

Estruturas Multi-k em Calcogenetos/Pnictetos
de Metais Transurânicos

Vitor Hugo Nunes Rodrigues

15 de Março de 2010

Agradecimentos

O trabalho experimental de suporte a esta dissertação realizou-se na linha BM28 do ESRF, em Grenoble (França); no *Actinide User Laboratory* do centro de investigação dos actínideos do ITU, em Karlsruhe (Alemanha); e no grupo do estado sólido do UCQR do ITN, em Lisboa. A todas estas instituições e aos seus colaboradores, cientistas e não-cientistas, o meu muito obrigado, pelas oportunidades que me proporcionaram, pela ajuda prestada nos trabalhos do âmbito desta tese aí executados, e pela gentileza e conforto com que me receberam em todas as ocasiões.

O tratamento dos dados, o estudo e a consulta de artigos e livros, a elaboração das apresentações orais e dos posters relatando parte do conteúdo deste trabalho, e a escrita da tese foram realizados no Departamento de Física da FCTUC. Gostaria de agradecer a todo o pessoal que colabora com esta instituição, docente e não-docente, e que directa ou indirectamente contribuiu para o sucesso deste trabalho. Em particular, ao Rui Vilão quero expressar a minha gratidão pela amizade com que me privilegiou durante este percurso. À minha colega de gabinete, Lourdes Andrade, os meus agradecimentos pela

paciência com que soube ouvir-me em momentos de algum desânimo.

Gostaria também de deixar por escrito neste preâmbulo de agradecimentos algo por demais óbvio mas que quero sublinhar: agradeço a Portugal, o meu país, e a todos os que nele vivem e contribuem para o progresso e a sustentabilidade, já que o financiamento da quase totalidade dos custos envolvidos neste trabalho foi feito com dinheiros públicos.

Finalmente, agradeço sinceramente aos meus queridos amigos e orientadores, Maria Margarida Costa e José António Paixão, todo o empenho, ajuda e amizade que me dedicaram, desde a concepção deste projecto até à escrita da última linha desta dissertação.

Resumo

O presente trabalho, escrito em português e apresentado à Universidade de Coimbra, é uma tese de doutoramento na área da física experimental, intitulada *Estruturas multi-k em calcogenetos/pnictetos de metais trans-uranianos*.

As soluções sólidas com fórmula química $AcX_{1-x}Y_x$, onde Ac, X, e Y correspondem a um metal actínideo, um pnicteto e um calcogeneto (o oxigénio não se considera incluído em qualquer das referências aos calcogenetos), respectivamente, exibem diagramas de fase interessantes, com uma grande variedade de fases magnéticas. À medida que a concentração dos electrões p cresce, com o aumento da percentagem de calcogeneto, as propriedades das fases magnéticas estáveis mudam dramaticamente. Enumerem-se como exemplos, as soluções sólidas $UP_{1-x}S_x$, em que a fase de mais baixa temperatura muda de antiferromagnética do tipo I, com k duplo, para outra do tipo IA; e as soluções sólidas $NpAs_{1-x}Se_x$, para as quais a estrutura antiferromagnética de k triplo dá lugar a um ferrimagnete não colinear, em que coexistem uma componente ferro e uma componente antiferromagnética, etc.

As experiências de difracção magnética ressonante de raios-X (DMRRX) realizaram-se na estação BM28 do ESRF. As medidas foram realizadas com uma amostra de composição $UP_{0.8}S_{0.2}$, e outras duas, do sistema $NpAs_{1-x}Se_x$, com 5% Se e 10% Se. A maioria das medidas foram realizadas com energia incidente correspondente à aresta de absorção M_{IV} do actínídeo, com análise de polarização, e com o plano de difracção vertical.

Existiu, em geral, um bom acordo entre os diagramas de fase previamente estabelecidos e as nossas medidas. O pequeno volume difractando os raios-X incidentes de energia relativamente baixa e as propriedades de elevada colimação da radiação de sincrotrão, permitiram a determinação inequívoca do carácter de k duplo da fase antiferro IA do $UP_{0.8}S_{0.2}$, em campo nulo; e da coexistência das componentes ferro e antiferro, na fase mista, para as amostras de 5% Se e 10% Se, das soluções sólidas $NpAs_{1-x}Se_x$. As medidas de elevada resolução (com energia incidente elevada) de reflexões de carga, revelaram a existência de uma distorção tetragonal para as amostras $NpAs_{1-x}Se_x$, em todas as fases com componentes ferromagnéticas; no caso da amostra $UP_{0.8}S_{0.2}$ os desvios da simetria cúbica não são suficientemente elevados para darem origem a um desdobramento inequívoco dos picos de carga.

O aspecto original mais relevante deste trabalho foi a observação de que a dispersão magnética ressonante, para a aresta M_{IV} do neptúnio, é suficientemente forte para poder separar-se da dispersão de carga, no caso das reflexões induzidas pelo ordenamento ferromagnético, recorrendo simplesmente à análise de polarização. O sinal apreciável, correspondente à intensidade cor-

rigida do canal rodado $\sigma\pi$, pôde seguir-se facilmente até à temperatura de Curie. Esta descoberta alarga o alcance da DMRRX ao campo dos ferro e ferrimagnetes, em amostras com ressonâncias magnéticas elevadas.

Nas experiências com as amostras do tipo $\text{NpAs}_{1-x}\text{Se}_x$, também foi possível medir um pequeno sinal ressonante no canal rodado $\sigma\pi$, para as reflexões antiferromagnéticas, quando a energia incidente se sintoniza para a aresta K do arsénio. Este facto fora observado por outros investigadores no sistema análogo $\text{UAs}_{1-x}\text{Se}_x$, mas as ressonâncias que se mediram no âmbito deste trabalho foram menos pronunciadas. Esta diminuição pode explicar-se por uma menor hibridização dos electrões $5f$ com a banda p (no caso da variante com neptúnio).

Abstract

This work written in portuguese and presented to the University of Coimbra, is a PhD thesis in the field of experimental physics, entitled *Multi-k Structures in Chalcogenides/Pnictides of Transuranium Metals*.

Solid solutions with chemical formula $\text{AcX}_{1-x}\text{Y}_x$, where Ac, X, and Y stand for an actinide metal, a pnictide and a chalcogenide (with oxygen not included in this context), respectively, exhibit interesting magnetic phase diagrams, with a variety of magnetic phases. As the concentration of p-electrons increases with increasing chalcogenide content the properties of the stable magnetic phases change dramatically. Namely, in the $\text{UP}_{1-x}\text{S}_x$, the lowest temperature phase of UP changes from a type I, double k, antiferromagnet to type-IA; and in the $\text{NpAs}_{1-x}\text{Se}_x$, the triple-k magnetic structure of NpAs changes into a noncollinear ferrimagnetic structure where both ferro and antiferro components coexist.

Elastic resonant x-ray scattering (RXS) experiments were carried out at the BM28 beamline of ESRF, on a $\text{UP}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ sample and on 5% Se and 10% Se samples of the system $\text{NpAs}_{1-x}\text{Se}_x$. In all cases, most of the data was

collected at the M_{IV} resonance of the actinide, with polarization analysis, and a vertical diffraction plane.

Overall, a good agreement was found between the previously determined magnetic phase diagrams and our measurements. The small sample volume diffracting incident X-rays of relatively low energy, and the high collimation properties of synchrotron radiation allowed the unambiguous determination of the double k character of the antiferro IA phase of $UP_{0.8}S_{0.2}$ in zero applied magnetic field, and the coexistence of ferro and antiferro components in the mixed phase of both 5% Se and 10% Se samples of the $NpAs_{1-x}Se_x$ solid solutions. High resolution measurements of charge reflections with high energy incident radiation showed a tetragonal distortion in the $NpAs_{1-x}Se_x$ samples throughout the phases with a ferro component whereas no sizable distortion of the cubic symmetry was found, in the case of the $UP_{0.8}S_{0.2}$ sample.

One of the highlights of this work was the observation of resonant scattering from a ferromagnetic phase. The resonant magnetic scattering at the M_{IV} edge of neptunium was large enough to be separated from the charge scattering by simple polarization analysis. The large signal obtained by correcting the rotated $\sigma\pi$ channel intensity could easily be followed as a function of temperature up to the Curie temperature. This finding enlarges the scope of XRS into the field of ferro and ferrimagnets, in samples with strong magnetic resonances.

In the experiment concerning the $NpAs_{1-x}Se_x$ samples, a small resonant signal was also measured at antiferromagnetic reflections in the rotated

$\sigma\pi$ channel when the energy was tuned to the arsenic K-edge. This was also observed in the analogous $\text{UAs}_{1-x}\text{Se}_x$ system, but the resonances observed in the $\text{NpAs}_{1-x}\text{Se}_x$ samples were not as large. This effect can be explained by a decrease of the hybridisation of the $5f$ electrons and the p -electron band, in the neptunium system.

Conteúdo

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	ix
1 Introdução	1
1.1 Estruturas magnéticas multi-k	1
1.2 A difracção magnética ressonante de RX	2
1.3 Soluções sólidas do tipo $\text{AcX}_{1-x}\text{Y}_x$	3
1.4 Plano da Dissertação	5
I Fundamentos Teóricos	7
2 Difracção Magnética	9
2.1 Introdução: neutrões <i>versus</i> raios-X	9
2.2 A secção eficaz da dispersão de raios-X	12
2.2.1 Hamiltoniano e probabilidade de transição	12

2.2.2	1ª Ordem	16
2.2.3	2ª Ordem	17
2.2.4	Secção eficaz	20
2.3	Amplitudes de dispersão em DMRRX	25
2.3.1	f_0 – Dispersão de Thomson	25
2.3.2	f_{mag} – Dispersão de Spin (estritamente magnética)	33
2.3.3	f' – DMRRX	45
2.4	Estruturas magnéticas: exemplos	63
 II Técnicas Experimentais		81
 3 Difracção com radiação de sincrotrão		83
3.1	A radiação de sincrotrão	83
3.2	O ESRF	88
3.3	A estação experimental BM28 - XMaS	90
 III DMRRX nos compostos $UP_{0.20}S_{0.80}$ e $NpSeAs$		97
 4 Caracterização das Transições de Fase do $UP_{0.80}S_{0.20}$ via DM-		
RRX		99
4.1	Introdução	99
4.2	O sistema $UP_{1-x}S_x$	103
4.3	A composição $UP_{0.80}S_{0.20}$	108
4.3.1	Resultados anteriores	108

4.3.2	DMRRX por um monocristal de $UP_{0.80}S_{0.20}$	109
4.3.2.1	Introdução	109
4.3.2.2	Medidas sem análise de polarização	112
4.3.2.3	Medidas com análise de polarização	123
4.3.2.4	Distorções da rede em regime ressonante . . .	147
4.3.2.5	Distorções da rede com energia incidente elevada	153
4.3.2.6	Modulações de carga induzidas pelo magnetismo	157
4.3.3	Conclusões	162

5 Caracterização das Fases dos $NpAs_{0.95/0.90}Se_{0.05/0.10}$ via DM-RRX 167

5.1	Introdução	167
5.2	O sistema $NpAs_{1-x}Se_x$	170
5.3	As composições $NpAs_{0.95}Se_{0.05}$ e $NpAs_{0.90}Se_{0.10}$	172
5.3.1	Resultados anteriores	172
5.3.2	DMRRX	175
5.3.2.1	Localização das amostras	177
5.3.2.2	Fase mista e ressonâncias $M_{IV}(Np)$, $M_V(Np)$ e $K(As)$	178
5.3.2.3	Fase incomensurável	188
5.3.2.4	Distorções da rede cristalina	191

5.3.2.5	Componente ferromagnética – fases ferro e mista	195
5.3.2.6	Conclusões	208
6	Conclusões	211
	Apêndice	215
6.1	$\langle c e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{P} \cdot \vec{\epsilon} a \rangle$ até à 1 ^a ordem em $i\vec{k} \cdot \vec{r}$	215

Capítulo 1

Introdução

1.1 Estruturas magnéticas multi-k

No início do século XX, Max von Laue e W. e L. Bragg (pai e filho) descobriram que os raios-X são difractados por alguns sólidos, tal como a luz visível é difractada por uma rede de difracção. Formou-se, a partir de então, a ideia do sólido cristalino como um empilhamento tridimensional de pequenas e rígidas unidades idênticas (as células unitárias). A simetria de um empacotamento tridimensional ilimitado deste tipo pode ser descrita por um dos 230 grupos espaciais de simetria. Esta imagem tradicional do sólido foi posta em causa quando se começaram a determinar estruturas magnéticas cujos máximos de difracção não podiam ser explicados no quadro dos modelos convencionais. As novas estruturas, denominadas moduladas, começaram a aparecer nos mais diversos contextos da física do estado sólido, e podem ser entendidas como uma estrutura em que ocorrem duas ou mais periodicidades

simultaneamente. Os vectores de onda que descrevem as várias periodicidades podem ser todos comensuráveis em relação à base recíproca correspondente à periodicidade considerada principal (a da carga nuclear tomada como pontual). Uma dada estrutura classifica-se como incomensurável se possuir pelo menos um vector de propagação incomensurável. O interesse nestas fases incomensuráveis vai muito para além do pitoresco, ou do desafio que representa o seu estudo e descrição. De facto, estas fases são habitualmente fases intermédias entre duas outras comensuráveis, sendo produzidas por interacções do sólido em competição, cuja preponderância relativa muda com a temperatura.

1.2 A difracção magnética ressonante de RX

A descoberta de que a secção eficaz da dispersão magnética aumenta drasticamente quando a energia incidente coincide com uma aresta de absorção do material, conduziu à realização de muitas experiências com materiais magnéticos, com radiação de sincrotrão, e em condições de ressonância. Quando os detalhes da secção eficaz foram esclarecidos e expressos em termos de ressonâncias atómicas, tornou-se claro que os efeitos maiores deveriam observar-se para a difracção por materiais com electrões $5f$, e com a energia incidente coincidente com a aresta de absorção M_{IV} ($\lambda \simeq 3 \text{ \AA}$). As medidas no arseneto de urânio confirmaram estas previsões, com um aumento de intensidade da difracção magnética ressonante em relação ao regime não-

ressonante de cerca de 10^6 [1]. Nestas condições extremamente favoráveis, a difracção ressonante pode ser até cerca de 1% da difracção de carga habitual. No entanto, a Difracção Magnética Ressonante de Raios-X (DMRRX) não remeteu para segundo plano a técnica tradicional de determinação de estruturas magnéticas – a difracção de neutrões. Tem um papel de técnica alternativa ou complementar, vantajosa em muitas situações, por exemplo, sempre que as medidas se tenham de fazer em amostras muito pequenas. No entanto, a DMRRX apresenta dois inconvenientes que porventura fazem dela uma técnica de segunda escolha: o facto de não permitir a determinação *fácil* da magnitude dos momentos magnéticos envolvidos, a partir das intensidades integradas, e a grande absorção da radiação incidente em regime ressonante. Este último aspecto implica também que, com esta técnica, se analisam volumes de material muito pequenos e próximos da superfície (tipicamente cerca de 1000 Å abaixo da superfície, no caso da aresta M_{IV} dos actínideos).

1.3 Soluções sólidas do tipo $\text{AcX}_{1-x}\text{Y}_x$

Os monocalcogenetos e monopnictetos dos actínideos possuem a estrutura cristalina do cloreto de sódio (com excepção do telureto de tório que é isoestrutural do cloreto de cério). Os monopnictetos foram sintetizados até ao califórnio, e os monocalcogenetos até ao curio (com algumas excepções no caso do protactíneo). A maioria destes compostos apresenta momentos magnéticos localizados e ordem magnética a temperaturas suficientemente

baixas. Muitos exibem também resistividades eléctricas características dos metais.

A atribuição de um estado de valência aos actínideos nos seus compostos tem-se revelado difícil, sendo o caso do sulfureto de urânio paradigmático: vários autores deduziram para este composto as valências U^{4+} , U^{3+} , e U^{2+} , utilizando técnicas experimentais distintas. Nos últimos anos assistiu-se a um progresso notável em relação à compreensão deste fenómeno, graças à produção de monocristais de qualidade elevada e aos progressos nos cálculos teóricos de estrutura de bandas. Assim, nos pnictetos leves, à medida que a distância entre os iões metálicos diminui, aumenta a sobreposição $5f - 6d$, acentuando-se a tendência para a deslocalização dos momentos magnéticos. À medida que se avança na série dos actínideos as funções $5f$ tornam-se mais localizadas, e menos hibridizadas com a banda p dos não-metais e com as bandas dos electrões itinerantes $6d$ (do actínideo). Nos calcogenetos, a deslocalização dos electrões f deve-se principalmente à hibridização entre as bandas metálicas $5f - 6d$, uma vez que a banda p do não-metal está cheia e se situa alguns electrões-volt abaixo do nível de Fermi. Actualmente, a convicção geral da comunidade científica (que se interessa pelos actínideos) é que os pnictetos são geralmente trivalentes (excepção feita para o UN) e que o caso dos calcogenetos não é claro.

Várias soluções sólidas do tipo $AcX_{1-x}Y_x$, onde Ac representa um actínideo (neste trabalho ou o urânio ou o neptúnio), X um pnictídeo e Y um calcogéneo, foram intensivamente estudadas. Nestes compostos, a competição entre lo-

calização e itinerância dá origem a propriedades magnéticas complexas. As interações magnéticas são dominadas pela interação de troca anisotrópica entre iões metálicos vizinhos. O eixo de fácil magnetização esperado, quando domina esta interação de troca, é a direcção $[1\ 0\ 0]$, enquanto a anisotropia do campo cristalino favorece a direcção $[1\ 1\ 1]$. A competição entre estas diferentes anisotropias conduz novamente a propriedades magnéticas complexas. A tendência observada é a de que os pnictetos são geralmente anti-ferromagnéticos enquanto os calcogenetos são ferromagnéticos. Nas soluções sólidas mistas encontraram-se já muitas fases magnéticas distintas: colineares e não-colineares, comensuráveis e incomensuráveis, antiferro, ferri, e ferromagnéticas.

