

# Difracção na Matéria Condensada

## Parte II — Difracção de neutrões

M. MARGARIDA R. R. COSTA

Departamento de Física, Universidade de Coimbra

### 1. Introdução

Cerca de 50 anos decorreram desde a descoberta do neutrão por J. Chadwick em 1932 e a realização das primeiras experiências (1936) que demonstraram as características ondulatórias de um feixe de neutrões (em movimento) e a possibilidade de estes serem difractados pela matéria condensada.

A rápida evolução dos reactores nucleares nas últimas quatro décadas tornou possível a utilização de feixes de neutrões com fluxos da ordem de  $10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  [1] e originou o desenvolvimento de uma técnica de difracção de neutrões, em muitos aspectos semelhante à da difracção de raios X (ver parte I) <sup>(1)</sup>.

São as propriedades específicas do neutrão que conferem à referida técnica possibilidades únicas, permitindo-lhe fornecer informação valiosa e complementar da que é obtida por difracção de raios X e electrões, acerca da matéria condensada, em particular no domínio do magnetismo <sup>(2)</sup>.

De facto, sendo o neutrão uma partícula praticamente neutra, ele não sofre interacção coulombiana com as partículas carregadas — electrões e prótons — constituintes da matéria, podendo por isso penetrar profundamente nela (ao contrário do que acontece com um feixe de electrões).

Por outro lado, os feixes de neutrões produzidos nos reactores nucleares têm comprimentos de onda típicos de 0,5-20 Å, isto é, da ordem de grandeza das distâncias interatómicas nos sólidos, o que faz com que estes sejam «boas redes de difracção» para os neutrões. Como veremos em breve, um feixe de neutrões é difractado pelo conjunto de núcleos atômicos, dispostos regular e periodicamente na estrutura cristalina.

Além disso, o neutrão possui um momento magnético que interactua com os momentos

magnéticos atômicos (com origem no movimento orbital de alguns dos electrões e nos respectivos spins). É esta sensibilidade dos neutrões a campos magnéticos que os torna tão úteis na investigação de estruturas magnéticas.

Finalmente, os neutrões térmicos têm energias <sup>(3)</sup> da ordem de grandeza das de muitas excitações que podem estar presentes num sólido (por exemplo, as vibrações térmicas dos átomos) o que torna particularmente vantajosa a sua utilização — em processos de difracção inelástica — no estudo da dinâmica de sólidos.

### 2. Interação dos neutrões com a matéria: difracção nuclear e magnética

#### 2.1. Aspectos físicos

Ao contrário do que acontece com a radiação electromagnética (raios X) que interactua com *todos* os electrões de cada átomo, um feixe de neutrões que incide numa porção de matéria interactua com:

- (i) — os núcleos atômicos;
- (ii) — os electrões *mais exteriores* de cada átomo (ou ião), com spins desemparelhados.

<sup>(1)</sup> Actualmente existem outras «fontes» de neutrões, além dos já tradicionais reactores nucleares. Muito recentemente, entrou em funcionamento a primeira «Spallation Neutron Source», construída no Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, Inglaterra [2].

<sup>(2)</sup> Podem apontar-se como desvantagens da difracção de neutrões em relação à de raios X, os elevados custos da produção e utilização de feixes de neutrões, bem como os baixos fluxos conseguidos (comparados com o de feixes de raios X) que forçam à utilização de amostras de grandes dimensões, quase sempre difíceis de obter.

<sup>(3)</sup> Cerca de 0,08 eV, para feixes com comprimento de onda de 1 Å. Feixes de raios X e de electrões com idênticos comprimentos de onda têm energias de 12 keV e 150 eV, respectivamente.

No primeiro caso, trata-se de uma interacção (nuclear) forte, de curto alcance, que está na origem do processo da difracção *nuclear*. No segundo, a interacção processa-se entre momentos magnéticos e origina a difracção *magnética*.

Estas diferenças nos aspectos físicos da difracção de raios X e de neutrões tornam-se evidentes quando se considera o poder de difracção de cada átomo, expresso pelo factor atómico de difracção <sup>(1)</sup>, ou «factor de forma», na terminologia correntemente usada ao tratar-se a difracção de neutrões.

