

vavelmente, trará a partir de 1989, surpresas e descobertas.

Não falámos ainda da descoberta do quark «top» (Junho-Julho 1984) nas mesmas colisões protão antiprotão, através do mecanismo $W \rightarrow t\bar{b}$ seguido da hadronização $\bar{b} \rightarrow$ jacto 1, do declínio $t \rightarrow b\bar{v}$ e da hadronização $b \rightarrow$ jacto 2 em que, experimentalmente, a massa invariante do sistema (ev jacto 1 jacto 2) coincide com a massa do W e a massa do quark top («o quark de cima») se situa entre 30 e 50 GeV. Nem falámos de muitos outros resultados impossíveis

de apresentar num artigo curto desta índole. Mas é tempo de terminar.

Para concluir, permita-se-me formular votos para que, quando forem publicadas as descobertas do LEP, no fim desta década, laboratórios e físicos portugueses não venham a estar ausentes da extensa lista dos seus autores. Um passo importante já dado foi o pedido formal de adesão de Portugal ao CERN recentemente verificado (Dezembro de 1984) a que se deverá seguir a muito curto prazo a adesão propriamente dita. Cumpre aqui registar e saudar com optimismo estes acontecimentos.

Difracção na Matéria Condensada

Parte I — Difracção de raios X

M. MARGARIDA R. R. COSTA

Departamento de Física, Universidade de Coimbra

1. Introdução

O desenvolvimento das técnicas experimentais de difracção de raios X e de neutrões nas últimas décadas, tem permitido notáveis progressos no conhecimento da estrutura atómica e das propriedades da matéria condensada que são essencialmente determinadas pelas características da distribuição dos electrões atómicos.

A designação de «matéria condensada» substitui hoje, cada vez com maior frequência, a de «estado sólido» e abrange de um modo geral sólidos e líquidos, uns e outros caracterizados pelo arranjo espacial regular e ordenado dos respectivos átomos. O que distingue esses dois estados da matéria é que, enquanto nos líquidos a ordem só existe a «curta distância», nos sólidos ela mantém-se a «longa distância».

Assim, o sólido cristalino (ou «cristal») pode reconstituir-se por repetição periódica, em cada uma das três direcções do espaço, de uma «unidade estrutural» — a *célula unitária* — cuja forma e dimensões caracterizam o tipo de estrutura cristalina do sólido. A Fig. 1 mostra o arranjo atómico e a célula unitária

(a tracejado) (a) de um cristal iónico, o cloreto de sódio e (b) de uma estrutura típica de metais bivalentes.

Os sólidos constituem pois *redes de difracção* para radiações cujo comprimento de onda seja da ordem de grandeza das distâncias interatómicas. Encontram-se nesta situação, os feixes de raios X — radiação electromagnética com comprimento de onda de alguns Angstroms — e os feixes de neutrões, que manifestam carácter ondulatório, com comprimentos de onda entre 0,4 e 30 Å Uns e outros podem ser difractados pelas estruturas cristalinas.

2. Difracção por um átomo

São as propriedades específicas dos raios X e dos neutrões que determinam o tipo de interacção com a matéria cristalina, que está na origem do processo de difracção.

Começar-se-á por tratar a difracção de raios X, abordando-se, numa segunda parte (II), a de neutrões. Referir-se-á sempre a difracção elástica, a que ocorre sem alteração do comprimento de onda da radiação incidente.

Quando um feixe de raios X incide sobre um cristal, o campo eléctrico da radiação electromagnética interactua com todos os electrões de cada átomo. Distribuindo-se estes num volume finito (o volume do átomo) as ondas difractadas por *cada* electrão (não neces-

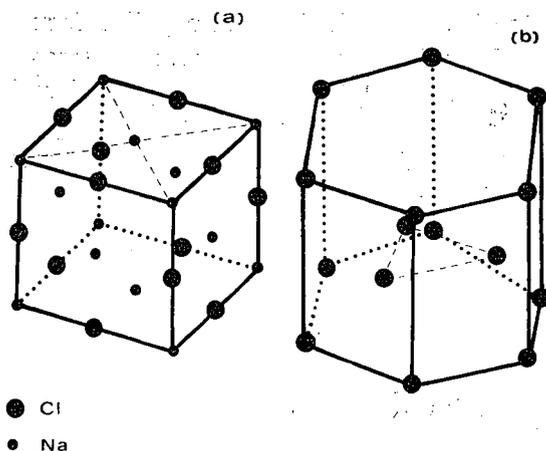


Fig. 1 — (a) Célula unitária de uma estrutura cúbica de faces centradas (Na Cl).
(b) Célula unitária de uma estrutura hexagonal compacta.

sariamente em fase) interferem; o resultado destas interferências traduz o «poder de difracção» do átomo e exprime-se através do «factor atómico de difracção».

