

7

A DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS E SUAS APLICAÇÕES

Carlos B. R. Parente

Vera Lucia Mazzocchi

Introdução

A técnica de análise de materiais cristalinos que leva o nome de difratometria (de raios X, de elétrons ou de nêutrons), usa do mesmo fenômeno da óptica conhecido como difração. M. von Laue, em 1912, sugeriu que a radiação X, descoberta por Röntgen em 1895, por ter a mesma natureza da luz visível poderia ser difratada em um retículo apropriado e que esse retículo (tridimensional), com dimensões da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda λ da radiação X conhecidos na época, poderia ser um cristal. O primeiro experimento comprovando a hipótese de Laue foi realizado por Friedrich, assistente de Sommerfeld, e Knipping, este último aluno do próprio Laue. No ano seguinte, 1913, W. L. Bragg e von Laue deduziram as estruturas dos cloretos de sódio (NaCl) e de potássio (KCl), bem como do brometo e do iodeto de potássio (KBr e KI, respectivamente), utilizando difratogramas de raios X [1,2]. Tão imediata utilização dá uma idéia de como viria a ser importante a descoberta da difração de raios X.

Antes de falarmos da difração de nêutrons é preciso entender que, embora seja uma partícula, ao nêutron é associado um comprimento de onda dado por $\lambda = h/mv = h/\sqrt{2mE}$, onde h é a constante de Planck e m , v e E são a massa, a velocidade e a energia cinética do nêutron [3]. Dimensionando adequadamente os componentes das fórmulas acima, as dimensões de λ podem resultar em Ångströms ($1\text{Å} = 10^{-10}$ m) ou em nanômetros ($1\text{ nm} = 10^{-9}$ m). É a dualidade onda-partícula do nêutron que permite que ele seja difratado por um cristal. A difração de nêutrons em materiais policristalinos foi a primeira aplicação do espalhamento de nêutrons no estudo da matéria [4]. Começou com a instalação de um “espectrômetro de

nêutrons” no Laboratório Nacional de Argonne, EUA, por Zinn em 1945. Este foi o primeiro difratômetro de nêutrons, designação mais correta para o instrumento construído por Zinn [3].

Neste capítulo não será possível apresentar toda a teoria envolvida no fenômeno da difração de nêutrons, que é bastante extensa. Por este motivo são apresentados somente os resultados dessa teoria que são diretamente aplicados na análise de difratogramas obtidos em um difratômetro de amostras policristalinas. São as fórmulas de intensidade do espalhamento coerente, nuclear e magnético, que é produzido por amostras policristalinas na forma cilíndrica. O cálculo da intensidade teórica é básico em toda análise que é realizada em um difratograma e que vise esclarecer diversos aspectos da estrutura do material da amostra utilizada. Neste capítulo são também apresentados um esquema de um difratômetro de nêutrons convencional, desses instalados em um reator nuclear, e uma descrição sucinta do atual difratômetro de nêutrons do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear, em São Paulo, Brasil (IPEN-CNEN/SP). Finalmente, são apresentadas, também em forma sucinta, algumas das mais importantes aplicações da difratometria de nêutrons no estudo de materiais.

A Difração de Nêutrons e de Raios X

Embora sejam técnicas similares, existem diferenças fundamentais entre a difração de nêutrons e a difração de raios X. Essas diferenças são devidas, essencialmente, ao fato de que os nêutrons interagem com a matéria de forma diferente daquela que ocorre com os raios X. Enquanto que os fótons de raios X interagem com os elétrons em órbita em torno do núcleo atômico, os nêutrons o fazem com o próprio núcleo, podendo ou não interagir com os elétrons. Neste último caso, a interação se dá entre o momento magnético do nêutron e os momentos magnéticos dos átomos de alguns elementos, os quais são produzidos por elétrons desemparelhados em órbita em torno dos núcleos desses átomos.

De todas as diferenças que têm sido apontadas entre a difração de nêutrons e a de raios X, três delas justificam plenamente o desenvolvimento da difratometria de nêutrons:

1. O nêutron tem momento magnético. Conseqüentemente com ele se pode analisar a estrutura magnética dos materiais.
2. A amplitude de espalhamento coerente de nêutrons (b) dos elementos depende de propriedades do núcleo e não de suas camadas eletrônicas. Assim sendo, alguns elementos leves podem espalhar tão intensamente quanto

alguns elementos pesados, o que não acontece com os raios X. Até isótopos de um mesmo elemento podem ter valores de b bem diferentes, inclusive em sinal, de forma a poderem ser analisados como se fossem elementos diferentes. A Figura 1 mostra a variação de b com o peso atômico, para a maioria dos elementos naturais e alguns dos isótopos daqueles elementos que os têm, em comparação com o aumento regular para raios X. A amplitude de espalhamento coerente de raios X é chamada de fator de espalhamento atômico e é, normalmente, representada por f . É uma grandeza sempre positiva. Deve-se notar que f depende tanto do comprimento de onda da radiação incidente (λ) quanto dos valores do ângulo de Bragg (θ) associados aos picos do difratograma. O valor de f , para um determinado átomo, cai com o aumento da razão $(\sin \theta)/\lambda$, como pode ser verificado na Figura 1 para dois valores dessa razão [3].

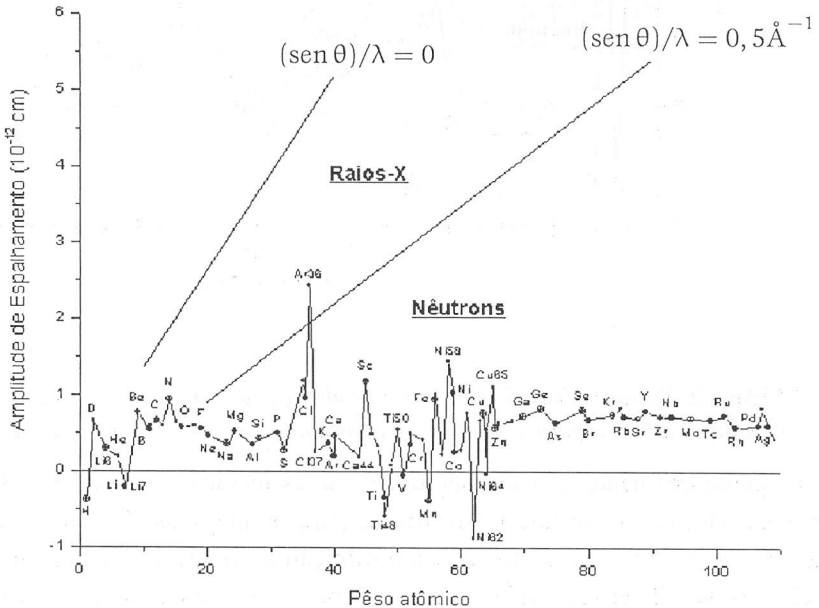


Figura 1 Variação da amplitude de espalhamento de nêutrons com o peso atômico, para a maioria dos elementos e alguns de seus isótopos, em comparação com o aumento regular para raios X [3].