1.4 Plano da Dissertação

O presente trabalho está dividido em três partes. As duas primeiras tratam os fundamentos teóricos e experimentais da técnica utilizada. Constituem uma síntese de resultados publicados e utilizados por um número crescente de experimentadores. No entanto, as publicações são quase sempre pouco generosas com os pormenores dos cálculos e das ferramentas essenciais à obtenção dos resultados apresentados. Com a parte I dos fundamentos teóricos, pretende-se colmatar estas lacunas, e reunir num documento único e coerente toda a dedução da secção eficaz necessária à interpretação das medidas realizadas. A terceira, e última parte, encerra o conteúdo original da

dissertação, contendo informação relevante sobre os compostos de actínideos $UP_{0.8}S_{0.2}$, $NpAs_{0.95}Se_{0.05}$ e $NpAs_{0.9}Se_{0.1}$. Estas medidas e a sua análise foram objecto de duas apresentações em forma de poster, nas conferências internacionais bienais *Journées des Actinides*; e de duas apresentações orais, em encontros nacionais intitulados *Workshop on Magnetism and Intermetallics*.

A primeira parte, *Fundamentos Teóricos*, coincide com o segundo capítulo. Aqui deduzem-se as várias amplitudes da secção eficaz de dispersão elástica de radiação pela matéria, em regime não-ressonante e ressonante (na aproximação dipolar eléctrica). O final deste capítulo inclui uma colecção de estruturas magnéticas modelo, de complexidade crescente, em relação às quais se vão fazendo pequenos cálculos, e introduzindo notação, que depois são utilizados nos dois últimos capítulos.

A segunda parte, *Técnicas Experimentais*, coincidente com o terceiro capítulo, descreve muito sumariamente o fundamento da produção da radiação de sincrotrão, as características desta radiação, assim como a descrição da instrumentação da linha de difracção magnética BM28 do ESRF, onde se realizaram as experiências de DMRRX.

A terceira e última parte, *DMRRX nos compostos $UP_{0.20}S_{0.80}$ e $NpSeAs$* , inclui os dois últimos capítulos, em que se apresentam os dados experimentais e os resultados dos ajustes de modelos analíticos a estes dados. É também nestes capítulos que se discutem e comparam os resultados obtidos e se tiram conclusões relativamente a cada amostra.

Parte I

Fundamentos Teóricos

Capítulo 2

Difracção Magnética

2.1 Introdução: neutrões *versus* raios-X

A investigação das propriedades magnéticas dos sólidos através de técnicas de difracção iniciou-se em 1949 [2] com uma experiência de difracção de neutrões num pó de monóxido de manganésio, descobrindo-se assim o antiferromagnetismo. Seguiram-se um grande número de trabalhos utilizando esta técnica que culminaram na atribuição do prémio Nobel de 1994. Presentemente, a difracção de neutrões aplicada ao estudo do magnetismo possui um elevado grau de sofisticação, compreendendo a difracção inelástica de alta resolução e o uso de neutrões polarizados, entre outras. Esta técnica permite determinar estruturas magnéticas e medir interacções magnéticas intervenientes na dinâmica dos momentos magnéticos microscópicos. De facto, grande parte dos conhecimentos adquiridos sobre as características microscópicas do magnetismo dos sólidos foi parcial ou totalmente adquirida

através da difracção de neutrões. No entanto, as fontes de neutrões não proporcionam um fluxo incidente elevado, o que impõe limitações à resolução máxima possível e ao tamanho mínimo das amostras. Acresce ainda que o momento magnético do neutrão interage com o momento magnético total do átomo não permitindo o desacoplamento dos momentos orbital e de spin, nem separar as contribuições das várias espécies químicas de um dado composto.

Os raios-X interagem muito mais fracamente do que os neutrões com os momentos orbital e de spin atómicos mas, ainda que fraca, a interacção existe ⁽¹⁾. Embora os efeitos da interacção da radiação electromagnética com os momentos electrónicos dos átomos e com os momentos de spin dos núcleos já tivessem sido referidos e utilizados anteriormente [3, 5] só em 1970 se sugere que a difracção de Bragg utilizando raios-X pode fornecer informação sobre a estrutura magnética de um sólido cristalino [6]. Actualmente encontram-se publicados inúmeros trabalhos experimentais no domínio da dispersão magnética de raios-X em regime ressonante e não-ressonante. Em termos gerais, as vantagens destas técnicas estão associadas por um lado, ao tipo de radiação habitualmente utilizada: radiação de sincrotrão com elevadíssimo fluxo incidente, elevada resolução⁽²⁾ e propriedades de polarização que permitem um grau de polarização incidente linear ou circular próximo dos 100%;

¹Podendo até quantificar-se no quadro do eletromagnetismo clássico de Maxwell, que não pode todavia dar conta dos efeitos que envolvem o spin do fóton ou o spin do electrão; a interacção dos fótons com os momentos magnéticos dos electrões ou dos núcleos só é cabalmente descrita no quadro da electrodinâmica quântica.

²Hoje em dia, nos sincrotrões de terceira geração (ESRF, APS e Spring8), é possível obter mais de 10^{12} fótons/s focalizados em 1 mm^2 , com uma dispersão em energia inferior a 5 eV.

por outro, mais fundamental, à forma particular da secção eficaz, que no caso do regime não-ressonante permite separar a contribuição da componente de spin da contribuição da componente orbital para o momento magnético total (electrónico)⁽³⁾. O regime ressonante, graças à especificidade das energias de ressonância, possibilita a excitação selectiva das várias espécies químicas presentes. Acresce ainda que os raios-X, devido à sua forte interacção com a carga da matéria, têm livres percursos médios curtos, pelo que não existe vantagem em utilizar amostras de grandes dimensões, e o elevado fluxo existente nos sincrotrões de última geração permite vencer o ónus de uma secção eficaz baixa (interacção com os momentos magnéticos) e de uma pequena profundidade de penetração. Esta, por sua vez, pode ser aproveitada em estudos de superfícies, evitando também que os resultados experimentais sejam médias de comportamentos distintos devidos a inomogeneidades da amostra.

Apesar do entusiasmo actual em torno da difracção magnética de raios-X, é forçoso admitir que é, em geral, preferível iniciar o estudo estrutural das propriedades magnéticas de um determinado material utilizando a difracção de neutrões. A difracção magnética de raios-X assume assim um papel de técnica complementar para esclarecimento dos aspectos particulares que a difracção de neutrões não pôde elucidar. Contribui decisivamente na secundarização desta última técnica o desconhecimento, relativamente maior,

³A amplitude relativa à dispersão magnética não-ressonante é proporcional a $\vec{L} \cdot \vec{A} + \vec{S} \cdot \vec{B}$, onde \vec{L} e \vec{S} são as transformadas de Fourier das densidades de magnetização orbital e de spin, respectivamente, e os vectores \vec{A} e \vec{B} encerram a dependência dos vectores de onda e polarizações incidente e emergente.

de todos os aspectos que envolvem a secção eficaz, especialmente no caso da difracção magnética ressonante de raios-X; a fracção de espaço recíproco acessível também é maior na difracção de neutrões .

2.2 A secção eficaz da dispersão de raios-X

2.2.1 Hamiltoniano e probabilidade de transição

O operador quântico hamiltoniano que descreve a interacção da radiação electromagnética com os electrões de um átomo é dado por [7]:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_i \frac{1}{2m} \left(\vec{P}_i + e\vec{A}(\vec{r}_i) \right)^2 + \sum_i U_{atr}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{rep}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \\ & + \frac{e\hbar}{m} \sum_i \vec{s}_i \cdot \nabla \times \vec{A}(\vec{r}_i) + \frac{e\hbar}{2(mc)^2} \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{E}(\vec{r}_i) \times \left(\vec{P}_i + e\vec{A}(\vec{r}_i) \right) \quad (2.1) \\ & + \sum_{k\lambda} \hbar\omega_k \left(c_{k\lambda}^+ c_{k\lambda} + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

As três primeiras parcelas de \mathcal{H} correspondem às energias cinética, potencial electrostática atractiva - resultante da interacção com o núcleo - e potencial electrostática repulsiva - resultante da repulsão inter-electrónica. As duas parcelas seguintes correspondem à inclusão *ad hoc* do spin, o que confere um carácter semi-relativista a este hamiltoniano. A primeira destas traduz a interacção entre o momento magnético permanente do electrão⁴, $\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{s}$,

⁴ $g \simeq 2$, $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} > 0$.

e o campo magnético da radiação; a segunda, diz respeito à interacção do mesmo momento magnético com o campo eléctrico do átomo (efeito spin-órbita) e com o campo eléctrico da radiação. Por fim, a última parcela encerra a energia do campo de radiação incidente. Em 2.1, o campo electromagnético quantizado é representado pelo potencial vector \vec{A} , na *gauge* de Coulomb, i.e., tal que $\nabla \cdot \vec{A} = 0$. Considera-se nulo o potencial escalar correspondente⁵.

Resulta destas convenções que

$$\begin{aligned}\vec{E} &= -\nabla V - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \\ \vec{B} &= \nabla \times \vec{A}\end{aligned}\tag{2.2}$$

onde V representa o potencial electrostático devido a todas as cargas do átomo. Note-se que a quantização do campo electromagnético da radiação, que se faz através do potencial vector, conduz a que este se exprima como uma combinação linear de operadores de aniquilação e criação bosónicos,

$$c_{k\lambda}(t) = c_{k\lambda}(0) e^{-i\omega t}\tag{2.3}$$

e

$$c_{k\lambda}^+(t) = c_{k\lambda}^+(0) e^{i\omega t}.$$

Estes criam e aniquilam, respectivamente, fótons de vector de onda \vec{k} e polarização descrita pela variável $\lambda = \pm 1$, que representa um de dois estados

⁵Relativo à radiação pura, no vácuo.

ortogonais e independentes de polarização linear. Deste modo, tem-se:

$$\vec{A}(\vec{r}) = \sum_{k\lambda} \left(\frac{\hbar\mu_0 c^2}{2V\omega_k} \right)^{\frac{1}{2}} \left[c_{k\lambda} \vec{\epsilon}_{k\lambda} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + c_{k\lambda}^+ \vec{\epsilon}_{k\lambda}^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right], \quad (2.4)$$

onde $\omega_k = c|\vec{k}|$, V é o volume de quantização do campo e $\vec{\epsilon}_{k\lambda}$ é o vector de polarização. Resulta daqui que o potencial vector, por ser linear nos operadores de criação e aniquilação, contribui para a dispersão elástica em primeira ordem através dos termos quadráticos em \vec{A} e em segunda ordem através dos termos lineares em \vec{A} .

Depois de desenvolvido o quadrado que figura na parcela correspondente à energia cinética⁶, 2.1 pode reescrever-se como [7]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{rad} + \mathcal{H}', \quad (2.5)$$

⁶Em geral \vec{P} não comuta com uma função genérica $f(\vec{r})$, no entanto, tem-se que $[\vec{P}, f(\vec{r})] = -i\hbar\nabla f(\vec{r})$, logo $P_x A_x + A_x P_x = 2A_x P_x + [P_x, A_x] = 2A_x P_x - i\hbar \frac{\partial A_x}{\partial x}$ donde $\vec{P} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{P} = 2\vec{A} \cdot \vec{P} - i\hbar\nabla \cdot \vec{A} = 2\vec{A} \cdot \vec{P}$, onde se utilizou a condição de gauge na última igualdade.

onde

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_0 &= \sum_i \frac{1}{2m} \vec{P}_i^2 + \sum_i U_{atr}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{rep}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) - \frac{\hbar}{2(mc)^2} \sum_i \vec{s}_i \cdot (\nabla_i U_i^{tot} \times \vec{P}_i) \\
\mathcal{H}_{rad} &= \sum_{k\lambda} \hbar\omega_k \left(c_{k\lambda}^+ c_{k\lambda} + \frac{1}{2} \right) \\
\mathcal{H}' &= \frac{e^2}{2m} \sum_i \vec{A}^2(\vec{r}_i) + \frac{e}{m} \sum_i \vec{A}(\vec{r}_i) \cdot \vec{P}_i + \frac{e\hbar}{m} \sum_i \vec{s}_i \cdot [\nabla \times \vec{A}(\vec{r}_i)] + \\
&\quad - \frac{e\hbar}{2(mc)^2} \sum_i \vec{s}_i \cdot \left(\frac{\partial \vec{A}(\vec{r}_i)}{\partial t} \times \vec{P}_i + \nabla_i U_i^{tot}(\vec{r}_i) \times \vec{A}(\vec{r}_i) + e \frac{\partial \vec{A}(\vec{r}_i)}{\partial t} \times \vec{A}(\vec{r}_i) \right)
\end{aligned}$$

\mathcal{H}' pode ser aproximado por

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}' &\simeq \frac{e^2}{2m} \sum_i \vec{A}^2(\vec{r}_i) + \frac{e}{m} \sum_i \vec{A}(\vec{r}_i) \cdot \vec{P}_i + \frac{e\hbar}{m} \sum_i \vec{s}_i \cdot \nabla \times \vec{A}(\vec{r}_i) \\
&\quad - \frac{e^2\hbar}{2(mc)^2} \sum_i \vec{s}_i \cdot \frac{\partial \vec{A}(\vec{r}_i)}{\partial t} \times \vec{A}(\vec{r}_i),
\end{aligned} \tag{2.6}$$

onde se desprezaram as contribuições lineares em \vec{A} do acoplamento spin-órbita ($\simeq \frac{v}{c}$).

A probabilidade de \mathcal{H}' induzir uma transição entre dois estados próprios de $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{rad}$, representados por $|a; k\lambda\rangle$ e $|b; k'\lambda'\rangle$ é dada pela *regra de ouro* de Fermi:

$$\mathcal{P} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle b; k'\lambda' | \mathcal{H}' | a; k\lambda \rangle + \sum_i \frac{\langle b; k'\lambda' | \mathcal{H}' | i \rangle \langle i | \mathcal{H}' | a; k\lambda \rangle}{E_{a;k\lambda} - E_i} \right|^2 \delta(E_a + \hbar\omega - E_b - \hbar\omega') \tag{2.7}$$

2.2.2 1ª Ordem

Como já se esclareceu anteriormente apenas os termos quadráticos em \vec{A} contribuem para a amplitude de dispersão em primeira ordem. Assim, de acordo com o desenvolvimento 2.4, e considerando que em cada um dos estados $|a; k\lambda\rangle$ e $|b; k'\lambda'\rangle$ existe apenas um fóton (com vector de onda e polarização $\vec{k}\lambda$ e $\vec{k}'\lambda'$, respectivamente), tem-se que, dos desenvolvimentos de

$$\vec{A}^2(\vec{r}, t) = \frac{\hbar\mu_0 c^2}{2V} \left(\dots + \frac{c_{k'\lambda'}^+ c_{k\lambda} + c_{k\lambda} c_{k'\lambda'}^+}{\sqrt{\omega_k \omega_{k'}}} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda} + \dots \right)$$

e de

$$\vec{s} \cdot \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \times \vec{A} = \frac{\hbar\mu_0 c^2}{2V} \left(\dots + i \sqrt{\frac{\omega_{k'}}{\omega_k}} (c_{k'\lambda'}^+ c_{k\lambda} + c_{k\lambda} c_{k'\lambda'}^+) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} \vec{s} \cdot \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} + \dots \right)$$

apenas as parcelas explicitadas conduzem a elementos de matriz não nulos.

Deste modo, obtém-se,

$$\begin{aligned} \langle b; k'\lambda' | \mathcal{H}' | a; k\lambda \rangle &= \frac{\hbar\mu_0 e^2 c^2}{2mV(\omega_k \omega_{k'})^{1/2}} \left[\langle b | \sum_j e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_j} | a \rangle \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda} \right. \\ &\quad \left. - i \frac{\hbar\omega_{k'}}{mc^2} \langle b | \sum_j \vec{s}_j e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_j} | a \rangle \cdot \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} \right]. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Quando se faz $\omega = \omega'$ (dispersão elástica), a primeira parcela de 2.8 corresponde à dispersão de Thomson e depende da transformada de Fourier da

densidade electrónica de carga, dada por $\sum_j e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_j}$; a segunda, depende da transformada de Fourier da densidade de spin, $\sum_j \vec{s}_j e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_j}$, e contribui para a dispersão magnética (de spin). Constata-se que esta contribuição para a dispersão magnética elástica é $\frac{\hbar\omega}{mc^2}$ vezes inferior à da dispersão de carga, o que para radiação incidente de comprimento de onda 0.71 Å corresponde a um factor de 0.034.

2.2.3 2ª Ordem

Consideram-se nesta secção dois termos de \mathcal{H}' lineares em \vec{A} ; por serem inferiores em grandeza⁷, excluíram-se os termos resultantes do desenvolvimento da parcela de interacção spin-órbita com a mesma dependência no potencial vector.