Assim — e uma vez que a intensidade da interacção nuclear varia irregularmente com o número atómico — o poder de difracção de elementos vizinhos no quadro periódico pode ser consideravelmente diferente, ao contrário do que sucede para a difracção de raios X.

Além disso a difracção nuclear é isotrópica <sup>(2)</sup> — o poder de difracção de um dado núcleo não varia com a direcção de difracção, isto é, com o ângulo  $\theta$  de Bragg — e por isso a chamada «amplitude de difracção»,  $b$ , é constante para um dado núcleo.

Daqui ressaltam, de imediato, algumas das vantagens da difracção de neutrões sobre a de raios X, no que respeita às possíveis aplicações: por exemplo, devido à variação irregular de  $b$ , os neutrões «distinguem», na estrutura cristalina, elementos com números atómicos muito

<sup>(1)</sup> Ver Parte I deste trabalho.

<sup>(2)</sup> Notar que as dimensões do núcleo ( $\sim 10^{-13}$  cm) — o «objecto» que difracta — são muito inferiores ao comprimento de onda do feixe de neutrões ( $\sim 10^{-8}$  cm); por isso a onda difractada tem simetria esférica.

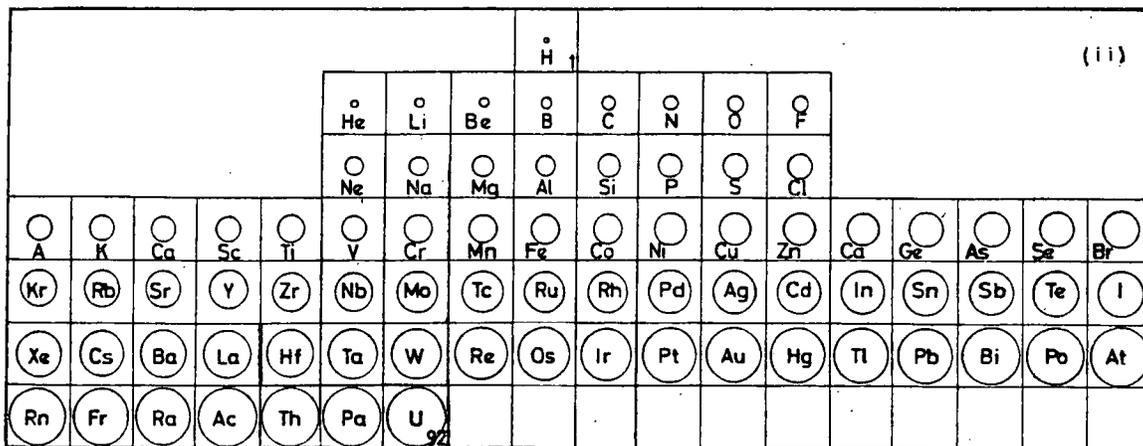
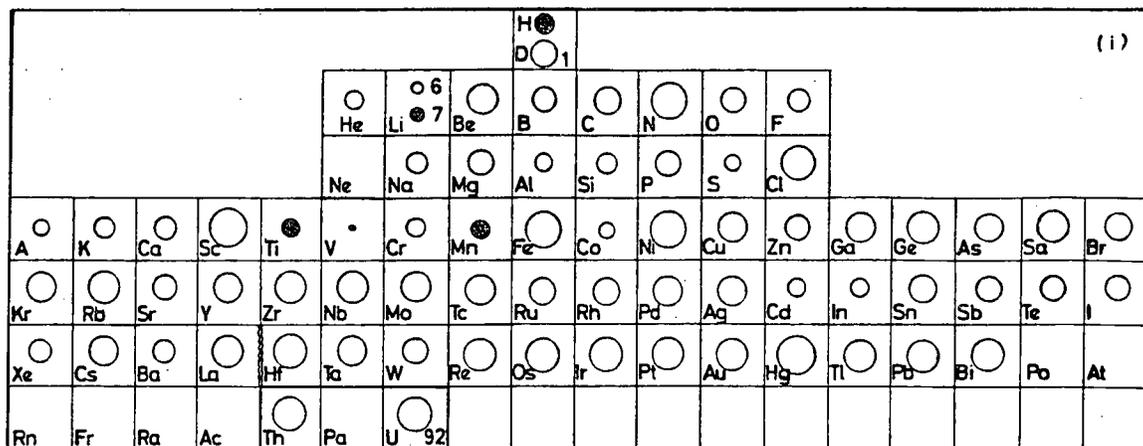


Fig. 1 — Representação esquemática da secção eficaz dos diferentes elementos para a difracção de neutrões (i) e de raios X (ii). O raio dos círculos é proporcional a  $|b|$ ; em (i) e a  $f(\sin \theta = 0)$  em (ii). Círculos negros correspondem a valores negativos de  $b$ .