3. A absorção de nêutrons dos elementos também depende de propriedades do núcleo, não estando ligada ao número atômico (Z) do átomo. A figura

2 mostra a variação do coeficiente linear de absorção (μ) em função de Z, para nêutrons e raios X. No caso de raios X não existe, na realidade, uma dependência de Z, mas μ oscila com valores cada vez mais altos com o crescimento de Z. Para nêutrons não se pode, de forma alguma, estabelecer qualquer tipo de dependência. Alguns isótopos de alguns poucos elementos, incluídos na figura, servem para comprovar esta assertiva.

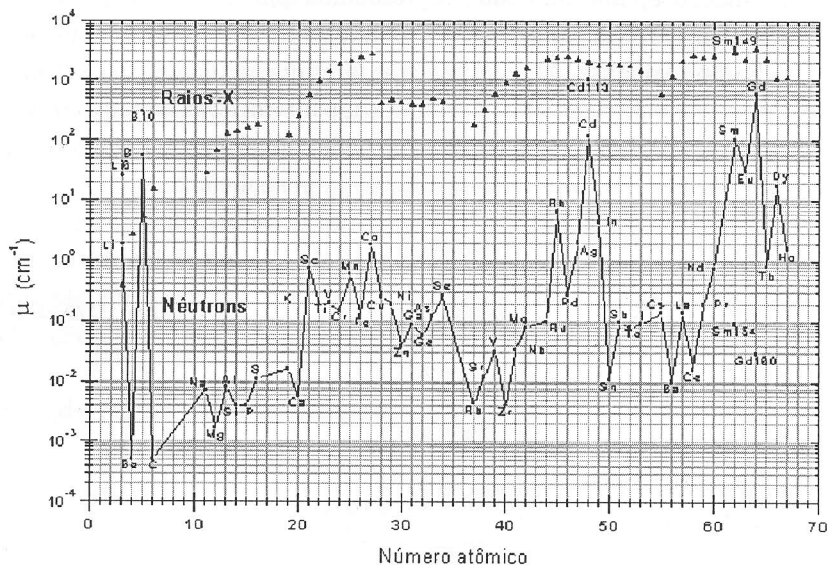


Figura 2 Variação do coeficiente linear de absorção μ , para nêutrons e raios X, em função do número atômico, para a maioria dos elementos naturais e alguns poucos isótopos.

De qualquer forma, não se pode dizer que as técnicas associadas à difração de nêutrons são, ou se tornarão, substitutas para os métodos clássicos que utilizam raios X. Entretanto, em certos casos, a difração de nêutrons fornece informações adicionais significativas onde os raios X não têm bom desempenho ou falham totalmente.

Descrição Geral de um Difratorômetro de Nêutrons

Um difratômetro de nêutrons assemelha-se a um difratômetro de raios X, a não ser pelo fato de que suas dimensões são muitas vezes maiores devido à grande penetrabilidade dos nêutrons na maioria dos materiais, o que gera a necessidade

de blindagens de radiação volumosas e pesadas. Um outro ponto é que a maioria das fontes de nêutrons existentes tem pouca intensidade. Por este motivo, os feixes e as amostras em difração de nêutrons têm dimensões várias ordens de grandeza maiores do que aquelas encontradas em um difratômetro de raios X. Além disso, em um difratômetro de nêutrons, do tipo convencional, torna-se indispensável que se utilize um monocromador. No espectro de raios X existem grupos de linhas características bem intensas e próximas, de tal forma que, em muitos casos, o uso de monocromadores pode ser dispensado. O espectro de nêutrons em um reator nuclear, no entanto, não possui linhas características e a separação de nêutrons com energias dentro de uma banda muito estreita, centrada em um determinado valor, tem de ser feita com o uso de um monocromador [3]. Os nêutrons assim obtidos são chamados de nêutrons monocromáticos.

A figura 3 mostra o esquema geral de um difratômetro de nêutrons convencional, instalado em um reator nuclear tipo piscina. No esquema, os nêutrons provenientes do núcleo do reator passam por um primeiro colimador formando um feixe com energias que se distribuem dentro do espectro de energia do reator. Um monocristal é colocado na direção desse feixe, de modo que uma de suas famílias de planos cristalinos forme um ângulo θ com essa direção. Nesta situação, origina-se no cristal um feixe difratado, com direção simétrica à anterior, em relação à normal aos planos. Esse feixe é constituído de nêutrons monocromáticos, selecionados do espectro pelo monocromador, de acordo com a lei de Bragg: $n\lambda = 2d \sin \theta_m$, onde λ é o comprimento de onda dos nêutrons selecionados, d é a distância entre os planos cristalinos da família escolhida para a monocromatização, θ_m é o ângulo de monocromatização e n é a ordem da reflexão [3]. Os nêutrons monocromáticos atravessam um segundo colimador e incidem na amostra. O espalhamento coerente da amostra é analisado por um sistema constituído por um terceiro colimador e um detector de nêutrons, montados sobre um braço que gira em torno da amostra e forma um ângulo θ com seus planos cristalinos. Esses planos difratam segundo a lei de Bragg, já aplicada no caso do monocromador.

A família de planos do monocromador, bem como o ângulo de monocromatização, são escolhidos de forma que o comprimento de onda da reflexão de 1ª ordem ($n = 1$) corresponda a uma energia próxima ao máximo do espectro de nêutrons térmicos do reator, que tem a forma de uma distribuição Maxwell-Boltzmann [3,5]. O intuito é obter boa intensidade do feixe monocromático. Na realidade, em um espectro térmico nem sempre se pode posicionar um cristal de modo a se obter o máximo de intensidade. É preciso, em geral, posicioná-lo para a obtenção de um comprimento de onda um pouco menor, de forma que a contribuição de 2ª ordem

($n = 2$) não seja grande. Ordens superiores, em geral, não causam problemas. Na prática, a contaminação de 2ª ordem não deve exceder 1% da intensidade correspondente à 1ª ordem. Hoje em dia é mais comum o uso de monocromadores que evitam a contaminação de ordem.

