\mu}/A_{\mu}^i$  [equação (3.166)] e entre a largura integral semi-cinemática intrínseca e seus valores em função da espessura  $\beta_{\mu}^i/\beta_{\mu}$  [equação (3.168)]. b) Razão entre a intensidade integrada semi-cinemática e cinemática  $A_{\mu}/A_K$  [equação (3.167)] e entre a largura integral cinemática e semi-cinemática  $\beta_K/\beta_{\mu}$  [equação (3.169)].



A razão entre a largura integral cinemática e semi-cinemática é obtida da razão entre as equações (3.152) e (3.151),

$$\frac{\beta_K}{\beta_\mu} = \frac{1}{(D/4\xi_\mu) \coth(D/4\xi_\mu)}. \quad (3.169)$$

A intensidade integrada semi-cinemática e a largura integral semi-cinemática convergem suavemente aos valores intrínsecos. Não sendo possível definir uma profundidade de sondagem exata, pois depende do valor da correspondência entre a intensidade integrada ou a largura integral e seus valores intrínsecos. Quando comparado com o comportamento da largura integral, a intensidade integrada diverge mais rapidamente dos valores cinemáticos e converge mais rápido ao seu valor intrínseco, como mostrado na Figura 24. Observando o comportamento da intensidade integrada, a profundidade de sondagem é estimada próximo de  $5\xi_\mu$ , e quando observado o comportamento da largura integral é estimada próximo de  $10\xi_\mu$ .

Alguns valores da razão da Figura 24 em função da espessura do cristal são mostrados na Tabela 1. Para cristal de espessura igual à profundidade de absorção, a intensidade integrada semi-cinemática é apenas 63% da intensidade integrada intrínseca, e a largura integral semi-cinemática ainda é 4 vezes maior que a largura integral semi-cinemática intrínseca, concordância de 25%. Ainda em  $D = \xi_\mu$ , a intensidade integrada semi-cinemática é 63% da intensidade

Tabela 1 – Razão entre as intensidades integradas e as larguras integrais com a espessura do cristal. Os valores foram calculados com as equações (3.167), (3.169), (3.166) e (3.168), respectivamente.

$D$ em unidade de $\xi_\mu$	Razão( $D$ )			
	$A_\mu/A_K(D)$	$\beta_K/\beta_\mu(D)$	$A_\mu/A_\mu^i(D)$	$\beta_\mu^i/\beta_\mu(D)$
1,0	0,63	0,98	0,63	0,25
5,0	0,20	0,68	0,99	0,85
9,0	0,11	0,44	1,0	0,98
12	0,083	0,33	1,0	1,0

Fonte: Autor.

Tabela 2 – Valores da espessura do cristal para razão entre as intensidades integradas e as larguras integrais.  $D(A_\mu/A_K)$  e  $D(\beta_K/\beta_\mu)$  foram calculadas numericamente da Figura 24, pois as equações (3.167) e (3.169) não possuem inversa.  $D(A_\mu/A_\mu^i)$  e  $D(\beta_\mu^i/\beta_\mu)$  foram calculados das equações (3.142) e (3.155), respectivamente.

Razão	$D$ (Razão) em quantidade de $\xi_\mu$			
	$D(A_\mu/A_K)$	$D(\beta_K/\beta_\mu)$	$D(A_\mu/A_\mu^i)$	$D(\beta_\mu^i/\beta_\mu)$
0,99	0,019	0,70	4,6	10,6
0,98	0,040	0,99	3,9	9,2
0,95	0,10	1,6	3,0	7,3
0,90	0,20	2,3	2,3	5,9

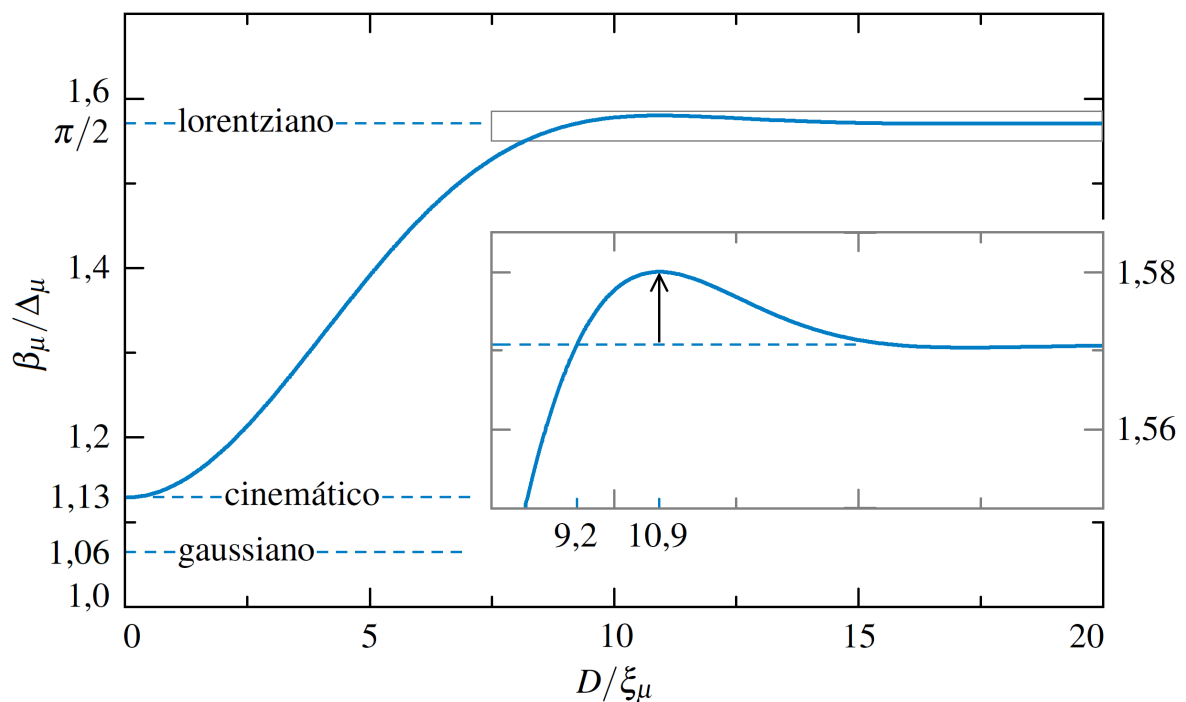
Fonte: Autor.

integrada cinemática, e a largura integral semi-cinemática tem uma concordância de 98% com a largura integral cinemática. Para  $D = 5\xi_\mu$  a razão  $A_\mu/A_\mu^i$  é 0,99, enquanto que para  $\beta_\mu^i/\beta_\mu$  é de apenas 0,85. A correspondência de aproximadamente 100% só é obtida próximo de  $9\xi_\mu$  para  $A_\mu/A_\mu^i$  e de  $12\xi_\mu$  para  $\beta_\mu^i/\beta_\mu$ .

Alguns valores da espessura do cristal em função da razão são mostrados na Tabela 2. A concordância da teoria semi-cinemática com a cinemática ocorre apenas em cristais pequenos. Uma razão de 0,90 é obtida em  $0,20\xi_\mu$  para  $A_\mu/A_K$  e em  $2,3\xi_\mu$  para  $\beta_K/\beta_\mu$ , enquanto uma razão de 0,99 é obtida apenas em  $0,019\xi_\mu$  e  $0,70\xi_\mu$ , respectivamente. A convergência da teoria semi-cinemática para seu valor intrínseco ocorre próximo de  $10\xi_\mu$ . A concordância de 98,0% entre a intensidade integrada semi-cinemática e seu valor intrínseco ocorre em  $3,9\xi_\mu$ , e entre a largura integral semi-cinemática e seu valor intrínseco ocorre em  $9,2\xi_\mu$ . A concordância de 99,0% dessas grandezas ocorre em  $4,6\xi_\mu$  e  $10,6\xi_\mu$ , respectivamente.

O perfil semi-cinemático progride suavemente do perfil cinemático em cristais pequenos para o perfil intrínseco de absorção em cristais espessos. O perfil intrínseco de absorção tem forma lorentziana, enquanto o perfil da teoria cinemática é frequentemente aproximado por uma gaussiana (AZAROFF, 1968). A razão entre a largura integral e a largura à meia

Figura 25 – Comportamento da razão entre a largura integral e a largura à meia altura semi-cinemática. A razão  $\beta_\mu/\Delta_\mu$  para um perfil lorentziano  $\pi/2 \approx 1,57$ , gaussiano 1,06 e cinemático 1,13 são destacadas. O inserte destaca o comportamento de  $\beta_\mu/\Delta_\mu$  próximo ao perfil lorentziano.



altura de um perfil lorentziano é  $\pi/2 \approx 1,57$ , de um perfil gaussiano é  $\sqrt{\pi/\ln 2}/2 \approx 1,06$ , e do perfil cinemático é aproximadamente 1,13. Sabendo disso, o comportamento do perfil semi-cinemático com a espessura do cristal pode ser analisado observando o comportamento da razão entre a largura integral semi-cinemática [equação (3.151)] e a largura à meia altura calculada computacionalmente [Figura 23], conforme ilustrado na Figura 25. Para cristal pequeno  $\beta_\mu/\Delta_\mu$  é 1,13, valor característico do perfil cinemático. Com o aumento da espessura do cristal,  $\beta_\mu/\Delta_\mu$  se aproxima do valor característico do perfil lorentziano, cruzando-o em aproximadamente  $9,2\xi_\mu$ . Em aproximadamente  $10,9\xi_\mu$  ocorre um máximo de  $\beta_\mu/\Delta_\mu$  com valor 1,58, muito próximo ao perfil lorentziano, como destacado no inserte da Figura 25. Continuando com o aumento da espessura cristal,  $\beta_\mu/\Delta_\mu$  se aproxima novamente do valor característico do perfil lorentziana, atingindo-o em aproximadamente  $15,0\xi_\mu$ .

A profundidade sondada não tem um valor exato, no qual a intensidade difratada converge rapidamente para a intensidade semi-cinemática intrínseca, pois ocorre uma lenta convergência. Usando a intensidade integrada e a largura do perfil estima-se que a difração de raios X em cristais fortemente absorvedores sonda uma profundidade de aproximadamente  $10\xi_\mu$  ( $= 5 \sin \theta_B/\mu_0$ ).

