

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

PUBLICAÇÕES

**INSTITUTO DE FÍSICA
CAIXA POSTAL 20516
01452-990 SÃO PAULO - SP
BRASIL**

SYSNO: 872550

IFUSP/P-1130

DEDALUS - Acervo - IF



30500052612

**ESPALHAMENTO DE NEUTRONS TÉRMICOS E O
PRÊMIO NOBEL DE FÍSICA DE 1994
(Thermal neutron scattering and the physics Nobel Prize
of 1994)**

Silvio B. Herdade
Instituto de Física, Universidade de São Paulo

Novembro/1994

Sysno 872550

ESPALHAMENTO DE NEUTRONS TÉRMICOS E O PRÊMIO NOBEL DE FÍSICA DE 1994

(Thermal neutron scattering and the physics Nobel Prize of
1994)

Silvio B. Herdade

Instituto de Física, Universidade de São Paulo
Caixa Postal 20561, 01452-990 - São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

Neste artigo procuramos dar uma idéia da utilização de neutrons como pontas de prova no estudo da matéria condensada, destacando-se as pesquisas sobre dinâmica molecular utilizando o chopper-espectrometro de tempo de voo instalado num dos canais experimentais do reator IEA-R1 do IPEN. Trata-se de um exemplo de aplicação de técnicas oriundas da física nuclear no estudo de propriedades da matéria condensada. A Academia Sueca de Ciências atribuiu o Prêmio Nobel de Física de 1994 a dois pioneiros no desenvolvimento das técnicas aqui abordadas: B.N. Brockhouse e C. Shull.

ABSTRACT

In this paper, an idea is given on the utilization of neutrons as probes for the study of condensed matter, with emphasis on the molecular dynamics research utilizing the chopper-time-of-flight spectrometer at the IEA-R1 research reactor of the "Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN", São Paulo. This line of research is an example of the application of nuclear techniques in the study of condensed matter. The Swedish Academy of Sciences

has attributed the Nobel Prize of Physics 1994 to two pioners of the methods here described: B.N. Brockhouse and C. Shull.

I - INTRODUÇÃO

Um norte-americano e um canadense ganharam o Prêmio Nobel de Física de 1994 pelo desenvolvimento de estudos sobre a estrutura e os movimentos atômicos na matéria. Segundo a Academia Sueca de Ciências, Bertran Brockhouse, de 76 anos, e Clifford Shull, de 79, mereceram o prêmio "por sua contribuição ao desenvolvimento de técnicas de espalhamento de neutrons aplicadas a estudos da matéria condensada". Estas técnicas foram desenvolvidas logo após a 2ª guerra mundial (anos 40 e 50), utilizando feixes de neutrons de reatores de pesquisa.

Neste artigo, trataremos dos trabalhos iniciados nos anos 60, no Instituto de Energia Atômica (IEA), atual Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), localizado no campus da Universidade de São Paulo, com o reator de pesquisas do tipo piscina IEA-R1, de 2 MW de potência. Vamos abordar somente os trabalhos relacionados com a linha de pesquisa desenvolvida pelo Professor Brockhouse, e por outros pesquisadores como D.G. Henshaw, em Chalk River, Canadá, K.E. Larson e R. Stedman, na AB Atomenergi, Estocolmo, Suécia, ou seja, o estudo dos movimentos de átomos e moléculas na matéria condensada. Esta escolha se deve ao fato de o autor estar mais familiarizado com este aspecto da pesquisa, embora tenham também sido desenvolvidos estudos de arranjos de átomos e spins, seguindo os métodos iniciados por Shull e Wollan, utilizando um difratômetro de neutrons, construído no IEA. Este difratômetro acha-se em funcionamento desde os anos 60 e, presentemente, a pesquisa realizada com o mesmo é liderada pelo físico C.B.R. Parente.

II - DADOS BIOGRÁFICOS DO PROFESSOR B.N. BROCKHOUSE

Bertran Neville Brockhouse nasceu em Lethbridge, Alta, Canadá, em 15 de Julho de 1918. Formou-se bacharel na Universidade da Columbia Britânica, em 1947, e obteve os títulos de mestre (1948) e Doutor (1950), na Universidade de Toronto. Foi pesquisador da Atomic Energy of Canada Ltd., em Chalk River, de 1950 a 1970, chegando à posição de Diretor do Departamento de Física desta instituição. Em 1962 ingressou na Universidade de Mc Master como Professor Titular onde permaneceu até sua aposentadoria. Em 1970, o autor deste artigo realizou um estágio de pós-doutorado em Toronto, sob a supervisão do Professor Brockhouse, acompanhando a pesquisa realizada por ele e sua equipe no acelerador linear de elétrons da Universidade de Toronto, utilizado como fonte de neutrons, por meio das reações (e,n) e (γ ,n) num alvo conveniente. Nesta ocasião, o Professor Brockhouse estava interessado no estudo da dinâmica molecular no estado líquido, linha de pesquisa que estava se iniciando no reator do IEA.