Considerem-se primeiro os estados intermédios $|i\rangle$ em que não existem fótons (de energia total E_i). Os elementos de matriz dos operadores $\vec{A}\cdot\vec{P}$ a calcular são da forma $\langle b; k'\lambda' | \vec{A}\cdot\vec{P} | i \rangle$ e $\langle i | \vec{A}\cdot\vec{P} | a; k\lambda \rangle$, pelo que apenas têm contribuição não nula as parcelas do operador que criem um fotão de vector de onda \vec{k}' e polarização λ' , e as que aniquilem um fotão de vector de

⁷Cerca de $\frac{v}{c} \simeq 10^{-2}$, onde $v \simeq \frac{\hbar}{mr_0} \simeq 2 \times 10^6$ m/s é a ordem de grandeza da velocidade média do electrão ligado e c a velocidade da luz.

onda \vec{k} e polarização λ , respectivamente:

$$\vec{A} \cdot \vec{P} = \left(\frac{\hbar\mu_0 c^2}{2V} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\dots + \frac{e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}}}{\sqrt{\omega_{k'}}} c_{k'\lambda'}^+ \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{P} + \dots + \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{\sqrt{\omega_k}} c_{k\lambda} \vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \vec{P} + \dots \right) \quad (2.9)$$

A mesma argumentação se aplica aos operadores da forma $\vec{s} \cdot \nabla \times \vec{A}$, pelo que, neste caso, as suas parcelas com contribuição não nula são as que se explicitam a seguir:

$$\vec{s} \cdot \nabla \times \vec{A} = i \left(\frac{\hbar\mu_0 c^2}{2V} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\dots - \vec{s} \cdot \vec{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \frac{e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}}}{\sqrt{\omega_{k'}}} c_{k'\lambda'}^+ + \dots + \vec{s} \cdot \vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{\sqrt{\omega_k}} c_{k\lambda} + \dots \right) \quad (2.10)$$

Falta apenas contemplar os estados intermédios $|i; k\lambda k'\lambda'\rangle$ com um fóton de cada tipo (de energia total $E_i + \hbar\omega_k + \hbar\omega_{k'}$). Para estes elementos de matriz contribuem as parcelas⁽⁸⁾ que aniquilem um fóton de vector de onda \vec{k} e polarização λ e as que criem um fóton de vector de onda \vec{k}' e polarização λ' , para os elementos de matriz $\langle b; k'\lambda' | \vec{A} \cdot \vec{P} | i; k\lambda k'\lambda' \rangle$ e $\langle i; k\lambda k'\lambda' | \vec{A} \cdot \vec{P} | a; k\lambda \rangle$, respectivamente. Tem-se então:

$$\vec{A} \cdot \vec{P} = \left(\frac{\hbar\mu_0 c^2}{2V} \right)^{\frac{1}{2}} \sum \dots + \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{\sqrt{\omega_k}} c_{k\lambda} \vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \vec{P} + \dots + \frac{e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}}}{\sqrt{\omega_{k'}}} c_{k'\lambda'}^+ \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{P} + \dots \quad (2.11)$$

⁸Relativamente aos operadores já mencionados.

e

$$\vec{s} \cdot \nabla \times \vec{A} = i \left(\frac{\hbar \mu_0 c^2}{2V} \right)^{\frac{1}{2}} \sum \dots + \vec{s} \cdot \vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{\sqrt{\omega_k}} c_{k\lambda} + \dots - \vec{s} \cdot \vec{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \frac{e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}}}{\sqrt{\omega_{k'}}} c_{k'\lambda'}^+ + \dots \quad (2.12)$$

Resulta das considerações anteriores que as contribuições de 2ª ordem se podem escrever como

$$\begin{aligned} & \sum_i \frac{\langle b; k' \lambda' | \mathcal{H}' | i \rangle \langle i | \mathcal{H}' | a; k \lambda \rangle}{E_{a; k \lambda} - E_i} = \\ & \frac{\hbar \mu_0 e^2 c^2}{2m^2 V} \sum_i \sum_{mn} \left(\frac{\langle b | \frac{e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_m}}{\sqrt{\omega_{k'}}} (\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{P}_m - i\hbar \vec{s}_m \cdot \vec{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^*) | i \rangle \langle i | \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_n}}{\sqrt{\omega_k}} (\vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \vec{P}_n + i\hbar \vec{s}_n \cdot \vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}) | a \rangle}{(E_a + \hbar \omega_k) - (E_i + i\Gamma_i/2)} + \right. \\ & \left. \frac{\langle b | \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_n}}{\sqrt{\omega_k}} (\vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \vec{P}_n + i\hbar \vec{s}_n \cdot \vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}) | i \rangle \langle i | \frac{e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_m}}{\sqrt{\omega_{k'}}} (\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{P}_m - i\hbar \vec{s}_m \cdot \vec{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^*) | a \rangle}{(E_a + \hbar \omega_k) - (E_i + \hbar \omega_k + \hbar \omega_{k'})} \right), \end{aligned}$$

cujas simplificação dos denominadores conduz a

$$\begin{aligned} & \sum_i \frac{\langle b; k' \lambda' | \mathcal{H}' | i \rangle \langle i | \mathcal{H}' | a; k \lambda \rangle}{E_{a; k \lambda} - E_i} = \\ & \frac{\hbar \mu_0 e^2 c^2}{2m^2 V} \sum_i \sum_{mn} \left(\frac{\langle b | \frac{e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_m}}{\sqrt{\omega_{k'}}} (\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{P}_m - i\hbar \vec{s}_m \cdot \vec{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^*) | i \rangle \langle i | \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_n}}{\sqrt{\omega_k}} (\vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \vec{P}_n + i\hbar \vec{s}_n \cdot \vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}) | a \rangle}{E_a + \hbar \omega_k - E_i - i\Gamma_i/2} + \right. \\ & \left. \frac{\langle b | \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_n}}{\sqrt{\omega_k}} (\vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \vec{P}_n + i\hbar \vec{s}_n \cdot \vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}) | i \rangle \langle i | \frac{e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_m}}{\sqrt{\omega_{k'}}} (\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{P}_m - i\hbar \vec{s}_m \cdot \vec{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^*) | a \rangle}{E_a - E_i - \hbar \omega_{k'}} \right) \quad (2.13) \end{aligned}$$

A largura dos níveis atómicos intermédios $|i\rangle$ foi incluída na parcela de 2.13 que pode dar origem a ressonâncias, através da constante imaginária $i\Gamma_i/2$.

2.2.4 Secção eficaz

A probabilidade de transição enunciada em 2.7 pode agora reescrever-se como

$$\mathcal{P} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{\hbar\mu_0 e^2 c^2}{2mV} \right)^2 \left| \langle b | \sum_j e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_j} | a \rangle \frac{\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda}}{(\omega_k \omega_{k'})^{1/2}} - i \frac{\hbar\omega_{k'}}{mc^2} \langle b | \sum_j \vec{s}_j e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_j} | a \rangle \cdot \frac{\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}}{(\omega_k \omega_{k'})^{1/2}} + \right.$$

$$\frac{1}{m} \sum_c \sum_{jj'} \left(\frac{\langle b | \frac{e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}_j}}{\sqrt{\omega_{k'}}} (\vec{P}_j \cdot \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* - i\hbar\vec{s}_j \cdot \vec{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^*) | c \rangle \langle c | \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{j'}}}{\sqrt{\omega_k}} (\vec{P}_{j'} \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda} + i\hbar\vec{s}_{j'} \cdot \vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}) | a \rangle}{E_a + \hbar\omega_k - E_c - i\Gamma_c/2} + \right.$$

$$\left. \left. \frac{\langle b | \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{j'}}}{\sqrt{\omega_k}} (\vec{P}_{j'} \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda} + i\hbar\vec{s}_{j'} \cdot \vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}) | c \rangle \langle c | \frac{e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}_j}}{\sqrt{\omega_{k'}}} (\vec{P}_j \cdot \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* - i\hbar\vec{s}_j \cdot \vec{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^*) | a \rangle}{E_a - E_c - \hbar\omega_{k'}} \right) \right|^2 \delta(E_a + \hbar\omega - E_b - \hbar\omega').$$

Por sua vez, a secção eficaz diferencial $\frac{d^2\sigma}{dE' d\Omega'}$ resulta da probabilidade de transição \mathcal{P} por multiplicação pela densidade de estados final, $g(E_{\vec{k}'}') = \frac{V\omega_{k'}^2}{\hbar(2\pi c)^3}$, correspondente ao fotão emergente $(\vec{k}'; \lambda')$, e divisão pelo fluxo incidente correspondente a um fotão $(\vec{k}; \lambda)$, $J_0 = \frac{c}{V}$.

Assim,

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{dE'd\Omega'} = & \left(\frac{e^2\omega_{k'}}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \left| \langle b | \sum_j e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_j} | a \rangle \frac{\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda}}{(\omega_k \omega_{k'})^{1/2}} - i \frac{\hbar\omega_{k'}}{mc^2} \langle b | \sum_j \vec{s}_j e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_j} | a \rangle \cdot \frac{\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}}{(\omega_k \omega_{k'})^{1/2}} + \right. \\ & \left. \frac{1}{m} \sum_c \sum_{jj'} \left(\frac{\langle b | \frac{e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}_j}}{\sqrt{\omega_{k'}}} (\vec{P}_j \cdot \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* - i\hbar\vec{s}_j \cdot \vec{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^*) | c \rangle \langle c | \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{j'}}}{\sqrt{\omega_k}} (\vec{P}_j \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda} + i\hbar\vec{s}_j \cdot \vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}) | a \rangle}{E_a + \hbar\omega_k - E_c - i\Gamma_c/2} + \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{\langle b | \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{j'}}}{\sqrt{\omega_k}} (\vec{P}_j \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda} + i\hbar\vec{s}_j \cdot \vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}) | c \rangle \langle c | \frac{e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}_j}}{\sqrt{\omega_{k'}}} (\vec{P}_j \cdot \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* - i\hbar\vec{s}_j \cdot \vec{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^*) | a \rangle}{E_a - E_c - \hbar\omega_{k'}} \right) \right|^2 \delta(E_a + \hbar\omega - E_b - \hbar\omega'). \end{aligned} \quad (2.14)$$

A secção eficaz 2.14 aplica-se a uma grande variedade de situações de dispersão de raios-X pela matéria: dispersão inelástica de raios-X, dispersão de Thomson, dispersão anómala e difracção magnética ressonante e não-ressonante.

Em regime não-ressonante elástico ($E_a = E_b$ e $\omega = \omega'$) a contribuição de segunda ordem pode simplificar-se com a assunção de que $E_a - E_c \ll \hbar\omega$. A dependência destas duas últimas parcelas nos estados intermédios $|c\rangle$ é eliminada através do uso da relação de fecho, podendo estas exprimir-se como a soma dos valores médios dos comutadores:

$$\frac{1}{m\hbar\omega^2} \sum_{jj'} \langle b | \left[\left(\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{P}_j - i\hbar\vec{s}_j \cdot \vec{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \right) e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}_j}, \left(\vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \vec{P}_j + i\hbar\vec{s}_j \cdot \vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} \right) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{j'}} \right] | a \rangle \quad (2.15)$$

Obviamente que para $j \neq j'$ os comutadores são nulos pelo que resta o cálculo de

$$\left[\left(\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{P}_j - i\hbar \vec{s}_j \cdot \vec{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \right) e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_j}, \left(\vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \vec{P}_j + i\hbar \vec{s}_j \cdot \vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} \right) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} \right] \quad (2.16)$$

que se pode decompor na soma de quatro comutadores.

$$\begin{aligned} & \left[\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{P}_j e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_j}, \vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \vec{P}_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} \right] = \\ & \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{P}_j e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} \vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \vec{P}_j + \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{P}_j e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} \vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \vec{P}_j + \vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \vec{P}_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_j} \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{P}_j - \vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \vec{P}_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_j} \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{P}_j = \\ & e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_j} \left((\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \hbar \vec{k}) (\vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \vec{P}_j) + (\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{P}_j) (\vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \vec{P}_j) + (\vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \hbar \vec{k}') (\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{P}_j) - (\vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \vec{P}_j) (\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{P}_j) \right) = \\ & e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_j} \left((\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \hbar \vec{k}) (\vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \vec{P}_j) + (\vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \hbar \vec{k}') (\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{P}_j) \right) = \\ & \hbar e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_j} \left((\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot (\vec{k}-\vec{k}')) (\vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \vec{P}_j) - (\vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot (\vec{k}-\vec{k}')) (\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{P}_j) \right) = \\ & \hbar e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_j} \left(\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} \right) \cdot \left((\vec{k}-\vec{k}') \times \vec{P}_j \right) \\ & i\hbar \left[\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{P}_j e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_j}, \vec{s}_j \cdot \vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} \right] = \\ & i\hbar e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_j} \left((\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \hbar (\vec{k}-\vec{k}')) \vec{s}_j \cdot \vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} + (\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{P}_j) \vec{s}_j \cdot \vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} + \vec{s}_j \cdot \vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} (\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \hbar \vec{k}') - \vec{s}_j \cdot \vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} (\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{P}_j) \right) = \\ & i\hbar^2 e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_j} \left(\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{k} \right) \vec{s}_j \cdot \vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} \\ & -i\hbar \left[e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_j} \vec{s}_j \cdot \vec{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^*, \vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \vec{P}_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} \right] = \\ & i\hbar \left[\vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \vec{P}_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j}, e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_j} \vec{s}_j \cdot \vec{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \right] = -i\hbar^2 e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_j} \left(\vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \vec{k}' \right) \vec{s}_j \cdot \vec{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \\ & \hbar^2 \left[e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_j} \vec{s}_j \cdot \vec{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^*, \vec{s}_j \cdot \vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} \right] = \\ & \hbar^2 e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_j} \left[\vec{s}_j \cdot \vec{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^*, \vec{s}_j \cdot \vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} \right] = i\hbar^2 e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_j} \vec{s}_j \cdot \left(\vec{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \right) \times \left(\vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} \right) \end{aligned}$$

O resultado final do cálculo de 2.16 é a soma dos resultados anteriores:

$$\begin{aligned}
& -i\hbar^2 e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_j} \left\{ i(\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}) \cdot \frac{(\vec{k}-\vec{k}')\times\vec{P}_j}{\hbar} + \right. \\
& \left. - \left(\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{k} \right) \vec{s}_j \cdot \vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} + \left(\vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \vec{k}' \right) \vec{s}_j \cdot \vec{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'} - \vec{s}_j \cdot \left(\vec{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'} \right) \times \left(\vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} \right) \right\}
\end{aligned}$$

Conclui-se que a contribuição dos termos de segunda ordem para a amplitude

de dispersão em regime não-ressonante elástico é dada por:

$$\begin{aligned}
& -\frac{i\hbar k^2}{m\omega^2} \langle b | \sum_j e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_j} \left(i(\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}) \cdot \frac{(\vec{k}-\vec{k}')\times\vec{P}_j}{\hbar k^2} + \right. \\
& \left. - \left(\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \hat{k} \right) \vec{s}_j \cdot \hat{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} + \left(\vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \hat{k}' \right) \vec{s}_j \cdot \hat{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'} - \vec{s}_j \cdot \left(\hat{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'} \right) \times \left(\hat{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} \right) \right) | a \rangle .
\end{aligned} \tag{2.17}$$

Assim, neste regime, a secção eficaz 2.14 escreve-se como:

$$\begin{aligned}
& \frac{d^2\sigma}{dE'd\Omega'} = \delta(E_a - E_b) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \\
& \left| \langle b | \sum_j e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_j} | a \rangle \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda} - i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \left\{ \langle b | \sum_j e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_j} \frac{i(\vec{k}-\vec{k}')\times\vec{P}_j}{\hbar k^2} | a \rangle \cdot (\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}) + \right. \right. \\
& \left. \left. + \langle b | \sum_j \vec{s}_j e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_j} | a \rangle \cdot \left[\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} - \left(\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \hat{k} \right) \hat{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} + \left(\vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \hat{k}' \right) \hat{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'} - \left(\hat{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'} \right) \times \left(\hat{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} \right) \right] \right\} \right|^2 = \\
& \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \left| \langle b | \sum_j e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_j} | a \rangle \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda} - i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \left\{ \langle b | \sum_j e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_j} \frac{i(\vec{k}-\vec{k}')\times\vec{P}_j}{\hbar k^2} | a \rangle \cdot \vec{A} + \right. \right. \\
& \left. \left. + \langle b | \sum_j \vec{s}_j e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_j} | a \rangle \cdot \vec{B} \right\} \right|^2 \delta(E_a - E_b),
\end{aligned} \tag{2.18}$$

com $\vec{A} = \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}$

e

$$\vec{B} = \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} - \left(\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \hat{k} \right) \hat{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} + \left(\vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \hat{k}' \right) \hat{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'} - \left(\hat{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'} \right) \times \left(\hat{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} \right)$$

Desta forma,

$$\frac{d^2\sigma}{dE'd\Omega'} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \left| f_0 + f_{mag} + f' \right|^2, \quad (2.19)$$

onde

$$f_0 = \langle b | \sum_j e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_j} | a \rangle \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda}, \quad (2.20)$$

$$f_{mag} = -i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \langle b | \sum_j e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_j} \frac{i(\vec{k}-\vec{k}') \times \vec{P}_j}{\hbar k^2} | a \rangle \cdot \vec{A} + \langle b | \sum_j \vec{s}_j e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_j} | a \rangle \cdot \vec{B}, \quad (2.21)$$

e f' representa todos os processos dispersivos e de absorção, que não foram tidos em conta até aqui, e que surgem sempre que as hipóteses $\hbar\omega \gg |E_a - E_c|$ (não-ressonância) e $\hbar\omega = \hbar\omega'$ (dispersão elástica) não se verificam exactamente.

De importância maior para o tema tratado nesta tese é a versão de 2.14 que se aplica à difracção magnética ressonante de raios-X, DMRRX. Neste regime (elástico) tem-se $\hbar\omega \simeq E_c - E_a$ e a soma nos estados intermédios $|c\rangle$ (da contribuição de 2ª ordem) é neste caso dominada pela parcela ressonante. Resulta que

$$\begin{aligned} f' &= \frac{2i}{m\Gamma_c} \sum_{jj'} \frac{\langle a | e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}_j} \left(\vec{P}_j \cdot \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* - i\hbar\vec{s}_j \cdot \vec{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \right) | c \rangle \langle c | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{j'}} \left(\vec{P}_{j'} \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda} + i\hbar\vec{s}_{j'} \cdot \vec{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} \right) | a \rangle}{1+i(\hbar\omega - (E_c - E_a))/(\Gamma_c/2)} = \\ &= \frac{2i}{m\Gamma_c} \frac{\langle a | \left(\sum_j e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_j} \left(\vec{P}_j + i\hbar\vec{s}_j \times \vec{k}' \right) \cdot \vec{\epsilon}_{k'\lambda'} \right)^\dagger | c \rangle \langle c | \sum_{j'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{j'}} \left(\vec{P}_{j'} + i\hbar\vec{s}_{j'} \times \vec{k} \right) \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda} | a \rangle}{1+i(\hbar\omega - (E_c - E_a))/(\Gamma_c/2)} \end{aligned} \quad (2.22)$$

ou seja,

$$f' = \frac{2i}{m\Gamma_c} \frac{\langle a | \left(\sum_j e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}_j} (\vec{P}_j - i\vec{k}' \times \hbar \vec{s}_j) \cdot \vec{\epsilon}_{k'\lambda'} \right)^\dagger | c \rangle \langle c | \sum_{j'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{j'}} (\vec{P}_{j'} - i\vec{k} \times \hbar \vec{s}_{j'}) \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda} | a \rangle}{1 + i(\hbar\omega - (E_c - E_a))/(\Gamma_c/2)} \quad (2.23)$$

2.3 Amplitudes de dispersão em DMRRX

Nesta secção faz-se a análise detalhada das amplitudes f_0 , f_{mag} e f' , obtidas no final da secção anterior. Pela exposição que se segue se perceberá que a análise de f' é a mais relevante na concepção e interpretação das experiências que estão no cerne do trabalho descrito nesta dissertação.