## 4 TEORIA DINÂMICA DE LAUE

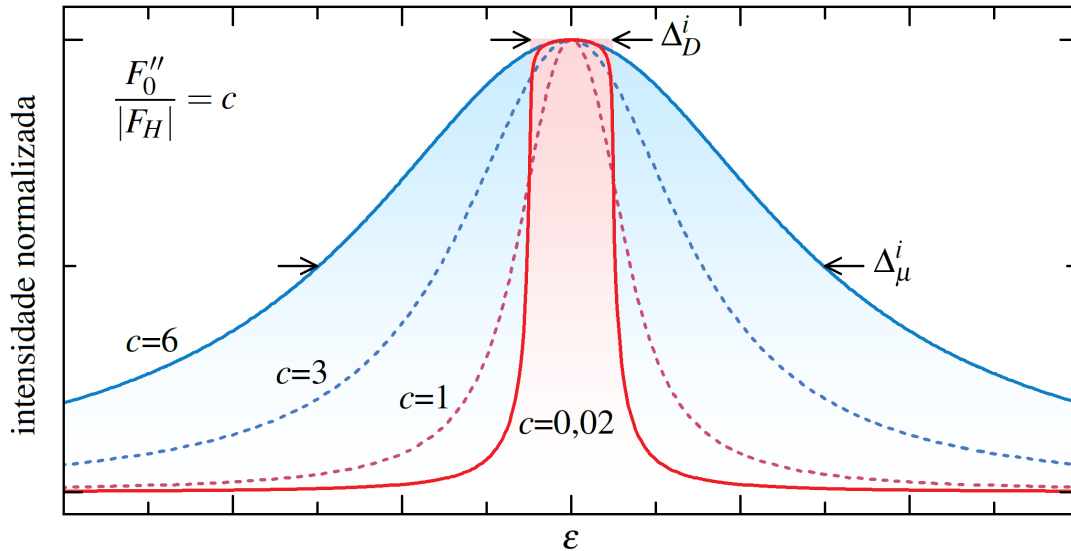
Este capítulo apresenta a comparação entre a teoria semi-cinemática para raios X moles em cristais e a teoria dinâmica de Laue. A seção 4.1 mostra que a aproximação semi-cinemática da teoria dinâmica de Laue que resulta na mesma expressão da intensidade difratada semi-cinemática obtida na seção 3.4. A seção 4.2 revisa o caso particular de zero absorção da teoria dinâmica de Laue que resulta na teoria dinâmica de Darwin para cristal de qualquer espessura. A seção 4.3 apresenta a largura integral considerando os efeitos da extinção primária.

### 4.1 Aproximação semi-cinemática

A teoria dinâmica de Laue (LAUE, 1931) descreve de maneira completa a difração de raios X em cristais perfeitos, no entanto, sua complexidade reduz drasticamente as aplicações. Na prática, utilizam-se aproximações que descrevem satisfatoriamente os casos de interesse. Por exemplo, a teoria cinemática de Laue para resolver e refinar estruturas cristalinas (RIETVELD, 1969; SHELDRIK, 2008); a equação de Scherrer na estimativa do tamanho de nanocristais (SCHERRER, 1918; MUNIZ *et al.*, 2016; MIRANDA; SASAKI, 2018); a largura de Darwin na descrição do alargamento instrumental de monocromadores (DARWIN, 1914b; SABINE, 1987; WANG *et al.*, 2008). Essas teorias foram formuladas independentemente da teoria dinâmica de Laue, mas são casos particulares e/ou aproximações dessa teoria mais geral. Esta seção mostra que a teoria semi-cinemática da difração de raios X moles em cristais também é um caso particular da teoria dinâmico de Laue.

A Figura 26 mostra o comportamento da intensidade difratada da teoria dinâmica de Laue [equação (2.20)] no limite de cristal espesso com a razão entre o quantificador da extinção primária e da absorção linear. Quando a extinção primária é muito maior que a absorção linear ( $F_0''/|F_H| = 0,02$ ), a intensidade difratada tem forma de chapéu, como na teoria dinâmica de Darwin. Quando a absorção linear é muito maior que a extinção primária ( $F_0''/|F_H| = 6$ ), a intensidade difratada tem forma lorentziana, como na teoria semi-cinemática. Para essa razão a diferença entre a largura à meia altura calculada numericamente e a largura intrínseca de absorção para  $F_0''$  é de apenas 1,4%. Essa rápida análise indica que a teoria dinâmica de Darwin é um caso particular de zero absorção ( $|F_H| \gg F_0''$ ), como demonstrado analiticamente na seção 4.2, e que a teoria semi-cinemática é um caso particular da aproximação semi-cinemática ( $F_0'' \gg |F_H|$ ) da teoria dinâmica de Laue, como demonstrado analiticamente a seguir.

Figura 26 – Comportamento da intensidade difratada da teoria dinâmica de Laue com a absorção linear. Mantendo  $|F_H|$  fixo,  $F_0''$  foi aumentado seguindo a relação  $F_0''/|F_H| = c$  com  $c$  igual a 0,02, 1, 3 e 6, na equação (2.20) no limite de cristal espesso. Para  $c=0,02$  o perfil é semelhante ao perfil da teoria dinâmica de Darwin. Com o aumento de  $F_0''$ , o perfil alarga até saturar numa forma lorentziano. Para  $c=6$  o perfil tem forma lorentziana com razão entre a largura à meia altura calculada numericamente e a largura intrínseca de absorção [equação (3.96)] de 1,014.



Fonte: Autor.

A aproximação semi-cinemática é descrita matematicamente semelhante aos dois cenários dos cristais superabsorvedores comentados na seção 3.1. Primeiro, em cristal imperfeito nos quais os defeitos impedem duplas reflexões coerentes e a atenuação dos raios X é causada unicamente pela absorção linear, representado matematicamente por  $F_{\bar{H}} = 0$ . Segundo, em cristal perfeito em reflexões nas quais a absorção linear é muito maior que a extinção primária, matematicamente  $F_0'' \gg |F_H| = |F_{\bar{H}}^*|$ . Ambos os cenários resultam na mesma expressão da intensidade difratada. Por simplicidade aqui é tratado o caso  $F_{\bar{H}} = 0$ .

Fazendo  $F_{\bar{H}} = 0$ , a abreviação  $q = 0$  [equação (2.25)]. Fazendo  $q = 0$  na expressão da intensidade difratada da teoria dinâmica de Laue na formulação de Zachariasen e correção de Wilkins para o caso Bragg simétrico [equação (2.20)],

$$\frac{I_Z}{I_0} = \frac{|\psi_H|^2 (\sin^2 av + \sinh^2 aw)}{|z^2| + (|z^2| + |z|^2) \sinh^2 aw - (|z^2| - |z|^2) \sin^2 av + \text{Re}(-z^*z) \sinh 2aw + \text{Im}(z^*z) \sin 2av}. \quad (4.1)$$

Usando  $|z^2| = |z|^2$  e  $z^*z = |z|^2$ ,

$$\frac{I_Z}{I_0} = \frac{|\psi_H|^2 (\sin^2 av + \sinh^2 aw)}{|z^2| + 2|z|^2 \sinh^2 aw + \text{Re}(-|z|^2) \sinh 2aw + \text{Im}(|z|^2) \sin 2av}. \quad (4.2)$$

Fazendo  $\text{Re}(-|z|^2) = -|z|^2$  e  $\text{Im}(|z|^2) = 0$ ,

$$\frac{I_Z}{I_0} = \frac{|\psi_H|^2 (\sin^2 av + \sinh^2 aw)}{|z^2| + 2|z|^2 \sinh^2 aw - |z|^2 \sinh 2aw}. \quad (4.3)$$

Reagrupando,

$$\frac{I_Z}{I_0} = \frac{|\psi_H|^2}{|z|^2} \frac{\sin^2 av + \sinh^2 aw}{1 + 2 \sinh^2 aw - \sinh 2aw}. \quad (4.4)$$

Esta é a expressão para o caso particular da aproximação semi-cinemática.

Usando  $2 \sin^2 x = (1 - \cos 2x)$  com  $x = av$  e  $2 \sinh x = (e^x - e^{-x})$  com  $x = aw$ ,

$$\frac{I_Z}{I_0} = \frac{|\psi_H|^2}{|z|^2} \frac{1/2 - (\cos 2av)/2 + [(e^{aw} - e^{-aw})/2]^2}{1 + 2[(e^{aw} - e^{-aw})/2]^2 - [e^{2aw}/2 - e^{-2aw}/2]}. \quad (4.5)$$

Das potências,

$$\frac{I_Z}{I_0} = \frac{|\psi_H|^2}{|z|^2} \frac{1/2 - (\cos 2av)/2 + e^{2aw}/4 - 1/2 + e^{-2aw}/4}{1 + e^{2aw}/2 - 1 + e^{-2aw}/2 - e^{2aw}/2 + e^{-2aw}/2}. \quad (4.6)$$

Resolvendo o numerador e o denominador,

$$\frac{I_L}{I_0} = \frac{|\psi_H|^2}{|z|^2} \frac{(e^{-2aw} + e^{2aw} - 2 \cos 2av)/4}{e^{-2aw}}. \quad (4.7)$$

Fazendo a divisão,

$$\frac{I_Z}{I_0} = |\psi_H|^2 \frac{1 + e^{4aw} - 2e^{2aw} \cos 2av}{4|z|^2}. \quad (4.8)$$

Fazendo  $q = 0$  na abreviação  $z$  [equação (2.27)]:  $(v + iw) = \sqrt{q + z^2}$ ,

$$v + iw = z. \quad (4.9)$$

Do módulo quadrado,

$$|z|^2 = v^2 + w^2. \quad (4.10)$$

Substituindo a equação (4.10) na equação (4.8),

$$\frac{I_Z}{I_0} = |\psi_H|^2 \frac{1 + e^{4aw} - 2e^{2aw} \cos 2av}{4(v^2 + w^2)}. \quad (4.11)$$

Reagrupando,

$$\frac{I_Z}{I_0} = \frac{|\psi_H|^2}{4w^2} \frac{1 + e^{4aw} - 2e^{2aw} \cos 2av}{1 + (v/w)^2}. \quad (4.12)$$

Desenvolvendo a abreviação  $z$  para obter  $v$  e  $w$ . Substituindo  $\psi_0$  [equação (2.23)] em  $z$  [equação (2.26)],

$$z = \varepsilon \sin 2\theta_B - (r_e \lambda^2 / \pi V_c) F_0. \quad (4.13)$$

Substituindo  $F_0 = F_0^R + iF_0''$ ,

$$z = \varepsilon \sin 2\theta_B - (r_e \lambda^2 / \pi V_c) F_0^R - i(r_e \lambda^2 / \pi V_c) F_0''. \quad (4.14)$$



Substituindo  $\Delta_\eta$  [equação (3.27)] e  $\mu_0$  [equação (2.9)],

$$z = \varepsilon \sin 2\theta_B - \Delta_\eta \sin 2\theta_B - i\mu_0\lambda/2\pi. \quad (4.15)$$

Reagrupando,

$$z = (\varepsilon - \Delta_\eta) \sin 2\theta_B - i\mu_0\lambda/2\pi. \quad (4.16)$$