A Fig. 2 ilustra a situação referida; notar que a diferença de fase entre as ondas difractadas pelos electrões 1 e 2 é

$$\delta = (2\pi/\lambda)(P_1B - P_2A) = r \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot 2\pi/\lambda; \quad (1)$$

sendo $|\mathbf{s} - \mathbf{s}_0| = 2 \sin \theta$, o valor de δ depende do ângulo θ . Compreende-se assim que o factor atómico de difracção, f , manifeste explicitamente esta dependência. A curva típica que traduz a variação $f(\sin \theta/\lambda)$ está representada na Fig. 3; o valor de f para $(\sin \theta)/\lambda = 0$ é máximo e igual ao número de electrões do elemento (número atómico Z); nesta direcção, $\theta = 0$, todas as ondas difractadas estão em fase e interferem construtivamente.

A forma exacta da curva $f(\sin \theta/\lambda)$ depende do número de electrões associados a cada átomo e do modo como eles se distribuem. Daí que, do conhecimento experimental

dos valores de $f(\sin \theta/\lambda)$ possam inferir-se características dessa distribuição.

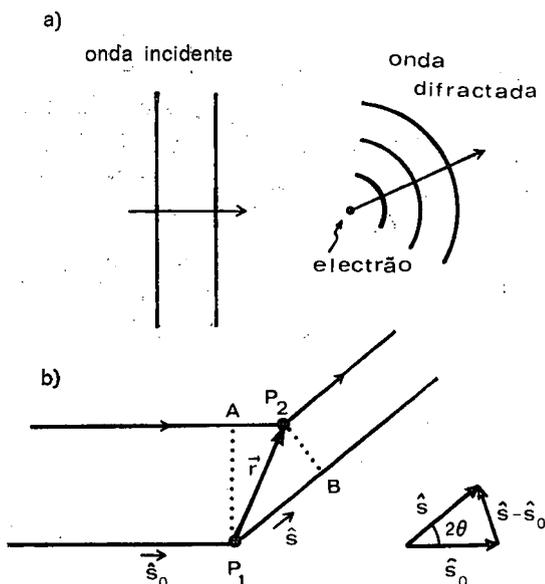


Fig. 2 — (a) Difracção de uma onda plana por um electrão.
(b) Difracção por um par de electrões (em P_1 e P_2).

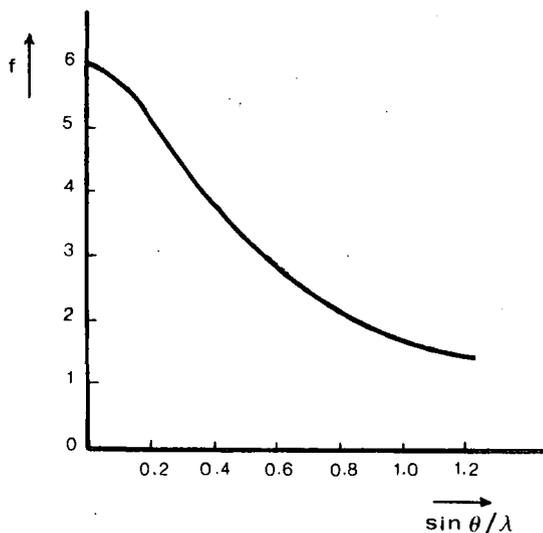


Fig. 3 — Variação típica do factor atómico de difracção com $(\sin \theta)/\lambda$.

3. Difracção pelo cristal

Os feixes de raios X difractados por cada átomo da célula unitária interferem em geral destrutivamente. Em algumas direcções, porém, a interferência é construtiva, emergindo do

crystal feixes mais ou menos intensos ⁽¹⁾. Estas diferentes intensidades resultam do maior ou menor poder de difracção de cada célula unitária, que se exprime habitualmente através do factor de estrutura, F_{hkl} :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (2)$$

A soma refere-se a todos os N átomos de uma célula unitária; f_j é o factor atómico de difracção do átomo j , cujas coordenadas fraccionárias ⁽²⁾ em relação a uma origem fixa escolhida na célula unitária, são x_j, y_j, z_j ; os inteiros h, k, l definem a família de planos que origina um feixe difractado, com intensidade proporcional ao quadrado da amplitude do factor de estrutura ⁽³⁾ (ver Fig. 4).