III - ESPALHAMENTO DE NEUTRONS TÉRMICOS

As técnicas de espalhamento de neutrons desempenham um papel importante no estudo da matéria condensada. Elas complementam as técnicas mais conhecidas de espalhamento de raios X, elétrons e luz. A utilidade dos neutrons térmicos provem do fato destas partículas possuem comprimentos de onda de Broglie (λ_n) da ordem das distâncias interatômicas na matéria condensada, ou seja 1 a 4 Å e, correspondentemente, energias da ordem de 5×10^{-3} a 8×10^{-2} eV, isto é, da ordem das energias quânticas características excitadas em temperaturas ordinárias. O espalhamento de neutrons pela matéria condensada é devido a dois tipos de interação: (a) a interação neutron-núcleo, via

forças nucleares, corresponde a secções de choque σ e amplitudes de espalhamento b , com $\sigma = 4\pi b^2$, que são características de um particular núcleo, e que devem ser determinadas experimentalmente; (b) o momento magnético do neutron (- 1,91 magnetons nucleares) interage com campos magnéticos locais na amostra em estudo, em particular com campos de quaisquer momentos magnéticos tais como aqueles relacionados com camadas incompletas nos ions de elementos de transição e terras raras. O espalhamento pode ser elástico e inelástico, coerente e incoerente. O espalhamento elástico coerente (espalhamento de Bragg) é utilizado no estudo de arranjos de átomos e de spins nos sólidos, enquanto que o espalhamento inelástico (com perda ou ganho de energia pelo neutron) é utilizado no estudo de movimentos atômicos (difusão, rotações, vibrações na rede cristalina) e de ondas de spin (magnons). O neutron é mais sensível ao movimento de átomos leves como o hidrogênio e o carbono sendo, portanto, uma ponta de prova ideal para o estudo da dinâmica de moléculas orgânicas. Para maiores detalhes, o autor recomenda a leitura dos artigos de G. Shirane (Shirane 1981) e de B.N. Brockhouse (Brockhouse 1981), publicados na "Enciclopédia of Physics", R. Lerner and G.L. Trigg (eds), 1981, bem como da bibliografia incluída nestes artigos.

IV - TRABALHOS DESENVOLVIDOS NO IEA/IPEN

Na segunda metade dos anos 60, foram construídos três grandes equipamentos em três canais experimentais do reator IEA-R1: um filtro de Be-chopper-espectrometro de tempo de voo, um difratômetro de neutrons e um espectrômetro de três eixos. Os pesquisadores envolvidos na construção e utilização destes equipamentos pertenciam à Divisão de Física Nuclear do IEA, durante as chefias dos Professores Marcelo Damy de Souza Santos e José Goldemberg. Participaram da construção e dos primeiros experimentos, realizados com

os equipamentos mencionados, o autor deste artigo e os físicos Lia. Q. do Amaral, Claudio Rodrigues, Laercio A. Vinhas, Carlos B.R. Parente e Roberto Fulfaro. os equipamentos foram construídos inteiramente no IEA/IPEN, com suporte da indústria local. A seguir abordaremos alguns aspectos da pesquisa realizada, desde os anos 60 até o presente, por meio de espalhamento inelástico, utilizando o chopper-espectrômetro de tempo de voo e o espectrômetro de três eixos do IPEN.

IV-1 - Pesquisa realizada com chopper-espectrômetro de tempo de voo

No chopper-espectrômetro de tempo de voo (Amaral 1968), (Rodrigues 1972), (Mestnik Filho 1984), um feixe de neutrons térmicos do reator, que apresenta uma distribuição maxwelliana com energia média de $2,5 \times 10^{-2}$ eV, à temperatura $T \approx 300\text{K}$, é filtrado por blocos de berílio policristalino mantido à temperatura do nitrogênio líquido, que deixa passar somente a cauda de baixa energia da maxwelliana (energia média $3,5 \times 10^{-3}$ eV, largura à meia altura $2,0 \times 10^{-3}$ eV). Este feixe contínuo de neutrons frios incide num chopper que o transforma num feixe pulsado incidente na amostra em estudo. A um certo ângulo variável, com relação à direção do feixe incidente, existe um tubo evacuado, com detectores de neutrons na extremidade oposta a da amostra, através do qual se mede o tempo de voo dos neutrons espalhados pelo material em estudo. Neste método experimental, os neutrons frios ganham energia ao interagirem com átomos (principalmente hidrogênio), ou grupos de átomos (p.ex. CH_3) que apresentam um certo tipo de movimento. A seguir vamos discutir, sucintamente, alguns trabalhos experimentais realizados com este espectrômetro no IEA/IPEN, classificados de acordo com os tipos de materiais estudados.

