

Difração por Redes Desordenadas e o Efeito Debye-Waller

(Diffraction by Disordered Gratings and the Debye-Waller Effect)

P. Licinio, M. Lerotic, M. S. S. Dantas
*Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas,
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)
CP. 702, 30123-790, Belo Horizonte - MG*

Recebido 27 de dezembro, 1997

Utilizamos a difração de um LASER para estudar a desordem em uma rede de difração. Este problema é análogo ao efeito Debye-Waller, sobre a difração de raios X em cristais onde a desordem é devida a vibrações térmicas descorrelacionadas. Fizemos medidas quantitativas, adaptando equipamentos disponíveis em nosso laboratório de graduação, como um traçador gráfico (*plotter*), uma célula fotoelétrica de calculadora e um multímetro com interface para computador. As medidas foram analisadas com a ajuda de diagramas fasoriais.

We analyze the effect of disorder in a slit array upon the resulting LASER diffraction pattern. This problem is analogous to the Debye-Waller effect, which applies to X-ray scattering by crystals, where disorder is due to uncorrelated thermal vibrations. We have made quantitative measurements, using equipment available at our graduate laboratory, as a plotter, a calculator solar cell and a multimeter with a computer interface. The measurements were analyzed with the aid of phasorial diagrams.

I. Introdução

As propriedades dos materiais estão estreitamente associadas à configuração de seus elementos constituintes. Um exemplo clássico é a enorme diferença entre o diamante e o grafite, apesar de sua constituição idêntica. Por isto, uma boa parte dos físicos, químicos e engenheiros se dedica a um grande número de técnicas de determinação estrutural. Estas técnicas podem ter uma resolução local, como por exemplo nas microscopias (óptica, eletrônica, tunelamento, força atômica) ou podem ser delocalizadas, trabalhando no espaço recíproco. Neste caso, citamos principalmente o espalhamento de raios X, de nêutrons, de luz ou de ondas mecânicas. A difração de luz se apresenta como o protótipo destas várias técnicas de espalhamento, pela sua fácil implementação, observação e análise. O quadro comum a todas as técnicas citadas é a utilização de uma onda incidente (idealmente plana monocromática) e a medida angular da intensidade es-

palhada (idealmente de forma elástica) por um meio heterogêneo. Em condições geométricas apropriadas a uma análise em termos de ondas planas (fonte e detector distantes), o problema se reduz ao estudo de transformadas espaciais de Fourier, com vetor de onda de módulo $q_{3D} = 4\pi/\lambda \sin\theta/2$ (λ é o comprimento de onda utilizado e θ o ângulo do espalhamento). É a regra usual para o espalhamento de luz, nêutrons e raios X. No caso clássico da difração de Fraunhofer por uma máscara plana perpendicular ao feixe incidente, o vetor de onda tem a forma $q_{2D} = 2\pi/\lambda \sin\theta$. A difração de luz apresenta ainda a vantagem de permitir a apreciação visual imediata do espalhamento a um baixo custo. Além disso, as principais diferenças entre as técnicas citadas são a faixa de resolução e forma de interação da radiação com a amostra. A difração de raios X tem resolução atômica e molecular (10^{-2} a 10nm), enquanto a interação se dá principalmente com as nuvens eletrônicas dos átomos. Já os nêutrons interagem magneticamente com os spins nucleares e tem resolução

intermediária (10 a 100nm). Os fótons de um LASER interagem eletricamente com o meio, em função da polarizabilidade local. Assim, o espalhamento óptico é muito sensível a estruturas que apresentem variação espacial (10^3 a 10^5 nm) no índice de refração, como as dispersões de macromoléculas (proteínas, agregados, géis, microemulsões, sistemas críticos, etc.). A analogia entre difração e espalhamento pode ser tomada a partir do princípio de Huygens, que considera cada ponto aberto de uma máscara (frente de onda) como um foco espalhador. Neste caso a difração de Fraunhofer corresponde a uma transformada de Fourier bidimensional do plano-máscara. Se a máscara tiver simetria de translação contínua em uma dada direção, como no caso de fendas, a transformada só será relevante na direção perpendicular.