2.3.1 f_0 – Dispersão de Thomson

$$f_0 = \langle a | \sum_j e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}_j} | a \rangle \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda}$$

representa a dispersão de raios-X pela densidade de carga electrónica, habitualmente designada por dispersão de Thomson. Cada parcela da soma em j corresponde a um electrão do átomo multi-electrónico em interacção com a radiação electromagnética, e depende do operador posição \vec{r} desse electrão. Por outro lado, o estado quântico representado pelo *ket* $|a\rangle$ é equivalente, na representação apropriada, à função de onda $\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots)$ ⁹. Na apro-

⁹Por razões de simplicidade omitem-se as dependências no número quântico de spin m_j de cada electrão. Evidentemente o estado $|a\rangle$ pode exprimir-se como combinação linear de uma base do sub-espaço de estados anti-simétricos, i.e., que verificam o princípio de exclusão de Pauli, do produto tensorial dos espaços da posição e de spin dos Z electrões do átomo; a relação entre $|a\rangle$ e $\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots)$ estabelece-se à custa da relação de fecho

ximação que resulta de considerar os electrões como partículas independentes e, utilizando manipulações habituais em Mecânica Quântica, obtém-se, após integração em todos os $\vec{r}_i \neq \vec{r}_j$,

$$f_0 = \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda} \sum_j \int |\phi_j(\vec{r}_j)|^2 e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_j} d\vec{r}_j$$

onde $|\phi_j(\vec{r}_j)|^2$ é uma densidade de probabilidade de presença parcial, relativa ao electrão j . f_0 pode então escrever-se¹⁰, como

$$f_0 = \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda} \int \left(\sum_j |\phi_j(\vec{r})|^2 \right) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} d\vec{r}$$

onde

$$n(\vec{r}) = \sum_j |\phi_j(\vec{r})|^2$$

se pode interpretar como a densidade electrónica total em torno do núcleo do átomo dispersor; $\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ é o vector de difracção. A forma final para a amplitude de dispersão de Thomson vem então

$$f_0 = \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda} \int n(\vec{r}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} d\vec{r} = \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda} n(\vec{K}) \quad (2.24)$$

onde $n(\vec{K})$ não é mais que a transformada de Fourier da densidade electrónica atómica, habitualmente designada por factor atómico de difracção ou factor

no espaço produto tensorial mencionado no período anterior.

¹⁰Tendo em conta que \vec{r}_j é uma variável de integração (*muda*) que se estende a todo o espaço.

de forma atômico.

Toda a argumentação apresentada desde 2.1 até aqui se pode generalizar de forma natural a um sistema multi-electrónico mais complexo do que o de um átomo isolado¹¹. Por exemplo, uma molécula ou então uma porção de espaço 3D contendo $\sim 10^{23}$ núcleos, aos quais estão ligados um número de electrões da mesma ordem de grandeza ou até 100 vezes superior¹². Neste último caso, se se introduz a hipótese simplificadora - mas realista - de que os núcleos pontuais definem uma rede periódica no espaço, obtêm-se a partir de 2.20, as leis sobejamente conhecidas que regem a difracção de Bragg, tal como se ilustra esquematicamente a seguir.

Considere-se a densidade electrónica correspondente a um sistema de electrões ligados a uma rede periódica de núcleos pontuais (rede que por comodidade matemática se considera infinita, o que em termos físicos corresponde a eliminar os efeitos de superfície). Esta periodicidade é descrita por dois conjuntos fundamentais de vectores. O primeiro destes conjuntos é formado por três vectores linearmente independentes $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$; traduz toda a periodicidade puramente translacional do arranjo atômico macroscópico¹³; e designa-se por *base cristalográfica primitiva*. O segundo, é um conjunto

¹¹Na aproximação dos núcleos imóveis, pontuais, com massa infinitamente maior que a de um electrão, estacionários e sem propriedades magnéticas.

¹²Esta porção extensa de espaço tem ainda assim dimensões muito inferiores à distância a que se encontra o sistema de detecção da radiação dispersa.

¹³O teste operacional para aferir que toda a periodicidade translacional é descrita pelo conjunto $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$ consiste em verificar se na célula paralelepédica definida por estes vectores, cujos oito vértices são pontos do espaço indistinguíveis entre si, não existem dois pontos indistinguíveis, i.e., se não existe outro ponto indistinguível dos vértices do paralelepédo, quer no seu interior quer nas suas faces.

finito de vectores posição $\{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_m\}$ ¹⁴; os seus vectores têm norma inferior à de $\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$, e localizam no interior do paralelepípedo gerado pela base $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$ os núcleos aí posicionados; denomina-se *motivo* e não é mais que o conjunto das posições dos centros dos átomos que estão contidos no paralelepípedo gerado pela base primitiva. A célula paralelipipédica gerada pelos três vectores $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$ é denominada *célula unitária primitiva*. Estas ferramentas matemáticas – base primitiva e motivo – permitem objectivar a expressão anteriormente utilizada de arranjo tridimensional periódico (de núcleos): a periodicidade significa literalmente que a estrutura macroscópica (idealmente infinita) pode ser entendida como um empilhamento 3D consecutivo de células primitivas, relacionadas entre si por translações¹⁵. Estes arranjos tridimensionais periódicos ideais têm realização aproximada nos sólidos cristalinos. Ainda neste contexto dos sólidos cristalinos, se entendermos a densidade electrónica no sólido como uma sobreposição de densidades electrónicas atómicas: $n(\vec{r}) = \sum_j n_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$ – que se espera não serem apreciavelmente distintas das densidades electrónicas dos átomos isolados¹⁶ – temos que

$$n(\vec{r}) = \sum_j n_j(\vec{r} - \vec{r}_j) = \sum_{N1} \sum_{N2} \sum_{N3} \left(\sum_i n_i(\vec{r} - \vec{R}_{N1N2N3} - \vec{r}_i) \right) \quad (2.25)$$

¹⁴Tipicamente $m \lesssim 100$, mas no caso de cristais de proteínas pode ascender às dezenas de milhar.

¹⁵Estas translações são geradas através de combinações lineares de coeficientes inteiros dos vectores da base primitiva.

¹⁶Expectativa que só se cumpre parcialmente em qualquer dos casos, especialmente nos metais e nos sólidos covalentes.

onde $\vec{R}_{N_1 N_2 N_3} = N_1 \vec{a} + N_2 \vec{b} + N_3 \vec{c}$, $N_i \in \mathbb{Z}$, $i = 1, 2, 3$ ¹⁷ e \vec{r}_i é um vector do motivo. Assim, $n(\vec{K})$ é dada por

$$n(\vec{K}) = \int n(\vec{r}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} d\vec{r} = \int \sum_j n_j(\vec{r}-\vec{r}_j) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} d\vec{r} = \sum_j e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_j} \int n_j(\vec{r}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.26)$$

de onde, desdobrando \vec{r}_j na soma de um vector da rede com um vector do motivo, se obtém

$$n(\vec{K}) = \left(\sum_{N_1} \sum_{N_2} \sum_{N_3} e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}_{N_1 N_2 N_3}} \right) \left(\sum_i e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_i} \int n_i(\vec{r}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \right)$$

ou seja [9],

$$f_0 = \frac{V}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \left(\sum_i n_i(\vec{K}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_i} \right) \vec{e}_{k'\lambda}^* \cdot \vec{e}_{k\lambda} \delta(\vec{K} - \vec{Q}_{HKL}) \quad (2.27)$$

onde $\vec{Q}_{HKL} = H\vec{a}^* + K\vec{b}^* + L\vec{c}^*$, $H, K, L \in \mathbb{Z}$ é um vector da rede recíproca; $n_i(\vec{K})$ é a transformada de Fourier da densidade electrónica do i -ésimo átomo do motivo; e V é o volume macroscópico do sólido cristalino ($\sim 1\text{mm}^3$); $\delta(\vec{K} - \vec{Q}_{HKL})$ é a função delta de Dirac e resume as equações de Laue

¹⁷Ao conjunto de pontos do espaço dados por estes vectores posição $\vec{R}_{N_1 N_2 N_3} = N_1 \vec{a} + N_2 \vec{b} + N_3 \vec{c}$, $N_i \in \mathbb{Z}$, $i = 1, 2, 3$ dá-se o nome de rede directa. Estas redes, para além de serem a personificação matemática da simetria translacional dos arranjos atómicos a que estão associadas, possuem simetrias pontuais adicionais (em princípio em comum com os sólidos cristalinos ideais respectivos), que permitem classificá-las em catorze tipos distintos (redes de Bravais). Evidentemente, cada rede directa está em correspondência com a sua rede dual – rede recíproca – que é dada pelas combinações lineares inteiras dos vectores da base dual da base $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$. Nesta tese segue-se a definição habitual em Física da Matéria Condensada em que a base dual é dada por $\vec{a}^* = \frac{2\pi}{\vec{a}\cdot\vec{b}\times\vec{c}} \vec{b} \times \vec{c}$, $\vec{b}^* = \frac{2\pi}{\vec{a}\cdot\vec{b}\times\vec{c}} \vec{c} \times \vec{a}$ e $\vec{c}^* = \frac{2\pi}{\vec{a}\cdot\vec{b}\times\vec{c}} \vec{a} \times \vec{b}$; $\vec{Q}_{HKL} = H\vec{a}^* + K\vec{b}^* + L\vec{c}^*$, $H, K, L \in \mathbb{Z}$ são os pontos da já mencionada rede recíproca, dual da rede directa.

(forçando $\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ a ser igual a um vector da rede recíproca \vec{Q}_{HKL}).

$$F_{HKL} = \sum_i n_i(\vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_i} \quad (2.28)$$

denomina-se factor de estrutura (note-se que a soma em i está circunscrita ao motivo).

A amplitude de dispersão de Thomson 2.20 pode agora escrever-se como

$$f_0 = \frac{V}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} F_{HKL} \vec{\epsilon}_{k'\lambda}^* \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda} \delta(\vec{K} - \vec{Q}_{HKL})$$

Defina-se o sistema de referência $\{\hat{U}_1, \hat{U}_2, \hat{U}_3\}$ [10], tal como se esquematiza na figura 2.1. Com esta escolha de eixos resulta que

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{k}_i = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \theta \hat{U}_1 + \sin \theta \hat{U}_3) \\ \vec{k}_f = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \theta \hat{U}_1 - \sin \theta \hat{U}_3) \\ \vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_f = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \hat{U}_3 \end{array} \right. \quad \text{e} \quad \left\{ \begin{array}{l} \vec{\epsilon}_\perp = \vec{\epsilon}'_\perp = -\hat{U}_2 \\ \vec{\epsilon}_\parallel = \sin \theta \hat{U}_1 - \cos \theta \hat{U}_3 \\ \vec{\epsilon}'_\parallel = -(\sin \theta \hat{U}_1 + \cos \theta \hat{U}_3), \end{array} \right. \quad (2.29)$$

de onde se conclui imediatamente que:

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{k}_i + \hat{k}_f = 2 \cos \theta \hat{U}_1 \\ \hat{k}_i - \hat{k}_f = 2 \sin \theta \hat{U}_3 \\ \hat{k}_i \cdot \hat{k}_f = \cos 2\theta \\ \hat{k}_i \times \hat{k}_f = \sin 2\theta \hat{U}_2 \end{array} \right. \quad \text{e} \quad \left\{ \begin{array}{l} \hat{k}_i \times \vec{\epsilon}'_\parallel = \hat{k}_f \times \vec{\epsilon}_\parallel = \cos 2\theta \hat{U}_2 \\ \hat{k}_f \cdot \vec{\epsilon}_\parallel = -\hat{k}_i \cdot \vec{\epsilon}'_\parallel = \sin 2\theta \\ \vec{\epsilon}'_\parallel \times \vec{\epsilon}_\parallel = \hat{k}_f \times \hat{k}_i = -\sin 2\theta \hat{U}_2 \\ \{\hat{k}_i, \vec{\epsilon}_\perp, \vec{\epsilon}_\parallel\} \text{ e } \{\hat{k}_f, \vec{\epsilon}'_\perp, \vec{\epsilon}'_\parallel\} \text{ são bases o.n. directas.} \end{array} \right. \quad (2.30)$$

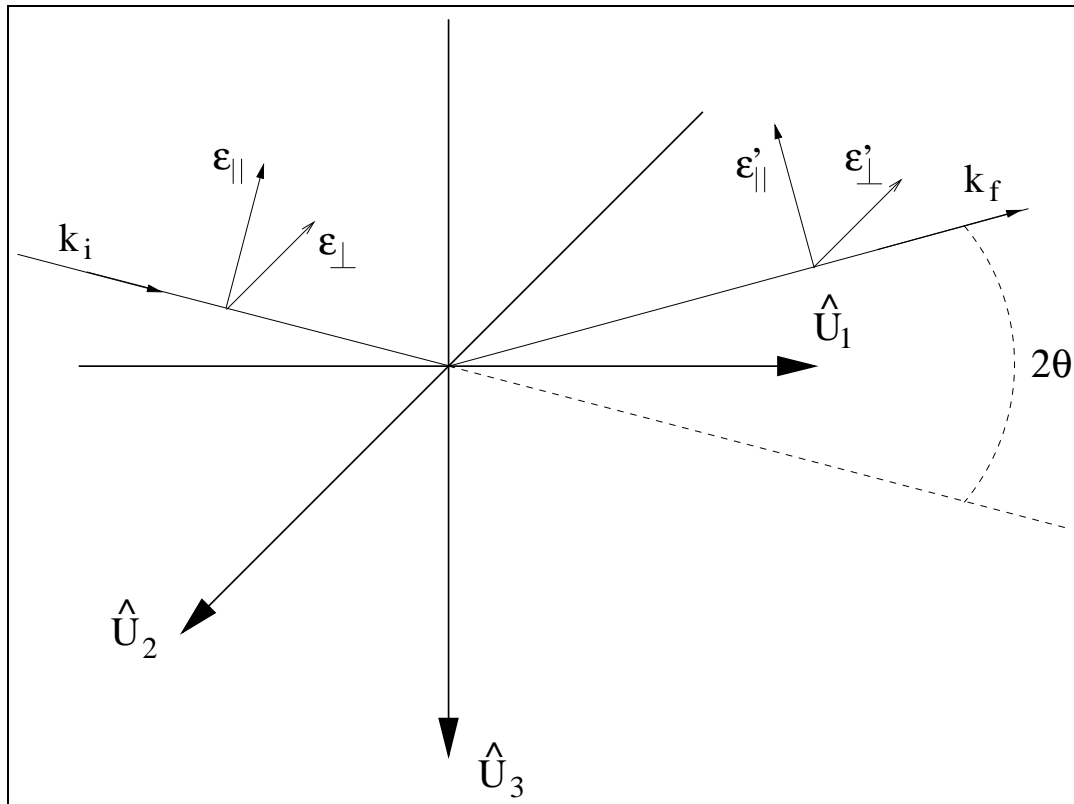


Figura 2.1: Sistema de coordenadas utilizado no cálculo da dependência das polarizações incidente e difratada. \hat{U}_1 e \hat{U}_3 estão no plano de difração (definido por \vec{k}_i e \vec{k}_f), e têm a direção e sentido de $\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ e de $\vec{k}_i + \vec{k}_f$ (2θ é o ângulo de difração), respectivamente; por último, \hat{U}_2 é normal ao plano de difração, tal que $\{\hat{U}_1, \hat{U}_2, \hat{U}_3\}$ seja um sistema ortonormado directo.

onde $\vec{\epsilon}_{\parallel}$ e $\vec{\epsilon}'_{\parallel}$ representam estados de polarização linear inicial e final, respectivamente, no plano de difracção – este tipo de polarização da radiação é habitualmente designada por polarização pi ou π ; ortogonal a estas e aos vectores de onda (plano de difracção) é o estado de polarização $\vec{\epsilon}_{\perp}$ (independente de θ) – normalmente denominado de polarização sigma ou σ .

Se $\vec{\epsilon}_i = \sin \xi \vec{\epsilon}_{\perp} + \cos \xi \vec{\epsilon}_{\parallel}$ e $\vec{\epsilon}_f = \sin \xi' \vec{\epsilon}'_{\perp} + \cos \xi' \vec{\epsilon}'_{\parallel}$ representarem estados arbitrários de polarização linear inicial e final, respectivamente, então o produto interno contido em 2.20 vem

$$\vec{\epsilon}_f^* \cdot \vec{\epsilon}_i = \sin \xi \sin \xi' + \cos \xi \cos \xi' \cos 2\theta$$

ou, sob forma matricial,

$$\vec{\epsilon}_f^* \cdot \vec{\epsilon}_i = \begin{bmatrix} \sin \xi' & \cos \xi' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos 2\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sin \xi \\ \cos \xi \end{bmatrix}. \quad (2.31)$$

Tem-se, por imposição instrumental, $\xi = \frac{\pi}{2}$ e, ou $\xi' = \frac{\pi}{2}$ ou $\xi' = 0$, na quase totalidade das experiências de difracção realizadas no âmbito do trabalho que aqui se descreve¹⁸, i.e., por conveniência que mais adiante se justificará, as intensidades difractadas medidas correspondem aos canais $\sigma\sigma'$ ou $\sigma\pi'$; é bem patente na forma matricial de 2.31 que a dispersão de Thomson não existe no canal $\sigma\pi'$.

¹⁸O feixe incidente é linearmente polarizado, com polarização perpendicular ao plano de difracção; o feixe difractado é detectado após um elemento analisador do estado de polarização, que envia para o sistema de detecção alternativamente fótons com polarização perpendicular ou paralela ao plano de difracção.