Da equação (4.10),  $v = \text{Re}(z)$  e  $w = \text{Im}(z)$ ,

$$v = (\varepsilon - \Delta_\eta) \sin 2\theta_B, \quad (4.17)$$

$$w = -\mu_0\lambda/2\pi. \quad (4.18)$$

Para facilitar a substituição na equação (4.12), os termos  $aw$ ,  $av$  e  $v/w$  são desenvolvidos separadamente. Das equações (2.24) e (4.17),

$$av = \frac{\pi D}{\sin \theta_B \lambda} (\varepsilon - \Delta_\eta) \sin 2\theta_B. \quad (4.19)$$

Usando  $\sin 2\theta_B = 2 \sin \theta_B \cos \theta_B$  e resolvendo,

$$av = 2\pi D (\varepsilon - \Delta_\eta) \cos \theta_B / \lambda. \quad (4.20)$$

Das equações (2.24) e (4.18),

$$aw = \frac{\pi D}{\sin \theta_B \lambda} \frac{-\mu_0\lambda}{2\pi}. \quad (4.21)$$

Resolvendo,

$$aw = -\mu_0 D / 2 \sin \theta_B. \quad (4.22)$$

Das equações (4.17) e (4.18),

$$v/w = \frac{(\varepsilon - \Delta_\eta) \sin 2\theta_B}{-\mu_0\lambda/2\pi}. \quad (4.23)$$

Substituindo  $\Delta_\mu^i$  [equação (3.95)],

$$v/w = -(\varepsilon - \Delta_\eta) / \Delta_\mu^i. \quad (4.24)$$

Finalmente, substituindo as equações (2.21), (4.20), (4.22) e (4.24) na equação (4.12),

$$\frac{I_Z}{I_0} = \frac{r_e^2 |F_H|^2 \lambda^2}{V_c^2 \mu_0^2} \frac{1 + \exp(-2\mu_0 D / \sin \theta_B) - 2 \exp(-\mu_0 D / \sin \theta_B) \cos(4\pi D (\varepsilon - \Delta_\eta) \cos \theta_B / \lambda)}{1 + 4(\varepsilon - \Delta_\eta)^2 / \Delta_\mu^i{}^2}. \quad (4.25)$$

Esta expressão é igual à equação (3.83), demonstrando que a aproximação semi-cinemática da teoria dinâmica de Laue é igual à teoria semi-cinemática da difração de raios X moles em cristais. Em cristais fortemente absorvedores a extinção primária pode ser desprezada e a expressão para a intensidade difratada é simplificada, facilitando sua aplicação e permitindo outros desenvolvimentos.

## 4.2 Zero absorção

A difração de raios X duros em cristais perfeitos pode ser descrita considerando apenas a extinção primária e a refração, pois nessas energias a extinção primária é a principal responsável pela atenuação dos raios X, uma vez que a absorção linear é muito pequena. A teoria dinâmica de Darwin considera apenas a extinção primária e a refração. A formulação para cristal espesso (DARWIN, 1914a; DARWIN, 1914b) pode ser aplicado, por exemplo, na descrição do perfil instrumental de monocromadores (SABINE, 1987; WANG *et al.*, 2008). A generalização para cristal de qualquer espessura (DARWIN, 1922; BRAGG *et al.*, 1926) é um caso particular da teoria dinâmica de Laue para zero absorção. Esta seção apresenta uma revisão do caso particular de zero absorção da teoria dinâmica de Laue que resulta na teoria dinâmica de Darwin para cristais de qualquer espessura.

No caso particular de zero absorção, os fatores de correção de dispersão anômala  $f'$  e  $f''$  são zero, conseqüentemente  $F'_0$  e  $F''_0$  também são iguais à zero, e a abreviação  $z$  [equação (2.26)], conforme já desenvolvido na equação (4.16) para  $\mu_0 = 0$ , resulta em

$$z = (\varepsilon - \Delta_\eta) \sin 2\theta_B. \quad (4.26)$$

Considerando reflexões simétricas  $F_H^* = F_{\bar{H}}$  a abreviação  $q$  [equação (2.25)] resulta em

$$q = -|\Psi_H|^2. \quad (4.27)$$

Observe que  $z$  e  $q$  são números reais, portanto, a quantidade  $\sqrt{q+z^2}$  é puramente real ou puramente imaginária dependendo do valor de  $\varepsilon$ . Para  $(q+z^2) > 0$ , a quantidade  $\sqrt{q+z^2}$  é real, resultando em

$$v = \sqrt{q+z^2}, \quad (4.28)$$

$$w = 0. \quad (4.29)$$

Para  $(q + z^2) < 0$ , a quantidade  $\sqrt{q + z^2}$  é imaginária, resultando em

$$v = 0, \quad (4.30)$$

$$w = \sqrt{-q - z^2}. \quad (4.31)$$

Esses dois casos são equivalentes. Aqui é desenvolvido o caso  $(q + z^2) < 0$ . Fazendo  $v = 0$  na intensidade difratada da teoria dinâmica de Laue na formulação de Zachariasen e correção de Wilkins para o caso Bragg simétrico [equação (2.20)],

$$\frac{I_Z}{I_0} = \frac{|\psi_H|^2 \sinh^2 aw}{|q + z^2| + (|q + z^2| + |z|^2) \sinh^2 aw + \operatorname{Re}(-z^* \sqrt{q + z^2}) \sinh 2aw}. \quad (4.32)$$

Para facilitar a substituição, os termos  $\operatorname{Re}(-z^* \sqrt{q + z^2})$ ,  $aw$ ,  $|q + z^2|$  e  $(|q + z^2| + |z|^2)$  são desenvolvidos separadamente.

Em  $\operatorname{Re}(-z^* \sqrt{q + z^2})$ ,  $z$  é real e  $\sqrt{q + z^2}$  é imaginário, resultando em

$$\operatorname{Re}(-z^* \sqrt{q + z^2}) = 0. \quad (4.33)$$

Para  $aw$ , substituindo as equações (2.24) e (4.31),

$$aw = (\pi D / \lambda \sin \theta_B) \sqrt{|\psi_H|^2 - (\varepsilon - \Delta\eta)^2 \sin^2 2\theta_B}. \quad (4.34)$$

Evidenciando  $|\psi_H|^2$ ,

$$aw = (\pi D |\psi_H| / \lambda \sin \theta_B) \sqrt{1 - (\varepsilon - \Delta\eta)^2 \sin^2 2\theta_B / |\psi_H|^2}. \quad (4.35)$$

Usando as abreviações

$$A = \pi |\psi_H| / \lambda \sin \theta_B, \quad (4.36)$$

$$y = (\varepsilon - \Delta\eta) \sin 2\theta_B / |\psi_H|, \quad (4.37)$$

resulta em

$$aw = DA \sqrt{1 - y^2}. \quad (4.38)$$

Para  $|q + z^2|$ , no caso em que  $(q + z^2) < 0$ , tem-se que  $|q + z^2| = -(q + z^2)$ . Substituindo  $q$  e  $z$  [equações (4.27) e (4.26)],

$$|q + z^2| = |\psi_H|^2 - (\varepsilon - \Delta\eta)^2 \sin^2 2\theta_B, \quad (4.39)$$

Evidenciando  $|\psi_H|^2$ ,

$$|q + z^2| = |\psi_H|^2 (1 - (\varepsilon - \Delta\eta)^2 \sin^2 2\theta_B / |\psi_H|^2), \quad (4.40)$$

Usando a abreviação  $y$  [equação (4.37)],

$$|q + z^2| = |\psi_H|^2(1 - y^2). \quad (4.41)$$

Para  $(|q + z^2| + |z|^2)$ ,

$$|q + z^2| + |z|^2 = -(q + z^2) + z^2 = -q. \quad (4.42)$$

Substituindo  $q$  [equação (4.27)],

$$|q + z^2| + |z|^2 = |\psi_H|^2. \quad (4.43)$$

Substituindo as equações (4.33), (4.38), (4.41) e (4.43), na equação (4.32),

$$\frac{I_Z}{I_0} = \frac{|\psi_H|^2 \sinh^2(DA\sqrt{1-y^2})}{|\psi_H|^2(1-y^2) + |\psi_H|^2 \sinh^2(DA\sqrt{1-y^2})}. \quad (4.44)$$

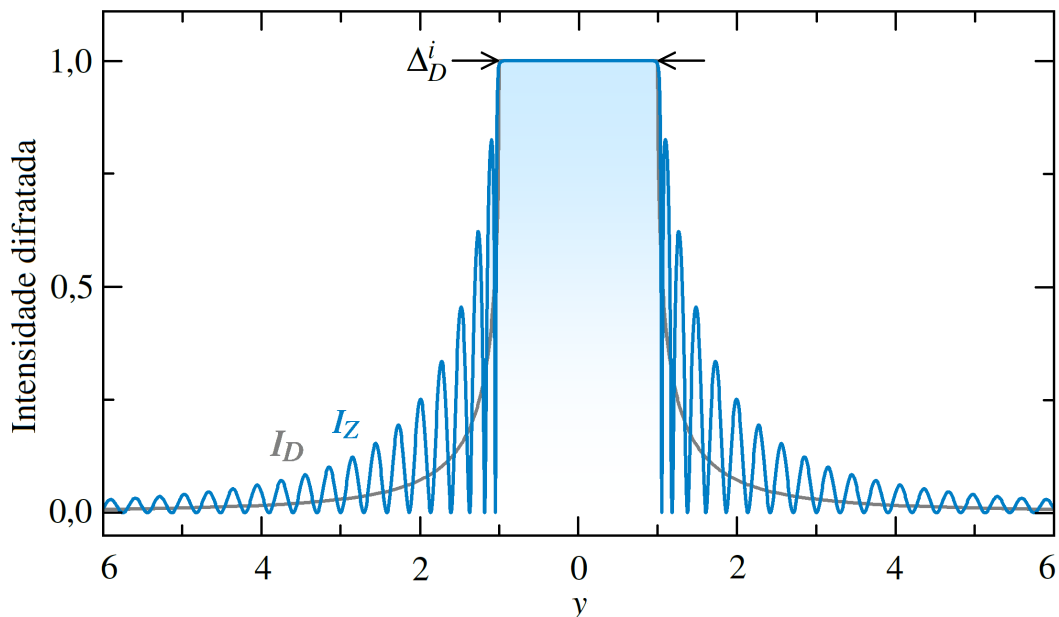
Resolvendo e usando  $\cosh^2 a = (\sinh^2 a + 1)$  com  $a = A\sqrt{1-y^2}$ ,

$$\frac{I_Z}{I_0} = \frac{\sinh^2(DA\sqrt{1-y^2})}{-y^2 + \cosh^2(DA\sqrt{1-y^2})}. \quad (4.45)$$

Dividindo por  $\sinh^2 a$  e usando  $\cosh^2 a = (\coth^2 a - 1)$  com  $a = DA\sqrt{1-y^2}$ ,

$$\frac{I_Z}{I_0} = \frac{1}{-y^2(\coth^2(DA\sqrt{1-y^2}) - 1) + \coth^2(DA\sqrt{1-y^2})}. \quad (4.46)$$

Figura 27 – Intensidade difratada da teoria dinâmica de Laue para zero absorção no limite de cristal espesso. Calculado com a equação (4.47) para  $DA = 10$ , em comparação com a intensidade difratada da teoria dinâmica de Darwin para cristal espesso [equação (2.16)]. A intensidade difratada zero absorção tem largura à máxima altura igual à largura de Darwin.