(a) Composto metílicos (Herdade 1968), (Amaral 1976).

As secções de choque totais, medidas por transmissão do feixe de neutrons térmicos através das amostras, foram determinadas para uma série de compostos metílicos: nitrometano, acetona, acetato de metila, dimetil-sulfóxido, anidrido acético, acetonitrilo, iodeto de metila, dimetil-dicloro-silano e dimetil polisiloxano (óleo de silicone). A faixa de comprimentos de onda coberta foi de 5 a 10 Å, tendo sido observada uma correlação entre os coeficientes angulares das secções de choque por átomo de hidrogênio (σ_s/H), em função do comprimento de onda dos neutrons, e os valores das barreiras para rotação interna dos grupos CH_3 em cada composto. A partir desta correlação, concluiu-se que as rotações dos grupos CH_3 no dimetil-dicloro-silano são praticamente livres (barreira nula), e estimou-se uma barreira $V \approx 1$ kcal/mol para a rotação interna na molécula de acetona.

(b) Alcoóis

Metanol - A dinâmica molecular do metanol na fase líquida foi estudada por espalhamento de neutrons frios, à temperatura ambiente (Rodrigues 1972), e nas fases líquida, cristalina I e cristalina II (Figueiredo Neto 1979). No primeiro trabalho, o pico quase-elástico do espectro de neutrons espalhados foi interpretado como representando a difusão molecular. Na região inelástica foram observadas estruturas correspondentes a transferências de energia 5×10^{-3} , $1,7 \times 10^{-2}$ e $2,2 \times 10^{-2}$ eV. O pico em $1,7 \times 10^{-2}$ eV foi associado com a transição $1 \rightarrow 0$ das oscilações torsionais do grupo CH_3 . A energia de ativação deste movimento foi calculado como sendo igual a 1.3 kcal/mol, em bom acordo com resultados obtidos por espectrometria de microondas. No segundo trabalho foram observados 5 picos no espectro, atribuídos a modos vibracionais da rede

cristalina, estiramento das ligações hidrogênio, e a modos vibracionais e torsionais das moléculas. O caracter plástico da fase cristalina I, interpretada como uma fase intermediária entre a fase líquida e a cristalina II, foi evidenciado.

Metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, etanodiol e propanotrial (Rodrigues 1972) - Estes alcoóis foram estudados por transmissão de neutrons térmicos. Os resultados mostram a importância do movimento rotacional dos grupos CH_3 e evidenciam a contribuição dos grupos CH no espalhamento inelástico de neutrons lentos.

Tert-butanol (Amaral 1975), (Amaral 1978) - A dinâmica molecular deste álcool, no estado líquido e em duas fases cristalinas, foi estudada no intervalo 8 a 35°C . A partir do espectro inelástico foi determinada uma barreira $V_1 = (4,0 \pm 0,1)$ kcal/mol para a rotação interna do CH_3 ; os resultados são compatíveis com um termo de segunda ordem $V_2 \approx 0,1 V_1$. O alargamento da linha quase-elástica e fatores de Debye-Waller foram analisados em termos de modelos para a difusão molecular. Concluiu-se que uma difusão rotacional cooperativa ocorre tanto no estado líquido como no sólido.

Ciclohexanol (Walder 1979) - O espectro de frequências em três fases cristalinas e no estado líquido foi determinado. Eventos nas regiões 36-44, 62-79, 120-148, 216-250 e $380-509\text{cm}^{-1}$ foram atribuídos à rotação interna das moléculas, vibrações da rede, estiramento das ligações hidrogênio, e modos de "bending", fora do plano e no plano do anel, respectivamente.

(c) Tributilfosfato (TBP) e dibutilfosfato (DBP) (Salles Filho 1984).

As medidas foram realizadas por transmissão de neutrons frios (4,0 - 6,0 Å), à temperatura ambiente. A similaridade do comportamento dos radicais butila no TBP, DBP e n-butanol mostra que a presença de dois ou três

radicais butila nas moléculas dos butilfosfatos não exercem influência nos movimentos dos grupos CH_3 e CH. Isto sugere que a diferença no comportamento químico entre o TBP e DBP está relacionado com a dinâmica do hidrogênio ligado diretamente ao grupo fosfato do DBP.

(d) Composto armazenador de hidrogênio $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{C}_{12}\text{M}_2\text{H}_3$ (Mestnik Filho 1988), (Mestnik Filho 1989).

