

SELEÇÃO DE CRISTAIS NATURAIS PARA USOS EM DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS

Roberto Stasiulevicius*, Cláudio Rodrigues**, Carlos E.R. Parente** e Mário L.S.C. Chaves***

* Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CNEN
Caixa Postal 941
30123-970, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CNEN
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, Brasil

*** Instituto de Geociências e Museu de História Natural, UFMG
Av. Antonio Carlos, 6627
31270-901, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

RESUMO

As propriedades do nêutron são conhecidas e usadas em diversas áreas de pesquisas & aplicações e devem contribuir, em benefício da melhoria da qualidade de vida no advento do século XXI. O objetivo deste trabalho é a introdução da técnica de seleção de cristais monocromadores para instrumentos de difração de nêutrons. O emprego de cristais naturais foi enfatizado, a fim de complementar o uso dos cristais convencionais-artificiais, usados nos instrumentos. Foi introduzida a fórmula de Figura de Mérito, para avaliar o poder de difração pelo espécime. A seguir foi possível a seleção de 16 tipos cristalinos, dos quais 12 deles e suas principais famílias de planos tiveram seus desempenhos comprovados em experimentos realizados com *espectrômetro de cristal e difratômetro de nêutrons* instalados nos canais de irradiações do reator IEA-R1. O uso de cristais naturais permitem ampliar o intervalo das distâncias interplanares de 3,4 Å, para até 10 Å. Em consequência, são obtidos nêutrons monocromáticos com maiores comprimentos de onda, inclusive *sub-térmicos* para aplicações diversas.

Palavras Chaves: analisador, cristal, difração, mineralogia, monocromador, nêutron e reator

I. INTRODUÇÃO

O nêutron é uma partícula nuclear que apresenta propriedades inócuas e notáveis, tais como: massa em repouso com valor próximo ao do núcleo de H; carga elétrica quase nula; momento de dipolo magnético finito; $spin = \pm \frac{1}{2}$; vida-média curta; comportamento ondulatório.

Considerando o nêutron como *instrumento* de prova é possível uma investigação detalhada sobre a estrutura da matéria condensada, pois o mesmo não interage com os elétrons periféricos constituintes do átomo; apresenta alta penetração na maioria dos materiais; colide frontalmente com o núcleo atômico sendo espalhado; não demonstra dependência sistemática na tabela de núclídeos.

Ademais, o nêutron distingue-se pela sua grande *visibilidade*, isto é alta sensibilidade em reação nuclear, na identificação de alguns núclídeos específicos *leves* (^1H , ^2H , etc.), elementos *refletores* (C, Be, etc.) ou *absorvedores* (B, Cd, terras raras, etc.) e materiais nucleares férteis e fisséis (Th, U e Pu)¹⁻².

Com momento de dipolo finito, o nêutron é considerado um ímã potencial, útil nas investigações sobre interações magnéticas dos sólidos, em nível de estrutura atômica. Um feixe de nêutrons com o *spin* alinhado é denominado *polarizado*. Na interação do nêutron com a matéria magnética são considerados os alinhamentos do *spin*, paralelo ou inverso³.

9016

O espalhamento coerente do nêutron no nuclídeo fornece informação sobre o comportamento correlacionado entre eles; o espalhamento incoerente explica a conduta individual do nuclídeo.

O nêutron *térmico* está classificado na faixa de energias compreendidas entre 10 meV e 100 meV, sendo os mais utilizados em aplicações e experimentos diversos. A importante fonte de nêutrons térmicos é o reator nuclear. No reator tipo *térmico*, os nêutrons são liberados no processo da *fissão* nuclear, segundo distribuição centrada em torno do valor médio de energia de 2 MeV, os quais atravessam processos de *moderação e termalização*. Após colisões e espalhamentos sucessivos com os nuclídeos do meio, resulta distribuição próxima de Maxwell, abrangendo um intervalo de energias dos nêutrons, entre 1 eV até alguns meV, disponíveis nos dispositivos e canais de irradiações dos reatores nucleares de pesquisas e testes¹.