2.3.2 f_{mag} – Dispersão de Spin (estritamente magnética)

Considere-se em f_{mag} , por razões de simplicidade, apenas a contribuição de primeira ordem. Ver-se-á que a generalização das conclusões produzidas à forma completa de f_{mag} não levanta obstáculos.

$$f_{mag} = -i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \langle a | \sum_j \vec{s}_j e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_j} | a \rangle \cdot \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}$$

traduz a dispersão de raios-X pelo spin electrónico. Tal como anteriormente, cada parcela da soma em j corresponde a um electrão do átomo multi-electrónico em interacção com a radiação electromagnética, e depende do operador de spin \vec{s} desse electrão. Após integração das variáveis *mudas* obtém-se

$$f_{mag} = -i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \left(\sum_j \int |\phi_j(\vec{r}_j)|^2 \vec{S}_j e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_j} d\vec{r}_j \right) \cdot \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}$$

onde \vec{S}_j é o valor expectável do operador \vec{s}_j para o estado fundamental representado por $|a\rangle$. A quantidade

$$\vec{S}_j(\vec{r}_j) = |\phi_j(\vec{r}_j)|^2 \vec{S}_j = n_j(\vec{r}_j) \vec{S}_j, \quad (2.32)$$

onde $n_j(\vec{r}_j)$ representa a densidade electrónica parcelar correspondente ao j -ésimo electrão, interpreta-se prontamente como a densidade de spin devida

a esse mesmo electrão. Assim,

$$f_{mag} = -i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \left(\sum_j \int \vec{S}_j(\vec{r}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \right) \cdot \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} = -i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \vec{S}(\vec{K}) \cdot \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}, \quad (2.33)$$

onde

$$\vec{S}(\vec{K}) = \int \vec{S}(\vec{r}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} d\vec{r} = \int \left(\sum_j \vec{S}_j(\vec{r}) \right) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.34)$$

é a transformada de Fourier da densidade atómica de spin electrónico¹⁹ $\vec{S}(\vec{r})$.

A densidade de spin electrónico $\vec{S}(\vec{r})$, tal como foi definida, é um campo vectorial, correspondendo-lhe três campos escalares componentes: $S_1(\vec{r})$, $S_2(\vec{r})$ e $S_3(\vec{r})$. A generalização feita na secção anterior, a propósito da amplitude de dispersão de Thomson, onde se justificaram as implicações resultantes de generalizar uma densidade que antes se considerara atómica, a uma porção de matéria macroscópica cristalina²⁰, pode ser aqui aplicada a cada uma das componentes de $\vec{S}(\vec{r})$. As bases directas associadas a estes campos escalares $n(\vec{r})$, $S_1(\vec{r})$, $S_2(\vec{r})$ e $S_3(\vec{r})$ podem não ser coincidentes mas, se $\{\vec{A}_i, \vec{B}_i, \vec{C}_i\}$ for a base directa que descreve a periodicidade espacial de $S_i(\vec{r})$ tem-se ne-

¹⁹Para a qual apenas contribuem os electrões de sub-camadas incompletas.

²⁰*Cristalino* é em toda esta dissertação utilizado como sinónimo de *apresentando propriedades físicas locais descritas por funções periódicas no espaço com o 'mesmo período'*; a periodicidade espacial é matematicamente representada pela base directa e pela base recíproca, duais entre si, já definidas na secção anterior.

cessariamente²¹ que $\{\vec{A}_i, \vec{B}_i, \vec{C}_i\}$ pode ser escolhida tal que

$$\begin{aligned}\vec{A}_i &= m_{ia}\vec{a} \\ \vec{B}_i &= m_{ib}\vec{b} \\ \vec{C}_i &= m_{ic}\vec{c},\end{aligned}\tag{2.35}$$

onde $m_{ij} = 1, 2, 3, \dots$, com $j = a, b, c$; i.e., a célula unitária primitiva da componente $S_i(\vec{r})$ é múltipla da célula unitária primitiva da densidade de carga. Consequentemente a base recíproca de $\{\vec{A}_i, \vec{B}_i, \vec{C}_i\}$, que se nota $\{\vec{A}_i^*, \vec{B}_i^*, \vec{C}_i^*\}$, será dada por

$$\begin{aligned}\vec{A}_i^* &= \frac{1}{m_{ia}}\vec{a}^* \\ \vec{B}_i^* &= \frac{1}{m_{ib}}\vec{b}^* \\ \vec{C}_i^* &= \frac{1}{m_{ic}}\vec{c}^*,\end{aligned}\tag{2.36}$$

Sejam M_a, M_b, M_c os mínimos múltiplos comuns dos m_{ia}, m_{ib}, m_{ic} , respectivamente, então a célula gerada pelos vectores

$$\begin{aligned}\vec{A} &= M_a\vec{a} \\ \vec{B} &= M_b\vec{b} \\ \vec{C} &= M_c\vec{c},\end{aligned}\tag{2.37}$$

designa-se por célula primitiva magnética. A base recíproca correspondente

²¹Esta generalização simplificada restringe-se a estruturas magéticas ordenadas num monodomínio e comensuráveis.

a 2.37 é

$$\begin{aligned}\vec{A}^* &= \frac{1}{M_a} \vec{a}^* \\ \vec{B}^* &= \frac{1}{M_b} \vec{b}^* \\ \vec{C}^* &= \frac{1}{M_c} \vec{c}^*,\end{aligned}\tag{2.38}$$

A amplitude de dispersão de raios-X pelo spin electrónico f_{mag} (termo não ressonante) de uma amostra cristalina e magneticamente ordenada resulta assim

$$f_{mag} = -i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \frac{V}{\vec{A} \cdot \vec{B} \times \vec{C}} \vec{S}_{HKL} \cdot \vec{e}_{k'\lambda'} \times \vec{e}_{k\lambda} \delta(\vec{K} - \vec{Q}_{HKL}^{spin}),$$

onde

$$\vec{S}_{HKL} = \sum_j \vec{S}_j(\vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j}\tag{2.39}$$

é o factor de estrutura magnético (vectorial) e,

$$\vec{S}_j(\vec{K}) = \int \vec{S}_j(\vec{r}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} d\vec{r}\tag{2.40}$$

a transformada de Fourier da densidade atómica de spin electrónico do j -ésimo átomo da célula magnética

$$\vec{S}_j(\vec{r}) = \sum_{j'} n_{j'}(\vec{r}) \vec{S}_{j'},\tag{2.41}$$

onde a soma em j' se faz apenas para os electrões das subcamadas incompletas.

O análogo matricial de 2.31 para esta amplitude de dispersão é (utilizando o sistema de referência definido na figura 2.1):

$$f_{mag} \propto \begin{bmatrix} 0 & \mathcal{S}_1 \cos \theta + \mathcal{S}_3 \sin \theta \\ -\mathcal{S}_1 \cos \theta + \mathcal{S}_3 \sin \theta & -\mathcal{S}_2 \sin 2\theta \end{bmatrix} = \vec{\mathcal{S}} \cdot \begin{bmatrix} 0 & \hat{k}_i \\ -\hat{k}_f & -\hat{k}_i \times \hat{k}_f \end{bmatrix} \quad (2.42)$$

A generalização deste resultado²² de forma a incluir todos os termos de f_{mag} pode dividir-se em duas etapas. A primeira consiste em acrescentar²³ às dependências do ângulo de dispersão e das polarizações inicial e final – incorporadas nos cálculos anteriores pelo vector $\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}$ (sendo 2.42 a sua expressão matricial) – pelas que resultam de 2.18 e são dadas pelo vector

$$\vec{B} = \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} - \left(\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \cdot \hat{k} \right) \hat{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} + \left(\vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \hat{k}' \right) \hat{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* - \left(\hat{k}' \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \right) \times \left(\hat{k} \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} \right),$$

naturalmente mais complexas. A segunda trata da inclusão da contribuição do momento angular orbital que é dada, de acordo com 2.18, por

$$\langle b | \sum_j e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_j} \frac{i(\vec{k}-\vec{k}') \times \vec{P}_j}{\hbar k^2} | a \rangle \cdot \vec{A}$$

com $\vec{A} = \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}$. Comece-se por constatar que a relação entre o operador

$$\sum_j e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_j} \frac{i(\vec{k}-\vec{k}') \times \vec{P}_j}{\hbar k^2} \quad (2.43)$$

²²Que se anunciou no primeiro parágrafo deste tópico como *fácil*.

²³Na parcela correspondente ao momento angular de spin.

e o momento angular $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ não é imediata. No entanto, 2.43 pode ser conduzido à forma

$$\frac{K^2}{\hbar k^2} \sum_j e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} \frac{i\hat{K} \times \vec{P}_j}{K} = -\frac{K^2}{\hbar k^2} \sum_j e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} \frac{-i\hat{K} \times \vec{P}_j}{K}.$$

O operador

$$\sum_j e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} \frac{-i\hat{K} \times \vec{P}_j}{K} \quad (2.44)$$

surge também no cálculo da secção eficaz da dispersão de neutrões [4]. Quando se tem em conta que

$$\begin{aligned} \hat{K} \times \sum_j e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} \vec{P}_j &= \hat{K} \times \sum_j \left(\frac{1}{2} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} \vec{P}_j + \frac{1}{2} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} \vec{P}_j \right) = \\ \hat{K} \times \sum_j \left(\frac{1}{2} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} \vec{P}_j + \frac{1}{2} \vec{P}_j e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} + i\hbar \vec{K} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} \right) &= \frac{1}{2} \hat{K} \times \sum_j \left(e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} \vec{P}_j + \vec{P}_j e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} \right); \end{aligned}$$

Se se considerar o comutador $\left[P_i^2, r_j (\vec{K} \cdot \vec{r})^n \right]$, tendo como motivação a expansão em série do operador

$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(i\vec{K} \cdot \vec{r}_j)^n}{n!},$$

temos que,

$$\begin{aligned} \left[P_i^2, r_j (\vec{K} \cdot \vec{r})^n \right] &= P_i \left[P_i, r_j (\vec{K} \cdot \vec{r})^n \right] + \left[r_j (\vec{K} \cdot \vec{r})^n, P_i \right] P_i = \\ -i\hbar P_i \left(\delta_{ij} (\vec{K} \cdot \vec{r})^n + nr_j K_i (\vec{K} \cdot \vec{r})^{n-1} \right) &- i\hbar \left(\delta_{ij} (\vec{K} \cdot \vec{r})^n + nr_j K_i (\vec{K} \cdot \vec{r})^{n-1} \right) P_i. \end{aligned}$$

Este resultado pode resumir-se sob forma vectorial como

$$\begin{aligned} & \left[P_i^2, \vec{r}(\vec{K} \cdot \vec{r})^n \right] = \\ & -i\hbar P_i \left(\vec{e}_i(\vec{K} \cdot \vec{r})^n + n\vec{r}K_i(\vec{K} \cdot \vec{r})^{n-1} \right) - i\hbar \left(\vec{e}_i(\vec{K} \cdot \vec{r})^n + n\vec{r}K_i(\vec{K} \cdot \vec{r})^{n-1} \right) P_i, \end{aligned}$$

pelo que,

$$\begin{aligned} & \left[P^2, \vec{r}(\vec{K} \cdot \vec{r})^n \right] = 2m \left[H, \vec{r}(\vec{K} \cdot \vec{r})^n \right] = \\ & -i\hbar \left(\vec{P}(\vec{K} \cdot \vec{r})^n + n(\vec{K} \cdot \vec{P})\vec{r}(\vec{K} \cdot \vec{r})^{n-1} + (\vec{K} \cdot \vec{r})^n \vec{P} + n(\vec{K} \cdot \vec{r})^{n-1} \vec{r}(\vec{K} \cdot \vec{P}) \right) = \\ & -i\hbar \left(\vec{P}(\vec{K} \cdot \vec{r})^n + (\vec{K} \cdot \vec{r})^n \vec{P} \right) - in\hbar \left((\vec{K} \cdot \vec{P})\vec{r}(\vec{K} \cdot \vec{r})^{n-1} + (\vec{K} \cdot \vec{r})^{n-1} \vec{r}(\vec{K} \cdot \vec{P}) \right). \end{aligned}$$

Deste modo,

$$\begin{aligned} & \vec{P}(\vec{K} \cdot \vec{r})^n + (\vec{K} \cdot \vec{r})^n \vec{P} = \\ & \frac{2im}{\hbar} \left[H, \vec{r}(\vec{K} \cdot \vec{r})^n \right] - n \left((\vec{K} \cdot \vec{P})\vec{r}(\vec{K} \cdot \vec{r})^{n-1} + (\vec{K} \cdot \vec{r})^{n-1} \vec{r}(\vec{K} \cdot \vec{P}) \right) = \\ & \frac{2im}{\hbar} \left[H, \vec{r}(\vec{K} \cdot \vec{r})^n \right] - n \left(((\vec{K} \cdot \vec{P})\vec{r} - \vec{P}(\vec{K} \cdot \vec{r}) + \vec{P}(\vec{K} \cdot \vec{r}))(\vec{K} \cdot \vec{r})^{n-1} + (\vec{K} \cdot \vec{r})^{n-1}(\vec{r}(\vec{K} \cdot \vec{P}) - \vec{P}(\vec{K} \cdot \vec{r}) + \vec{P}(\vec{K} \cdot \vec{r})) \right). \end{aligned}$$

Daqui resulta que,

$$\begin{aligned} & (n+1) \left(\vec{P}(\vec{K} \cdot \vec{r})^n + (\vec{K} \cdot \vec{r})^n \vec{P} \right) = \\ & \frac{2im}{\hbar} \left[H, \vec{r}(\vec{K} \cdot \vec{r})^n \right] - n \left(((\vec{K} \cdot \vec{P})\vec{r} - \vec{P}(\vec{K} \cdot \vec{r}))(\vec{K} \cdot \vec{r})^{n-1} + (\vec{K} \cdot \vec{r})^{n-1}(\vec{r}(\vec{K} \cdot \vec{P}) - \vec{P}(\vec{K} \cdot \vec{r})) \right) = \\ & \frac{2im}{\hbar} \left[H, \vec{r}(\vec{K} \cdot \vec{r})^n \right] - n \left(\vec{K} \times (\vec{r} \times \vec{P})(\vec{K} \cdot \vec{r})^{n-1} + (\vec{K} \cdot \vec{r})^{n-1} \vec{K} \times (\vec{r} \times \vec{P}) \right) = \\ & \frac{2im}{\hbar} \left[H, \vec{r}(\vec{K} \cdot \vec{r})^n \right] - n \left(\vec{K} \times \vec{L}(\vec{K} \cdot \vec{r})^{n-1} + (\vec{K} \cdot \vec{r})^{n-1} \vec{K} \times \vec{L} \right). \end{aligned}$$

Assim, pode afirmar-se que:

$$\begin{aligned} \vec{P}(\vec{K} \cdot \vec{r})^n + (\vec{K} \cdot \vec{r})^n \vec{P} = \\ \frac{2im}{\hbar(n+1)} \left[H, \vec{r}(\vec{K} \cdot \vec{r})^n \right] - \frac{n}{n+1} \left(\vec{K} \times \vec{L} (\vec{K} \cdot \vec{r})^{n-1} + (\vec{K} \cdot \vec{r})^{n-1} \vec{K} \times \vec{L} \right). \end{aligned}$$

Prosegue-se, multiplicando ambos os membros por $\frac{i^n}{n!}$ e somando desde $n = 0$

até $n = +\infty$:

$$\begin{aligned} \vec{P} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} + e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \vec{P} = \\ \frac{2im}{\hbar} \left[H, \frac{\vec{r}}{\vec{K} \cdot \vec{r}} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(\vec{K} \cdot \vec{r})^{n+1}}{(n+1)!} \right] - i\vec{K} \times \left(\vec{L} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{n(i\vec{K} \cdot \vec{r})^{n-1}}{(n+1)(n!)} + \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{n(i\vec{K} \cdot \vec{r})^{n-1}}{(n+1)(n!)} \vec{L} \right) = \\ \frac{2im}{\hbar} \left[H, \frac{\vec{r}}{\vec{K} \cdot \vec{r}} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(\vec{K} \cdot \vec{r})^n}{n!} \right] - i\vec{K} \times \left(\vec{L} \sum_{n=-1}^{+\infty} \frac{(n+1)(i\vec{K} \cdot \vec{r})^n}{(n+2)(n+1)!} + \sum_{n=-1}^{+\infty} \frac{(n+1)(i\vec{K} \cdot \vec{r})^n}{(n+2)(n+1)!} \vec{L} \right) = \\ \frac{2im}{\hbar} \left[H, \frac{\vec{r}}{\vec{K} \cdot \vec{r}} (e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} - 1) \right] - i\vec{K} \times \left(\vec{L} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(i\vec{K} \cdot \vec{r})^n}{(n+2)(n!)} + \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(i\vec{K} \cdot \vec{r})^n}{(n+2)(n!)} \vec{L} \right) = \\ \frac{2im}{\hbar} \left[H, \frac{\vec{r}}{\vec{K} \cdot \vec{r}} (e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} - 1) \right] - i\vec{K} \times \left(\frac{1}{2} \vec{L} f(\vec{r}) + f(\vec{r}) \frac{1}{2} \vec{L} \right), \end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned} f(\vec{r}) &= 2 \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(i\vec{K} \cdot \vec{r})^n}{(n+2)(n!)} = \frac{2}{(i\vec{K} \cdot \vec{r})^2} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{x^{n+2}}{(n+2)(n!)} \Big|_{x=i\vec{K} \cdot \vec{r}} \\ &= \frac{2}{(i\vec{K} \cdot \vec{r})^2} \int \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{x^{n+1}}{(n!)} dx \Big|_{x=i\vec{K} \cdot \vec{r}} = \frac{2}{(i\vec{K} \cdot \vec{r})^2} \int_0^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} x e^x dx. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Torne-se ao já distante valor médio do operador 2.43. Este pode agora escrever-se como:

$$\begin{aligned} \langle a | \sum_j e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} \frac{i\vec{K} \times \vec{P}_j}{\hbar k^2} | a \rangle = \frac{i\vec{K}}{\hbar k^2} \hat{K} \times \langle a | \sum_j e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} \vec{P}_j | a \rangle = \\ \frac{i\vec{K}}{2\hbar k^2} \hat{K} \times \langle a | \sum_j e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} \vec{P}_j + \vec{P}_j e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} | a \rangle = \frac{K^2}{2\hbar k^2} \hat{K} \times \left(\hat{K} \times \vec{L}(\vec{K}) \right), \end{aligned} \quad (2.46)$$

onde

$$\vec{L}(\vec{K}) = \frac{1}{2} \langle a | \sum_j \left(\vec{L}_j f(\vec{r}_j) + f(\vec{r}_j) \vec{L}_j \right) | a \rangle, \quad (2.47)$$

com

$$f(\vec{r}) = \frac{2}{(i\vec{K} \cdot \vec{r})^2} \int_0^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} x e^x dx = \frac{2}{(i\vec{K} \cdot \vec{r})^2} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \left(i\vec{K} \cdot \vec{r} - 1 \right), \quad (2.48)$$

tal como se mostrou em 2.45 e nos cálculos que o precederam [8].