Os princípios básicos da difração óptica de Fraunhofer como o princípio de Huygens e a equivalência com transformadas de Fourier são apresentados nos livros de física geral e óptica para a graduação [1]. É também comum o contato experimental dos estudantes de graduação com redes de difração. Neste trabalho realizamos uma variante da experiência clássica de difração por uma rede de fendas idênticas, igualmente espaçadas. A variante consiste em introduzir um certo grau de aleatoriedade no espaçamento da rede. A motivação para esta realização se encontra na analogia com a determinação de estruturas cristalinas por espalhamento de raios X, considerando efeitos térmicos (fônons) e defeitos que modulam as posições atômicas. As modificações na difração, conhecidas como efeito Debye-Waller e difração difusa, são descritas em alguns livros de teoria do estado sólido para os últimos anos da graduação [2], mas raramente são calculadas neste nível. Estes efeitos fornecem importantes informações sobre as forças interatômicas e defeitos cristalinos. O trabalho experimental apresentado aqui, permitirá um entendimento dos efeitos básicos da desordem sobre a difração, a nível intermediário de graduação em física. A seguir, descreveremos a montagem utilizada e as medidas realizadas. Finalmente, analisaremos o efeito da desordem, sublinhando uma analogia entre diagramas fasoriais e a estatística de polímeros.

II. Montagem Experimental

Foi utilizado um LASER polarizado de HeNe ($\lambda=632,8$ nm) de 20mW de potência (Uniphase Modelo 1135P). Uma lente de forte convergência ($f=20$ mm) abre o feixe, inicialmente com 0,68mm, até atingir um diametro efetivo de 1cm sobre uma segunda lente de menor convergência ($f=200$ mm), a cerca de 20cm da primeira. A rede de difração é colocada logo após a segunda lente, que por sua vez converge lentamente o feixe para um detetor colocado a 600cm de distancia da rede. Desta forma, o grau de convergência do feixe $\delta\theta \sim 1$ mrad, é pequeno o suficiente para justificar a aproximação de Fraunhofer. O detetor foi montado a partir de uma célula fotoelétrica recondicionada de uma calculadora comum, com uma máscara de abertura $0,5 \times 1,0$ mm². A célula foi fixada no carro de um traçador gráfico (*plotter*) de modo a aproveitar a varredura temporal para a leitura da difração (Figura 1). A tensão da célula pode ser lida pelo próprio traçador, gerando um gráfico da difração [3]. Utilizamos uma aquisição por computador via um multímetro Keithley modelo 196. Desta forma, obtivemos arquivos com 900 pontos representando a intensidade da difração a intervalos de 0,347mm.

As redes foram fotografadas em negativos (procedimento indicado em apêndice) e feitas a partir de gráficos em barra, com um gerador de números aleatórios uniformes entre 0 e 1, RND, modulando a posição das n barras:

$$x_n = a \cdot (n + r \cdot RND) \quad (1)$$

Assim, foram feitas 6 redes de 16 barras com desordem $r=0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; e 1,6$. O espaçamento médio final das barras $a=(451 \pm 5)\mu\text{m}$ e sua largura $b=(74 \pm 4)\mu\text{m}$ foi medido com o auxílio de um vídeo-microscópio. Na Figura 2 reproduzimos o conjunto de redes utilizadas.

A variância na posição de cada fenda pode ser facilmente calculada:

$$\sigma^2 = \langle x_n^2 - \langle x_n \rangle^2 \rangle = \frac{a^2 r^2}{12} \quad (2)$$