Os nêutrons *térmicos* interagem com os nuclídeos-alvos mediante processos de absorção e espalhamento. A característica importante do nêutron térmico é a de assumir um comprimento de onda associado, da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômica dos sólidos. Em consequência, quando os nêutrons interagem com o conjunto de átomos de uma família de planos cristalinos, os mesmos são espalhados em núcleos vizinhos, ocorrendo interferências construtivas.

O nêutron térmico pode ser utilizado em difração e determinações das estruturas atômicas e moleculares dos sólidos. Além disso, a energia característica do nêutron térmico é da mesma ordem de grandeza nas ligações químicas dos átomos, sendo apropriado às investigações sobre vibração de rede cristalina e da dinâmica molecular.

A principal característica do nêutron na excitação da matéria refere-se à medição de variação de energia resultante do processo de espalhamento e combinação dos comprimentos de ondas, permitindo o estudo sobre o movimento coletivo da matéria condensada⁵.

A técnica de espalhamento é importante, às vezes considerada única nos experimentos em áreas específicas, visando colher benefícios para a qualidade de vida no advento do século XXI.

II. OBJETIVO

A fim de usar o feixe neutrônico colimado emergente do canal de irradiação do reator nuclear é necessário um monocromador ou analisador de nêutrons, conforme suas energias, sendo os mais comuns os que operam com difração seletiva com cristais ou a separação por meio mecânico e análise por tempo-de-vôo, com rotor mecânico ou *chopper*⁶.

O assunto deste trabalho refere-se à aplicação da primeira técnica, com usos de espectrômetro de único eixo e difratômetro de 2 eixos, com auxílio dos cristais monocromadores de nêutrons, os quais apresentam os méritos operacionais seguintes: ótima estabilidade de calibração; boa resolução; feixe intenso e contínuo; operação em intervalos convenientes de energias, medidas diferenciais precisas.

Os cristais monocromadores são considerados partes essenciais, sensíveis e mais importantes dos

instrumentos de difração de nêutrons, surgindo daí a necessidade de estudos e implementações de técnicas apropriadas, para determinações das principais características e avaliações de seus desempenhos. Os resultados são de importância fundamental aos experimentos, a fim de obter refletividade e intensidade adequadas e resolução satisfatória.

A maioria dos cristais utilizados são crescidos artificialmente. A principal dificuldade apresentada ao experimento refere-se à quase perfeita formação da estrutura dos blocos cristalino-mosaicos constituintes, que apresentam perfeita ou estreita largura de distribuição de nêutrons difratados. Desse modo, torna-se difícil obter o ajuste com às condições geométricas disponível no arranjo experimental.

A largura muito estreita de mosaico da distribuição do monocromador não é compatível com as condições geométricas impostas pelo colimadores que conduzem o feixe de nêutrons no arranjo experimental, resultando ótima resolução, porém baixa intensidade difratada de nêutrons. Ainda o cristal quase perfeito apresenta a dificuldade de atenuação do feixe difratado, decorrente do fenômeno característico de *extinção primária* dos nêutrons⁷.

Ao contrário, a periodicidade restrita e limitada dos blocos cristalinos tornam essenciais os cristais idealmente imperfeitos, que apresentam flexibilidades das larguras dos mosaicos cristalinos, onde predomina o fenômeno mais brando de atenuação de nêutrons, denominado *extinção secundária*, característica geral dos cristais naturais⁷.

O objetivo deste trabalho é de estabelecer um processo de seleção e classificação dos cristais através de fórmula implementada de *Figura de Mérito*, com ênfase no aproveitamento das espécies naturais, fartas em reservas naturais do País, para complementação dos usos dos cristais convencionais nas aplicações, com o emprego da técnica da difração de nêutrons⁷.

A comprovação dos cálculos foi efetuada através dos resultados obtidos com os cristais expostos nos experimentos, envolvendo o *espectrômetro de cristal e difratômetro de nêutrons*, instalados junto ao reator nuclear de pesquisa IEA-R1, por meio de varreduras das respectivas curvas de *rocking*, ou seja, distribuição angular do feixe monocromático difratado, em dado ângulo de Bragg fixado.