Fonte: Autor.

Resolvendo, obtém-se a intensidade difratada para o caso particular de zero absorção,

$$\frac{I_Z}{I_0} = \frac{1}{y^2 + (1 - y^2) \coth^2(DA \sqrt{1 - y^2})}. \quad (4.47)$$

Como esperado, esta equação é igual à expressão da intensidade difratada da teoria dinâmica de Darwin para cristais de qualquer espessura (DARWIN, 1922; BRAGG *et al.*, 1926). A intensidade difratada zero absorção para  $DA = 10$  é semelhante à intensidade difratada da teoria dinâmica de Darwin para cristal espesso, conforme ilustrado na Figura 27.

A intensidade integrada é obtida fazendo  $A_Z = \int_{-\infty}^{+\infty} I_Z dy$  na equação (4.47), resultando em (DARWIN, 1922; BRAGG *et al.*, 1926),

$$\frac{A_Z}{I_0} = \pi \tanh(DA). \quad (4.48)$$

Essa expressão está na coordenada  $y$ . Para transformá-la de  $y$  para a coordenada  $\theta$  basta multiplicar por  $|\psi_H|/\sin 2\theta_B$ , conforme a equação (4.37),

$$\frac{A_Z}{I_0} = \frac{\pi |\psi_H|}{\sin 2\theta_B} \tanh(DA). \quad (4.49)$$

A intensidade máxima está localizada em  $y = 0$ , resultando em

$$\frac{I_Z^{\max}}{I_0} = \tanh^2(DA). \quad (4.50)$$

Para cristal espesso ocorre reflexão total.

A intensidade integrada de extinção pode ser escrita em termos da intensidade integrada cinemática. Substituindo  $|\psi_H|$  [equação (2.21)] na equação (4.49),

$$\frac{A_Z}{I_0} = \frac{r_e \lambda^2 |F_H|}{V_c \sin 2\theta_B} \tanh(DA). \quad (4.51)$$

Substituindo a intensidade integrada cinemática  $A_K$  [equação (2.12)],

$$\frac{A_Z}{I_0} = A_K \frac{V_c \sin \theta_B}{r_e |F_H| \lambda D} \tanh(DA). \quad (4.52)$$

Substituindo  $A$  [equação (4.36)],

$$A_Z = A_K \frac{\tanh(DA)}{DA}. \quad (4.53)$$

O coeficiente  $\tanh(DA)/DA$  é a correção de Darwin para os efeitos da extinção primária na intensidade integrada (DARWIN, 1922; BRAGG *et al.*, 1926).

Conforme Authier (2001), a grandeza chamada profundidade de penetração  $z_e$  é a distância da superfície do cristal na qual o fator de atenuação é  $1/e$ . Na posição de Bragg pode ser relacionada à abreviação  $A$  e à grandeza chamada comprimento de extinção  $\Lambda_0$ ,

$$z_e = \frac{V_c \sin \theta_B}{2r_e \lambda |F_H|} = \frac{1}{2A} = \frac{\Lambda_0}{2\pi}. \quad (4.54)$$

### 4.3 Largura integral de extinção

A equação de Scherrer descreve a largura da reflexão para cristais pequenos, enquanto a expressão da largura de Darwin o faz para cristal espesso considerando os efeitos da extinção primária. Esta seção apresenta a conexão entre essas duas expressões: a largura integral considerando os efeitos da extinção primária para cristais de qualquer espessura.

Inicialmente, a profundidade de extinção  $\xi_Z$  foi definida, semelhante à expressão da profundidade de absorção, como a profundidade do cristal na qual os raios X tem  $2/e$  da sua intensidade,

$$\xi_Z = \frac{V_c \sin \theta_B}{4r_e \lambda |F_H|} = \frac{z_e}{2} = \frac{1}{4A} = \frac{\Lambda_0}{4\pi}. \quad (4.55)$$

Resultando em uma expressão semelhante à profundidade de absorção  $\xi_\mu$  [equação(3.114)], diferindo apenas pelo quantificador da atenuação.

As expressões da intensidade integrada e intensidade máxima de extinção podem ser escritas em termos do quantificador da extinção e da profundidade de extinção. Para a intensidade integrada basta substituir  $|\psi_H|$  [equações (2.21)] e  $\xi_Z$  [equações (4.55)] na equação (4.49),

$$\frac{A_Z}{I_0} = \frac{r_e \lambda^2 |F_H|}{V_c \sin 2\theta_B} \tanh(D/4\xi_Z). \quad (4.56)$$

Para cristal espesso a largura integral de extinção intrínseca  $A_Z^i$  é obtida. Fazendo  $D \rightarrow \infty$ , a tangente hiperbólica é igual a 1,

$$\frac{A_Z^i}{I_0} = \frac{r_e \lambda^2 |F_H|}{V_c \sin 2\theta_B}. \quad (4.57)$$

Essa expressão está relacionada à intensidade integrada de Darwin por  $A_Z^i = (8/3\pi)A_D^i$ . Essa diferença está associada ao formato do perfil, conforme ilustrado na Figura 27. Reescrevendo a intensidade integrada de extinção [equação (4.56)] em termos da intensidade integrada de extinção intrínseca [equação (4.57)],

$$A_Z = A_Z^i \tanh(D/4\xi_Z). \quad (4.58)$$

Para a intensidade máxima basta substituir  $\xi_Z$  [equação (4.55)] na equação (4.50),

$$\frac{I_Z^{\max}}{I_0} = \tanh^2(D/4\xi_Z). \quad (4.59)$$

Como já discutido, a largura do perfil é uma importante grandeza relacionada à intensidade difratada. A largura integral de extinção é definida como  $\beta_Z = A_Z/I_Z^{\max}$ , da razão entre as equações (4.49) e (4.50),

$$\beta_Z = \frac{(\pi|\psi_H|/\sin 2\theta_B) \tanh DA}{\tanh^2 DA}. \quad (4.60)$$

Resolvendo e substituindo  $|\psi_H|$  [equações (2.21)] e  $\xi_Z$  [equações (4.55)],

$$\beta_Z = \frac{r_e \lambda^2 |F_H|}{V_c \sin 2\theta_B} \coth(D/4\xi_Z). \quad (4.61)$$

Essa expressão é a generalização da equação de Scherrer considerando os efeitos da extinção primária. Para o caso particular de cristal espesso a largura integral de extinção intrínseca  $\beta_Z^i$  é obtida. Fazendo  $D \rightarrow \infty$  na equação 4.61, a cotangente hiperbólica é igual à 1,

$$\beta_Z^i = \frac{r_e \lambda^2 |F_H|}{V_c \sin 2\theta_B}. \quad (4.62)$$

Substituindo a largura de Darwin [equação (2.17)],

$$\beta_Z^i = \frac{\pi \Delta_D^i}{2}. \quad (4.63)$$

A relação entre a largura à máxima altura e a largura integral do perfil de Darwin, que tem forma de chapéu, é a mesma relação entre a largura à meia altura e a largura integral de um perfil lorentziano. Reescrevendo a largura integral de extinção [equação 4.61] em termos da largura integral de extinção intrínseca [equação 4.62],

$$\beta_Z = \beta_Z^i \coth(D/4\xi_Z). \quad (4.64)$$

A inversa é obtida resolvendo para  $D$ ,

$$D = 4\xi_Z \coth^{-1}(\beta_Z/\beta_Z^i). \quad (4.65)$$

A tabela 3 mostra a comparação entre as quantidades considerando exclusivamente os efeitos da absorção linear ou extinção primária: profundidade de atenuação, intensidade integrada, intensidade máxima, largura integral e largura intrínseca. Elas são descritas, respectivamente, pela teoria semi-cinemática e pela teoria dinâmica de Darwin. Para cristal finito, as intensidades integradas são proporcionais à razão entre  $|F_H|^2$  e o quantificador da atenuação,  $F_0''$  para absorção

Tabela 3 – Comparação entre as quantidades para absorção linear e extinção primária. A intensidade integrada, a largura integral e a largura intrínseca estão na coordenada  $\theta$ . Os valores intrínsecos podem ser obtidos fazendo  $D \rightarrow \infty$ . A principal diferença entre as quantidades é o quantificador da atenuação,  $F_0''$  para absorção linear e  $|F_H|$  para extinção primária.

Quantidade	Absorção linear	Extinção primária
Atenuação	$\xi_\mu = \frac{V_c \sin \theta_B}{4r_e \lambda F_0''}$	$\xi_Z = \frac{V_c \sin \theta_B}{4r_e \lambda  F_H }$
Intensidade integrada	$A_\mu = \frac{r_e \lambda^2  F_H ^2}{4V_c \sin 2\theta_B F_0''} (1 - e^{-D/\xi_\mu})$	$A_Z = \frac{r_e \lambda^2  F_H }{V_c \sin 2\theta_B} \tanh(D/4\xi_Z)$
Intensidade máxima	$I_\mu^{\max} = \frac{ F_H ^2}{4F_0''^2} (1 - e^{-D/2\xi_\mu})^2$	$I_Z^{\max} = \tanh^2(D/4\xi_Z)$
Largura integral	$\beta_\mu = \frac{r_e \lambda^2 F_0''}{V_c \sin 2\theta_B} \coth(D/4\xi_\mu)$	$\beta_Z = \frac{r_e \lambda^2  F_H }{V_c \sin 2\theta_B} \coth(D/4\xi_Z)$
Largura intrínseca	$\Delta_\mu^i = \frac{2r_e \lambda^2 F_0''}{\pi V_c \sin 2\theta_B}$	$\Delta_D^i = \frac{2r_e \lambda^2  F_H }{\pi V_c \sin 2\theta_B}$

Fonte: Autor.

linear e  $|F_H|$  para extinção primária. As intensidades máximas são proporcionais a razão entre  $|F_H|^2$  e o quadrado do quantificador da atenuação, uma vez que para a extinção primária pode ser encarada como  $1 = |F_H|^2/|F_H|^2$ . Para cristal espesso, as diferenças nas intensidades integradas e máximas são o quantificador da atenuação e o fator  $1/4$ . A intensidade integrada e máxima semi-cinemática crescem mais rápido que para zero-absorção, conforme ilustrado na Figura 28. Apesar desse comportamento diferente, a largura integral — razão entre a intensidade integrada e a intensidade máxima — para absorção linear e extinção primária tem o mesmo comportamento com a cotangente hiperbólica, diferindo apenas pelo quantificador da atenuação.