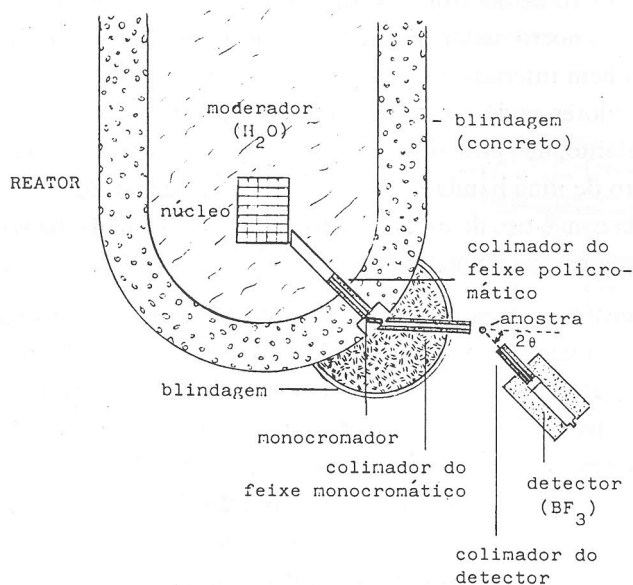


Figura 3 Esquema de um difratômetro de nêutrons do tipo convencional, instalado em um reator nuclear tipo piscina

Um exemplo de difratômetro instalado em um reator nuclear é o atual difratômetro de nêutrons do IPEN-CNEN/SP¹, instalado em um dos tubos de radiação do reator nuclear IEA-R1. Diferentemente do difratômetro esquematizado na figura 3, que representa o antigo difratômetro da instituição, no instrumento atual em lugar de um detector de trifluoreto de boro (BF_3), que realiza a coleta de dados ponto a ponto, foi instalado um detector sensível à posição (PSD; do inglês “position sensitive detector”) [6,7]. O PSD instalado consiste de 11 elementos detectores proporcionais lineares de ^3He , acoplados de maneira a formar um plano rígido, conforme pode ser visto na figura 4. Ele inclui, além dos 11 detectores lineares, 22 preamplificadores, um em cada extremidade de cada detector linear. Os preamplificadores são ligados diretamente a uma caixa de junção, que distribui os sinais para

¹ Instrumento construído de acordo com projeto financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e com auxílio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

11 módulos de codificação do posicionamento dos nêutrons detectados ao longo de cada um dos detectores lineares. A caixa de junção também conecta ao PSD a fonte de alimentação dos preamplificadores, um pulsador para alinhamento eletrônico dos sinais e uma fonte de alta tensão para a polarização dos detectores lineares. O PSD mede um intervalo angular de 20° de um difratograma, com uma boa resolução. São 400 pontos de intensidade, medidos simultaneamente em passos angulares de $0,05^\circ$. Assim, a obtenção de um difratograma extenso é feita em segmentos de 20° , até um máximo de seis segmentos (120°).

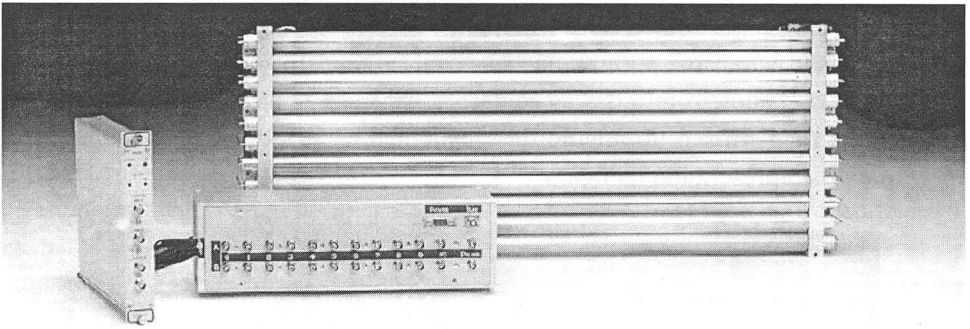


Figura 4 O PSD do difratômetro de nêutrons do IPEN-CNEN/SP, juntamente com a caixa de junção e um dos módulos de codificação do posicionamento dos nêutrons detectados.

No difratômetro de nêutrons do IPEN-CNEN/SP foram também instalados um cristal monocromador focalizador de silício e um colimador rotatório oscilante (ROC, do inglês “rotating-oscillating collimator”), que podem ser vistos nas figuras 5 e 6.

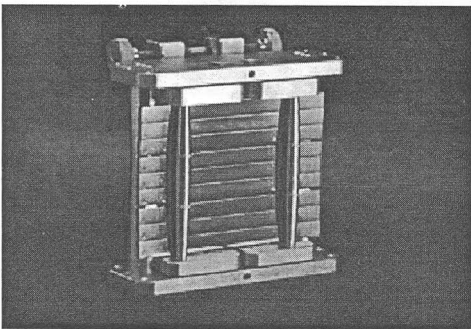


Figura 5 O monocromador focalizador de silício.

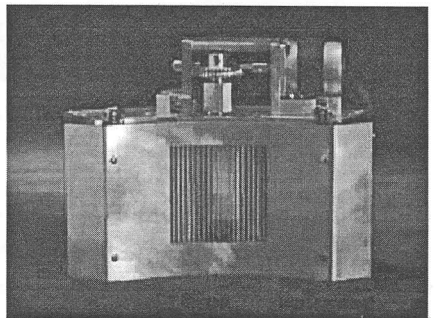


Figura 6 O colimador rotatório oscilante (ROC).

O monocromador de silício tem o objetivo de aumentar o fluxo de nêutrons incidente na amostra policristalina. Posicionado com um ângulo de extração do feixe $2\theta_m = 84^\circ$, ele permite facilmente a utilização de 4 diferentes comprimentos de onda, a saber: 1,111; 1,399; 1,667 e 2,191 Å, sem contaminações de ordem [8,9]. Quanto ao ROC, colocado na entrada da blindagem do detector, sua função é eliminar espalhamentos parasitas provenientes de fornos ou criostatos que porventura precisem ser instalados nas vizinhanças da amostra. A presença desse colimador também torna o PSD menos sensível à radiação de fundo que pode eventualmente entrar pela abertura frontal da blindagem do detector.

Todo o sistema eletrônico do difratômetro é controlado por computador, utilizando um “software” que permite não só a calibração eletrônica do PSD bem como a aquisição de dados, com todas as correções necessárias de forma a se obter um difratograma em função do ângulo de espalhamento 2θ [10]. Uma fotografia do instrumento é apresentada na figura 7.

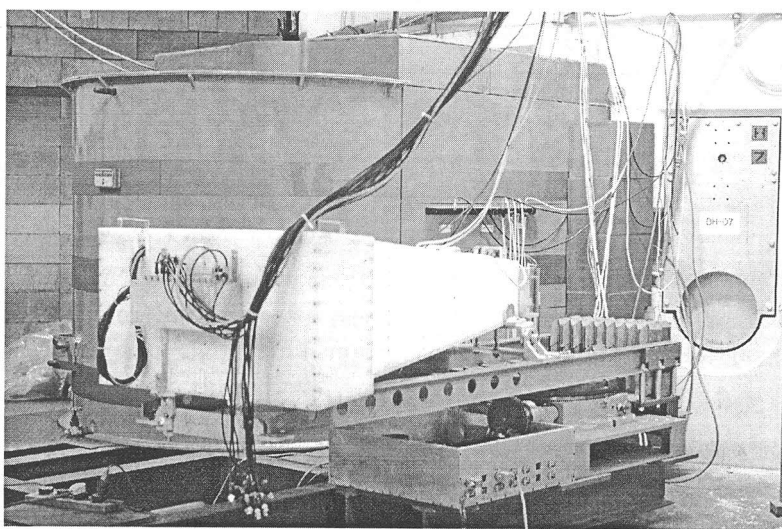


Foto: Marcello Vitorino

Figura 7 O difratômetro de nêutrons do IPEN-CNEN/SP.