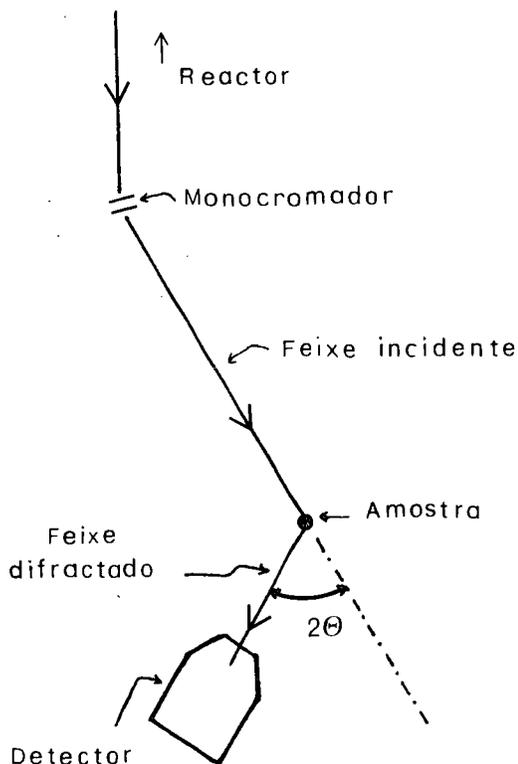
próximos, o que não acontece com um feixe de raios X, como pode inferir-se da fig. 1; por outro lado, átomos com poucos electrões (o hidrogénio, o carbono, o oxigénio) têm poderes de difracção consideravelmente maiores para os neutrões do que para os raios X.

A difracção nuclear torna-se, pois, particularmente útil no estudo estrutural de materiais constituídos por átomos leves ou de ligas metálicas desordenadas constituídas por átomos de elementos vizinhos no quadro periódico.

No que respeita à difracção magnética — que pela sua importância merece ser tratada a seguir mais detalhadamente — o poder de difracção de cada átomo, traduzido por um factor de forma,  $f$ , decresce com o ângulo  $\theta$  de um modo semelhante ao já conhecido para a difracção de raios X <sup>(1)</sup>. A fig. 2 mostra a variação de  $f$  com  $(\sin \theta)/\lambda$  para a difracção de raios X e de neutrões por um mesmo átomo.

## 2.2 Aspectos geométricos

A geometria de uma experiência típica de difracção de neutrões, esquematizada na fig. 3,



é idêntica — salvo no que respeita a dimensões — à da experiência de difracção de raios X. Entre os neutrões emergentes há os

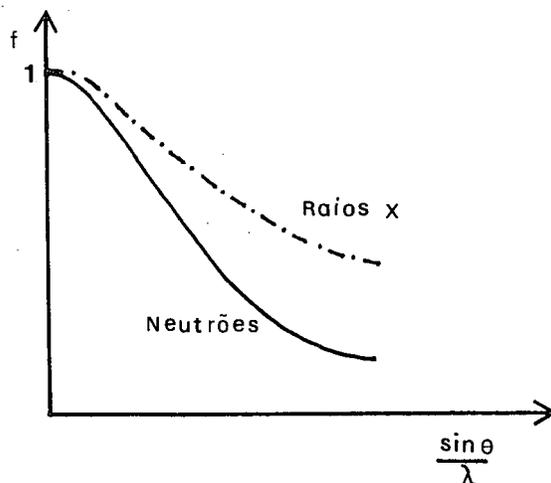


Fig. 2 — Factor atómico de difracção e factor de forma (normalizados) para o mesmo elemento.

<sup>(1)</sup> Quer num caso quer no outro, as entidades que difractam são electrões distribuídos num volume de dimensões não desprezáveis em relação ao comprimento de onda da radiação.