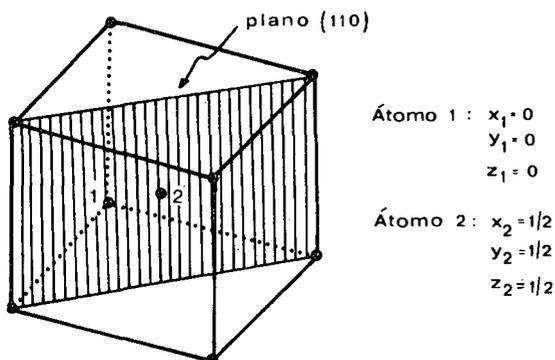


Fig. 4 — Posições atómicas na célula unitária do CICs; a tracejado indica-se o plano (110).

4. A experiência de difracção

Em traços muito gerais, numa experiência de difracção elástica faz-se incidir um feixe de raios X sobre um pequeno cristal — fragmento do sólido com dimensões da ordem de 10^{-2} cm — e procuram-se as *direcções* em que emergem feixes difractados, medindo-se as respectivas *intensidades*.

Como se deduz da lei de Bragg, essas direcções dependem da forma e dimensões da célula unitária. As intensidades dos feixes difractados são determinadas pelas amplitudes dos correspondentes factores de estrutura. Da definição desta quantidade se conclui que dependem: (i) das posições ocupadas pelos átomos na célula unitária (x_j, y_j, z_j); (ii) através de f_j , do número e distribuição dos electrões atómicos.

Das intensidades medidas numa experiência podem pois inferir-se:

- (i) as posições atómicas na célula unitária, i.e., a estrutura cristalina;
- (ii) o factor atómico de difracção que fornece informação sobre a distribuição de carga electrónica. Dela dependem, não só propriedades eléctricas e magnéticas do sólido, como a natureza das ligações atómicas, responsáveis por propriedades macroscópicas como a resistência mecânica, o ponto de fusão ou a condutividade térmica.

Na Fig. 5a pode ver-se o dispositivo experimental que é hoje frequentemente usado: um difractómetro automático acoplado a um gerador de raios X e a um computador. Na Fig. 5b mostra-se uma expansão esquemática do goniómetro, com os vários eixos de rotação. O cristal pode rodar em torno de 4 eixos, o que permite variar a sua orientação em relação ao feixe incidente de modo a que grande número de famílias de planos se encontrem sucessivamente em condições de difractar. Todas estas rotações do cristal são calculadas e controladas automaticamente.

Uma vez determinados os parâmetros da célula unitária e conhecida a orientação do cristal em relação a eixos ligados ao difractómetro — o que se consegue logo que se conheçam as direcções de uma ou duas dezenas de feixes difractados — medem-se as intensidades, I_{hkl} de um grande número de feixes. A partir delas obtêm-se os correspondentes factores de estrutura (que designaremos por «observados»):

$$I_{hkl} = S \mathcal{E}(\theta) | F_{hkl}^{obs} |^2 \exp [-B (\sin \theta / \lambda)^2] \quad (3)$$

S é um factor de escala que depende da intensidade e comprimento de onda do feixe

(1) Estas direcções são as que satisfazem a lei de Bragg: $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$; os índices h, k, l definem a orientação de um conjunto de planos paralelos, à distância d uns dos outros (família de planos), fazendo um ângulo θ com a direcção do feixe incidente. Esta família de planos, satisfazendo a condição de interferência construtiva, está em condições de difractar.

(2) Expressas em termos de uma fracção das dimensões a, b, c da célula unitária.