Os difratômetros descritos acima são dois modelos básicos desse tipo de instrumento. Existem, no entanto, outras configurações onde, por exemplo, a fonte de nêutrons pode ser uma fonte de fragmentação de núcleos (“spallation neutron source”) [5]. Neste caso a técnica empregada é a difratometria de tempo de vôo [3]. Há instrumentos onde o detector sensível à posição é bem diferente daquele descrito acima. Há também instrumentos especializados, projetados para realizarem um determinado tipo de estudo, como por exemplo determinação de texturas

e de tensões residuais. Em poucas palavras, a instrumentação empregada em difratometria de nêutrons é muito variada.

A Difração de Nêutrons em Amostras Policristalinas

Quando um feixe monocromático de nêutrons incide em uma amostra policristalina, cujos grãos estão cristalograficamente orientados ao acaso, o espalhamento coerente se processa de tal forma que são formados cones de radiação espalhada. São os halos de difração, de longa data conhecidos quando da aplicação do método de Debye-Scherrer [11]. Os cones têm seus ápices centrados na amostra e cada cone forma um ângulo 2θ com relação ao seu eixo, eixo esse comum a todos os cones e coincidente com a direção do feixe incidente. O ângulo θ pode ser calculado pela lei de Bragg conhecendo-se a distância d dos planos espalhadores, que produzem um particular cone, e o comprimento de onda λ da radiação incidente. Um detector girando em torno da amostra, tendo o seu centro de giro sobre ela, irá interceptar os halos, registrando a intensidade da radiação na forma de picos. Esses picos superpõem-se a uma intensidade de fundo (“background”) que é constituída, na sua maior parte, de nêutrons espalhados incoerentemente pela amostra. O difratograma assim observado tem a forma apresentada na figura 8 [12]. Cada um dos picos, na figura, corresponde à soma das intensidades espalhadas por todos os planos equivalentes, pertencentes a uma *forma* de planos $\{h, k, l\}$. A posição dos picos é dada pela relação $2\theta = 2 \arcsen(\lambda/2d_{hkl})$, relação esta derivada diretamente da lei de Bragg.

Para se poder calcular, ou interpretar, a intensidade de nêutrons difratada por uma amostra policristalina é necessário conhecer a sua secção de choque total de espalhamento coerente. Isto corresponde a calcular a interferência das ondas espalhadas pelos átomos, uma vez conhecendo o arranjo desses átomos dentro de uma cela unitária, bem como a amplitude de espalhamento coerente b para cada átomo. O fator de estrutura F_{hkl} , que será apresentado a seguir, dá conta dessa interferência para uma determinada família de planos cristalinos (hkl) . A intensidade difratada, por sua vez, é proporcional ao quadrado do módulo do fator de estrutura, calculado para a substância em estudo, ou seja, $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$, sendo que

$$F_{hkl} = \sum_j b_j \exp \left\{ 2\pi i \left(h \frac{x_j}{a} + k \frac{y_j}{b} + l \frac{z_j}{c} \right) \right\} \quad (1)$$

Na expressão acima h, k e l já foram definidos, b_j é a amplitude de espalhamento coerente de nêutrons do átomo j ligado, relacionada com a secção de choque de

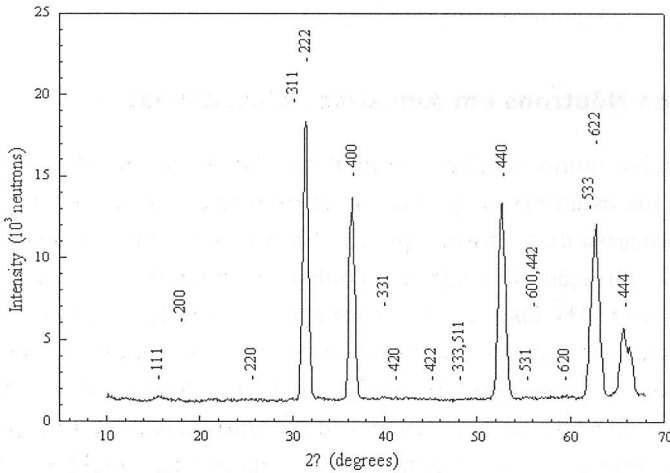


Figura 8 Difratograma de nêutrons de uma austenita de ferro, cromo e carbono [12].

espalhamento coerente do núcleo desse átomo através de $\sigma_c = 4\pi b^2$, x_j , y_j e z_j são as coordenadas do núcleo espalhador j , em relação aos eixos da cela unitária, e, finalmente, a , b e c são as dimensões da cela unitária da estrutura em estudo. A soma é feita para todos os átomos pertencentes a uma cela unitária.

O fator de estrutura, como formulado na expressão (1), supõe uma estrutura bem ordenada, com átomos em posições bem definidas, situação que não se altera com o tempo. Porém, na realidade, em uma certa temperatura os átomos estão em movimentação constante, devido à energia térmica que têm. Isto faz com que as distâncias entre eles variem aleatoriamente com o tempo, de forma que tais átomos (e seus núcleos) não espalham exatamente em fase, ocasionando um valor menor para o fator de estrutura do que aquele calculado pela expressão (1). A correção para esse efeito de temperatura é conseguida pela redução da amplitude de espalhamento coerente b , de cada núcleo atômico, por um fator chamado de fator de temperatura. A amplitude de espalhamento coerente na temperatura absoluta T do cristal, b_T , pode ser relacionada com a amplitude de espalhamento coerente b . Sendo b uma quantidade obtida experimentalmente, ela estará quase que inteiramente livre do efeito de temperatura se a determinação for feita em muito baixa temperatura. A relação entre b_T e b , é dada por:

$$b_T = b \exp(-M) \quad (2)$$

sendo

$$M = 8\pi^2 \overline{\mu_s^2} \frac{\text{sen}^2 \theta}{\lambda^2} = 2\pi^2 \frac{\overline{\mu_s^2}}{d_{hkl}^2}$$

onde $\overline{\mu_s^2}$ é o deslocamento quadrático médio dos núcleos dos átomos, com relação às suas posições médias, em uma direção perpendicular aos planos refletoras de distância interplanar d_{hkl} (θ e λ já são conhecidos). Entretanto, M não pode ser facilmente determinado teoricamente devido à complexa dependência de $\overline{\mu_s^2}$ com a temperatura e com as forças interatômicas. Usando a aproximação de Debye para descrever as vibrações cristalinas, mostra-se que no caso de cristais cúbicos contendo um só tipo de átomo, onde o fator de estrutura é isotrópico, M é dado por [3]:

$$M = B^2 \frac{\text{sen}^2 \theta}{\lambda^2}$$

sendo

$$B = \frac{6h^2}{m_a K \Theta} \left\{ \frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right\}$$

onde h e K são as constantes de Planck e Boltzman, respectivamente, m_a é a massa do núcleo, Θ a temperatura de Debye, ou temperatura característica do cristal, e x a razão entre a temperatura característica e a temperatura absoluta T do cristal. A função $\phi(x)$, chamada de função de Debye, encontra-se tabelada para uma série de valores de x . Como a intensidade depende do fator de estrutura ao quadrado, a redução que surge é dada pela exponencial e^{-2M} . Este é o fator de temperatura, algumas vezes chamado de fator de Debye-Waller, sendo exatamente igual para raios X ou nêutrons.