A partir de relação contendo 350 cristais naturais constante na literatura mineralógica, foram classificados 26 tipos potenciais, segundo processo de avaliação geral de qualidade mineralógica e análise dos parâmetros físico, químico e nucleares, dos quais 12 deles, de origens conhecidas no País e exterior foram selecionados e tiveram comprovação experimental com o difratômetro de nêutrons.

O estudo sobre o aproveitamento dos cristais naturais em difração de nêutrons é considerado incipiente, apenas com informações dispersas a cerca de experimentos isolados, incompletos e antigos sobre o assunto. Portanto, aconteceram dificuldades para obtenção de informações sobre o assunto e concretização do trabalho.

O conhecimento dos dados, parâmetros e resultados obtidos são de interesse extensivo também, aos pesquisadores e experimentos que utilizam instrumentos de difração de raios-X e γ , e para as áreas da geo-química e da mineralogia.

III. BASE TEÓRICA

O princípio de operação da técnica de difração de nêutrons está baseada na relação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta, \quad (1)$$

isto é, quando um feixe colimado de nêutrons polienergético incide sobre uma família de planos cristalinos paralelos, com distância interplanar d , no ângulo de incidência θ , apenas são refletidos os nêutrons de comprimento de onda $n\lambda$, com $n = 1, 2, 3, \dots$, etc. Isto representa uma condição de máxima interferência construtiva no espalhamento coerente elástico por vários átomos da família de planos do cristal, na direção da difração que forma um ângulo 2θ , com a direção do feixe incidente. O comprimento de onda λ associado ao nêutron é dado pela relação de Broglie, que representa o princípio da dualidade entre partícula-onda:

$$\lambda (\text{Å}) = h/mv \cong 0,286/\sqrt{E(\text{eV})}, \quad (2)$$

onde h é a constante de Planck. A massa, velocidade e energia do nêutron são representados, respectivamente por m , v e E .

Uma constante prática adimensional γ foi introduzida por Holm⁸, para avaliação do maior poder de refletividade do cristal monocromador de nêutrons, assim expressa:

$$\gamma = (8.d^3.t_0.N_c.F^2)/(\sqrt{2\pi}.\eta.n^3), \quad (3)$$

onde t_0 é a espessura do cristal; N_c é o número de átomos por unidade de volume; F é o fator de estrutura relativo à família de planos cristalino. O parâmetro η é a largura de mosaico do cristal dada por

$$\eta = \beta/2\sqrt{2\ln 2}, \quad (4)$$

onde β refere-se a largura medida na meia altura da curva de distribuição de nêutrons difratados, obtida com a rotação em torno do eixo vertical do cristal, previamente alinhado em ângulo 2θ com intensidade favorável, selecionado no braço do instrumento, de acordo com o valor d .

Com a substituição de (4) em (3), simplificação e introdução de correção para a temperatura do meio através do fator Debye-Waller (e^{-2M}), resulta a expressão:

$$\gamma^* = \{3,758.d^3\lambda.t_0.N_c^2(e^{-2M}F)^2/\beta.n^2\operatorname{sen} \theta\}. \quad (5)$$

Esta fórmula é mais completa e usual, entretanto padece na dependência apenas de parâmetros relativos às propriedades geométricas, cristalográficas e atômicas do material cristalino. A contribuição introduzida neste trabalho visa considerar também as propriedades nucleares do material cristalino, que são de importância fundamental.

Os cristais naturais possuem composições bem mais complexas do que os convencionais-artificiais e incluem elementos químicos absorvedores e espalhadores de nêutrons. Portanto deve ser introduzido um fator corretivo, ou melhor uma relação de eficácia, obtida no relacionamento das várias seções de choque macroscópica (Σ) para nêutrons. A nova expressão

denominada de Fator de Mérito (F_M) difrativo é agora representada por

$$F_M = \gamma^* [\Sigma_{\text{Coerente}} / \Sigma_{\text{Absorção}} + \Sigma_{\text{Parasita}}], \quad (6)$$

onde Σ_{Parasita} refere-se a soma das seguintes seções de choque macroscópicas: $\Sigma_{\text{Incoerente}}$, $\Sigma_{\text{Inelástica}}$ e Σ_{Residual} .