(3) Notar que F_{hkl} é, em geral, uma quantidade complexa.

incidente e do volume do cristal, e θ contém as correcções ⁽¹⁾ de todos os erros sistemáticos,

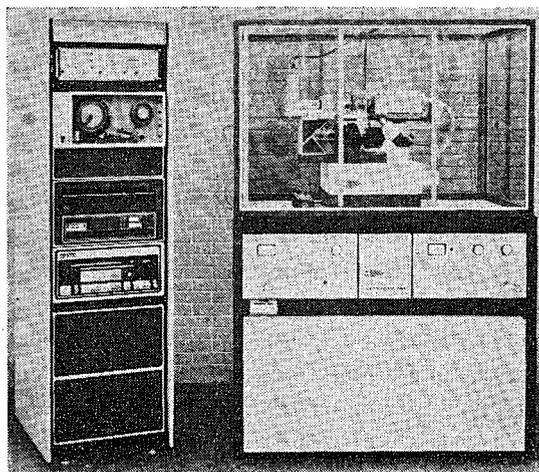


Fig. 5a — Difractómetro automático de raios X (CAD4) existente no Departamento de Física, em Coimbra.

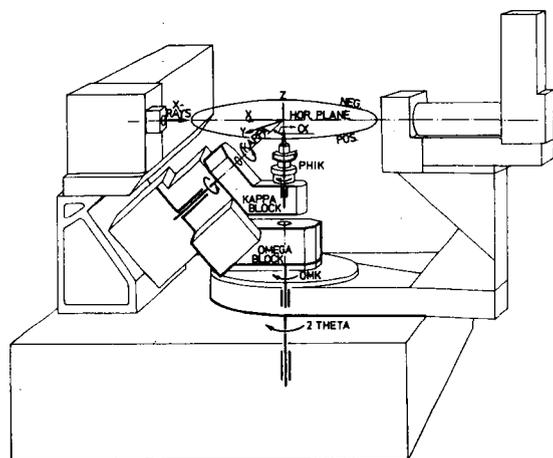


Fig. 5b — Pormenor esquemático do goniómetro.

de natureza geométrica e física, que afectam os valores experimentais; a exponencial que contém o factor de temperatura, B , toma em conta o efeito das vibrações atómicas nos valores das intensidades medidas.

A fase seguinte consiste em postular as posições atómicas e a distribuição electrónica associada a cada átomo que se admite, em geral, ser idêntica à do átomo livre, isto é, com simetria esférica. Com estes dados calcula-se, através de (2), um conjunto de factores de estrutura, F_{hkl}^{calc} ; por comparação com os correspondentes valores observados, F_{hkl}^{obs} , e

usando o método dos mínimos quadrados, refinam-se os valores dos parâmetros atómicos (posições e factores de temperatura dos átomos).

Conhecida assim a estrutura cristalina do sólido, pode recorrer-se a um de dois processos alternativos para interpretar a informação contida nas diferenças que ainda existam entre os factores de estrutura observados e os calculados à custa dos valores refinados dos parâmetros atómicos.

Um destes processos consiste em extrair dos factores de estrutura observados, os valores do factor atómico de difracção, $f(\sin \theta/\lambda)$, para cada tipo de átomo, usando o método matemático apropriado [1]. Estes podem então ser comparados com os valores de $f(\sin \theta/\lambda)$ correspondentes à distribuição electrónica postulada.

A Fig. 6 constitui um exemplo do tipo de informação que pode obter-se: as curvas a cheio representam valores calculados do factor atómico de difracção para os átomos de Fe e B no composto Fe_2B [2] ⁽²⁾; os correspondentes valores experimentais estão representados por círculos, com as respectivas barras de erro. Os desvios em relação à curva a cheio traduzem as diferenças entre a distribuição electrónica nos correspondentes átomos livres e no composto. Pode notar-se que, enquanto para o átomo de ferro não se observam diferenças significativas, o valor de $f(\sin \theta/\lambda=0)$ para o átomo de boro no Fe_2B é significativamente inferior ao do átomo livre. É pois razoável concluir que o número de electrões presentes num volume esférico tomado como o do átomo de boro é inferior ao que existe no átomo livre; é provável que os electrões «que faltam» se encontrem deslocalizados em todo o sólido.

A segunda alternativa para analisar as diferenças ($F_{obs} - F_{calc}$) é particularmente útil no estudo de possíveis anisotropias na distribuição electrónica. A densidade electrónica $\rho(x, y, z)$

⁽¹⁾ Correcção de polarização e de Lorentz, de absorção e de extinção.