No caso geral, em que não se tem um cristal cúbico monoatômico, onde o efeito da temperatura não é isotrópico, o melhor é descrever o movimento térmico de cada átomo cristalograficamente diferente na cela unitária por seis parâmetros. Neste caso, um fator anisotrópico de temperatura é dado por: $M = h^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + 2hk \beta_{12} + 2hl \beta_{13} + 2kl \beta_{23}$, onde os β_{11} , β_{22} , ..., β_{23} são os chamados parâmetros térmicos anisotrópicos e resultam, normalmente, dos métodos usuais de refinamento.

Segundo Cruickshank [13], a expressão acima pode ser também escrita em função do tensor de amplitude quadrática média U_{ij} . Neste caso se tem:

$$M = 2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12} + 2hla^* c^* U_{13} + 2klb^* c^* U_{23})$$

Assim, as relações entre os β_{ij} e os U_{ij} são dadas por: $U_{ij} = \beta_{ij}/(2\pi^2 a_i^* a_j^*)$ onde os a_1^* , a_2^* e a_3^* são os módulos dos vetores da cela unitária na rede recíproca.

Há duas formas de se calcular a intensidade difratada por uma amostra policristalina. Se a amostra estiver pulverizada, pode-se colocar o pó em um recipiente de paredes finas, em geral de alumínio ou vanádio, que pode ter a forma de um prisma reto ou de um cilindro. Se for sólida, é preferível que tenha uma dessas duas formas. Neste capítulo vamos abordar o caso mais comum que é aquele em que são utilizadas amostras cilíndricas, inteiramente banhadas pelo feixe de nêutrons. Neste caso, o número de nêutrons difratados por minuto (P), na direção do detector é dado por:

$$\frac{P}{I_0} = \frac{\lambda^3 \ell_s}{8\pi r} \frac{V\rho'}{\rho} \frac{jN_c^2 |F_{hkl}|^2}{\sin \theta \sin 2\theta} e^{-2M} A_{hkl} \quad (3)$$

onde I_0 é o número de nêutrons, por unidade de área e por minuto, que atinge a amostra, ℓ_s é a altura da fenda colocada diante do detector, r é a distância da amostra ao detector, V é o volume da amostra, ρ' é a densidade medida da amostra em forma de pó, ρ é a densidade da amostra quando sólida, j é a multiplicidade da reflexão considerada, que corresponde ao número de planos pertencentes à *forma* $\{hkl\}$, N_c é o número de celas unitárias por cm^3 na estrutura, F_{hkl} é o fator de estrutura por cela unitária (eq.1) e e^{-2M} é o fator de temperatura. Supondo um feixe de nêutrons homogêneo, A_{hkl} é o fator de absorção, que depende de μR_s e de θ , onde μ é o coeficiente linear de absorção da amostra, R_s é o raio da amostra cilíndrica e θ é o ângulo de Bragg. A_{hkl} é, em geral, encontrado em tabelas para uma gama muito grande de valores de μR_s . Em difração de nêutrons, μR_s é, via de regra, menor do que 0,5. Isto porque μ , na maioria dos casos, é menor do que 1 cm^{-1} (v. figura 2) enquanto que R_s raramente chega a ser igual ou maior do que 0,5 cm. Assim, para nêutrons, a absorção pode ser desprezada na grande maioria dos casos. Se, entretanto, a correção para a absorção tiver que ser empregada, ainda assim a sua dependência de θ poderá ser muito pequena, o suficiente para ser possível desconsiderar a dependência de θ adotando um só valor de A_{hkl} para toda a extensão de um difratograma [3].

Os Princípios do Espalhamento Magnético

Geralmente o espalhamento de nêutrons pelos átomos é um processo puramente nuclear. Porém, no caso de átomos ou íons com momento magnético, ocorre um espalhamento adicional chamado de espalhamento magnético. Esse espalhamento adicional ocorre em átomos ou íons que possuem subníveis incompletos, isto é, que têm subníveis com elétrons desemparelhados, dando origem a um momento

magnético resultante. É esse momento magnético que, ao interagir com o momento magnético do nêutron, produz o espalhamento magnético [3,14]. Os elementos que exibem momentos magnéticos pertencem a um dos três grupos atômicos seguintes [5]: 1) metais de transição com o subnível 3d incompleto; 2) terras raras com o subnível 4f incompleto; 3) actinídeos com os subníveis 4d e/ou 5f incompletos.

O espalhamento magnético de nêutrons é análogo ao espalhamento de raios X, no sentido de que ambos são produzidos pelos elétrons dos átomos. No caso de raios X, todos os elétrons do átomo contribuem para o espalhamento enquanto que, no caso de nêutrons, somente os elétrons responsáveis pelas propriedades magnéticas do átomo estão envolvidos no fenômeno. Uma vez que esses elétrons estão distribuídos sobre um volume do espaço, com dimensões lineares de mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda do nêutron neles incidente, o espalhamento magnético de nêutrons assim como o espalhamento de raios X é dependente de um fator de forma [3,5]. Entretanto, o fator de forma magnético não é idêntico ao fator de forma eletrônico de um átomo para o espalhamento de raios X. Isto porque no caso de espalhamento magnético somente uns poucos orbitais eletrônicos, de camadas mais externas do átomo, contribuem para o momento magnético e, conseqüentemente, para o fator de forma do espalhamento magnético de nêutrons. Por este motivo, sua influência sobre o espalhamento magnético de nêutrons é mais acentuada do que a influência do fator de forma eletrônico de um átomo, sobre o espalhamento de raios X [5].

Uma classificação física para os materiais magnéticos pode ser baseada na ordenação dos momentos magnéticos atômicos em uma rede cristalina, a saber:

Paramagnetos: são os materiais nos quais as direções dos *spins* individuais não estão correlacionadas. Desta forma, o espalhamento paramagnético é totalmente incoerente, não havendo contribuição magnética que dê origem a picos de difração. O espalhamento magnético é distribuído ao longo do difratograma, na radiação de fundo (“background”), diminuindo com o aumento do ângulo θ devido à influência do fator de forma.

Ferromagnetos: são os materiais nos quais todos os *spins* estão orientados em uma mesma direção. Como conseqüência, os picos do difratograma de um material desse tipo, referentes ao espalhamento magnético, ocorrerão exatamente na mesma posição angular dos picos referentes ao espalhamento nuclear; assim, esses últimos serão aumentados por uma contribuição magnética.