A fórmula F_M serve na etapa inicial no processo de seleção do cristal, ou tipos da mesma espécie segundo variação da largura do mosaico, antes da comprovação experimental. O valor do parâmetro β do cristal deve ser escolhido em compatibilidade com as larguras das placas paralelas que constituem os colimadores disponíveis no dado arranjo experimental.

IV. EXPERIMENTOS

A fonte de nêutrons utilizada foi o reator IEA-R1 (5MW) do IPEN, São Paulo, com a potência de rotina de operação de 2 MW, e fluxo máximo de nêutrons térmicos de $2 \times 10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

No experimento foram utilizados o espectrômetro de cristal instalado no *beam-hole* #10 com fluxo de nêutrons térmicos de $6,2 \times 10^6$ e o difratômetro de nêutrons multipropósito, instalado no *beam-hole* #06, cujo fluxo de nêutrons térmicos é $6,7 \times 10^6 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

No posicionamento do cristal-amostra foi considerada a melhor posição angular 2θ na mesa goniométrica, isto é a que apresenta máxima intensidade difratada, após o ajuste do cristal. A seguir é levantada a curva de *rocking*, através do giro do cristal em torno de seu eixo vertical (ângulo ω), obtendo-se distribuição difratada, simultaneamente ao deslocamento. No caso de cristal perfeito, a forma da distribuição é aproximadamente de Gauss, caracterizada pelo parâmetro β tomado na largura total da meia-altura (FWHM).

A intensidade difratada máxima obtida no pico da curva é considerado para efeito comparativo do desempenho do cristal-monocromador em investigação. Os colimadores usados nos experimentos foram do tipo Soller, ou seja constituídos com placas separadoras paralelas, e espaçamentos uniforme. A detecção da intensidade difratada foi efetuada com sistema convencional de medida de nêutron térmico, através detector proporcional do tipo BF_3 (96% ^{10}B) e sistema similar de monitoração acoplado, para controle da potência do reator e tempo de contagem.

O espectrômetro de cristal foi usado inicialmente para testes de 4 cristais convencionais-artificiais, de $\text{Al-}\theta$ (111), $\text{Al-}\delta$, $\text{Cu-}\alpha$ (111) e $\text{Pb-}\alpha$ (111), visando confirmar o desempenho da fórmula F_M . O difratômetro de nêutrons foi empregado nos levantamentos das distribuições características, isto é, curvas de *rocking* dos 12 tipos selecionados de cristais e famílias de planos principais naturais oriundos nas jazidas do País e exterior, com conseqüente medida dos respectivos β e intensidades máximas difratadas, consideradas no pico da distribuição.

Os tipos de cristais naturais selecionados com suas melhores famílias de planos de difração foram: berilo

(1010), calcita (1011), fluorita (111), galena(200), gipso (020) halita (200), hematite (0002), lepidolita (0002), magnetita (111), moscovita (0002), pirita (200) quartzo (1010).

VI. RESULTADOS

O processo de seleção efetuado permitiu a seleção de 16 tipos cristalinos, totalizando 24 famílias de planos possíveis como monocromadores para os instrumentos com o emprego da técnica de difração de nêutrons, os quais estão apresentados na TABELA 1.

TABELA 1. Relação dos cristais naturais selecionados e principais famílias de planos de difração e respectivos parâmetros e valores F_M , para usos com difração de nêutrons.

Cristal & Planos	$d(\text{Å})$	F_M
Berilo (1010)	7,9804	1811
Calcita (1011)	3,0348	3119
Calcita (1014)	1,0330	88,7
Diamante (111)	2,0594	75217
Fluorita (111)	3,1545	31,1
Fluorita (200)	2,7319	34,0
Fluorita (220)	1,9318	78,6
Galena (002)	2,7680	51,9
Gipso (020)	7,5900	9,46
Grafita (0002)	3,3511	263854
Halita 200)	2,8138	5,39
Halita (220)	1,9896	1,36
Halita (240)	1,2584	0,12
Hematita (0002)	6,8746	1303
Lepidolita (0002)	9,9903	1,32
Magnetita (111)	4,8463	377
Magnetita (220)	2,9677	28,0
Moscovita (0002)	9,9614	5,5
Periclásio (200)	2,1059	1909
Pirita (200)	2,7088	38,4
Quartzo (1010)	4,2550	987
Quartzo (1011)	3,3440	593
Quartzo (1120)	2,4560	108
Silvita (200)	3,7419	6,63