O valor médio do operador $\vec{L}(\vec{K})$ definido em 2.47 não pode ser conduzido a uma relação de proporcionalidade com a transformada de Fourier da densidade de momento angular orbital, tal como se procedeu logo no início desta secção com a densidade de momento angular de spin²⁴. No entanto, $\vec{L}(\vec{K})$ permite, por transformação de Fourier inversa, obter a densidade electrónica de momento angular orbital, tal como se mostra sucintamente de seguida²⁵:

O comutador

$$\begin{aligned} [L_x, f(\vec{r})] &= [yP_z - zP_y, f(\vec{r})] = y[P_z, f(\vec{r})] - z[P_y, f(\vec{r})] \\ &= -i\hbar \left(y \frac{\partial f}{\partial z} - z \frac{\partial f}{\partial y} \right) = 2\hbar(yK_z - zK_y) g(\vec{r}); \end{aligned} \quad (2.49)$$

daqui se conclui que

$$\left[\vec{L}, f(\vec{r}) \right] = -2\hbar g(\vec{r}) \vec{K} \times \vec{r}, \quad (2.50)$$

²⁴Tendo-se obtido 2.39 e 2.40.

²⁵Esta conclusão está na origem das referências *abusivas* que se fazem a 2.47 como sendo a transformada de Fourier da densidade electrónica de momento angular orbital.

onde

$$g(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \left(\frac{1}{(\vec{K}\cdot\vec{r})^4} + \frac{-1+i}{(\vec{K}\cdot\vec{r})^2} - \frac{1}{\vec{K}\cdot\vec{r}} \right); \quad (2.51)$$

pelo que

$$\vec{L}(\vec{K}) \propto \mathcal{F} \left(\vec{L}(\vec{r}) f'(\vec{r}) \right) + \mathcal{F} (\hbar \vec{g}(\vec{r})), \quad (2.52)$$

onde

$$\begin{cases} f'(\vec{r}_j) = f(\vec{r})/e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} = 2 \left(\frac{1}{i\vec{K}\cdot\vec{r}} - \frac{1}{(i\vec{K}\cdot\vec{r})^2} \right) \\ \vec{g}(\vec{r}) = \left(\frac{1}{(\vec{K}\cdot\vec{r})^4} + \frac{-1+i}{(\vec{K}\cdot\vec{r})^2} - \frac{1}{\vec{K}\cdot\vec{r}} \right) \vec{K} \times \vec{r} \end{cases}; \quad (2.53)$$

As considerações precedentes permitem perceber como, a partir de $\vec{L}(\vec{K})$ e por transformação de Fourier inversa, é possível obter a densidade electrónica de momento angular orbital.

A forma completa de f_{mag} pode agora escrever-se como:

$$f_{mag} = -i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \left(\frac{1}{2} \hat{K} \times (\vec{L}(\vec{K}) \times \hat{K}) \cdot \vec{A}' + \vec{S}(\vec{K}) \cdot \vec{B} \right), \quad (2.54)$$

onde

$$\vec{A}' = -\frac{K^2}{k^2} \vec{A} = -\frac{K^2}{k^2} \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} = -4 \sin^2 \theta \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}.$$

Usando-se identidades vectoriais simples pode fazer-se:

$$\hat{K} \times (\vec{L} \times \hat{K}) \cdot \vec{A}' = \left(\vec{L} - (\vec{L} \cdot \hat{K}) \hat{K} \right) \cdot \vec{A}' = \vec{L} \cdot \left(\vec{A}' - (\vec{A}' \cdot \hat{K}) \hat{K} \right) = \vec{L} \cdot \vec{A}'', \quad (2.55)$$

com

$$\begin{aligned}
\vec{A}'' &= \vec{A}' - (\vec{A}' \cdot \hat{K})\hat{K} = -4 \sin^2 \theta \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} + \frac{K^2}{k^2} \left(\hat{K} \cdot \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} \right) \hat{K} = \\
&= -2(1 - \cos 2\theta) \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} + \left((\hat{k}_i - \hat{k}_f) \cdot (\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}) \right) (\hat{k}_i - \hat{k}_f) = \\
&= -2(1 - \hat{k}_i \cdot \hat{k}_f) \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} + \left((\hat{k}_i - \hat{k}_f) \cdot (\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}) \right) (\hat{k}_i - \hat{k}_f)
\end{aligned} \tag{2.56}$$

ou, por outra via,

$$\begin{aligned}
\vec{A}'' &= \vec{A}' - (\vec{A}' \cdot \hat{K})\hat{K} = \hat{K} \times (\vec{A}' \times \hat{K}) = -\hat{K} \times \left(\frac{K^2}{k^2} (\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}) \times \hat{K} \right) = \\
&= -\vec{K} \times \left(\frac{1}{k^2} (\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}) \times \vec{K} \right) = -(\hat{k}_i - \hat{k}_f) \times \left((\vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \times \vec{\epsilon}_{k\lambda}) \times (\hat{k}_i - \hat{k}_f) \right) = \\
&= (\hat{k}_i - \hat{k}_f) \times \left(-(\hat{k}_i \cdot \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^*) \vec{\epsilon}_{k\lambda} - (\hat{k}_f \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda}) \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* \right) = \\
&= (\hat{k}_i \cdot \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^*) \hat{k}_f \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} + (\hat{k}_f \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda}) \hat{k}_f \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^* - (\hat{k}_i \cdot \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^*) \hat{k}_i \times \vec{\epsilon}_{k\lambda} - (\hat{k}_f \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda}) \hat{k}_i \times \vec{\epsilon}_{k'\lambda'}^*.
\end{aligned} \tag{2.57}$$

Nem 2.56 nem 2.57 coincidem com o resultado apresentado em [8]; assume-se aqui, após alguma pesquisa, que nenhum outro autor refez estes cálculos, alertando para este erro de cálculo ou de transcrição. Embora muitos tenham invocado este resultado em artigos posteriores, possivelmente, na prática, utilizaram apenas a forma matricial do vector \vec{A}'' , também publicada em [8], e que está correcta.

Se se conjugarem os resultados obtidos em 2.54 e 2.55 pode dar-se a f_{mag} uma forma que não é muito distinta da que deu início a esta secção e que se tem estado a tentar completar:

$$f_{mag} = -i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \left(\frac{1}{2} \vec{L}(\vec{K}) \cdot \vec{A}'' + \vec{S}(\vec{K}) \cdot \vec{B} \right). \tag{2.58}$$

Esta forma de f_{mag} (final) inclui a contribuição do momento angular orbital, e a dependência nas polarizações inicial e final da componente de spin não está truncada. Note-se que, ao contrário do que sucede na teoria da difracção de neutrões, as dependências nas polarizações das contribuições de \vec{L} e \vec{S} são diferentes, i.e., são desacopláveis, e estão contidas nos vectores \vec{A}'' e \vec{B} , respectivamente. As representações matriciais destes vectores de polarização, que constituem a generalização prometida de 2.42, podem explicitar-se como [8, 11]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\vec{L}(\vec{K}) \cdot \vec{A}'' &= \frac{1}{2}\vec{L} \cdot \left(1 - \hat{k}_i \cdot \hat{k}_f\right) \begin{bmatrix} 0 & -(\hat{k}_i + \hat{k}_f) \\ \hat{k}_i + \hat{k}_f & 2\hat{k}_i \times \hat{k}_f \end{bmatrix} \\ &= (1 - \cos 2\theta) \begin{bmatrix} 0 & -L_1 \cos \theta \\ L_1 \cos \theta & L_2 \sin 2\theta \end{bmatrix}; \end{aligned} \quad (2.59)$$

e em,

$$\begin{aligned} \vec{S}(\vec{K}) \cdot \vec{B} &= \vec{S} \cdot \begin{bmatrix} \hat{k}_i \times \hat{k}_f & -(1 - \hat{k}_i \cdot \hat{k}_f)\hat{k}_f \\ (1 - \hat{k}_i \cdot \hat{k}_f)\hat{k}_i & \hat{k}_i \times \hat{k}_f \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} S_2 \sin 2\theta & (1 - \cos 2\theta)(-S_1 \cos \theta + S_3 \sin \theta) \\ (1 - \cos 2\theta)(S_1 \cos \theta + S_3 \sin \theta) & S_2 \sin 2\theta \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (2.60)$$

2.3.3 f' – DMRRX

Tal como se mostrou em 2.23

$$f' = \frac{2i}{m\Gamma_c} \frac{\langle a | \vec{\mathcal{O}}(\vec{k}', \lambda')^\dagger | c \rangle \langle c | \vec{\mathcal{O}}(\vec{k}, \lambda) | a \rangle}{1 + i(\hbar\omega - (E_c - E_a))/(\Gamma_c/2)}, \quad (2.61)$$

com

$$\vec{\mathcal{O}}(\vec{k}, \lambda) = \sum_j e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \left(\vec{P}_j - i\vec{k} \times \hbar\vec{s}_j \right) \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda}. \quad (2.62)$$

Comece-se por examinar a primeira parcela deste operador. Os elementos de matriz correspondentes são da forma²⁶

$$\langle c | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{P} \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda} | a \rangle \quad (2.64)$$

e podem – introduzindo-se a expansão da onda plana em funções de momento angular bem definido (expansão de Rayleigh)

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l Y_{lm}^*(\hat{k}) j_l(kr) Y_{lm}(\hat{r}) = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l (-1)^m j_l(kr) Y_{l-m}(\hat{k}) Y_{lm}(\hat{r}),$$

²⁶É importante realçar que os resultados obtidos podem ser simplificados através da sua simetrização em relação à ordem dos operadores não comutantes $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ e \vec{P} . Preferiu-se até aqui a versão não simetrizada das expressões em que intervêm estes operadores por razões de simplicidade e de extensão, opção que é viabilizada pela escolha da gauge de Lorentz, como foi oportunamente referido. Procedeu-se a uma simetrização desta natureza no cálculo de 2.44 e, para 2.64, tal procedimento é justificado com base em

$$\left[\vec{P}, e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right] \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda} = -i\hbar\vec{\nabla} \left(e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right) \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hbar\vec{k} \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda} = 0. \quad (2.63)$$

onde

$$j_l(\rho) = (-1)^l \rho^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \frac{\sin \rho}{\rho}$$

são as funções esféricas de Bessel e

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\phi} (\sin \theta)^m \left[\frac{d}{d(\cos \theta)} \right]^{l+m} (\sin \theta)^{2l}$$

os harmónicos esféricos [12]; e as componentes covariantes/contravariantes de \vec{P} e de $\vec{\epsilon}_{k\lambda}$ na base esférica

$$\begin{cases} \vec{e}_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{i} + i\hat{j}) \\ \vec{e}_0 = \vec{k} \\ \vec{e}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{i} - i\hat{j}) \end{cases} \quad (2.65)$$

– escrever-se como

$$4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \langle c | i^l j_l(kr) \left(\sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}^*(\hat{k}) Y_{lm}(\hat{r}) \right) \left(\sum_{m'=-1}^{+1} (\epsilon_{m'}^*)^* P_{m'} \right) | a \rangle .$$

²⁷ Pode ainda proceder-se a um re-acoplamento dos factores intervenientes, reunindo, por um lado, as quantidades que dependem da matéria disper-

²⁷O símbolo ϵ_m^* não representa aqui o conjugado complexo da m-ésima componente do tensor ϵ_m , que seria dado por $(-1)^m \epsilon_{-m}$ (para um vector $\vec{\epsilon}$ com componentes cartesianas reais). Deste ponto em diante e até ao fim desta secção, o símbolo ϵ_m^* representa a m-ésima componente covariante na base esférica 2.65 do vector $\vec{\epsilon}^*$, i.e.,

$$\begin{cases} \epsilon_1^* = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\epsilon_x^* + i\epsilon_y^*) \\ \epsilon_0^* = \epsilon_z^* \\ \epsilon_{-1}^* = \frac{1}{\sqrt{2}} (\epsilon_x^* - i\epsilon_y^*) \end{cases} \quad (2.66)$$

pelo que se tem $(\epsilon_m^*)^* = (-1)^m \epsilon_{-m}$, que não são mais que as componentes contravariantes de $\vec{\epsilon}$ na mesma base.

sora, i.e., \vec{P} e $Y_{lm}(\hat{r})$, e por outro, os restantes dois factores que traduzem propriedades exclusivas da radiação, $\vec{\epsilon}_{k\lambda}$ e $Y_{lm}(\hat{k})$ [13]. Obtém-se então

$$4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{m'=-1}^{+1} \langle c | i^l j_l(kr) \left(Y_{lm}(\hat{k}) \epsilon_{m'}^* \right)^* \left(Y_{lm}(\hat{r}) P_{m'} \right) | a \rangle .$$

Os novos acoplamentos podem exprimir-se através de combinações lineares de tensores irredutíveis de momento angular bem definido²⁸:

$$\begin{cases} Y_{lm}(\hat{k}) \epsilon_{m'}^* = Y_{lm}(\hat{k}) \epsilon_{M-m}^* = \sum_L C(l1L; m, M-m) T_M^L(\hat{k}) \\ Y_{lm}(\hat{r}) P_{m'} = Y_{lm}(\hat{r}) P_{M-m} = \sum_L C(l1L; m, M-m) T_M^L(\hat{r}) \end{cases} \quad (2.67)$$

com

$$\begin{cases} T_M^L(\hat{k}) = \sum_m C(l1L; m, M-m) Y_{lm}(\hat{k}) \epsilon_{M-m}^* \\ T_{M'}^{L'}(\hat{r}) = \sum_m C(l1L'; m, M'-m) Y_{lm}(\hat{r}) P_{M'-m} \end{cases} \quad (2.68)$$

Os elementos de matriz 2.64 escrevem-se agora como

$$4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m, M} \sum_{L, L'} \langle c | i^l j_l(kr) C(l1L; m, M-m) C(l1L'; m, M-m) T_M^{L*}(\hat{k}) T_M^{L'}(\hat{r}) | a \rangle .$$

Se se tiver em conta a relação de ortogonalidade entre os coeficientes de Clebsh-Gordon [12]

$$\sum_m C(l1L; m, M-m) C(l1L'; m, M-m) = \delta_{L, L'} \quad (2.69)$$

²⁸Segue-se aqui a notação de [12].

2.64 reduz-se a

$$\langle c | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{P} \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda}^* | a \rangle = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_M \sum_L \langle c | i^l j_l(kr) T_M^{L*}(\hat{k}) T_M^L(\hat{r}) | a \rangle, \quad (2.70)$$

onde

$$\sum_M T_M^{L*}(\hat{k}) T_M^L(\hat{r}) \propto \sum_M (-1)^M T_{-M}^L(\hat{k}) T_M^L(\hat{r})$$

que representa o produto escalar entre os dois tensores, i.e., uma contracção tensorial que resulta num invariante.

Note-se que as propriedades dos coeficientes de Clebsh-Gordon impõem em 2.70 uma desigualdade triangular nos valores de l , 1 e L . Assim, para $L = 0$ temos que²⁹

$$\begin{aligned} T_0^0(\hat{k}) &= C(110; -1, 1) Y_{1-1}(\hat{k}) \epsilon_1^* + C(110; 0, 0) Y_{10}(\hat{k}) \epsilon_0^* + C(110; 1, -1) Y_{11}(\hat{k}) \epsilon_{-1}^* \\ &= -\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \hat{k} \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda}^* = 0 \end{aligned}$$

e, para $L > 0$, contribuem para 2.70 somente $l = L - 1$, L , $L + 1$. Como

$j_l(kr) \simeq \frac{(kr)^l}{(2l+1)!!}$ para $kr \simeq k_i a_0 \ll 1$, a parcela correspondente a $l = L - 1$ é

dominante pelo que 2.70 pode ser aproximado por

$$\begin{aligned} \langle c | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{P} \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda} | a \rangle &\simeq \\ 4\pi \sum_M \sum_L T_M^{L*}(\hat{k}) \langle c | \sum_m C(L-1, L, M-m, m) \frac{(ikr)^{L-1}}{(2L-1)!!} Y_{L-1, M-m}(\hat{r}) P_m | a \rangle. \end{aligned} \quad (2.71)$$

²⁹O cálculo numérico que segue difere do resultado publicado em [13] por estes autores utilizarem a normalização de Racah dos harmónicos esféricos, que não inclui o factor $(\frac{2L+1}{4\pi})^{1/2}$.

Para se poder prosseguir na dedução da forma final destes elementos de matriz é imprescindível invocar a famosa fórmula do gradiente de um campo escalar do tipo $\Phi(r)Y_{lm}(\hat{r})$ [12], que é naturalmente um campo vectorial com três componentes escalares e que, por sua vez, se pode exprimir como combinação linear dos denominados *harmónicos esféricos vectoriais*³⁰. Os harmónicos esféricos vectoriais T_{JM} são funções próprias do momento angular total do campo vectorial que resulta de acoplar o momento angular orbital, comum, por hipótese, às três componentes do campo, com o momento angular intrínseco (de spin) $S = 1$. Desta forma,

$$T_{JM} = \sum_m C(L1J; M-m, m) Y_{LM-m}(\hat{r}) \vec{e}_m, \quad (2.72)$$

onde os \vec{e}_m são os vectores definidos em 2.65. Note-se que estes harmónicos esféricos vectoriais dependem parametricamente do momento angular orbital L , sendo que esta dependência aparece por vezes explicitada através da notação $T_{JLM} \equiv T_{JM}$. Segue-se (sem demonstração) a fórmula do gradiente [12]:

$$\vec{\nabla} [\Phi(r)Y_{lm}(\hat{r})] = - \left(\frac{l+1}{2l+1} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{d\Phi}{dr} - l \frac{\Phi}{r} \right) T_{ll+1m} + \left(\frac{l}{2l+1} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{d\Phi}{dr} + (l+1) \frac{\Phi}{r} \right) T_{ll-1m}. \quad (2.73)$$

³⁰Tendo em conta que o operador gradiente é um tensor de grau 1.