Ferrimagnetos: são os materiais que possuem pelo menos dois *spins* com diferentes valores, onde todos os *spins* do mesmo tipo estão orientados em uma direção e todos os *spins* do outro tipo estão orientados na direção oposta, de tal forma que existe um momento magnético resultante. De forma similar aos ferromagnetos, nesses materiais os picos referentes ao espalhamento magnético também ocorrerão na mesma posição angular dos picos referentes ao espalhamento nuclear.

Antiferromagnetos: são os materiais que têm *spins* com mesmo valor, porém distribuídos de forma antiparalela. Nesse caso, como será visto mais adiante, o difratograma do material apresentará picos extras, de origem puramente magnética.

Helimagnetos: são antiferromagnetos nos quais a direção dos momentos magnéticos giram em torno de uma certa direção cristalográfica, acompanhando uma espiral helicoidal.

O fator de estrutura para feixes de nêutrons não polarizados

Considerando o caso mais comum de nêutrons não polarizados [5], onde os nêutrons de um feixe têm seus *spins* voltados para todas as direções, o quadrado do fator de estrutura para a reflexão hkl é dado pela soma de dois termos que representam, respectivamente, as intensidades nuclear e magnética [3]:

$$|F_{hkl}|^2 = \left| \sum_j b_j \exp \left\{ 2\pi i \left(\frac{hx_j}{a} + \frac{ky_j}{b} + \frac{lz_j}{c} \right) \right\} \right|^2 + \left| \sum_n \vec{q}_n p_n \exp \left\{ 2\pi i \left(\frac{hx_n}{a} + \frac{ky_n}{b} + \frac{lz_n}{c} \right) \right\} \right|^2 \quad (4)$$

Na equação (4), o primeiro termo é a expressão (1) elevada ao quadrado. Nela a somatória inclui todos os átomos presentes na cela unitária. No segundo termo, a somatória é feita somente para os átomos com momento magnético. Nele, p_n é a amplitude de espalhamento magnético do átomo n e \vec{q}_n é o vetor de interação magnética definido por $\vec{q} = \vec{\epsilon}(\vec{\epsilon} \cdot \vec{K}) - \vec{K}$, sendo \vec{K} um vetor unitário na direção do *spin* magnético atômico e $\vec{\epsilon}$, um vetor unitário na direção perpendicular aos planos refletores efetivos. Segue, da definição, que \vec{q} está contido no plano formado por $\vec{\epsilon}$ e \vec{K} e é perpendicular a $\vec{\epsilon}$, sendo o seu módulo $q = \sin \alpha$, onde α é o ângulo entre $\vec{\epsilon}$ e \vec{K} . Uma característica essencial da equação (4) é que

não há coerência entre o espalhamento nuclear e o magnético com nêutrons não polarizados, resultando na soma de duas componentes. Deve-se salientar que, na equação (4), deve ser acrescentado o fator de Debye-Waller em cada um dos termos.

No caso de uma estrutura ferromagnética, o vetor \vec{q}_n que aparece na equação (4) é o mesmo para todos os átomos da cela unitária. Já em uma estrutura antiferromagnética, como os momentos magnéticos, dois a dois, têm direções opostas, a cela unitária magnética pode ter um ou mais de seus eixos duplicados. A consequência deste fato é que, em um difratograma de um composto antiferromagnético, aparecerão reflexões extras de origem puramente magnética para valores de $\text{sen}\theta$ iguais à metade daqueles esperados para ângulos da estrutura química. Assim, por exemplo, em uma cela unitária onde o eixo é duplicado na direção y , poderá surgir um pico magnético indexado com $0\ 1/2\ 0$, em uma posição correspondente a $\text{sen}\theta_{010}/2$. Entretanto, para a mesma estrutura, não aparecerão picos magnéticos indexados com $1/2\ 0\ 0$ e $0\ 0\ 1/2$. Pela mesma razão, poderão também aparecer picos magnéticos indexados com $0\ 3/2\ 0$, $0\ 5/2\ 0$, etc. Esta duplicação de eixos na cela unitária é uma característica fundamental da estrutura antiferromagnética [3].

Em materiais antiferromagnéticos, o valor da intensidade magnética decresce com o aumento da temperatura, sendo igual a zero na temperatura de Néel, ou acima dela, onde a ordem antiferromagnética desaparece e, conseqüentemente, os picos dela resultantes. Para materiais ferromagnéticos, a intensidade magnética diminuirá da mesma forma, tornando-se zero na temperatura de Curie, ou acima dela; porém, neste último caso, o efeito é muito menos notável, já que a intensidade nuclear permanece praticamente inalterada [3].

Aplicações da Difractometria de Nêutrons ao Estudo de Novos Materiais

Com a construção do primeiro difratômetro de nêutrons, a técnica associada ao instrumento, a difratometria de nêutrons, mostrou ser essencial na elucidação de alguns pontos deixados em aberto em muitas estruturas que haviam sido anteriormente determinadas com o emprego de raios X. O que permitiu que a difratometria de nêutrons começasse a ser utilizada para resolver questões estruturais pendentes foram as diferenças entre as duas técnicas, diferenças essas já citadas anteriormente e que resultam dos diferentes modos em que essas duas radiações interagem com a matéria. Um dos problemas mais comuns da difratometria de raios X é a determinação correta de uma estrutura contendo átomos leves e átomos pesados. Em uma estrutura deste tipo, a posição de um átomo leve, de fraco poder espalhador de raios X, é “encoberta” pela presença de um ou mais átomos pesados, estes sim com grande poder espalhador. Em poucas palavras, a contribuição de um átomo leve