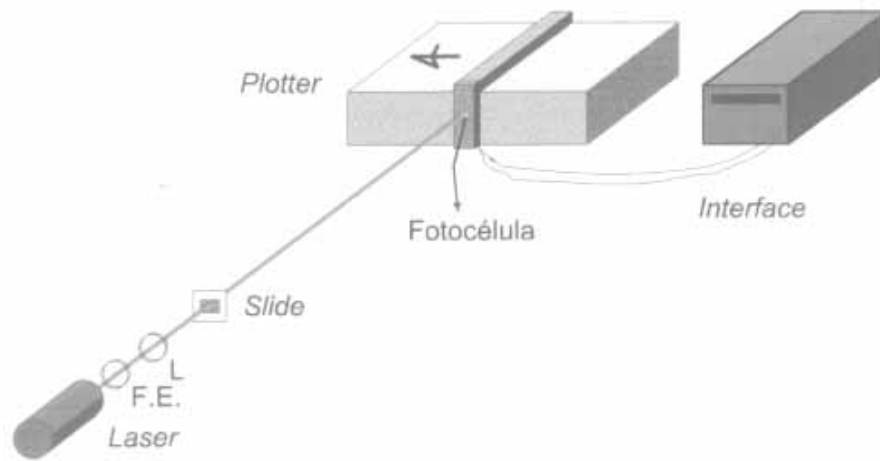


Figura 1: Esquema da montagem experimental para as medidas: FE e L são lentes. A seta sobre o *plotter* indica o sentido do movimento.



Figura 2: Conjunto de redes utilizadas. O valor da desordem r (eq. 1) está indicado em forma de porcentagem.

III. Calibração do Detetor

As fotocélulas de silício têm uma curva de resposta quase logarítmica. Esta propriedade lhes confere a capacidade de ser utilizadas como fonte de tensão em diversas condições de iluminação, sem alterar apreciavelmente sua resposta. Ao mesmo tempo, sua faixa dinâmica de resposta se torna extremamente ampla,

permitindo uma resolução inacessível a detetores lineares. Fizemos uma curva de calibração para o nosso detetor, com o auxílio de um fotômetro Newport, um LASER HeNe, e um par de polarizadores Glan-Thompson, tomando o cuidado de manter a polarização constante sobre a fotocélula. A curva de resposta está reproduzida na Figura 3. A tensão varia suavemente para uma ampla faixa de intensidades.

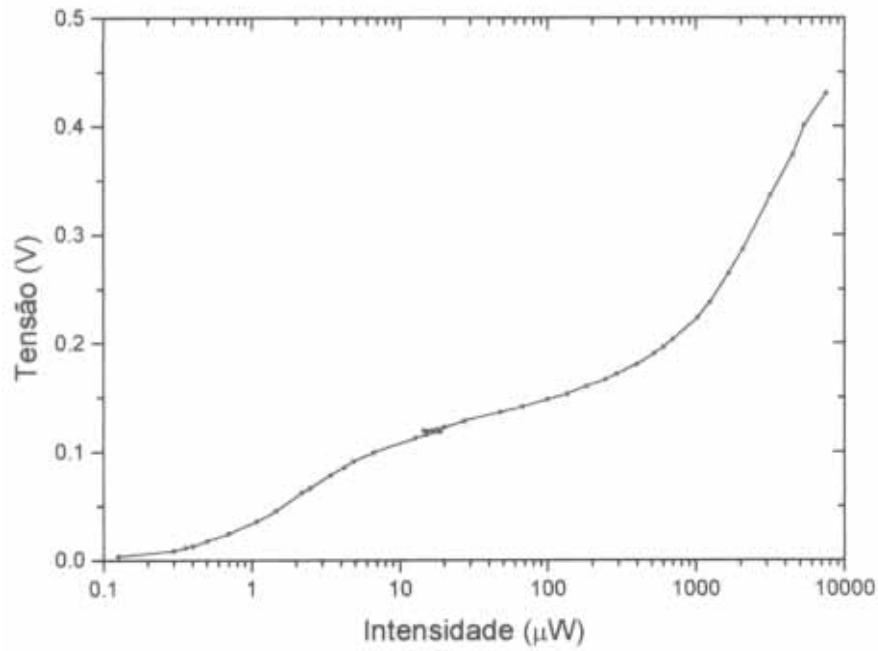


Figura 3: Curva de calibração para a célula fotovoltaica utilizada.