A espessura limite para aplicação da equação de Scherrer considerando os efeitos da extinção primária é objeto de estudos recentes (MUNIZ *et al.*, 2016; MIRANDA; SASAKI, 2018). Usando a largura à meia altura calculada computacionalmente e considerando uma correspondência de  $D_K/D = 0,95$  foi obtido uma espessura limite de aproximadamente  $D = 0,12\Lambda_0$  (MIRANDA; SASAKI, 2018). Seguindo a mesma metodologia e fazendo  $\beta_K = \beta_Z$ ,

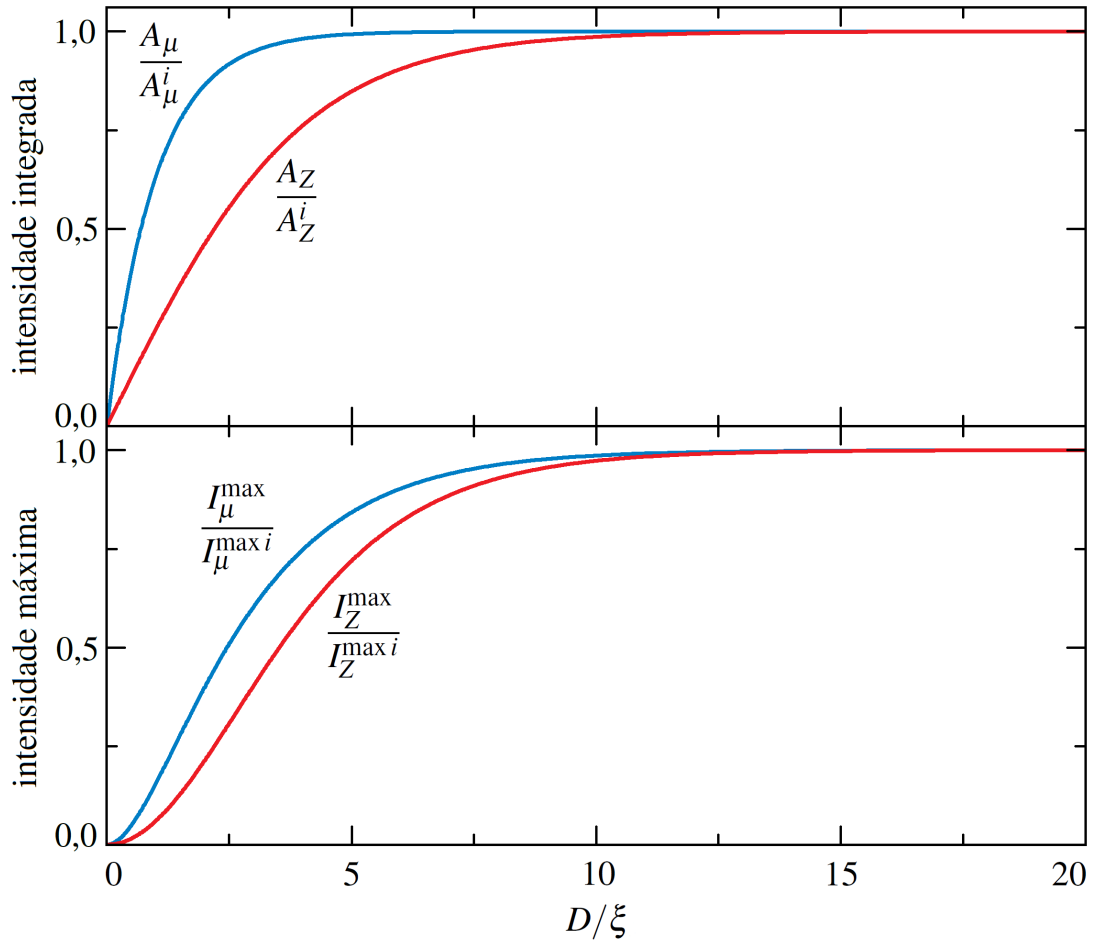
$$\frac{\lambda}{2D_K \cos \theta_B} = \frac{r_e \lambda^2 |F_H|}{V_c \sin 2\theta_B} \coth\left(\frac{r_e \lambda D |F_H|}{V_c \sin \theta_B}\right). \quad (4.66)$$

Resolvendo,

$$\frac{r_e \lambda D_k |F_H|}{V_c \sin \theta_B} = \tanh\left(\frac{r_e \lambda D |F_H|}{V_c \sin \theta_B}\right). \quad (4.67)$$



Figura 28 – Comportamento da intensidade integrada e máxima para absorção linear e extinção primária com a espessura do cristal a) Comportamento da intensidade integrada semi-cinemática  $A_\mu/A_\mu^i$  e de Darwin  $A_Z/A_Z^i$ . b) Comportamento da intensidade máxima semi-cinemática  $I_\mu^{\max}/I_\mu^{\max i}$  e de Darwin  $I_Z^{\max}/I_Z^{\max i}$ . A quantidade  $\xi$ , na abscissa, assume  $\xi_\mu$  para as curvas semi-cinemática e  $\xi_Z$  para a teoria dinâmica de Darwin.



Fonte: Autor.

Substituindo o comprimento de extinção,

$$\frac{\pi D_K}{\Lambda_0} = \tanh\left(\frac{\pi D}{\Lambda_0}\right). \quad (4.68)$$

Resolvendo numericamente para  $D_K/D = 0,95$ ,

$$D = 0,13\Lambda_0. \quad (4.69)$$

Essa pequena diferença no limite de aplicação pode estar associada ao uso da largura integral ao invés da largura à meia altura.

O cálculo da espessura de cristais perfeitos usando a equação de Scherrer ocasiona um erro por não considerar os efeitos da extinção primária. A espessura de cristais perfeitos deve ser calculada usando a expressão inversa da largura integral de extinção. Dessa equação pode-se obter um fator de correção para a espessura calculada pela equação de Scherrer. Substituindo a

largura integral de extinção intrínseca [equação (4.62)] e a profundidade de extinção [equação (4.55)] na equação (4.65),

$$D = \frac{\lambda \sin \theta_B}{\pi |\psi_H|} \coth^{-1} (\beta_Z \sin 2\theta_B / \pi |\psi_H|). \quad (4.70)$$

Substituindo a equação de Scherrer [equação (3.159)],

$$D = D_K \frac{\beta_Z \sin 2\theta_B}{\pi |\psi_H|} \coth^{-1} (\beta_Z \sin 2\theta_B / \pi |\psi_H|). \quad (4.71)$$

Este é o coeficiente de correção para os efeitos da extinção primária na espessura do cristal calculada pela equação de Scherrer.

A correção para a largura integral é obtida usando a expressão da largura integral de extinção. Substituindo a largura integral de extinção intrínseca [equação (4.62)] e a profundidade de extinção [equação (4.55)] na equação (4.64),

$$\beta_Z = \frac{\pi |\psi_H|}{\sin 2\theta_B} \coth (D |\psi_H| / \lambda \sin \theta_B). \quad (4.72)$$

Substituindo a equação de Scherrer [equação (3.159)],

$$\beta_Z = \beta_K \frac{\pi |\psi_H| D}{\lambda \sin \theta_B} \coth \pi (|\psi_H| D / \lambda \sin \theta_B). \quad (4.73)$$

Este é o coeficiente de correção para os efeitos da extinção primária na largura integral calculada pela equação de Scherrer.

## 5 APLICAÇÕES EXPERIMENTAIS

Este capítulo, baseadas em trabalhos que usam RSXS, apresenta comprovações que a teoria semi-cinemática descreve a difração de raios X moles em cristais fortemente absorvedores, e discute novas aplicações, destacando a obtenção das grandezas de interesse: coeficiente de absorção linear e módulo quadrado do fator de estrutura. A seção 5.1 trata de cristais espessos, e discute novas abordagens nas aplicações. Por fim, a seção 5.2 discute aplicações em cristais finitos.

### 5.1 Cristal espesso

O espalhamento ressonante de raios X moles fornece uma sonda sensível às modulações espaciais de spin, carga e orbital com seletividade atômica. Essa técnica combina a difração de raios X, sensível às modulações espaciais, com a espectroscopia de absorção de raios X, sensível à estrutura eletrônica. A ressonância próxima à borda de absorção envolve transições de níveis centrais para estados desocupados próximos ao nível de Fermi. Além disso, o espalhamento magnético de raios X é muito pequeno em comparação ao espalhamento de carga, no entanto, o processo ressonante pode aumentar o espalhamento magnético em até oito ordens de grandeza. Também é possível distinguir os termos orbitais e de spin devido sua dependência com a polarização dos raios X. As ordenações de spin, carga e orbital normalmente resultam em super-redes eletrônicas com periodicidade de vários nanômetros, mesma ordem do comprimento de onda dos raios X moles. As informações mais interessantes obtidas pela RSXS surgem da dependência da reflexão com a energia, polarização, temperatura e campo magnético (FINK *et al.*, 2013; COMIN; DAMASCELLI, 2016). A RSXS é amplamente aplicada no estudo da supercondutividade a alta temperatura (*High-Temperature Superconductors: HTS*) em cobratos (ACHKAR *et al.*, 2013; COMIN; DAMASCELLI, 2016) e na magnetorresistência colossal (*Colossal Magnetoresistance: CMR*) em manganitas (ZHOU *et al.*, 2011). Em resumo, a RSXS é uma técnica de difração de raios X moles na borda de absorção, usada no estudo de cristais imperfeitos, então a formulação desenvolvida nesse trabalho pode ser aplicada na sua descrição.

Na maioria dos estudos usando RSXS, os cristais ou filmes cristalinos tem espessura maior que a profundidade de sondagem, portanto podem ser considerados cristais espessos. Nestes casos, a intensidade observada experimentalmente tem forma lorentziana (FINK *et al.*, 2013; COMIN; DAMASCELLI, 2016). Devido à grande maioria dos experimentos usando

RSXS serem com cristais espessos, desenvolvimentos teóricos deste caso já foram apresentados. Sève *et al.* (1998) descreveram a forma do perfil intrínseco como lorentziana e a relação da largura à meia altura com o coeficiente de absorção linear, aplicando para obter a parte imaginária do fator de correção do espalhamento atômico. A proporcionalidade da intensidade integrada com razão entre o módulo quadrado do fator de estrutura e a largura à meia altura foi descrita como uma aproximação semi-cinemática da teoria dinâmica de Laue (ACHKAR *et al.*, 2013; ACHKAR *et al.*, 2016). Essas descrições concordam com o caso especial de cristal espesso da teoria semi-cinemática, o que comprova que ela descreve a difração de raios X moles em cristais fortemente absorvedores.