na intensidade difratada é tão pequena que, no cálculo teórico do fator de estrutura, necessário quando da comparação com o fator obtido experimentalmente de um pico de difração, as suas posições na célula unitária resultam pouco precisas. Esta dificuldade, de um modo geral, pode ser resolvida com a utilização da difratometria de nêutrons. Um caso recente, que mostra muito bem como esta técnica pode localizar um átomo leve, como o oxigênio, em uma estrutura com vizinhos bem mais pesados, foram os estudos realizados com o supercondutor de alta temperatura (90 K) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$. Entre as várias técnicas utilizadas nos estudos, os primeiros resultados obtidos com difração de raios X não conseguiram determinar com precisão as posições dos oxigênios, não conseguindo nem mesmo determinar a quantidade desses átomos na estrutura. Já um estudo posterior, com difração de nêutrons, não só conseguiu determinar precisamente as posições, como também a quantidade de oxigênios. Tanto é assim que, no próprio título do trabalho, o supercondutor aparece como tendo a fórmula definida $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Os nêutrons mostraram, além disso, que a eliminação de oxigênios da estrutura destruía a condutividade [4, 15]. É fácil de entender porque a difratometria de raios X falhou, onde a de nêutrons deu bons resultados. Na figura 1, após a localização dos elementos O, Cu e Y, com os pesos atômicos aproximados 16, 63 e 89 u.m.a. (1 u.m.a. = $1,660 \cdot 10^{-24}$ g), respectivamente, pode-se verificar que as amplitudes de espalhamento de raios X, no caso em que $(\sin \theta)/\lambda = 0,5$, resultam iguais a aproximadamente 0,5; 3,6 e $5,3 \cdot 10^{-12}$ cm, respectivamente. O elemento Ba, muito mais pesado, com peso atômico cerca de 137 u.m.a., não aparece na figura 1, mas o valor correspondente para ele é cerca $8,5 \cdot 10^{-12}$ cm. Portanto, a contribuição dos átomos pesados, Cu, Y, Ba, para o fator de estrutura, é muito maior do que aquela do O, dificultando a sua localização com o emprego de raios X. Situação bem diferente ocorre com os nêutrons. Os elementos naturais (mistura isotópica natural) O, Cu, Y e Ba têm amplitudes de espalhamento coerente de nêutrons iguais a aproximadamente 0,58; 0,77; 0,78 e $0,51 \cdot 10^{-12}$ cm. De imediato se percebe que, se existe algum problema neste caso, é o fato de que Cu e Y têm amplitudes praticamente iguais para nêutrons, o que não acontece com raios X ($Z = 29$ e 39 , respectivamente) [16]. Isto torna difícil, ou mesmo impossível, a distinção entre esses átomos, utilizando nêutrons. De fato, este é um problema que pode surgir na difratometria de nêutrons, em uma forma casual. Basta uma verificação na figura 1, para se perceber que os valores de b oscilam em torno de um valor próximo de 1, com poucas exceções e entre elas alguns valores negativos, facilitando a ocorrência da proximidade de valores. Deve-se dizer que este é um problema que também ocorre com raios X, sempre que elementos vizinhos ou

muito próximos na tabela periódica, particularmente elementos mais pesados, estão presentes em uma estrutura. A diferença de uma ou duas unidades no número atômico dos elementos mais pesados, é a causa da proximidade entre os valores de suas amplitudes e da conseqüente dificuldade de identificação, quando da utilização de raios X [3]. Felizmente, para a estrutura do supercondutor mencionado acima, difratometria de raios X e de nêutrons são técnicas complementares no que se refere à determinação de estruturas químicas. E, sem dúvida, os resultados de raios X para a estrutura do supercondutor mencionado acima, serviram de base para o estudo com nêutrons [16]. Na realidade, o que faltava era determinar as posições e a quantidade de oxigênios na estrutura, tendo a difração de nêutrons papel relevante nessas determinações, fato já mencionado.

Pode ainda acontecer que, tanto com raios X quanto com nêutrons, haja uma grande proximidade entre os valores das amplitudes de espalhamento de dois átomos constituintes de um material, impossibilitando a distinção entre esses átomos na estrutura, utilizando qualquer das duas técnicas. Neste caso, se o elemento natural correspondente a pelo menos um desses átomos for uma mistura isotópica, pode-se substituí-lo, quando da síntese do material, por um dos isótopos e utilizar a difração de nêutrons. É claro que o isótopo utilizado deve ter o valor de b suficientemente diferente daquele do elemento natural. A técnica associada a este procedimento é chamada de substituição isotópica. É pouco utilizada uma vez que, de um modo geral, não é fácil, nem barato, conseguir isótopos nas quantidades exigidas pela difratometria de nêutrons. Uma exceção, pelo menos quanto ao custo elevado, é a substituição do hidrogênio (H) por deutério (D), um de seus isótopos. Esta substituição é, na verdade, mais utilizada para diminuir substancialmente a radiação de fundo (“background”), nos difratogramas de nêutrons obtidos com substâncias contendo H. A secção de choque para o espalhamento incoerente de nêutrons do H natural, ligado a outros átomos de uma substância, é muito alta, $\sigma_i = 80,3$ barns ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$), causando um nível muito alto no “background” dos difratogramas dessa substância, o que dificulta a análise das intensidades dos picos do difratograma. O mesmo não acontece com o D, que tem essa secção de choque de valor bem mais baixo, $\sigma_i = 2,05$ barns, resultando em um “background” correspondentemente bem mais baixo. Vantagem pode ainda ser obtida do fato de que os valores de b , para H e D, são diferentes em módulo e sinal, ou seja, $-0,374$ e $0,667 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, respectivamente.

Um outro aspecto da difratometria de nêutrons é que ela é única na determinação

de estruturas magnéticas. De fato, desde os primórdios de sua utilização, a técnica também vem sendo empregada com este fim, particularmente com a utilização de amostras policristalinas. Foram inúmeras as estruturas magnéticas determinadas com a técnica [4]. É claro que, ao se pensar em estruturas magnéticas, se torna necessária, na maioria dos casos, a utilização de criostatos para abaixamento da temperatura da amostra em estudo: a maioria das fases magnéticas ocorre em temperaturas criogênicas. Desta forma, desde cedo houve um desenvolvimento deste tipo de equipamento para instalação em difratômetros de nêutrons. Um outro progresso experimentado pela difratometria de nêutrons foi o surgimento de um novo método de análise, nos anos finais da década iniciada em 1960, método esse que utiliza, para uma análise estrutural, o perfil em lugar da intensidade dos picos de um difratograma de pó. O método, desenvolvido por Hugo M. Rietveld e que leva o seu nome, surgiu do fato de que os difratogramas obtidos com nêutrons, com amostras com estruturas de baixa simetria cristalina, têm uma grande quantidade de picos superpondo-se uns aos outros [17]. A superposição era um problema maior ainda, particularmente na época em que o método foi criado, devido ao fato de que, em função da baixa intensidade dos feixes de nêutrons, os difratômetros de nêutrons tinham resolução bem pior do que os de raios X. Foi Rietveld quem, usando de recursos computacionais já existentes na época de desenvolvimento de seu método, conseguiu produzir um programa para análise de um difratograma de nêutrons, a partir da simulação teórica de um perfil e comparação com o perfil experimental do difratograma. Com o método, não mais haveria necessidade de uma separação de picos superpostos, para a obtenção das intensidades integradas desses picos. A simulação do perfil teórico era feita com o conhecimento de um modelo da estrutura do material em análise e com a introdução de parâmetros estruturais e instrumentais. O progressivo ajuste entre os perfis era feito pela variação sistemática dos parâmetros estruturais (e de alguns instrumentais) e com a minimização, pelo método dos mínimos quadrados, de indicadores do ajuste [18,19,20].

O método de Rietveld é hoje largamente empregado, tanto em difratometria de nêutrons quanto de raios X. Dada a necessidade de um conhecimento prévio da estrutura de um material, o método é mais empregado no refinamento de parâmetros estruturais, isto é, na determinação mais precisa desses parâmetros, do que em determinação de estruturas. Entretanto, o método pode ser utilizado como parte importante na solução de uma estrutura [21]. Um outro emprego, mais recente, é sua utilização na análise quantitativa de fases, ou seja, na determinação da proporção, relativa ou absoluta, entre fases presentes em um sistema multifásico

[22]. O método é ainda empregado na determinação de tamanho de cristalitos e de microtensões em uma estrutura [23].