IV. Resultados Experimentais

Os difratogramas obtidos estão representados nas Figuras 4 e 5, em escala linear e semi-logarítmica. A distribuição de intensidades para a rede ideal com N fendas de largura b e espaçamento a , a uma distância R do detetor, que varre a coordenada y , é dada por

$$I = I_0 \left[\frac{\text{sen}(Nqa/2)}{\text{sen}(qa/2)} \right]^2 \cdot \left[\frac{\text{sen}(qb/2)}{qb/2} \right]^2, \quad (3)$$

onde $q \cong \frac{2\pi}{\lambda} \frac{y}{R}$ é o vetor de onda do espalhamento sendo que o primeiro quadrado é devido às interferências entre fendas e oscila rapidamente. O segundo quadrado é a envoltória de difração das fendas individuais. Esta distribuição idealizada de intensidades deve ainda ser convoluída pela abertura na máscara da fotocélula que, no nosso caso, alarga os picos em torno de 3 canais (aquisições sucessivas).

O primeiro difratograma ($r = 0$) pode ser anal-

isado nestes termos. Nos demais, notamos que, progressivamente, os mínimos de interferência aumentam e os máximos diminuem, enquanto a difração persiste. Este resultado tem uma análise qualitativa simples, em termos do limite de desordem absoluta. Neste limite, as difrações de fendas individuais se superpõem com fases aleatórias, gerando um padrão médio, sem interferências definidas. Note, no entanto, que mesmo para a maior desordem considerada ($r=1,6$), um espaçamento médio da rede ainda pode ser definido, o que se traduz num claro discernimento dos primeiros mínimos em torno do pico central de interferência.

É possível desenvolver uma análise quantitativa, considerando o método de Patterson [4], que consiste em calcular a transformada de Fourier para a função de correlação das fendas. A seguir, desenvolveremos uma análise alternativa, que coloca em evidência as propriedades geométricas das somas fasoriais que compõem o campo.

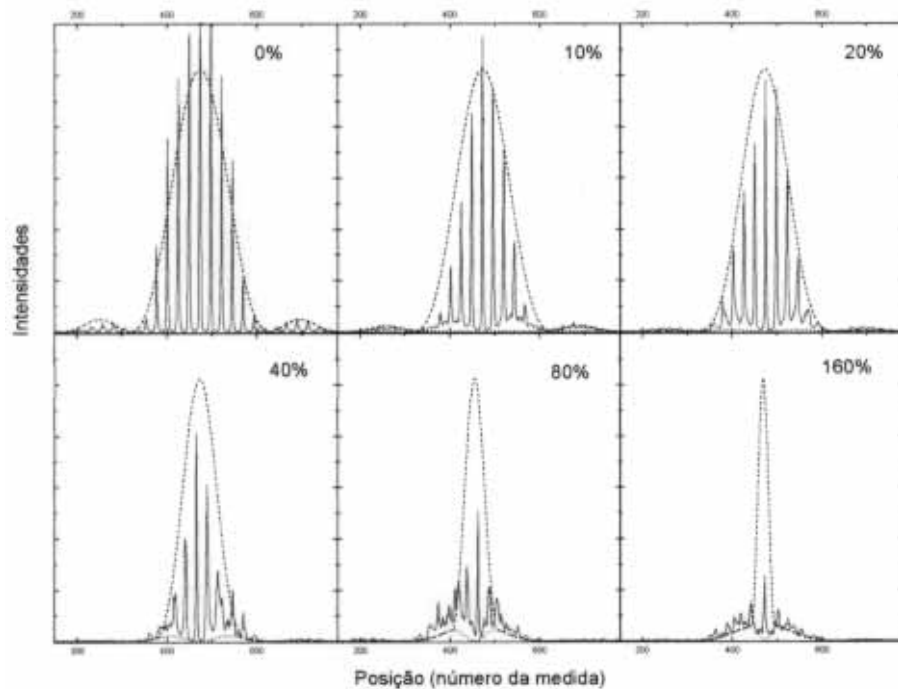


Figura 4: Difratomogramas obtidos em escala linear. As curvas tracejadas correspondem aos modelos teóricos desenvolvidos para os máximos e mínimos de intensidade.