Em RSXS, a intensidade difratada é analisada no espaço recíproco, facilitando a análise ao ocultar algumas das dependências observadas no espaço real. O método de análise consiste em ajustar o perfil por uma função lorentziana e assim obter a intensidade integrada e a largura à meia altura (FINK *et al.*, 2013; COMIN; DAMASCELLI, 2016). Um exemplo numérico: Wilkins *et al.* (2003) utilizaram a RSXS para estudar as correlações spin, carga e orbital em monocristal de manganita de parâmetro de rede de  $3,87 \times 3,87 \times 21,1$  Å. O perfil medido da reflexão (001) na borda de absorção  $L_3$  do Mn (642,8 eV) em 83 K é lorentziano com largura no espaço recíproco de  $5,31 \times 10^{-3}$  Å<sup>-1</sup>. A profundidade de absorção pode ser obtida facilmente do inverso da largura à meia altura no espaço recíproco [equação (3.121)]  $\xi_\mu = 188$  Å. A profundidade sondada é estimada como aproximadamente 188 nm ( $=10\xi_\mu$ ). Da relação de Planck-Einstein tem-se  $\lambda = 19,29$  Å. O coeficiente de absorção linear pode ser obtida da profundidade de absorção [equação (3.113)] e da lei de Bragg:  $\mu_0 = \lambda/4d\xi_\mu = 12,8 \times 10^6$  m<sup>-1</sup>.

A intensidade difratada e as quantidades relacionadas dependem direta ou indiretamente do comprimento de onda dos raios X (energia do fóton). Essa dependência deve ser considerada ao analisar o comportamento da reflexão com a energia, pois não a considerar pode mascarar os fenômenos em estudo. A seguir, as grandezas de interesse — módulo quadrado do fator de estrutura e coeficiente de absorção linear — são resolvidas nas expressões da intensidade integrada e da largura à meia altura, descrevendo sua dependência direta com a energia.

Na RSXS, o interessante é o comportamento de reflexões de super-rede com a energia e polarização dos fótons de raios X, temperatura do cristal e campo magnético aplicado. A grandeza que representa o poder de uma reflexão é o módulo quadrado do fator de estrutura que é proporcional intensidade integrada. O comportamento da intensidade integrada de reflexões de super-rede com a energia do fóton (ABBAMONTE *et al.*, 2004; ACHKAR *et al.*, 2016), a

temperatura do cristal (ARPAIA *et al.*, 2019; WEN *et al.*, 2019), ou campo magnético (GERBER *et al.*, 2015; BLANCO-CANOSA *et al.*, 2018) indicam a presença de onda de densidade de carga, orbital ou spin. Com a polarização é estudada a simetria das ondas de densidade de carga (ACHKAR *et al.*, 2016; COMIN *et al.*, 2015). Geralmente, essas análises são realizadas plotando um gráfico de  $A_\mu^i$  vs a variável estudada, no entanto, a intensidade integrada também depende de outras grandezas, o que pode mascarar os valores do módulo quadrado fator de estrutura. A correta relação entre a intensidade integrada e o módulo quadrado do fator de estrutura é obtida resolvendo a expressão da intensidade integrada intrínseca para  $|F_H|^2$ . Resolvendo a equação (3.137),

$$|F_H|^2 = \frac{V_c^2 Q_B^2}{32\pi^3 r_e^2 I_0} A_\mu^i \Delta_\mu^i. \quad (5.1)$$

ou mais convenientemente  $|F_H|^2 \sim A_\mu^i \Delta_\mu^i$ . Lembrando que  $\Delta_\mu^i = 1/\xi_\mu$ , tem-se  $|F_H|^2 \sim A_\mu^i / \xi_\mu$ , ou seja, a intensidade integrada intrínseca é ponderada pela profundidade de absorção. Portanto, o comportamento do módulo do fator de estrutura deve ser analisado num gráfico de  $A_\mu^i \Delta_\mu^i$  vs a variável estudada. Esta metodologia já foi explorada em alguns trabalhos (PARTZSCH *et al.*, 2012; ACHKAR *et al.*, 2013; ACHKAR *et al.*, 2016).

Geralmente, o comportamento da largura à meia altura é analisado num gráfico de  $\Delta_\mu^i$  vs  $E$  (THOMAS *et al.*, 2004; OKAMOTO *et al.*, 2007; PARTZSCH *et al.*, 2012). Para pequenas faixas de energia, esta metodologia fornece bons resultados do coeficiente de absorção linear. No entanto, para uma análise exata e/ou grandes ranges de energia, deve-se considerar a dependência direta com a energia. A largura à meia altura do perfil no espaço recíproco  $\Delta_\mu^i$  ( $= \xi_\mu^{-1}$ ) é proporcional ao coeficiente de absorção linear [equação (3.113):  $\xi_\mu = \sin \theta_B / 2\mu_0$ ], conforme relatado anteriormente por Sève *et al.* (1998). No entanto, também carrega uma dependência com a energia do fóton oculta na função  $\sin \theta_B$ . Substituindo a magnitude do vetor de espalhamento é obtido a equação (3.115) [ $\xi_\mu = Q_B \lambda / 8\pi\mu_0$ ]. Por fim, resolvendo para  $\mu_0$  e substituindo a equação (2.1), obtendo finalmente o coeficiente de absorção linear como uma função da largura à meia altura e da energia do fóton:

$$\mu_0 = \frac{\hbar c Q_B}{4} \frac{\Delta_\mu^i}{E}, \quad (5.2)$$

com  $\hbar = h/2\pi$ . De uma maneira mais simples, o comportamento do coeficiente de absorção linear pode ser obtido analisando o gráfico  $\Delta_\mu^i/E$  vs  $E$ .

## 5.2 Cristal finito

Os fenômenos estudados por RSXS podem depender da espessura do cristal ou filmes finos (YAMAMOTO *et al.*, 2018). Por exemplo, a temperatura de transição supercondutora (WANG *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2015) e a magnetorresistência (JIN *et al.*, 1995; XIONG *et al.*, 1996). Portanto, o estudo da supercondutividade e magnetorresistência colossal em filmes finos é promissor. Os cristais e os filmes finos estudados por RSXS geralmente tem espessura maior que a profundidade sondada, e o perfil observado tem forma lorentziana (FINK *et al.*, 2013; COMIN; DAMASCELLI, 2016), conforme descrito na seção anterior. No entanto, em alguns estudos o cristal tem espessura menor que a profundidade sondada, e um perfil com suaves franjas de interferência é observado (HOLLACK *et al.*, 2010; SCHIERLE *et al.*, 2008). Nos casos de cristais finitos, os métodos de análises para cristais espessos falham, pois, não consideram a espessura finita dos cristais; e os métodos para cristais pequenos baseados puramente na teoria cinemática também falham, pois, negligenciam os efeitos da absorção linear. A teoria semi-cinemática, desenvolvida neste trabalho tem muito a acrescentar no estudo de cristais finitos.

Em cristais finitos, o método mais eficiente para obter o coeficiente de absorção linear e no módulo quadrado do fator de estrutura é através do ajuste da intensidade medida experimentalmente com a intensidade calculada [equação (3.83) ou (3.116)], obtendo a espessura do cristal, o coeficiente de absorção linear (profundidade de absorção) e o módulo quadrado do fator de estrutura ou seu valor a menos de uma constante multiplicativa. Outra alternativa é ajustar apenas o perfil de difração obtendo a espessura do cristal e o coeficiente de absorção linear, e posteriormente obter o módulo quadrado do fator de estrutura usando a intensidade integrada. Resolvendo a equação (3.135) para  $|F_H|^2$ ,

$$|F_H|^2 = \frac{V_c^2 Q_B^2}{32\pi^3 r_e^2 I_0} \frac{A_\mu^i}{\xi_\mu (1 - e^{-D/\xi_\mu})}. \quad (5.3)$$

O coeficiente de absorção linear não é tão simples de obter quanto em cristal espesso, pois não foi possível solucionar analiticamente a expressão da largura integral semi-cinemática para cristal finito [equação (3.148):  $\beta_\mu = (\pi/2\xi_\mu) \coth(D/4\xi_\mu)$ ] para  $\xi_\mu$ . Portanto, o melhor método é o ajuste da intensidade difratada.

## 6 CONCLUSÃO

Em resumo, esta tese apresenta o desenvolvimento analítico da teoria semi-cinemática da difração para raios X moles para cristais de qualquer espessura no caso Bragg simétrico. Ela é válida para cristal idealmente imperfeito, cristal perfeito nas reflexões que satisfazem a condição  $F_0'' \gg |F_H|$ , e cristais pequenos. No caso particular de cristal espesso é obtido a descrição comumente usada na RSXS, e no caso particular sem absorção linear ou cristal pequeno é obtido a teoria cinemática. Por sua vez, a teoria semi-cinemática é um caso particular da teoria dinâmica de Laue.

Para cristal espesso, a intensidade difratada tem forma lorentziana com largura à meia altura no espaço real proporcional ao coeficiente de absorção linear e no espaço recíproco igual ao inverso da profundidade de absorção. A profundidade sondada em cristais espessos é cerca de dez vezes a profundidade de absorção. A teoria semi-cinemática tem algumas semelhanças com a teoria dinâmica de Darwin. A largura intrínseca de absorção e a largura de Darwin ou largura intrínseca de extinção diferem apenas pelo quantificador da atenuação,  $F_0''$  para absorção linear e  $|F_H|$  para extinção primária. As intensidades integradas da teoria semi-cinemática e da teoria dinâmica de Darwin diferem apenas pelo fator 4 e pelo inverso do quantificador da atenuação.

A RSXS é uma técnica de difração de raios X moles nas bordas de absorção em cristais imperfeitos, portanto a intensidade difratada medida pode ser descrita pela teoria semi-cinemática. Geralmente os cristais estudados por RSXS são espessos, por esse motivo os desenvolvimentos teóricos se concentraram nesse caso particular. A teoria semi-cinemática desenvolvida neste trabalho está totalmente de acordo com desenvolvimentos teóricos anteriores comprovados experimentalmente. As quantidades de interesse na RSXS são o coeficiente de absorção linear e o módulo quadrado do fator de estrutura, que são obtidas da largura do perfil e da intensidade integrada. A proporcionalidade da largura a meia altura do perfil com  $\mu_0$  fornece uma maneira indireta de realizar XAS, no entanto, a dependência com a energia do fóton também deve ser considerada. Assim como a absorção linear deve ser considerada na obtenção de  $|F_H|^2$  da intensidade integrada.