Com a finalidade de comprovar o desempenho da fórmula F_M , no processo de seleção de cristais mosaicos em função da reflectividade neutrônica, inicialmente foram testados os cristais usuais-artificiais padrões, com emprego do espectrômetro de cristal de único eixo do IEA-R1, cujos resultados estão apresentados na TABELA 2.

TABELA 2. Comparação dos resultados teórico-experimental para 4 cristais padrões convencionais-artificiais usando o espectrômetro de cristal-IPEN.

Cristal	$d(\text{Å})$	$\eta(\text{rad}) 10^3$	F_M	Intens. (cpm)
Al- θ (111)	2,3376	1,19	86,90	$9,9 \pm 0,2$
Al- δ (111)	2,3376	0,97	212,57	$17,7 \pm 0,4$
Cu- α (111)	2,0371	1,83	152,89	$16,9 \pm 0,4$
Pb- α (111)	2,8582	4,83	25,17	$9,8 \pm 0,2$

Cada tipo de cristal natural foi representado com suas variedades típicas nos experimentos oriundas de diversas regiões do País, com relevante participação do estado de Minas Gerais, e algumas espécies provenientes do exterior. Um total de 120 cristais foram testados, sendo 58 deles consideradas aptos segundo critérios estabelecidos, dos quais foram selecionados 12 tipos principais de cristais e obtidas as respectivas curvas de *rockings* representativas, com uso do difratômetro de nêutrons-IEA-R1. A TABELA 3 exibe o resultado final classificatório contendo o nome dos cristais prioritários, origens, parâmetros e os valores dos F_M . De modo geral foi possível observar razoável adequação entre os valores teóricos e as intensidades máximas relativas obtidas.

TABELA 3. Classificação dos tipos de cristais naturais por ordem decrescente, e suas principais famílias de planos difratadores, origens, parâmetros, valores do F_M e resultado das medidas de intensidade máximas (contagem por minuto-cpm), obtidas com o uso do difratômetro de nêutrons-IPEN.

Cristal & Plano	Origem & Volume (cm^3)	β ($\times 10^3$) radiano	F_M	Intensidade (cpm)
Calcita (1011)	Cantagalo-RJ, 17,7	4,49	6084	$9,96 \pm 0,09$
Hematita (0002)	Itabira-MG, 3,1	5,88	1929	$8,78 \pm 0,09$
Berilo (1010)	Almenara-MG, 17,0	7,85	1747	$7,57 \pm 0,08$
Quartzo (1010)	Aracuaí-MG, 32,8	8,80	979	$4,25 \pm 0,07$
Magnetita (111)	Nova Lima, MG, 15,5	10,41	316	$3,98 \pm 0,07$
Pirita (200)	Ouro Preto, MG, 6,5	5,75	58,3	$2,73 \pm 0,07$
Fluorita (111)	Argentina, Norte, 8,0	5,64	31,9	$1,52 \pm 0,06$
Galena (200)	Paracatú, MG, 4,2	15,70	28,8	$1,10 \pm 0,06$
Halita (200)	Alemanha, Asse, 47,0	6,77	7,0	$2,25 \pm 0,07$
Gipso (020)	México, Norte, 18,1	16,25	5,1	$1,73 \pm 0,06$
Moscovita (002)	Muriaé, RJ, 18,1	11,74	4,1	$0,17 \pm 0,01$
Lepidolita (0002)	Teófilo Otôni, MG, 86,4	25,91	0,42	$0,018 \pm 0,01$

Na TABELA 3 são observadas algumas pequenas discordâncias na classificação para cristais dos níveis intermediário e inferior, resultante de possíveis influências de impurezas detectadas em cristais como a pirita, fluorita e galena, consideradas moderadamente absorvedoras de nêutrons e que interferiram no processo de seleção⁹.