As aplicações da difratometria de nêutrons não se limitam àquelas apresentadas acima. A técnica, com modificações, é também aplicada na determinação de texturas [24, 25, 26, 27] e de tensões residuais [25, 28, 29]. Empregando amostras monocristalinas, pode ainda ser utilizada na determinação da qualidade cristalina da amostra [30] ou, empregando a difração múltipla de nêutrons, em estudos estruturais de compostos magnéticos [31] ou não-magnéticos [32]. O emprego da difração múltipla de nêutrons em estudos estruturais é uma das técnicas mais recentes da difratometria de nêutrons.

Referências

- [1] GIACOVAZZO, C. The diffraction of X-rays by crystals, in: *Fundamentals of Crystallography*. C. Giacovazzo (ed.). International Union of Crystallography, Oxford University Press Inc., New York, 1994.
- [2] BRAGG, L. *The development of x-ray analysis*. Dover Publications, Inc., New York, 1975.
- [3] BACON, G. E. *Neutron diffraction*. 3rd edition. Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [4] HEWAT, A. W. Neutron powder diffraction and new materials, in: *Neutron scattering in novel materials*. Proceedings of the Eighth Summer School on Neutron Scattering. A. Furrer (ed.). World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2000.
- [5] DOBRZYNSKI, L.; BLINOWSKI, K. *Neutrons and solid state physics*. M. Cooper (ed.). Ellis Horwood, Great Britain, 1994.
- [6] BERLINER, R.; MILDNER, D. F. R.; PRINGLE, O. A.; KING, J. S. A large area position sensitive neutron detector. *Nucl. Instr. and Meth.*, 185, 481, 1981.
- [7] TOMPSON, C. W.; MILDNER, D. F. R.; MEHREGANY, M.; SUDOL, J.; BERLINER, R.; YELON, W. B. A position-sensitive detector for neutron powder diffraction. *J. Appl. Cryst.* 17, 385-394, 1984.
- [8] POPOVICI, M.; YELON, W. B. Focusing monochromators for neutron diffraction. *J. Neutron Research*, 3 (1), 1-25, 1995.
- [9] POPOVICI, M.; YELON, W. B. A high performance focusing silicon monochromator. *J. Neutron Research*, 5, 227-239, 1997.
- [10] BERLINER, R.; CHARLTON, D.; YELON, W. B.; KRAWITZ, A. D.; WINHOLTZ, R. A.; HAUBACK, B. C.; FJELLFAAG, H.; STEINSVOLL, O. Hardware and software system design for high resolution linear position sensitive proportional counter detector arrays. Proceedings of the International Workshop on Data Acquisition Systems for Neutron Experimental Facilities. Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, June 2-4, 1997.

- [11] BORCHARDT-OTT, W. *Crystallography*. 2nd edition. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1995.
- [12] SCHÖN, C. G.; PARENTE, C. B. R.; MAZZOCCHI, V. L.; GOLDENSTEIN, H. Neutron diffraction results on the ordering of an iron-chromium-carbon austenite. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 31, 12, 1639–1644, 1994.
- [13] CRUICKSHANK, D. W. J. Anisotropic parameters. *Acta Crystallogr.*, 19, 153, 1965.
- [14] BÖNI, P.; FURRER, A.; SCHEFER, J. Principles of neutron scattering, in: *Neutron scattering in novel materials*. Proceedings of the Eighth Summer School on Neutron Scattering. A. Furrer (ed.). World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2000.
- [15] HEWAT, A. W. Neutron powder diffraction and oxide superconductors. *Neutron News*, 1, 1, 28–34, 1990.
- [16] VON DREELE, R. B. Combined X-ray and neutron Rietveld refinement, in: *The Rietveld method*. R. A. Young (ed.). International Union of Crystallography, Oxford University Press Inc., New York, 1996.
- [17] RIETVELD, H. M. The early days: a retrospective view, in: *The Rietveld method*. R. A. Young (ed.). International Union of Crystallography, Oxford University Press Inc., New York, 1996.
- [18] GIACOVAZZO, C. Crystallographic computing, in: *Fundamentals of Crystallography*. C. Giacovazzo (ed.). International Union of Crystallography, Oxford University Press Inc., New York, 1994.
- [19] YOUNG, R. A. Introduction to the Rietveld method, in: *The Rietveld method*. R. A. Young (ed.). International Union of Crystallography, Oxford University Press Inc., New York, 1996.
- [20] PRINCE, E. Mathematical aspects of Rietveld refinement, in: *The Rietveld method*. R. A. Young (ed.). International Union of Crystallography, Oxford University Press Inc., New York, 1996.
- [21] YOUNG, R. A. *Using the Rietveld method at RSS-92*. Georgia Institute of Technology, CPB Publication 129, Atlanta, GA, 1992.
- [22] HILL, R. J. Data collection strategies: fitting the experiment to the need, in: *The Rietveld method*. R. A. Young (ed.). International Union of Crystallography, Oxford University Press Inc., New York, 1996.
- [23] SUORTTI, P. Bragg reflection profile shape in X-ray powder diffraction patterns, in: *The Rietveld method*. R. A. Young (ed.). International Union of Crystallography, Oxford University Press Inc., New York, 1996.
- [24] BUNGE, H.-J. *Texture analysis in materials science*. Butterworth & Co. (Publishers), GDR, 1982.
- [25] GROSSE, M. Texture, strain and precipitates, in: *Neutron scattering in novel materials*. Proceedings of the Eighth Summer School on Neutron Scattering. A. Furrer (ed.). World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2000.
- [26] JUUL JENSEN, D. Kinetic texture measurements. *Neutron News*, 3, 1, 20–23, 1994.

- [27] CONLON, K. T.; DYE, D.; ROGGE, R. B.; ROOT, J. H. Application of neutron diffraction in materials science and engineering. *Neutron News*, 14, 2, 14–19, 2003.
- [28] WEBSTER, P. J. Neutron strain scanning. *Neutron News*, 2, 2, 19–22, 1991.
- [29] HUTCHINGS, M. T. Neutron diffraction measurement of residual stress fields – the engineer’s dream come true? *Neutron News*, 3, 3, 14–19, 1992.
- [30] BALDOCHI, S. L.; MAZZOCCHI, V. L.; PARENTE, C.B.R.; MORATO, S. P. Study of the crystalline quality of Czochralski grown barium lithium fluoride single crystals. *Mat. Res. Bull.* 24, 12, 1321–1331, 1994.
- [31] MAZZOCCHI, V. L.; PARENTE, C.B.R. Refinement of the ferri- and paramagnetic phases of magnetite from neutron multiple diffraction data. *J. Appl. Cryst.* 31, 718–725, 1998.
- [32] MAZZOCCHI, V. L.; PARENTE, C.B.R. Study of β -quartz by neutron multiple diffraction. *J. Appl. Cryst.* 27, 475–481, 1994.