A teoria semi-cinemática desenvolvida neste trabalho descreve a difração de raios X moles para cristais de qualquer espessura. A intensidade difratada é proporcional ao  $|F_H|^2$  para cristais de qualquer espessura. A largura integral semi-cinemática como uma função da espessura do cristal é uma generalização da equação de Scherrer considerando os efeitos da absorção linear, da qual a equação de Scherrer é o caso particular de cristal pequeno ou negligenciando a absorção

linear, e a largura intrínseca de absorção é o caso particular de cristal espesso. Também foi obtida uma generalização da equação de Scherrer considerando os efeitos da extinção primária.

Os fenômenos estudados por RSXS — por exemplo, HTS e CMR — podem depender da espessura dos cristais ou dos filmes finos cristalinos. Essas espessuras podem ser menores que a profundidade sondada, portanto, o cristal não pode ser considerado espesso. Para cristais finitos, a maneira mais fácil de obter  $\mu_0$  e  $|F_H|^2$  é ajustando a intensidade difratada medida com a expressão da intensidade difratada semi-cinemática. As relações da intensidade integrada e largura integral também podem ser usadas, mas obter  $\mu_0$  da largura integral é mais trabalhoso.

### 6.1 Artigo publicado

Parte do conteúdo desta tese foi publicado no artigo:

**LIMA, A. N. C.; MIRANDA, M. A. R.; SASAKI, J. M.** X-ray diffraction in superabsorbing crystals: absorption intrinsic width. *Acta Cryst.*, A75, p. 772–776, 2019.



## REFERÊNCIAS

- ABBAMONTE, P.; BLUMBERG, G.; RUSYDI, A.; GOZAR, A.; EVANS, P. G.; SIEGRIST, T.; VENEMA, L.; EISAKI, H.; ISAACS, E. D.; SAWATZKY, G. A. Crystallization of charge holes in the spin ladder of  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . **Nature**, v. 431, p. 1078–1081, 2004.
- ACHKAR, A. J.; HE, F.; SUTARTO, R.; GECK, J.; ZHANG, H.; KIM, Y.-J.; HAWTHORN, D. G. Resonant x-ray scattering measurements of a spatial modulation of the Cu  $3d$  and O  $2p$  energies in stripe-ordered cuprate superconductors. **Phys. Rev. Lett.**, v. 110, p. 017001, 2013.
- ACHKAR, A. J.; ZWIEBLER, M.; MCMAHON, C.; HE, F.; SUTARTO, R.; DJIANTO, I.; HAO, Z.; GINGRAS, M. J. P.; HÜCKER, M.; GU, G. D.; REVCOLEVSCHI, A.; ZHANG, H.; KIM, Y.-J.; GECK, J.; HAWTHORN, D. G. Nematicity in stripe-ordered cuprates probed via resonant x-ray scattering. **Science**, v. 351, p. 576–578, 2016.
- ARPAIA, R.; CAPRARA, S.; FUMAGALLI, R.; VECCHI, G. D.; PENG, Y. Y.; ANDERSSON, E.; BETTO, D.; LUCA, G. M. D.; BROOKES, N. B.; LOMBARDI, F.; SALLUZZO, M.; BRAICOVICH, L.; CASTRO, C. D.; GRILLI, M.; GHIRINGHELLI, G. Dynamical charge density fluctuations pervading the phase diagram of a Cu-based high- $T_c$  superconductor. **Science**, v. 365, p. 906–910, 2019.
- AUTHIER, A. **Dynamical theory of X-Ray diffraction**. New York: Oxford University Press, 2001.
- AZAROFF, L. V. **Elements of X-Ray Crystallography**. New York: McGraw-Hill Companies, 1968.
- BARKLA, C. G. The nature of x-rays. **Nature**, v. 76, p. 661–662, 1907.
- BLANCO-CANOSA, S.; SCHIERLE, E.; LI, Z. W.; GUO, H.; ADACHI, T.; KOIKE, Y.; SOBOLEV, O.; WESCHKE, E.; KOMAREK, A. C.; SCHÜBLER-LANGEHEINE, C. Magnetic field effect in stripe-ordered 214  $(\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4})\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  and  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  superconducting cuprates studied by resonant soft x-ray scattering. **Phys. Rev. B**, v. 97, p. 195130, 2018.
- BORLAND, M.; DECKER, G.; EMERY, L.; SAJAEV, V.; SUN, Y.; XIAO, A. Lattice design challenges for fourth-generation storage-ring light sources. **J. Synchrotron Rad.**, v. 21, p. 912–936, 2014.
- BRAGG, W. H. On the properties and natures of various electric radiations. **Philos. Mag.**, v. 14, p. 429–449, 1907.
- BRAGG, W. H. The nature of  $\gamma$  and x-rays. **Nature**, v. 77, p. 270–271, 1908.
- BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. The reflection of x-rays by crystals. **Proc. R. Soc. Lond. A**, v. 88, p. 428–438, 1913.
- BRAGG, W. L. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. **Proc. Cambridge Phil. Soc.**, v. 17, p. 43–57, 1912.
- BRAGG, W. L. The analysis of crystals by the x-ray spectrometer. **Proc. R. Soc. Lond. A**, v. 89, p. 468–489, 1914.
- BRAGG, W. L.; DARWIN, C. G.; JAMES, R. W. The intensity of reflexion of x-rays by crystals. **Philos. Mag.**, v. 1, p. 897–922, 1926.

BROWN, P. J.; FOX, A. G.; MASLEN, E. N.; O'KEEFE, M. A.; WILLIS, B. T. M. **International Tables for Crystallography**. vol. C ch. 6.1. London: Springer, 2005.

CHANTLER, C. T.; OLSEN K. AN DRAGOSET, R. A.; CHANG, J.; KISHORE, A. R.; KOTOCHIGOVA, S. A.; ZUCKER, D. S. **X-Ray Form Factor, Attenuation and Scattering Tables (version 2.1)**. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2005. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/ffast>>.

COMIN, R.; DAMASCELLI, A. Resonant x-ray scattering studies of charge order in cuprates. **Annu. Rev. Condens. Matter Phys.**, v. 7, p. 369–405, 2016.

COMIN, R.; SUTARTO, R.; HE, F.; NETO, E. H. S.; CHAUVIERE L. AND FRAÑO, A.; LIANG, R.; HARDY, W. N.; BONN, D. A.; YOSHIDA, Y.; EISAKI, H.; ACHKAR, A. J.; HAWTHORN, D. G.; KEIMER, B.; SAWATZKY, G. A.; DAMASCELLI, A. Symmetry of charge order in cuprates. **Nature Mater.**, v. 14, p. 796–800, 2015.

COMPTON, A. H. The intensity of x-ray reflection, and the distribution of the electrons in atoms. **Phys. Rev.**, v. 9, p. 29–57, 1917.

COMPTON, A. H.; ALLISON, S. K. **X-rays in theory and Experiment**. New York: Van Nostrand, 1947.

DARWIN, C. G. The theory of x-ray reflexion. **Philos. Mag.**, v. 27, p. 315–333, 1914a.

DARWIN, C. G. The theory of x-ray reflexion. part II. **Philos. Mag.**, v. 27, p. 675–690, 1914b.

DARWIN, C. G. The reflexion of x-rays from imperfect crystals. **Philos. Mag.**, v. 43, p. 800–829, 1922.

DECAMP, M. F.; REIS, D. A.; BUCKSBAUM, P. H.; ADAMS, B.; CARAHER, J. M.; CLARKE, R.; CONOVER, C. W. S.; DUFRESNE, E. M.; MERLIN, R.; STOICA, V.; WAHLSTRAND, J. K. Coherent control of pulsed x-ray beams. **Nature**, v. 413, p. 825–828, 2001.

EWALD, P. P. Die intensität der interferenzflecke bei zinkblende und das gitter der zinkblende. **Ann. Phys. (Berlin)**, v. 349, p. 257–282, 1914.

EWALD, P. P. Zur begründung der kristallogik. tail II. **Ann. Phys. (Berlin)**, v. 354, p. 117–143, 1916.

EWALD, P. P. Zur begründung der kristallogik. tail III. **Ann. Phys. (Berlin)**, v. 359, p. 519–556, 1917.

EWALD, P. P. **Fifty years of x-ray diffraction**. Utrecht: N.V.A. Oosthoek's Uitgeversmaatschappij, 1962.

FINK, J.; SCHIERLE, E.; WESCHKE, E.; GECK, J. Resonant elastic soft x-ray scattering. **Rep. Prog. Phys.**, v. 76, p. 056502, 2013.

FRIEDRICH, W.; KNIPPING, P.; LAUE, M. Interferenzerscheinungen bei röntgenstrahlen. **Ann. Phys. (Berlin)**, v. 346, p. 971–988, 1913.