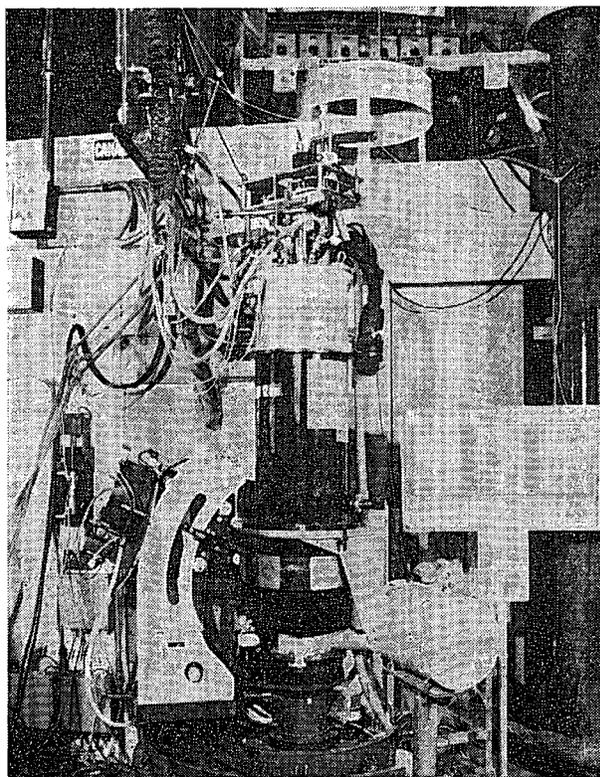


Fig. 3 — (i): Geometria da difracção de neutrões; (ii): Difractómetro de neutrões (Difractómetro de 2 eixos para neutrões polarizados, Instituto Laue-Langevin, Grenoble, França).

que perderam ou ganharam energia (em processos de difracção inelástica) e os que foram difractados elasticamente pela amostra <sup>(1)</sup>. Cada feixe emergente numa dada direcção pode resultar da difracção nuclear ou da magnética (ou de ambas simultaneamente).

Tal como foi referido para a difracção de raios X (Parte I), das intensidades observadas para os vários feixes difractados pode inferir-se um conjunto de factores de estrutura (nucleares e magnéticos) que dependem:

- (a) — das posições atómicas na rede cristalina — através de um factor geométrico idêntico ao definido para a difracção de raios X;
- (b) — da amplitude de difracção,  $b$ , ou do factor de forma magnético,  $f(\sin \theta/\lambda)$ , que traduz a distribuição espacial do momento magnético atómico (ou iónico) <sup>(2)</sup>.

São hoje conhecidos, com precisão, os valores de  $b$  para a maioria dos elementos e seus isótopos. Assim, e uma vez separada a contribuição nuclear da magnética, as intensidades das reflexões nucleares levam ao conhecimento da estrutura cristalina. O processo de análise e tratamento dos dados é idêntico ao descrito para a difracção de raios X.

Analisaremos em seguida, com maior detalhe, a contribuição magnética que origina «reflexões magnéticas».

### 3. A difracção magnética de neutrões

#### 3.1 Factor de estrutura magnético

A grandeza e distribuição espacial dos spins  $\mathbf{s}_j$  associados a cada átomo ou ião  $j$ , determinam a densidade de spin <sup>(3)</sup>  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$  numa célula unitária do sólido:

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \sum_j \mathbf{s}_j f_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (1)$$

O índice  $j$  refere-se a cada um dos  $N$  átomos de spin  $\mathbf{s}_j$  numa célula unitária, e  $f_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$  traduz a distribuição espacial do spin atómico.

A transformada de Fourier de  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$  é por definição o factor de estrutura magnético,  $\mathbf{F}_M(\mathbf{K})$  <sup>(4)</sup>:

$$\mathbf{F}_M(\mathbf{K}) = \sum_j f_j(\mathbf{K}) \mathbf{s}_j \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2)$$

ou

$$\mathbf{F}_M(hkl) = \sum_j f_j \mathbf{s}_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3)$$

onde o factor de forma,  $f(\mathbf{K})$ , é a transformada de Fourier de  $f(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ .

As intensidades das reflexões magnéticas medidas na experiência,  $I_M(hkl)$ , estão directamente relacionadas, não com o factor de estrutura magnético mas com o chamado «vector interacção magnética»:

$$\mathbf{Q}(\mathbf{K}) = \hat{\mathbf{K}} \wedge \mathbf{F}_M(\mathbf{K}) \wedge \hat{\mathbf{K}} \quad (4)$$

onde  $\hat{\mathbf{K}}$  é o versor de  $\mathbf{K}$ ; sendo

$$I_M(hkl) \propto |\mathbf{Q}(\mathbf{K})|^2 \quad (5)$$

Note-se que  $\mathbf{Q}(\mathbf{K})$  representa a projecção de  $\mathbf{F}_M(\mathbf{K})$  num plano perpendicular ao vector difracção,  $\mathbf{K}$  (ver fig. 4). Frequentemente escolhe-se a geometria da difracção de tal modo que  $\mathbf{F}_M(\mathbf{K}) \perp \mathbf{K}$ ; nestas condições é  $\mathbf{F}_M(\mathbf{K}) \equiv \mathbf{Q}(\mathbf{K})$ .

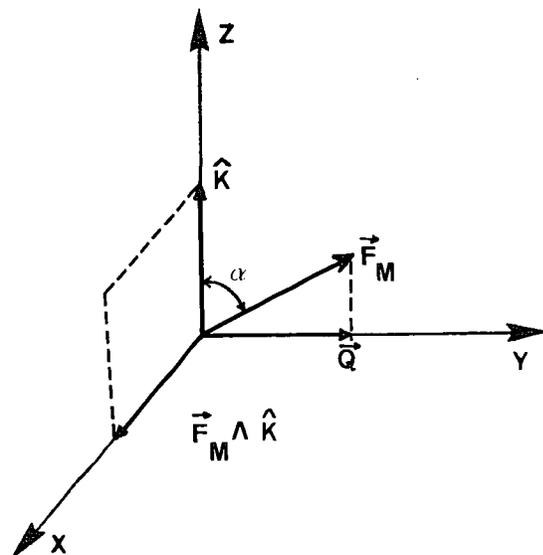


Fig. 4

<sup>(1)</sup> Em geral, são diferentes os difractómetros usados para detectar e medir as intensidades dos feixes difractados elástica e inelásticamente, o que permite tratar estes dois processos separadamente.

<sup>(2)</sup> Considerá-lo-emos devido apenas ao spin dos electrões desemparelhados. Em muitos casos de interesse esta é, se não a única, pelo menos a contribuição mais significativa para o momento magnético atómico (ou iónico).

<sup>(3)</sup> Quando os momentos magnéticos são devidos exclusivamente aos spins electrónicos, esta densidade é proporcional à densidade de momento magnético ou magnetização.

<sup>(4)</sup>  $\mathbf{K}$  é o vector difracção já definido na Parte I. Recorde-se que ele é perpendicular aos planos  $(hkl)$  que originam a reflexão  $(hkl)$ .

### 3.2 Estruturas ferro e antiferromagnéticas

A fig. 5 ilustra algumas estruturas magnéticas simples dentre a enorme variedade que ocorre na natureza.

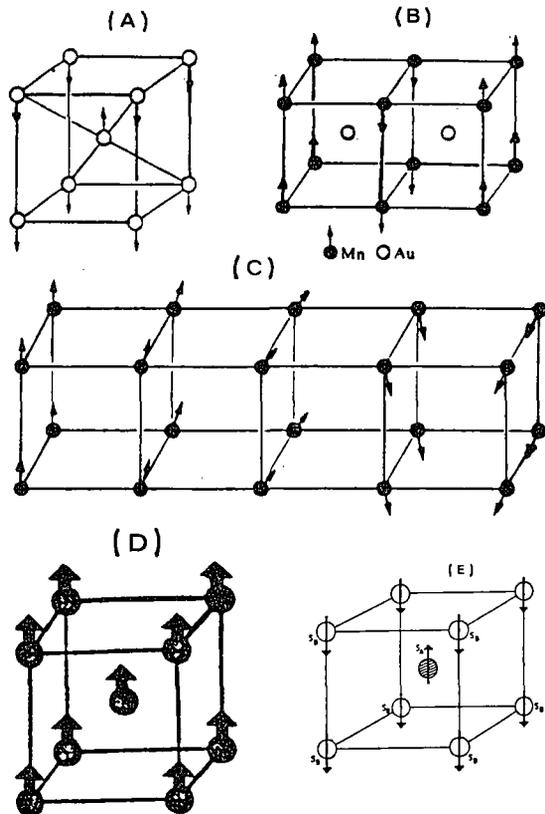


Fig. 5 — Algumas estruturas magnéticas: A, B, C — estruturas antiferromagnéticas; D — estrutura ferromagnética; E — estrutura ferrimagnética.