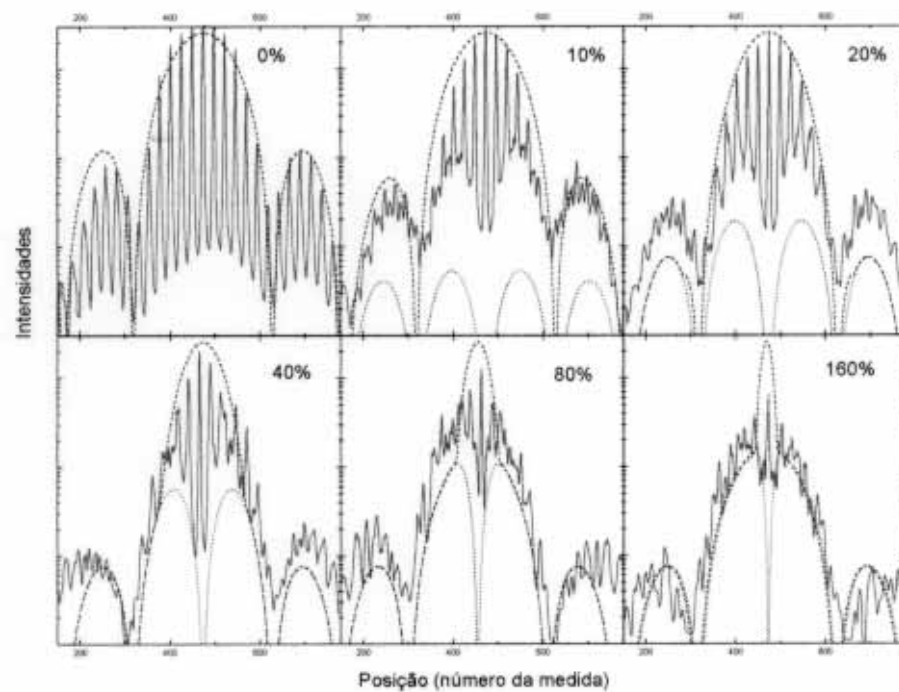


Figura 5: Os mesmos difratogramas exibidos na Fig. 4, em escala semi-logarítmica.

V. Fasores e Polímeros

Desejamos tirar proveito da representação complexa para o campo elétrico. Uma vez que o campo total é dado pela soma de contribuições individuais, esta representação gera uma soma de vetores no plano complexo. Como o ângulo de cada vetor é dado pela fase instantânea do campo, estaremos tratando de diagramas fasoriais, onde nos interessa calcular a distância ponta a ponta de um polímero fasorial.

Consideremos o campo elétrico resultante no detector com o auxílio de diagramas fasoriais para a rede regular. A Figura 6 representa uma série de diagramas em várias situações:

a) A iluminação direta, em $y=0$, tem a maior soma possível, pois todas as contribuições estão em fase. A soma é N vezes a contribuição de cada elemento ou fenda.

b) Relação de interferências. Levemente fora do centro, cada fenda contribui com uma defasagem de $\theta \cong qa$ em relação à fenda anterior. Pode-se verificar, usando a notação complexa, que a resultante agora é dada por $\text{sen}(N\theta/2)/\text{sen}(\theta/2)$.

c) Efeito da difração. No próximo máximo de interferência, $\theta = 2\pi$, mas, ao longo de cada fenda, a fase varia continuamente; isto aparece como um arco de comprimento unitário. Devemos considerar uma composição de N secantes de comprimento $L = \text{sen}(qb)/qb$, cuja soma é NL .

d) É fácil perceber que no segundo máximo de difração, as secantes têm comprimento $L = 2/3\pi$.