Este resultado permite concluir que

$$\vec{\nabla} [r^L Y_{LM}(\hat{r})] = \sqrt{L(2L+1)} r^{L-1} \sum_m C(L-1, L; M-m, m) Y_{L-1, M-m}(\hat{r}) \vec{e}_m, \quad (2.74)$$

que é equivalente a afirmar que as componentes contravariantes de $\vec{\nabla} [r^L Y_{LM}(\hat{r})]$ na base esférica \vec{e}_m são dadas por

$$\left[\vec{\nabla} (r^L Y_{LM}(\hat{r})) \right]^m = \sqrt{L(2L+1)} r^{L-1} C(L-1, L; M-m, m) Y_{L-1, M-m}(\hat{r}). \quad (2.75)$$

Pode agora concluir-se, em virtude das considerações precedentes, que 2.71

é igual a

$$\begin{aligned} \langle c | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{P} \cdot \vec{e}_{k\lambda} | a \rangle &\simeq 4\pi \sum_{L,M} \frac{(ik)^{L-1} T_M^{L*}(\hat{k})}{\sqrt{L(2L+1)} (2L-1)!!} \langle c | \vec{\nabla} [r^L Y_{LM}(\hat{r})] \cdot \vec{P} | a \rangle \\ &= 4\pi \sum_{L,M} \frac{(ik)^{L-1} T_M^{L*}(\hat{k})}{\sqrt{L(2L+1)} (2L-1)!!} \langle c | \frac{1}{-i\hbar} [\vec{P}, r^L Y_{LM}(\hat{r})] \cdot \vec{P} | a \rangle \\ &= \frac{4\pi}{\hbar} \sum_{L,M} \frac{i^L k^{L-1} T_M^{L*}(\hat{k})}{\sqrt{L(2L+1)} (2L-1)!!} \langle c | \vec{P} \cdot (r^L Y_{LM}) \cdot \vec{P} - r^L Y_{LM} \vec{P} \cdot \vec{P} | a \rangle \\ &= \frac{4\pi}{\hbar} \sum_{L,M} \frac{i^L k^{L-1} T_M^{L*}(\hat{k})}{\sqrt{L(2L+1)} (2L-1)!!} \langle c | \vec{P} \cdot (r^L Y_{LM}) \vec{P} - r^L Y_{LM} P^2 | a \rangle. \end{aligned} \quad (2.76)$$

Este resultado pode ser ainda simplificado através do processo de simetrização referido em nota de rodapé no início desta secção. Assim, a simetrização do elemento de matriz que figura à cabeça do cálculo 2.76 consiste na troca

$$\langle c | \vec{\nabla} (r^L Y_{LM}) \cdot \vec{P} | a \rangle \leftrightarrow \langle c | \frac{1}{2} \left(\vec{\nabla} (r^L Y_{LM}) \cdot \vec{P} + \vec{P} \cdot \vec{\nabla} (r^L Y_{LM}) \right) | a \rangle,$$

que por sua vez conduz à redução do resultado obtido à forma

$$\langle c | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{P} \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda} | a \rangle \simeq \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{L,M} \frac{i^L k^{L-1} T_M^{L*}(\hat{k})}{\sqrt{L(2L+1)(2L-1)!!}} \langle c | P^2 r^L Y_{LM} - r^L Y_{LM} P^2 | a \rangle .$$

Se considerarmos que $|c\rangle$ e $|a\rangle$ são estados próprios do hamiltoniano não perturbado \mathcal{H}_0 no contexto da aproximação do campo central temos que a energia potencial comuta com $r^L Y_{LM}(\hat{r})$. Portanto, 2.76 pode ainda ser simplificado:

$$\begin{aligned} \langle c | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{P} \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda} | a \rangle &\simeq \frac{4m\pi(E_c - E_a)}{\hbar} \sum_{L,M} \frac{i^L k^{L-1} T_M^{L*}(\hat{k})}{\sqrt{L(2L+1)(2L-1)!!}} \langle c | r^L Y_{LM} | a \rangle \\ &\simeq 4\pi m c \sum_{L,M} \sqrt{\frac{2L+1}{L}} i^L T_M^{L*}(\hat{k}) \langle c | j_L(kr) Y_{LM} | a \rangle , \end{aligned} \quad (2.77)$$

onde se voltou a utilizar aproximação dos grandes comprimentos de onda³¹.

Convém relembrar que a dependência paramétrica de $T_M^L(\hat{k})$ em l , que se tomou como $l = L - 1$ em 2.71, desapareceu, pelo que se tem

$$T_M^L(\hat{k}) = \sum_m C(L - 1, l; m, M - m) Y_{l-1, m}(\hat{k}) \epsilon_{M-m}^* .$$

Pode agora escrever-se a amplitude de dispersão 2.61, considerando apenas a primeira parcela do operador 2.62, aproximadamente como:

$$f' \simeq \frac{(4\pi m c)^2}{m} \sum_{L, L', M, M'} \sqrt{\frac{(2L+1)(2L'+1)}{LL'}} i^{L-L'} T_{M'}^{L'}(\hat{k}', \vec{\epsilon}'^*) T_M^{L*}(\hat{k}, \vec{\epsilon}^*) \frac{\mathfrak{m}_{M'}^{L'} \mathfrak{m}_M^L}{(x_{ac} - i) \Gamma_c / 2} = \quad (2.78)$$

³¹Esta legitima a aproximação $\frac{(kr)^L}{(2L+1)!!} \simeq j_L(kr)$, já utilizada nesta dedução, mas em sentido inverso.

$$16\pi^2 mc^2 \sum_{L,L',M,M'} \sqrt{\frac{(2L+1)(2L'+1)}{LL'}} i^{L-L'} (-1)^{M+M'} T_{M'}^{L'}(\hat{k}', \vec{\epsilon}'^*) T_{-M}^L(\hat{k}, \vec{\epsilon}) \frac{m_{-M'}^{L'} m_M^L}{(x_{ac} - i) \Gamma_c/2} \quad (2.79)$$

onde $x_{ac} = (\hbar\omega - (E_c - E_a)) / (\Gamma_c/2)$ é uma medida adimensional do afastamento da condição de ressonância; e $m_M^L = \langle c | \sum_j j_L(kr_j) Y_{LM}(\hat{r}_j) | a \rangle$ é o elemento de matriz do momento multipolar total de ordem 2^L . Note-se que a dependência nas propriedades físicas do sistema irradiado está totalmente contida em $\frac{m_{M'}^{L'} m_M^L}{(x-i)\Gamma_c/2}$. Por outro lado, a dependência nas características das radiações incidente e difractada³² é dada pelo produto $T_{M'}^{L'}(\hat{k}', \vec{\epsilon}'^*) T_M^{L*}(\hat{k}, \vec{\epsilon}^*)$. Acrescente-se ainda que 2.79 inclui os termos de difracção multipolar pura³³ mas também termos de interferência³⁴. À semelhança do que se fez no início desta secção podem, os produtos acima mencionados, exprimir-se como combinações lineares de tensores irreduzíveis de ordem μ :

$$\sqrt{\frac{(2L+1)(2L'+1)}{(L+1)(L'+1)}} T_{M'}^{L'}(\hat{k}', \vec{\epsilon}'^*) T_{-M}^L(\hat{k}, \vec{\epsilon}) = \sum_{\mu} C(L'L\mu; M', -M) \mathcal{T}_{M'-M}^{\mu} \quad (2.80)$$

e

$$(4\pi)^2 i^{L-L'} \sqrt{\frac{(L+1)(L'+1)}{LL'}} \frac{m_{-M'}^{L'} m_M^L}{(x-i) \Gamma_c/2} = \sum_{\mu} C(L'L\mu; -M', M) \mathcal{F}_{-M'+M}^{\mu}; \quad (2.81)$$

³²Energia, direcção e polarização.

³³ $L = L'$.

³⁴Por exemplo, o termo de interferência E1-E2, presente em compostos ordenados opticamente activos.

com

$$\mathcal{T}_m^\mu = \sqrt{\frac{(2L+1)(2L'+1)}{(L+1)(L'+1)}} \sum_{M'} C(L'L\mu; M', m-M') T_{M'}^{L'}(\hat{k}', \vec{\epsilon}'^*) T_{m-M'}^L(\hat{k}, \vec{\epsilon}) \quad (2.82)$$

e

$$\mathcal{F}_m^\mu = (4\pi)^2 i^{L-L'} \sqrt{\frac{(L+1)(L'+1)}{LL'}} \sum_{M'} C(L'L\mu; -M', m+M') \frac{\mathbf{m}_{-M'}^{L'} \mathbf{m}_{m+M'}^L}{(x-i) \Gamma_c/2}. \quad (2.83)$$

Tendo em conta estes *re-acoplamentos*, a amplitude de dispersão 2.61, escreve-se

$$\begin{aligned} f' &\simeq mc^2 \sum_{L,L',M',\mu,\mu',m} C(L'L\mu; M', -M) C(L'L\mu'; -M', M) (-1)^{M+M'} \mathcal{T}_{M'-M}^\mu \mathcal{F}_{-M'+M}^{\mu'} \\ &= mc^2 \sum_{L,L',M',\mu,\mu',m} C(L'L\mu; M', -m-M') C(L'L\mu'; -M', m+M') (-1)^m \mathcal{T}_{-m}^\mu \mathcal{F}_m^{\mu'} \\ &= mc^2 \sum_{L,L',M',\mu,\mu',m} C(L'L\mu; M', -m-M') C(L'L\mu'; M', -m-M') (-1)^{L+L'-\mu'} (-1)^m \mathcal{T}_{-m}^\mu \mathcal{F}_m^{\mu'} \end{aligned}$$

expressão³⁵ que se simplifica invocando a relação de ortogonalidade entre os coeficientes de Clebsh-Gordon,

$$\sum_{M'} C(L'L\mu; M', -m-M') C(L'L\mu'; M', -m-M') = \delta_{\mu,\mu'},$$

³⁵Na obtenção da última igualdade utilizou-se a relação de simetria dos coeficientes de Clebsh-Gordon $C(L'L\mu; M', M) = (-1)^{L+L-\mu} C(L'L\mu; -M', -M)$.

resultando

$$f' \simeq mc^2 \sum_{L,L',\mu,m} (-1)^{m+L+L'-\mu} \mathcal{T}_m^{\mu*} \mathcal{F}_m^\mu = mc^2 \sum_{L,L',\mu,m} (-1)^{m+L+L'-\mu} \mathcal{T}_m^{\mu*}(L,L',\vec{k},\vec{\epsilon},\vec{k}',\vec{\epsilon}'^*) \mathcal{F}_m^\mu(L,L',a,c). \quad (2.84)$$

A aproximação de ordem mais baixa desta expansão multipolar – aproximação dipolar eléctrica ou $E1$ – corresponde a fazer $L = L' = 1$ (logo $\mu = 0, 1, 2$). Esta aproximação resulta então de considerar apenas as nove parcelas seguintes

$$\begin{aligned} f' \simeq mc^2 & \left(\mathcal{T}_0^0(L = L' = 1, \vec{k}, \vec{\epsilon}, \vec{k}', \vec{\epsilon}'^*) \mathcal{F}_0^0(L = L' = 1, a, c) + \right. \\ & - \sum_{m=-1,0,1} (-1)^m \mathcal{T}_{-m}^1(L = L' = 1, \vec{k}, \vec{\epsilon}, \vec{k}', \vec{\epsilon}'^*) \mathcal{F}_m^1(L = L' = 1, a, c) + \\ & \left. + \sum_{m=-2,-1,0,1,2} (-1)^m \mathcal{T}_m^2(L = L' = 1, \vec{k}, \vec{\epsilon}, \vec{k}', \vec{\epsilon}'^*) \mathcal{F}_m^2(L = L' = 1, a, c) \right). \end{aligned} \quad (2.85)$$

A tabela 2.1 contém a forma explícita de cada um dos factores intervenientes nas parcelas que figuram em 2.85.

O não-anulamento dos elementos de matriz \mathcal{F}_m^μ , que traduzem as propriedades da matéria dispersora, depende naturalmente da simetria local. Se se considerar um ião sujeito a um campo cristalino muito fraco, cuja simetria esférica³⁶ é apenas perturbada pelo seu momento magnético não nulo³⁷, os \mathcal{F}_m^μ , que são também uma base para uma representação irreduzível μ -dimensional de SO_3 , têm que ter uma componente totalmente simétrica

³⁶Esta hipótese reflecte-se directamente na simetria dos estados multi-electrónicos $|a\rangle$ e $|c\rangle$.

³⁷Este define um eixo de quantização natural do momento angular (eixo dos zz) e conduz a uma simetria global mais restrita que é apenas cilíndrica (correspondente ao grupo de simetria local SO_2)

$$\begin{aligned}
\mathcal{T}_0^0 &= -\frac{\sqrt{3}}{8\pi} \vec{\epsilon}'^{*} \cdot \vec{\epsilon} & \mathcal{F}_0^0 &= -\frac{32\pi^2}{\sqrt{3}(x-i)\Gamma_c/2} (-m_{-1}^1 m_1^1 + m_0^1 m_0^1 - m_1^1 m_{-1}^1) \\
\mathcal{T}_0^1 &= \frac{3i}{8\sqrt{2}\pi} (\vec{\epsilon}'^{*} \times \vec{\epsilon})_z & \mathcal{F}_0^1 &= \frac{32\pi^2}{\sqrt{2}(x-i)\Gamma_c/2} (m_1^1 m_{-1}^1 - m_{-1}^1 m_1^1) \\
\mathcal{T}_1^1 &= \frac{3}{16\pi} [(\vec{\epsilon}'^{*} \times \vec{\epsilon})_y - i(\vec{\epsilon}'^{*} \times \vec{\epsilon})_x] & \mathcal{F}_1^1 &= \frac{32\pi^2}{\sqrt{2}(x-i)\Gamma_c/2} (m_1^1 m_0^1 - m_0^1 m_1^1) \\
\mathcal{T}_{-1}^1 &= \frac{3}{16\pi} [(\vec{\epsilon}'^{*} \times \vec{\epsilon})_y + i(\vec{\epsilon}'^{*} \times \vec{\epsilon})_x] & \mathcal{F}_{-1}^1 &= -\frac{32\pi^2}{\sqrt{2}(x-i)\Gamma_c/2} (m_{-1}^1 m_0^1 - m_0^1 m_{-1}^1) \\
\mathcal{T}_0^2 &= \frac{\sqrt{3/2}}{8\pi} (3\epsilon_z'^* \epsilon_z - \vec{\epsilon}'^{*} \cdot \vec{\epsilon}) & \mathcal{F}_0^2 &= \frac{32\pi^2}{\sqrt{6}(x-i)\Gamma_c/2} (m_1^1 m_{-1}^1 + 2m_0^1 m_0^1 + m_{-1}^1 m_1^1) \\
\mathcal{T}_1^2 &= -\frac{3}{16\pi} (\epsilon_z'^* \epsilon_x + \epsilon_x'^* \epsilon_z + i(\epsilon_y'^* \epsilon_z + \epsilon_z'^* \epsilon_y)) & \mathcal{F}_1^2 &= \frac{32\pi^2}{\sqrt{2}(x-i)\Gamma_c/2} (m_0^1 m_1^1 + m_1^1 m_0^1) \\
\mathcal{T}_{-1}^2 &= \frac{3}{16\pi} (\epsilon_z'^* \epsilon_x + \epsilon_x'^* \epsilon_z - i(\epsilon_y'^* \epsilon_z + \epsilon_z'^* \epsilon_y)) & \mathcal{F}_{-1}^2 &= \frac{32\pi^2}{\sqrt{2}(x-i)\Gamma_c/2} (m_0^1 m_{-1}^1 + m_{-1}^1 m_0^1) \\
\mathcal{T}_2^2 &= \frac{3}{16\pi} (\epsilon_x'^* \epsilon_x - \epsilon_y'^* \epsilon_y + i(\epsilon_x'^* \epsilon_y + \epsilon_y'^* \epsilon_x)) & \mathcal{F}_2^2 &= \frac{32\pi^2}{(x-i)\Gamma_c/2} (m_1^1 m_1^1) \\
\mathcal{T}_{-2}^2 &= \frac{3}{16\pi} (\epsilon_x'^* \epsilon_x - \epsilon_y'^* \epsilon_y - i(\epsilon_x'^* \epsilon_y + \epsilon_y'^* \epsilon_x)) & \mathcal{F}_{-2}^2 &= \frac{32\pi^2}{(x-i)\Gamma_c/2} (m_{-1}^1 m_{-1}^1)
\end{aligned}$$

Tabela 2.1: Resultados do cálculo de cada um dos factores intervenientes nas parcelas que figuram em 2.85, de acordo com 2.82, 2.83 e 2.68. Note-se que a ordem dos factores $m_M^1 m_{M'}^1$ tem um significado de notação: o primeiro factor corresponde ao elemento de matriz do tipo $\langle a | m_M^1 | c \rangle$ e o segundo ao elemento de matriz $\langle c | m_{M'}^1 | a \rangle$.