- GERBER, S.; JANG, H.; NOJIRI, H.; MATSUZAWA, S.; YASUMURA, H.; BONN, D. A.; LIANG, R.; HARDY, W. N.; ISLAM, Z.; MEHTA, A.; SONG, S.; SIKORSKI, M.; STEFANESCU, D.; FENG, Y.; KIVELSON, S. A.; DEVEREAUX, T. P.; SHEN, Z.-X.; KAO, C.-C.; LEE, W.-S.; ZHU, D.; LEE, J.-S. Three-dimensional charge density wave order in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$  at high magnetic fields. **Science**, v. 350, p. 949–952, 2015.
- HOLLDAK, K.; PONTIUS, N.; SCHIERLE, E.; KACHEL, T.; SOLTWISCH, V.; MITZNER, R.; QUAST, T.; SPRINGHOLZ, G.; WESCHKE, E. Ultrafast dynamics of antiferromagnetic order studied by femtosecond resonant soft x-ray diffraction. **Appl. Phys. Lett.**, v. 97, p. 062502, 2010.
- JAMES, R. W. **The optical principles of the diffraction of x-rays**. London: G. Bell and Sons, 1962.
- JIN, S.; TIEFEL, T. H.; MCCORMACK, M.; O'BRYAN, H. M.; CHEN, L. H.; RAMESH, R.; SCHURIG, D. Thickness dependence of magnetoresistance in La–Ca–Mn–O epitaxial films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 67, p. 557–559, 1995.
- KONINGSBERGER, D. C.; MOJET, B. L.; van Dorssen, G. E.; RAMAKER, D. E. XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis. **Topics in Catalysis**, v. 10, p. 143–155, 2000.
- LAUE, M. Eine quantitative prüfung der theorie für die interferenzerscheinungen bei röntgenstrahlen. **Ann. Phys. (Berlin)**, v. 346, p. 989–1002, 1913.
- LAUE, M.; TANK, F. Die gestalt der interferenzpunkte bei den röntgenstrahlinterferenzen. **Ann. Phys. (Berlin)**, v. 346, p. 1003–1011, 1913.
- LAUE, M. V. Die dynamische theorie der röntgenstrahlinterferenzen in neuer form. **Ergeb. Exakt. Naturwiss.**, v. 10, p. 133–156, 1931.
- LIMA, A. N. C.; MIRANDA, M. A. R.; SASAKI, J. M. X-ray diffraction in superabsorbing crystals: absorption intrinsic width. **Acta Cryst.**, A75, p. 772–776, 2019.
- LUCARINI, V.; SAARINEN, J. J.; PEIPONEN, K.-E.; VARTIAINEN, E. M. **Kramers-Kronig relations in optical materials Research**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2005.
- MIRANDA, M. A. R.; SASAKI, J. M. The limit of application of the scherrer equation. **Acta Cryst.**, A74, p. 54–65, 2018.
- MORELHÃO, S. L. **Computer simulation tools for x-ray analysis: scattering and diffraction methods**. Cham: Springer, 2016.
- MUNIZ, F. T. L.; MIRANDA, M. A. R.; SANTOS, C. M.; SASAKI, J. M. The scherrer equation and the dynamical theory of x-ray diffraction. **Acta Cryst.**, A72, p. 385–390, 2016.
- OKAMOTO, J.; HUANG, D. J.; MOU, C.-Y.; CHAO, K. S.; LIN, H.-J.; PARK, S.; CHEONG, S.-W.; CHEN, C. T. Symmetry of multiferroicity in a frustrated magnet  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ . **Phys. Rev. Lett.**, v. 98, p. 157202, 2007.
- ORNSTEIN, L. S.; ZERNIKE, F. Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance. **Proc. Sect. Sci. K. Med. Akad. Wet.**, v. 17, p. 793–806, 1914.

- PARTZSCH, S.; WILKINS, S.; SCHIERLE, E.; HAMANN-BORRERO, J.; WADATI, H.; SOLTWISCH, V.; HILL, J.; WESCHKE, E.; SOUPTTEL, D.; BÜCHNER, B.; GECK, J. Resonant soft x-ray scattering studies of multiferroic  $\text{YMn}_2\text{O}_5$ . **Eur. Phys. J. Special Topics**, v. 208, p. 133–139, 2012.
- PIETSCH, U.; HOLÝ, V.; BAUMBACH, T. **High-resolution x-Ray scattering from thin films to lateral nanostructures**. New York: Springer-Verlag, 2004.
- PRINS, J. A. Die reflexion von röntgenstrahlen an absorbierenden idealen kristallen. **Z. Physik**, v. 63, p. 477–493, 1930.
- RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl. Cryst.**, v. 2, p. 65–71, 1969.
- RÖNTGEN, W. C. On a new kind of rays. **Nature**, v. 53, p. 274–276, 1896.
- SABINE, T. M. The n-crystal spectrometer. **J. Appl. Cryst.**, v. 20, p. 23–27, 1987.
- SANTIN FILHO, O. Breve histórico dos cem anos da descoberta dos raios x: 1895-1995. **Quim. Nova**, v. 18, p. 574–583, 1995.
- SCHERRER, P. Bestimmung der grösse und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen. **Nachr. Ges. Wiss. Göttingen**, v. 2, p. 98–100, 1918.
- SCHIERLE, E.; WESCHKE, E.; GOTTBURG, A.; SÖLLINGER, W.; HEISS, W.; SPRINGHOLZ, G.; KAINDL, G. Antiferromagnetic order with atomic layer resolution in  $\text{EuTe}(111)$  films. **Phys. Rev. Lett.**, v. 101, p. 267202, 2008.
- SHELDRICK, G. M. A short history of shelx. **Acta Cryst.**, A64, p. 112–122, 2008.
- STOKES, A. R.; WILSON, A. J. C. A method of calculating the integral breadths of debye-scherrer lines. **Math. Proc. Camb. Philos. Soc.**, v. 38, p. 313–322, 1942.
- SÈVE, L.; TONNERRE, J. M.; RAOUX, D. Determination of the anomalous scattering factors in the soft-x-ray range using diffraction from a multilayer. **J. Appl. Cryst.**, v. 31, p. 700–707, 1998.
- THOMAS, K. J.; HILL, J. P.; GRENIER, S.; KIM, Y. J.; ABBAMONTE, P.; VENEMA, L.; RUSYDI, A.; TOMIOKA, Y.; TOKURA, Y.; MCMORROW, D. F.; SAWATZKY, G.; VAN VEENENDAAL, M. Soft x-ray resonant diffraction study of magnetic and orbital correlations in a manganite near half doping. **Phys. Rev. Lett.**, v. 92, p. 237204, 2004.
- WANG, J.; TOBY, B. H.; LEE, P. L.; RIBAUD, L.; ANTAO, S. M.; KURTZ, C.; RAMANATHAN, M.; DREELE, R. B. V.; BENO, M. A. A dedicated powder diffraction beamline at the advanced photon source: Commissioning and early operational results. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 79, p. 085105, 2008.
- WANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Z.; SUN, Y.; XING, Y.; WANG, Y.; WANG, L.; MA, X.; XUE, Q.-K.; WANG, J. Thickness dependence of superconductivity and superconductor–insulator transition in ultrathin fese films on  $\text{SrTiO}_3(001)$  substrate. **2D Mater.**, v. 2, p. 044012, 2015.
- WARREN, B. E. **X-ray Diffraction**. New York: Dover Publications, 1990.

WEN, J.-J.; HUANG, H.; LEE, S.-J.; JANG, H.; KNIGHT, J.; LEE, Y. S.; FUJITA, M.; SUZUKI, K. M.; ASANO, S.; KIVELSON, S. A.; KAO, C.-C.; LEE, J.-S. Observation of two types of charge-density-wave orders in superconducting  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . **Nat. Commun.**, v. 10, p. 3269, 2019.

WILKINS, S. B.; HATTON, P. D.; ROPER, M. D.; PRABHAKARAN, D.; BOOTHROYD, A. T. Soft x-ray resonant magnetic diffraction. **Phys. Rev. Lett.**, v. 90, p. 187201, 2003.

WILKINS, S. W. Concerning an unnecessary approximation made by Zachariasen in treating the perfect-crystal bragg case. **Acta Cryst.**, A34, p. 343–344, 1978.

XIONG, G. C.; ZHANG, B.; WU, S. C.; LU, Z. X.; KANG, J. F.; LIAN, G. J.; DAI, D. S. Effects of film thickness on colossal magnetoresistance in  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  films. **Solid State Commun.**, v. 97, p. 17–19, 1996.

YAMAMOTO, K.; HIRATA, Y.; HORIO, M.; YOKOYAMA, Y.; TAKUBO, K.; MINOHARA, M.; KUMIGASHIRA, H.; YAMASAKI, Y.; NAKAO, H.; MURAKAMI, Y.; FUJIMORI, A.; WADATI, H. Thickness dependence and dimensionality effects on charge and magnetic orderings in  $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$  thin films. **Phys. Rev. B**, v. 97, p. 075134, 2018.

ZACHARIASEN, W. H. **Theory of x-ray diffraction of crystals**. New York: Dover Publications, 1945.

ZHANG, L.; PENG, W.; YOU, L. X.; WANG, Z. Superconducting properties and chemical composition of nbtin thin films with different thickness. **Appl. Phys. Lett.**, v. 107, p. 122603, 2015.

ZHOU, S. Y.; ZHU, Y.; LANGNER, M. C.; CHUANG, Y.-D.; YU, P.; YANG, W. L.; GONZALEZ, A. G. C.; TAHIR, N.; RINI, M.; CHU, Y.-H.; RAMESH, R.; LEE, D.-H.; TOMIOKA, Y.; TOKURA, Y.; HUSSAIN, Z.; SCHOENLEIN, R. W. Ferromagnetic enhancement of CE-type spin ordering in  $(\text{Pr,Ca})\text{MnO}_3$ . **Phys. Rev. Lett.**, v. 106, p. 186404, 2011.

## APÊNDICE A – SÉRIES

### A.1 Série de Taylor

Dada uma função analítica  $f(x)$ , sua expansão em série de Taylor em torno de  $x = a$  é dada por:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(x-a)^n, \quad (\text{A.1})$$

com  $a_n$  definido por

$$a_n = \frac{f^{(n)}(a)}{n!}, \quad (\text{A.2})$$

onde  $n!$  é o fatorial de  $n$  e  $f^{(n)}(a)$  é  $n$ -ésima derivada de  $f$  em torno de  $a$ . A expansão em série de Taylor em torno de  $a = 0$  para uma função radical:

$$\sqrt{1+x} = \sum_{n=0}^{\infty} \binom{1/2}{n} x^n = 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + \frac{x^3}{16} + \dots \quad (\text{A.3})$$

Para uma função exponencial:

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + \dots \quad (\text{A.4})$$

Para uma função logaritmo natural:

$$\ln(1+x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n x^{n+1}}{n+1} = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots \quad (\text{A.5})$$

### A.2 Série de Laurent

Dada uma função complexa  $f(x)$ , sua expansão em série de Laurent em torno de  $x = a$  é dada por

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n(x-a)^n, \quad (\text{A.6})$$

com  $a_n$  definida pela integral de linha

$$a_n = \frac{1}{2\pi i} \oint_{\gamma} \frac{f(x)dx}{(x-a)^{n+1}}, \quad (\text{A.7})$$

onde o caminho de integração  $\gamma$  é anti-horário ao redor de uma curva de Jordan. Para a função cotangente hiperbólica em torno de  $x = 0$ :

$$\coth x = \frac{1}{x} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^{2n} B_{2n} x^{2n-1}}{2n!} = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots, \quad (\text{A.8})$$

onde  $B_n$  é o número de Bernoulli ( $B_2 = 1/6$  e  $B_4 = 1/30$ ). Para a função arco cotangente hiperbólica em torno de  $x = \infty$ :

$$\coth^{-1} x = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n-1} \frac{1}{x^{2n-1}} = \frac{1}{x} + \frac{1}{3x^3} + \dots \quad (\text{A.9})$$

### A.3 Série geométrica

A soma dos  $N$  termos de uma série geométrica com o primeiro termo  $a_1$  e a razão  $q$  é dado por:

$$S_N = a_1 \sum_{n=1}^N q^{n-1} = a_1 \frac{q^N - 1}{q - 1}. \quad (\text{A.10})$$

Para  $a_1 = 1$  e  $q = e^a$ :

$$\sum_{n=0}^{N-1} e^{an} = \frac{e^{aN} - 1}{e^a - 1}. \quad (\text{A.11})$$