VI. CONCLUSÕES

O objetivo do trabalho foi consolidado com a seleção de 16 cristais monocromadores naturais, com total de 24 famílias de planos cristalinos disponíveis para os experimentos de difração de nêutrons.

A fórmula introduzida do F_M mostrou-se efetiva, sendo comprovada com usos dos cristais convencionais-artificiais por meio do uso do espectrômetro de cristal, e a seguir contribuiu para efetivação de processo de classificação de 12 principais tipos de cristais e suas melhores famílias de planos, para usos com a técnica de difração de nêutrons, conforme resultados expostos na TABELA 3.

Os cristais mosaicos naturais selecionados e suas principais famílias de planos de difração de nêutrons servem para substituir ou complementar as atuações dos tipos convencionais-artificiais, principalmente na ampliação da região operacional dos instrumentos, atualmente limitada em 3,5 Å, estendida até 10 Å, conforme valores de d apresentados nas TABELAS 1 e 2.

A periodicidade restrita e limitada apresentada pelos blocos cristalinos tornam os cristais naturais atrativos, pois muitas espécies dos mesmos podem ser enquadradas no grupo dos cristais idealmente imperfeitos, onde torna-se possível a escolha de mosaico adequado para compatibilização e ajuste às condições geométricas disponíveis nos colimadores do instrumento de difração. Portanto, é possível garantir ótimo compromisso e adequada resolução com razoável intensidade de nêutrons difratada.

Os cristais naturais são fartamente encontrados a custos acessíveis nas diversas jazidas do País, inclusive permitindo a possibilidade de seleção de impurezas favoráveis, com características regionais, não absorvedoras de nêutrons, permitindo escolha de estrutura de mosaico mais favorável ao experimento, em substituição aos cristais artificiais com *doping*, como Si(Ge). Além disso, os cristais de magnetita e ferritas naturais podem ser empregados nos experimentos com magnetismo e polarização de nêutrons, em substituições às convencionais ligas de Heusler.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem a eficiente colaboração do bolsista de iniciação científica Carlos José S. M. Pombo, mantido pela FAPEMIG, durante a elaboração deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] Stasiulevicius, R. e Rodrigues, C. **Uso do nêutron como Partícula de Prova nas Diversas Áreas de Investigações**. Anais do III Encontro de Aplicações Nucleares, vol 2, pp.: 918-922, 1995.
- [2] Izumi, M. **Neutrons as a Probe-an Overview**. Proceedings of the Fifth International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research - Neutron as Microscope Probe. JAERI-m 93 - 223, VOL. 1 (JAERI-CONF 2), pp.: 8-15, 1993.
- [3] Stasiulevicius, R. **Magnetite Crystal in the Context of Neutron Diffraction Experiments**. XXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - Resumos, pp.: 195-196, 1999.
- [4] Lovesey, S.M. **Theory of Neutron Scattering Techniques from Condensed Matter**. Vol. 1. Oxford Science Publications, Clarendon Press, 329 p., 1987.
- [5] Schöfield, P. **The Neutron and its Applications**. Conferences Series, Institute of Physics, London, No. 64, 520 p., 1983.
- [6] Stasiulevicius, R. e Andrade, A.P.A. **Cristais mosaicos Monocromadores de Nêutron Térmicos**. Anais do V Congresso Geral de Energia Nuclear, vol.2, pp.: 489-492, 1994.
- [7] Stasiulevicius, R. **Cristais Naturais como Monocromadores, Analisadores e Filtros de Ordens Superiores em Difração e Espectrometria de Nêutrons**. Tese de Doutorado IPEN-USP, 207 p, 1997.
- [8] Holm, M.W. **The Reflectivity of NaCl and Be Crystals for Slow Neutrons**. Philips Petroleum Company - Atomic Energy Division. Report IDO-16115 (1st. Rev.), Idaho Falls, 29 p., 1955.
- [9] Stasiulevicius, R., Chaves, M. L.S.C., Kastner, G.F., Rodrigues, C. **Características Químicas dos Cristais Naturais para Aplicações com Difração de Nêutrons**. Publicação CDTN-847, 20 p., 1999.