Considerem-se, como exemplo, as estruturas antiferromagnéticas A e B: em ambas, a orientação de spins em átomos consecutivos ao longo de determinadas direcções é antiparalela; no caso (B) a célula unitária «magnética» (definida não só pelas posições atômicas mas também pela orientação dos spins) coincide com a cristalográfica (determinada apenas pela distribuição espacial dos átomos); no caso (A) a célula unitária magnética difere da cristalográfica.

Para estas estruturas, o factor de estrutura magnético (3), escrito em unidades apropriadas, é:

$$F_M(hkl) = (e^2 \gamma / me^2) \sum_j 1/2 \mu_j \sigma_j f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (6)$$

onde  $\sigma_j$  é um «indicador de spin» que, nas posições atômicas das estruturas consideradas, toma os valores  $\pm 1$ , conforme a orientação do spin  $s_j$ , e  $\mu_j = 2s_j$  representa o momento magnético em unidades «magnetão de Bohr»;  $\gamma$  é o momento magnético do neutrão expresso em unidades «magnetão nuclear» e os restantes símbolos tem o significado usual. O factor de estrutura nuclear é:

$$F_N(hkl) = \sum_j b_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (7)$$

Tendo em conta as expressões (6) e (7) é fácil verificar que  $F_M(hkl)$  se anula quando  $h+k+l=2n$  e  $F_N(hkl)$  só é diferente de zero nestas condições. Ou seja:

- (i) — as reflexões nucleares ocorrem quando  $h+k+l=2n$ ;
- (ii) — as reflexões magnéticas ocorrem quando  $h+k+l=2n+1$ .

Umás e outras observam-se pois para valores de  $(\sin\theta)/\lambda$  distintos, podendo as respectivas intensidades ser medidas separadamente, na mesma experiência.

Os diagramas de difracção correspondentes podem ver-se nas figs. 6 (A) e (B).

Analisemos agora a estrutura ferromagnética D da fig. 5: átomos vizinhos têm spins alinhados paralelamente <sup>(1)</sup>.

A célula unitária cristalográfica coincide sempre com a magnética, nestas estruturas. Considerações análogas às que foram feitas atrás permitem concluir que as reflexões magnéticas e nucleares ocorrem para os mesmos valores de  $h, k$  e  $l$ , e portanto de  $(\sin \theta)/\lambda$ . Num diagrama de difracção as correspondentes intensidades sobrepõem-se (fig. 6D), tornando-se necessário encontrar um processo de medir *com rigor* cada uma das contribuições. Este problema põe-se com maior acuidade para a contribuição magnética que é, em geral, muito menor que a nuclear e decresce rapidamente com  $\theta$ , atendendo à variação típica de  $f(\sin \theta/\lambda)$ .

<sup>(1)</sup> Supõe-se aqui que este alinhamento se mantém em toda a amostra, isto é, que ela é constituída por um só domínio.

Nestes casos, recorre-se à difracção de neutrões polarizados <sup>(1)</sup>, que permite medir, para cada reflexão «mista», a razão  $(F_M + F_N)^2 / (F_M - F_N)^2$ , da qual se pode inferir, com erro muito inferior ao cometido usando neu-