⁽²⁾ A forma irregular das duas curvas, para valores elevados de $(\sin \theta/\lambda)$ resulta dos erros de terminação de série (que constituem uma limitação severa deste método) e da necessidade de se postular, nos cálculos, um volume atómico finito.

em cada ponto da célula unitária de um cristal é o resultado de uma série de Fourier cujos

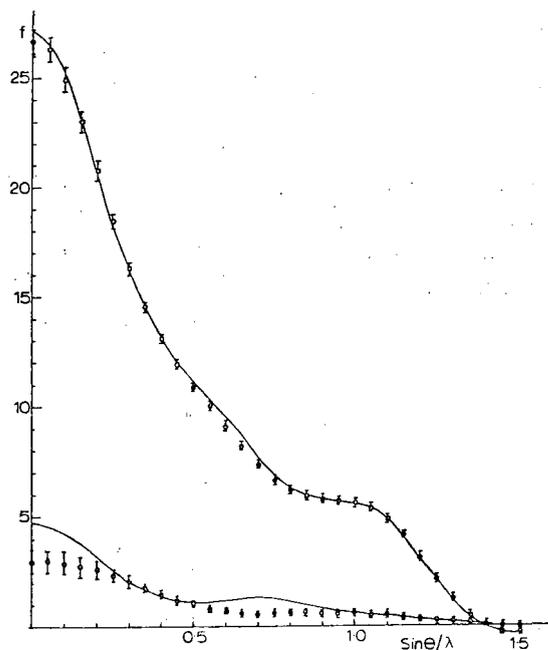


Fig. 6 — Factor atómico de difracção para os átomos de ferro e de boro: curvas calculadas para uma distribuição electrónica esférica e pontos experimentais [2].

coeficientes são os factores de estrutura, F_{hkl} . Isto é:

$$\rho(x, y, z) = \sum_{hkl} F_{hkl} \exp [2\pi i (hx + ky + lz)] \quad (4)$$

Conforme se usam os valores de F_{obs} ou de F_{calc} podem assim obter-se densidades electrónicas «observadas» ou «calculadas».

Um modo simples de as visualizar consiste em desenhar «mapas de densidades» unindo pontos da célula unitária onde a densidade electrónica tem o mesmo valor. Um conjunto de mapas assim obtidos para várias secções convenientemente escolhidas da célula unitária dá uma ideia da distribuição electrónica tridimensional.

Muitas vezes opta-se por «mapas de diferenças» onde se marcam os valores de $(\rho_{obs} - \rho_{calc})$ em cada ponto; deste modo, não só se evitam erros de terminação de série, como se tornam mais visíveis eventuais asfericidades na distribuição electrónica. As curvas traçadas revelam então em que medida a den-

sidade electrónica no cristal real se afasta da do modelo postulado, com simetria esférica em torno de cada átomo.

A Fig. 7 mostra um mapa de diferenças para a secção tracejada da célula unitária do vanádio metálico representada na mesma figura [3].

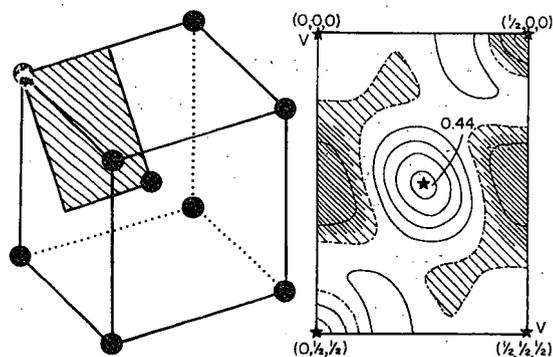


Fig. 7 — Célula unitária do vanádio metálico e mapa de diferenças correspondentes à secção tracejada da célula unitária [3].

O «pico» observado no ponto médio da ligação V-V representa um «excesso de electrões» em relação ao previsto para uma distribuição electrónica com simetria esférica, evidenciando uma ligação covalente forte responsável pela coesão no sólido.

REFERÊNCIAS

- [1] BROWN, P. J. and WILKINSON, C. — *Acta Cryst.*, **18**, 398 (1965).
- [2] BROWN, P. J. and COX, J. L. — *Phil. Mag.*, **23**, 705 (1971).
- [3] KORHONEN, U., RANTAVUOSI, F. and LINKOAHO, M. V. — *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A*, **VI**, 361 (1971).

Actas da Conferência Física 84

Foram recentemente publicadas as Actas da 4.ª Conferência Nacional de Física (Évora, Abril 1984), que contêm os textos de elevado número de comunicações apresentadas na conferência. Poderão ser requisitadas directamente ao Secretariado Nacional da Sociedade Portuguesa de Física.

Custo do exemplar, 830 págs.: 1500\$00, incluindo portes de correio.