No espectro dos neutrons espalhados foram observados três picos correspondentes a modos relacionados com três tipos de interstícios não equivalentes neste composto. O raio maior dos átomos de Zr leva a formação de vazios intersticiais maiores, tornando a absorção de hidrogênio mais fácil.

(e) DNA (Walder 1980).

É conhecido o interesse no estado e papel da água na estrutura e funções de macromoléculas biológicas. Foram realizadas medidas de espalhamento de neutrons frios em amostras de DNA natural e desidratado. O espectro de frequências da água obtido por subtração do espectro do DNA desidratado daquele natural indica que os movimentos das moléculas de H_2O no DNA tem comportamento análogo ao destas moléculas no estado líquido.

IV-2 - Espectrômetro de 3 eixos

O espectrômetro de 3 eixos (Fulfaro 1977), (Fuhrmann 1978), (Fulfaro 1980) consiste essencialmente de um cristal monocromador que, recebendo o feixe de neutrons térmicos do reator, o transforma num feixe monoenergético por espalhamento Bragg. Este feixe incide numa amostra cristalina e os neutrons espalhados são analisados em ângulo e energia com o auxílio de um cristal analisador. Desta

forma é possível a determinação das trocas de energia e momento entre os neutrons e o sistema espalhador. O desempenho do aparelho foi verificado por meio da medida da relação de dispersão do cobre.

Ultimamente, os trabalhos sobre espalhamento inelástico de neutrons no IPEN vem sendo desenvolvido pelos pesquisadores J. Mestnik Filho e R. Pugliesi.

Agradecimentos

O autor agradece a colaboração dos Drs. J. Mestnik Filho e R. Pugliesi, da Divisão de Física e Química Nucleares do IPEN, pelas informações complementares e ajuda no levantamento bibliográfico. Os agradecimentos também se estendem a Neuza Ferraz, Diretora, e Maria de Fátima Alves de Souza, bibliotecária, da Biblioteca do IF-USP, pelo auxílio na obtenção de dados biográficos do prof. B.N. Brockhouse.

Referências

- Amaral, L.Q., Vinhas, L.A., Rodrigues, C., and Herdade, S.B.; Nucl. Instr. & Meth. 63 (1968) 13.
- Amaral, L.Q., Vinhas, L.A., and Herdade, S.B.; Jour. Polym. Science, Polym. Phys. Ed. 14 (1976) 1077.
- Amaral, L.Q., Fulfaro, R., and Vinhas, L.A.; J. Chem. Phys. 63 (1975) 1312.
- Amaral, L.Q., and Vinhas, L.A.; J. Chem. Phys. 68 (1978) 5636.
- Brockhouse, B.N., Shirane, G.; em: "Enciclopedia of Physics", Lerner, R., and Trigg, G.L. (eds), Addison-Wesley (1981) 653-659.
- Figueiredo Neto, A.M. and Vinhas, L.A.; Publicação IPEN 2 (1979).
- Fuhrmann, C., Fulfaro, R. e Vinhas, L.A.; Publicação IEA 504 (1978).
- Fulfaro, R., Vinhas, L.A., Fuhrmann, C., Liguori Neto, R., e Parente, C.B.R.; Publicação IEA 477 (1977).
- Fulfaro, R., Vinhas, L.A., e Pugliesi, R.; Publicação IPEN 20 (1980).
- Herdade, S.B.; Neutron Inelastic Scattering Vol. II, IAEA, Proc. Symp. Copenhagen, Dinamarca (1968), 197.

Mestnik Filho, J., Vinhas, L.A., Fulfaro, R.; Nucl. Instr. & Meth. A224 (1984) 149.

Mestnik Filho, J., and Vinhas, L.A.; Publicação IPEN 194 (1988).

Mestnik Filho, J., and Vinhas, L.A.; Publicação IPEN 269 (1989).

Mestnik Filho, J., and Vinhas, L.A.; Zeitschrift fur Physikalische Chemie N.F. 164 (1989) 1089.

Rodrigues, C., Amaral, L.Q., Vinhas, L.A., and Herdade, S.B.; J. Chem. Phys. 56 (1972) 3118.

Rodrigues, C., Vinhas, L.A., Herdade, S.B., and Amaral, L.Q.; J. Nucl. Energy 26 (1972) 379.

Salles Filho, J.B.V., Refinetti, M.E., Fulfaro, R. e Vinhas, L.A.; Publicação IPEN 63 (1984).

Walder, V.S. and Vinhas, L.A.; Publicação IPEN 1 (1979).

Walder, V.S., Vinhas, L.A., and Fulfaro, R.; Publicação IPEN 15 (1980).