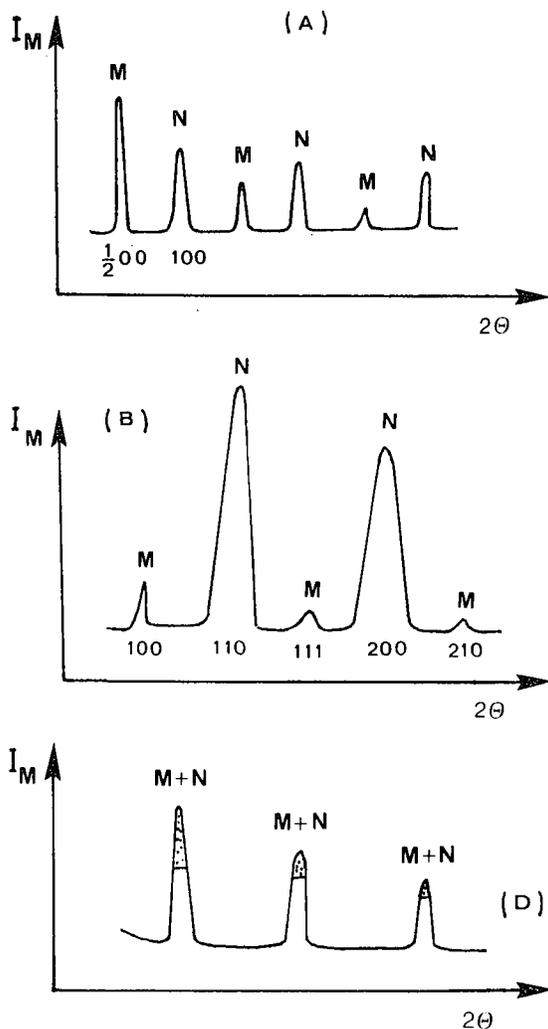


Fig. 6 — Diagramas de difracção de neutrões: M—reflexão nuclear; N—reflexão magnética.

trões não polarizados <sup>(2)</sup>, o factor de estrutura magnético  $F_M$  (supondo  $F_N$  conhecido com precisão).

#### 4. Alguns exemplos da utilização da difracção magnética

A variedade de aplicações da difracção de neutrões hoje conhecida [4] impede que este

assunto seja aqui tratado extensivamente. Citam-se, por isso, apenas dois exemplos:

##### (a) Estruturas magnéticas e diagramas de fase

Como se sabe, as reflexões magnéticas só ocorrem se existir ordenação dos momentos magnéticos (spins) em átomos consecutivos ao longo da estrutura. Esta ordenação mantém-se a temperaturas inferiores a uma temperatura crítica mas desaparece a temperaturas superiores.

A observação das reflexões magnéticas num espectro de difracção e a determinação das direcções ( $\theta$ ) em que ocorrem os correspondentes feixes difractados, permite conhecer o tipo de estrutura magnética da amostra.

Medindo pois as intensidades de uma ou várias reflexões magnéticas a diferentes temperaturas pode determinar-se a temperatura crítica para a amostra e traçar-se o diagrama de fases magnético para o material em estudo.

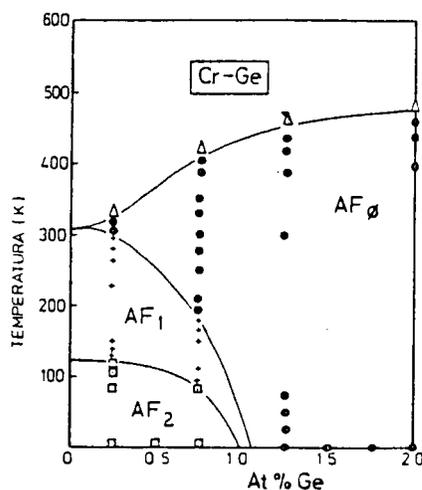


Fig. 7 — Diagrama de fases (magnético) para ligas de Cr-Ge.

A fig. 7 ilustra esta situação: as ligas de Cr com diversos outros elementos (Al, Si, Fe, Co, Ga, Ge, etc.) apresentam estruturas antiferromagnéticas diversas que podem distinguir-se através da presença ou ausência, quer da

(1) Como leitura complementar sugere-se a referência [3], cap. 6.

(2) Neste caso, a intensidade medida é proporcional a  $(F_M^2 + F_N^2)$ .

reflexão magnética (100), quer de reflexões de menor intensidade que ocorrem para valores de  $\theta$  próximos do da referida reflexão. A observação de espectros de difracção para amostras de diferentes composições, a diferentes temperaturas, permite traçar o diagrama de fases representado na fig. 7 [5].