e) Efeito da desordem sobre os máximos de interferência. Consideremos agora os máximos de interferência de ordem i que ocorrem para N fasores de comprimento L . A inclusão da desordem $\Delta\theta = 2\pi qa(r \cdot RND)$ torna os fasores semelhantes a polímeros na presença de um campo (o fator de desordem, r , tem um papel semelhante ao da temperatura para um polímero feito de dipolos na presença de um campo). A soma média será então facilmente calculável como

$$NL \langle \cos(\Delta\theta) \rangle = \frac{NL \text{sen}(qar/2)}{qar/2} \quad (4)$$

Note que a redução corresponde ao fator de difração por uma fenda de largura $a \cdot r$. Uma forma alternativa de se chegar a este resultado é considerar que cada fenda se encontra virtualmente convoluída pelo ruído aplicado, e utilizar o teorema da convolução de Fourier.

f) Efeito da desordem sobre os mínimos de interferência. De forma semelhante, os mínimos intermediários da interferência, ao invés de resultarem de um cancelamento exato, terão agora uma soma média dada pelas flutuações. Consideremos a resultante de cada par de fasores com tamanho $L' = 2L \text{sen}(\Delta\theta/2)$. O valor médio é nulo. No entanto, o seu valor quadrático médio, responsável pela intensidade medida, será finito. Assim, o comprimento quadrático médio (distância ponta a ponta do polímero fasorial) será

$$\langle (N/2)L'^2 \rangle^{1/2} = L \langle 2N \text{sen}^2(\Delta\theta/2) \rangle^{1/2} = L \left[N \frac{1 - \text{sen}(qar/2)}{qar/2} \right]^{1/2} \quad (5)$$

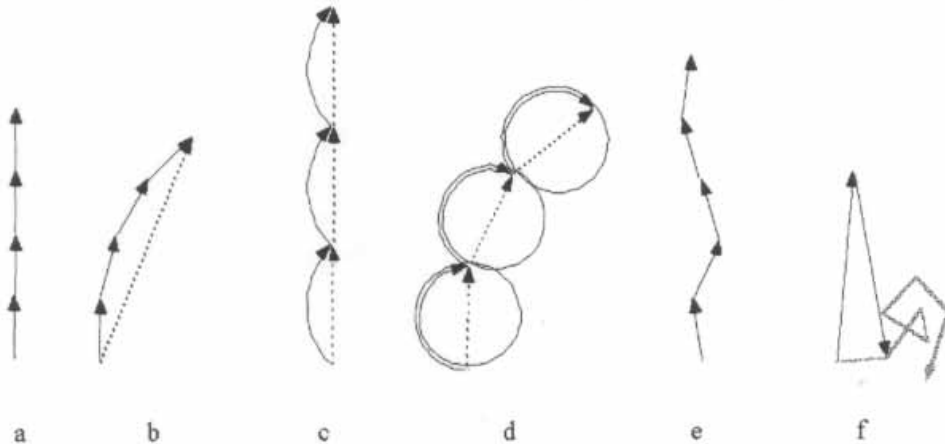


Figura 6: Diagramas de fasores auxiliares para a visualização do campo elétrico resultante no detector.

VI. Discussão

O efeito Debye-Waller é calculado como uma diminuição da intensidade nos picos de espalhamento de raios X por um fator e^{-2W} com $W = q^2\sigma^2$, onde σ^2 é a variância da posição média dos átomos da rede cristalina [2]. Este fator é análogo ao que foi calculado neste artigo, se considerarmos a difração por uma distribuição gaussiana de posições, ao invés de uma distribuição retangular (experimente calcular a intensidade a partir de (2) e (4); use uma expansão em série de Taylor para comparar com e^{-2W}). Tal distribuição é esperada para potenciais harmônicos, pela lei de Boltzmann. Assim, uma medida do efeito Debye-Waller permite obter o grau de desordem da rede. Igualando a energia térmica à energia elástica (teorema da equipartição), obteremos equivalentemente a constante elástica das forças interatômicas:

$$K = k_B T / \sigma^2 \quad (6)$$

A redução dos máximos de intensidade devido à desordem foi calculada supondo que todas as configurações possíveis ocorram. Como lidamos com um número pequeno de fendas ($N=16$), as flutuações estatísticas tornam-se importantes, e os nossos cálculos para os máximos de intensidade só têm sentido para $q^2\sigma^2 \ll N$, ou seja, na região próxima à origem. No cálculo da intensidade mínima média, levamos em consideração explícita o valor das flutuações devidas ao número finito de fendas. Assim, desenhamos junto aos gráficos experimentais a função de intensidade mínima completa, mas apenas a parte central de intensidade máxima, isto é, apenas enquanto esta é superior à intensidade mínima. Nota-se que os mínimos observados (pelo menos nos primeiros gráficos) são mais intensos que os calculados. Atribuímos este efeito à convolução realizada pela máscara do detetor. Observamos ainda um alargamento da difração nos gráficos inferiores. Este efeito é devido à diferença de largura das fendas decorrente do processo fotográfico. De forma geral vemos reproduzida a estrutura em lobos da intensidade mínima e estreitamento geral da região de interferências para $\Delta q \sim (\sigma)^{-1}$.

VII. Conclusões

Este trabalho teve como objetivo investigar o efeito da desordem sobre redes de difração. Ele permite clarificar aspectos gerais das técnicas de espalhamento e chegar a resultados quantitativos, com experimentos e análises acessíveis a alunos de física a nível de graduação.

VIII. Apêndice: Realização dos Diapositivos

O conjunto de fendas foi impresso a laser (600 dpi) em uma folha de tamanho A4, obtendo excelente contraste e homogeneidade.

Para a fotografia, utilizamos o filme Kodalith © Orto 656 Tipo 3 (ASA 8), que reunia características ideais como boa resolução das imagens e alto contraste claro-escuro. Para a revelação, utilizamos a fórmula D-11, que tem como ponto forte a definição. As exposições foram feitas de acordo com a montagem mostrada na Figura 6. A iluminação foi dada por dois spots contendo lâmpadas Fotoflood de 500W. A homogeneidade foi garantida utilizando-se um fotômetro manual.

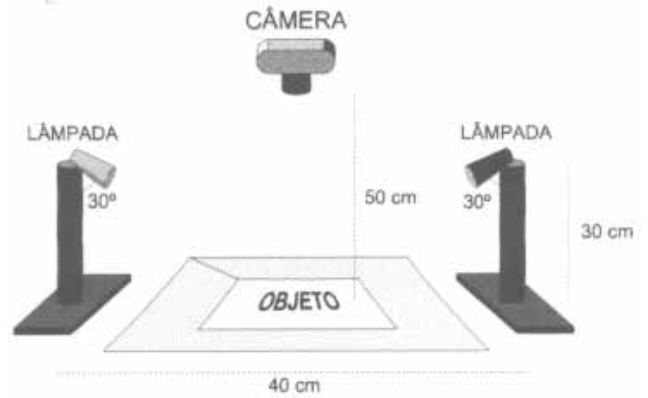


Figura 7: Montagem utilizada na confecção dos diapositivos.

Na exposição, colocamos a abertura variando entre $f/8$ a $f/5.6$ e velocidade entre $1/2S$ a $1/2S$.

O processo de revelação teve os seguintes valores típicos na duração de cada etapa:

Banho Revelador	2 1/3 minutos
Banho Interruptor	1/2 minuto
Banho Fixador	3 minutos
Banho em Água	8 minutos

Referências

1. Hecht, E., *Optics*. Addison Wesley Publishing Company, 2nd edition, 1987.
2. Chaikin, P M. & Lubensky, T. C.; *Principles of Condensed Matter Physics Cambridge*, 1995; Ashcroft & Mermin; *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
3. P. B. Pipes, T. F Dutton; *Simple Recording Photometer for Diffraction Experiments*. Am. J. Phys., Vol. **44**, No. 4, April 1976.
4. J. Comley; *Diffraction Physics*. North Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1986.

Nota: Este trabalho foi idealizado como um projeto livre, integrando créditos da diciplina de Física Experimental II do curso de Bacharelado em Física da UFMG.