(b) *Distribuição espacial do momento magnético*

Supondo conhecida a estrutura cristalina, o conjunto de factores de estrutura magnéticos observados, colocados numa escala absoluta, depois de corrigida a absorção, a extinção e os efeitos térmicos permite inferir:

- (i)—o factor de forma magnético para os átomos constituintes da amostra;
- (ii)—a densidade de momento magnético (ou de spin), na forma de mapas de densidade—obtidos de um modo semelhante ao referido na Parte I para os de densidade electrónica.

Na fig. 8 pode ver-se um destes mapas que traduz uma nítida asfericidade na distribuição de spin do Ni [6].

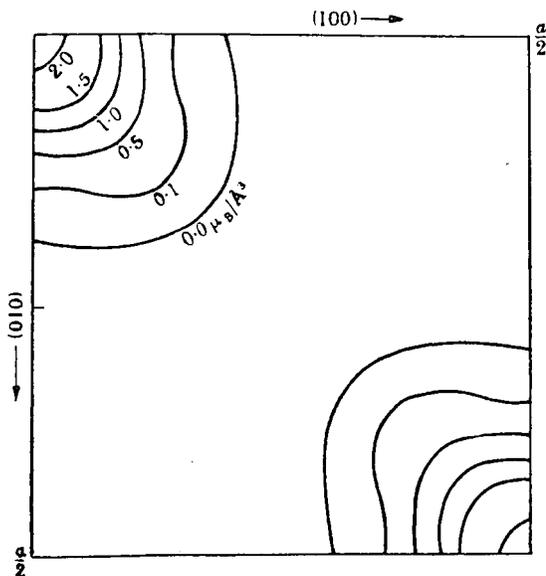


Fig. 8 — Densidade de spin no plano (100) da estrutura cúbica do níquel.

Os factores de forma observados para o gadolínio [7], bem como os calculados para um modelo postulado da distribuição de spin podem ver-se na fig. 9.

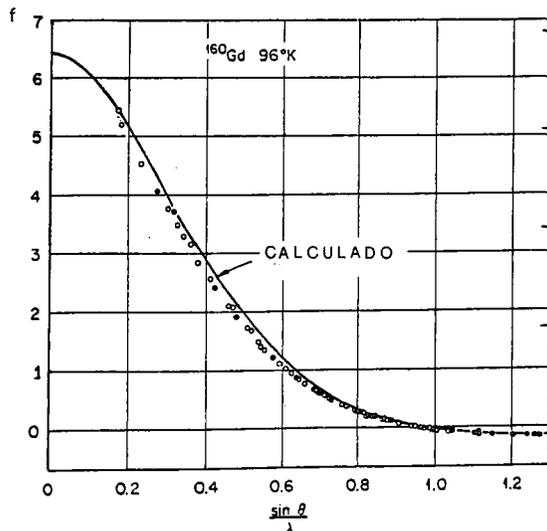


Fig. 9 — Factor de forma do gadolínio.

O modelo postulado contém, em geral, um determinado número de parâmetros que pretendemos conhecer — grandeza do momento magnético, ocupação e forma das orbitais de electrões magnéticos — e que são ajustados sucessivamente, até que os valores calculados de  $f(\sin \theta/\lambda)$  coincidam, dentro do erro experimental, com os observados.

REFERÊNCIAS

- [1] PYNN, R. and FENDER, B. E. F. — «Neutron Scattering in Europe». *Phys. Today*, Jan./1985, 46.
- [2] LANDER, G. H. and PRICE, D. L. — «Neutron scattering with spallation sources», *Phys. Today*, Jan./1985, 38.
- [3] BACON, G. E. — «Neutron Diffraction», 1975, Clarendon Press, Oxford.
- [4] AXE, J. D. and NIEKLOW, R. M. — «Neutron scattering in condensed matter physics», *Phys. Today*, Jan./1985, 27.
- [5] BOOTH, J. G., COSTA, M. M. R. and ZIEBECK, K. R. A. — *Journal of Mag. and Mag. Mat.*, **31-34** (1983), 285.
- [6] MOOK, H. A. — *Phys. Rev.*, **148** (1966), 495.
- [7] MOON, R. M., KOEHLER, W. C., CABLE, J. W. and CHILD, H. R. — *Phys. Rev. B*, **5**, (1972), 997.