em SO_2 para que o anulamento dos elementos de matriz que figuram na sua definição não seja forçoso [13]. Ora, na aproximação $E1$, apenas os \mathcal{F}_0^μ , com $\mu = 0, 1, 2$ estão nestas condições, pelo que, neste contexto, 2.84 se reduz a

$$f' \simeq \frac{3mc^2}{8\pi} \left(-\frac{1}{\sqrt{3}} \vec{\epsilon}'^{*} \cdot \vec{\epsilon} \mathcal{F}_0^0 - \frac{i}{\sqrt{2}} (\vec{\epsilon}'^{*} \times \vec{\epsilon})_z \mathcal{F}_0^1 + \frac{1}{\sqrt{6}} (3\epsilon_z'^* \epsilon_z - \vec{\epsilon}'^{*} \cdot \vec{\epsilon}) \mathcal{F}_0^2 \right) =$$

$$\begin{aligned}
& \frac{2\pi mc^2}{(x-i)\Gamma_c/2} \left(2\vec{\epsilon}'^* \cdot \vec{\epsilon} (-m_{-1}^1 m_1^1 + m_0^1 m_0^1 - m_1^1 m_{-1}^1) + \right. \\
& \quad \left. -3i(\vec{\epsilon}'^* \times \vec{\epsilon})_z (m_1^1 m_{-1}^1 - m_{-1}^1 m_1^1) + \right. \\
& \quad \left. + (3\epsilon_z^* \epsilon_z - \vec{\epsilon}'^* \cdot \vec{\epsilon}) (m_1^1 m_{-1}^1 + 2m_0^1 m_0^1 + m_{-1}^1 m_1^1) \right) = \\
& = \frac{6\pi mc^2}{(x-i)\Gamma_c/2} \left(-\vec{\epsilon}'^* \cdot \vec{\epsilon} (m_{-1}^1 m_1^1 + m_1^1 m_{-1}^1) - i(\vec{\epsilon}'^* \times \vec{\epsilon})_z (m_1^1 m_{-1}^1 - m_{-1}^1 m_1^1) + \epsilon_z^* \epsilon_z (2m_0^1 m_0^1 + m_{-1}^1 m_1^1 + m_1^1 m_{-1}^1) \right) = \\
& = \frac{6\pi mc^2}{(x-i)\Gamma_c/2} \left(\vec{\epsilon}'^* \cdot \vec{\epsilon} (F_1^1 + F_{-1}^1) - i(\vec{\epsilon}'^* \times \vec{\epsilon})_z (F_1^1 - F_{-1}^1) + \epsilon_z^* \epsilon_z (2F_0^1 - F_1^1 - F_{-1}^1) \right), \tag{2.86}
\end{aligned}$$

onde

$$F_M^L = \left| \langle a | \sum_j j_L(kr_j) Y_{LM}^*(\hat{r}_j) | c \rangle \right|^2. \tag{2.87}$$

As três parcelas incluídas em f' , nesta aproximação, são referidas na literatura [14] como f'_0 , f'_{circ} e f'_{lin} por, no contexto do dicroísmo magnético, darem origem à absorção de radiação circularmente e linearmente polarizadas, respectivamente. f'_0 corresponde a uma correcção da dispersão de carga de Thomson – dispersão anómala; não é sensível ao momento magnético electrónico e a sua dependência nos vectores de polarização permite concluir que estados de polarização inicial puros, do tipo σ ou do tipo π , não são rodados por esta parcela da amplitude de dispersão. f'_{circ} depende linearmente do momento magnético atómico, que é representado na expressão pela direcção de quantização do momento angular z , sendo como tal o responsável pelos máximos de difracção correspondentes à 1ª ordem de todos os vectores de propagação intervenientes na expansão de Fourier da densidade de momento magnético no sólido; depende de $\vec{\epsilon}' \times \vec{\epsilon}$ pelo que os estados de polarização inicial puros são totalmente rodados de 90°. f'_{lin} revelou-se experimentalmente,

no contexto do dicroísmo magnético, mais fraco que f'_{circ} , logo é previsível que também em DMRRX os seus efeitos sejam menos intensos; a sua dependência na direcção de quantização é quadrática, pelo que dará origem a satélites de segunda ordem envolvendo os vectores de propagação da densidade de momento magnético da amostra; a sua dependência nos vectores de polarização permite concluir, como adiante se mostra, que os estados de polarização inicial pura são apenas parcialmente rodados. A versão matricial de 2.86, para vectores de polarização reais, é

$$\begin{aligned}
f' \simeq & \frac{6\pi m c^2}{(x-i)\Gamma_c/2} \left((F_1^1 + F_{-1}^1) \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \hat{k}_f \cdot \hat{k}_i \end{bmatrix} + -i(F_1^1 - F_{-1}^1) \begin{bmatrix} 0 & \hat{k}_i \cdot \hat{z} \\ -\hat{k}_f \cdot \hat{z} & (\hat{k}_f \times \hat{k}_i) \cdot \hat{z} \end{bmatrix} + \right. \\
& \left. + \frac{2F_0^1 - F_1^1 - F_{-1}^1}{1 - (\hat{k}_f \cdot \hat{k}_i)^2} \begin{bmatrix} (\hat{k}_f \times \hat{k}_i \cdot \hat{z})^2 & (\hat{k}_f \times \hat{k}_i \cdot \hat{z})(\hat{k}_f \cdot \hat{z} - (\hat{k}_f \cdot \hat{k}_i)(\hat{k}_i \cdot \hat{z})) \\ -(\hat{k}_f \times \hat{k}_i \cdot \hat{z})(\hat{k}_i \cdot \hat{z} - (\hat{k}_f \cdot \hat{k}_i)(\hat{k}_f \cdot \hat{z})) & (\hat{k}_f \cdot \hat{k}_i)((\hat{k}_f \cdot \hat{z})^2 + (\hat{k}_i \cdot \hat{z})^2) - (1 + (\hat{k}_f \cdot \hat{k}_i)^2)(\hat{k}_f \cdot \hat{z})(\hat{k}_i \cdot \hat{z}) \end{bmatrix} \right) \quad (2.88)
\end{aligned}$$

que se pode reescrever como

$$\begin{aligned}
f' \simeq & \frac{6\pi m c^2}{(x-i)\Gamma_c/2} \left((F_1^1 + F_{-1}^1) \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos 2\theta \end{bmatrix} - i(F_1^1 - F_{-1}^1) \begin{bmatrix} 0 & z_1 \cos \theta + z_3 \sin \theta \\ -z_1 \cos \theta + z_3 \sin \theta & -z_2 \sin 2\theta \end{bmatrix} + \right. \\
& \left. + (2F_0^1 - F_1^1 - F_{-1}^1) \begin{bmatrix} z_2^2 & -z_2(z_1 \sin \theta - z_3 \cos \theta) \\ z_2(z_1 \sin \theta + z_3 \cos \theta) & z_1^2 \sin^2 \theta + z_3^2 \cos^2 \theta \end{bmatrix} \right) \quad (2.89)
\end{aligned}$$

Expressões idênticas³⁸ foram publicados pela primeira vez em [15] e [10]³⁹.

Por outro lado, se se tiver em conta o campo cristalino, são não-nulas somente as parcelas com \mathcal{F}_m^μ cujas representações irreduzíveis correspondentes (de SO_3) dão origem a ramificações conducentes à representação totalmente simétrica (habitualmente designada por A_1) do grupo pontual da simetria local do campo cristalino. Reproduz-se de seguida parte da tabela de ramificações apresentada em [13] que permite concluir que⁴⁰: no caso da simetria octaédrica existe apenas a contribuição de \mathcal{F}_0^0 (isotrópica); e, na presença de uma distorção tetragonal, contribuem unicamente \mathcal{F}_0^0 e \mathcal{F}_m^2 .

Termina-se aqui a discussão da primeira parcela de 2.62. Mas, antes de se incorporar uma discussão análoga da parcela restante, chama-se a atenção do leitor para o apêndice 6.1, onde se faz uma dedução equivalente à acima apresentada para a primeira parcela de 2.62 e o termo quadrático resultante, mas em moldes mais conformes à tradição estabelecida nos livros

³⁸Estes resultados obtêm-se prontamente a partir das expressões anteriores e, tendo em conta a definição de eixos 2.1 e as igualdades decorrentes 2.29, 2.30, e ainda que a partir destas é imediato concluir que

$$\begin{cases} \hat{U}_1 = \frac{\hat{k}_f + \hat{k}_i}{2 \cos \theta} \\ \hat{U}_2 = -\frac{\hat{k}_f \times \hat{k}_i}{\sin 2\theta} \\ \hat{U}_3 = \frac{\hat{k}_i - \hat{k}_f}{2 \sin \theta} \end{cases} \quad \wedge \quad \begin{cases} \cos 2\theta = \frac{\hat{k}_f \cdot \hat{k}_i}{\sqrt{1 - (\hat{k}_f \cdot \hat{k}_i)^2}} \\ \sin 2\theta = \sqrt{1 - (\hat{k}_f \cdot \hat{k}_i)^2} \\ \cos \theta = \frac{1 + \hat{k}_f \cdot \hat{k}_i}{2} \\ \sin \theta = \frac{1 - \hat{k}_f \cdot \hat{k}_i}{2} \end{cases}$$

donde resulta

$$\begin{cases} \hat{e}'_{\perp} = \hat{e}_{\perp} = (\hat{k}_f \times \hat{k}_i) / \sqrt{1 - (\hat{k}_f \cdot \hat{k}_i)^2} \\ \hat{e}'_{\parallel} = (-\hat{k}_i + (\hat{k}_f \cdot \hat{k}_i)\hat{k}_f) / \sqrt{1 - (\hat{k}_f \cdot \hat{k}_i)^2} \\ \hat{e}_{\parallel} = (\hat{k}_f - (\hat{k}_f \cdot \hat{k}_i)\hat{k}_i) / \sqrt{1 - (\hat{k}_f \cdot \hat{k}_i)^2} \end{cases}$$

³⁹Os resultados acabados de citar diferem destes num sinal do elemento da 3ª linha, 3ª coluna da última parcela.

⁴⁰No contexto da aproximação dipolar eléctrica(E1).

O_3	0	1	2				
O_h	↓ A_1	↓ T_1	↙ E		↘ T_2		
D_{4h}	↓ A_1	↙ A_2 E		↙ A_1 B_1		↘ E B_2	

Tabela 2.2: Parte da tabela apresentada em [13] para fundamentar a versão original do raciocínio que se reproduziu acima. Estão representadas as ramificações que ocorrem ao longo da cadeia de grupos $O_3 \supset O_h \supset D_{4h}$ para as representações irredutíveis geradas pelos harmônicos esféricos com $\mu = 0, 1, 2$. A referência para ramificações correspondentes a outros grupos pontuais e para as tabelas dos factores $2jm$, que neste caso são todos unitários, é [16].

de referência da física atômica não-relativista⁴¹. A leitura deste apêndice contribuirá certamente para a elucidação do que é fundamental, acessório, necessário ou supérfluo nos argumentos e deduções físico-matemáticos utilizados na dedução que foi feita até aqui⁴². Acresce que a discussão da parcela em falta, $-ie^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}(\vec{k} \times \hbar\vec{s}) \cdot \vec{\epsilon}$, será feita como seguimento natural das linhas da dedução feita neste apêndice para a parcela já discutida, $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\vec{P} \cdot \vec{\epsilon}$, partindo de resultados aí obtidos.

Comece-se por declarar que o operador $-ie^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}(\vec{k} \times \hbar\vec{s}) \cdot \vec{\epsilon}$ corresponde a elementos de matriz de ordem inferior aos do operador $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\vec{P} \cdot \vec{\epsilon}$. Este facto é um corolário dos resultados obtidos em 6.1 onde se mostrou que

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\vec{P} \cdot \vec{\epsilon} \simeq \langle c | \underbrace{\overbrace{im\omega \vec{r} \cdot \vec{\epsilon}}^{\text{dipolar eléctrico}}}_{\text{ordem 0}} - \underbrace{\overbrace{\frac{i\hbar}{2} \vec{k} \times \vec{L} \cdot \vec{\epsilon}}^{\text{dipolar magnético}} - \overbrace{\frac{m\omega}{2} \vec{k} \cdot \vec{r} \vec{r} \cdot \vec{\epsilon}}^{\text{quadropolar eléctrico}}}_{\text{ordem 1}} | a \rangle . \quad (2.90)$$

⁴¹Que incluem, no entanto, parcelas de spin-electrónico e o princípio de exclusão de Pauli de forma *ad hoc*.

⁴²Orientada pelo princípio de seguir tão de perto quanto possível o que se considerou serem os artigos teóricos de referência para a secção eficaz da dispersão magnética elástica ressonante de raios-X, nomeadamente [7], [17], [13] e [10].

É óbvio, por comparação directa, que a aproximação de ordem zero do operador de *spin*⁴³, é da mesma ordem de grandeza que a primeira parcela da aproximação de primeira ordem do operador de momento linear⁴⁴.

A aproximação do elemento de matriz do operador 2.62

$$\langle c | \vec{\mathcal{O}} | a \rangle = \langle c | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} (\vec{P} - i\vec{k} \times \hbar\vec{s}) \cdot \vec{\epsilon} | a \rangle \simeq \langle c | i m \omega \vec{r} \cdot \vec{\epsilon} - \frac{i\hbar}{2} \vec{k} \times (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{\epsilon} - \frac{m\omega}{2} \vec{k} \cdot \vec{r} \vec{r} \cdot \vec{\epsilon} | a \rangle \quad (2.91)$$

corresponde a considerar a primeira parcela até à primeira ordem em $i\vec{k} \cdot \vec{r}$ e a segunda, inferior em grandeza, apenas em ordem zero. 2.91 constitui, em virtude das considerações feitas acima, uma aproximação coerente. A aproximação coerente de ordem mais baixa deste elemento de matriz consiste em considerar apenas a parcela do operador momento linear e $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \simeq 1$ ⁴⁵. Os operadores que figuram nas três parcelas de 2.91 *impõem* regras de selecção distintas aos estados atómicos $|a\rangle$ e $|c\rangle$. Logo, o produto $\langle a | \mathcal{O}^\dagger(\vec{k}', \vec{\epsilon}') | c \rangle \langle c | \mathcal{O}(\vec{k}, \vec{\epsilon}) | a \rangle$ não se desdobra em nove parcelas mas, quando muito em cinco, correspondendo as três primeiras a termos quadráticos puros:

- $(m\omega)^2 \vec{\epsilon}' \cdot \langle a | \vec{r} | c \rangle \langle c | \vec{r} | a \rangle \cdot \vec{\epsilon}$ – termo dipolar eléctrico, já tratado anteriormente e cuja forma final⁴⁶ é 2.86;

⁴³Correspondente a considerar $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \simeq 1$.

⁴⁴Parcela dipolar magnética.

⁴⁵Esta conjunção constitui o que se denomina por aproximação dipolar eléctrica (*E1*) para esta amplitude de dispersão. Desta forma, esta aproximação corresponde a desprezar a variação espacial dos campos da radiação na região em que ocorre a interacção entre estes e a matéria assim como os seus efeitos magnéticos.

⁴⁶Para átomos com simetria cilíndrica em torno da direcção definida pelo momento magnético.

- $-\frac{\hbar^2}{4} \vec{\epsilon}' \cdot \vec{k}' \times \langle a | \vec{L} + 2\vec{S} | c \rangle \langle c | \vec{L} + 2\vec{S} | a \rangle \times \vec{k} \cdot \vec{\epsilon}$ – termo dipolar magnético;
- $\frac{(m\omega)^2}{4} \sum_{s,t,u,v} \epsilon'_s k'_t \epsilon_u k_v \langle a | r_s r_t - \delta_{st} r^2/3 | c \rangle \langle c | r_u r_v - \delta_{uv} r^2/3 | a \rangle$ – termo quadropolar eléctrico, que se reescreveu tirando partido da transversalidade do campo, i.e., de $\vec{k} \cdot \vec{\epsilon} = \vec{k}' \cdot \vec{\epsilon}' = 0$.

Dois dos termos cruzados, do tipo dipolar magnético – quadropolar eléctrico, poderão ser não nulos, sendo em todo o caso dados por:

- $\frac{im\hbar\omega}{4} \sum_{s,t} \epsilon'_s k'_t \langle a | r_s r_t - \delta_{st} r^2/3 | c \rangle \langle c | \vec{L} + 2\vec{S} | a \rangle \times \vec{k} \cdot \vec{\epsilon}$;
- $\frac{im\hbar\omega}{4} \vec{\epsilon}' \cdot \vec{k}' \times \langle a | \vec{L} + 2\vec{S} | c \rangle \sum_{u,v} \langle c | r_u r_v - \delta_{uv} r^2/3 | a \rangle$.

O termo dipolar eléctrico é dominante, sendo os restantes quatro comparáveis em ordem de grandeza. Estes termos que acabámos de enumerar são as contribuições mais importantes para a amplitude de dispersão 2.61. Sendo a secção eficaz proporcional ao quadrado do módulo da amplitude de dispersão, podem surgir termos de interferência entre os cinco termos enunciados resultando em termos de ordem de grandeza intermédia sempre que incluíam o termo dipolar eléctrico; também são possíveis termos de interferência com f_0 , que representa a dispersão de Thomson, neste caso seria dominante a interferência entre a contribuição ressonante dipolar eléctrica pura e f_0 .

Refira-se, de passagem, o trabalho de Namikawa K. *et al* [18], onde se considerou a parcela relativa ao operador \vec{P} aproximada até à ordem zero (aproximação dipolar eléctrica), e a parcela onde participa o operador \vec{S} (de spin), até à primeira ordem (sendo as contribuições de ordem zero nulas).

Deste modo, com⁴⁷

$$\langle c | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{P} | a \rangle \cdot \vec{\epsilon} \simeq -\frac{im(E_a - E_c)}{\hbar} \vec{r}_{ca} \cdot \vec{\epsilon}$$

e

$$-i\hbar \langle c | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{S} | a \rangle \cdot \vec{\epsilon} \times \vec{k} \simeq \hbar \left(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ca} \right) \left(\vec{S}_{ca} \cdot \vec{\epsilon} \times \vec{k} \right)$$

tem-se

$$f' \simeq \frac{2}{m\Gamma_c(x-i)} \left\{ \left[\frac{im}{\hbar} (E_a - E_c) \vec{\epsilon}' \cdot \vec{r}_{ac} + \hbar (\vec{k}' \cdot \vec{r}_{ac}) (\vec{S}_{ac} \cdot \vec{\epsilon}' \times \vec{k}') \right] \left[-\frac{im}{\hbar} (E_a - E_c) \vec{r}_{ca} \cdot \vec{\epsilon} + \hbar (\vec{r}_{ca} \cdot \vec{k}) (\vec{S}_{ca} \cdot \vec{\epsilon} \times \vec{k}) \right] \right\}$$

logo

$$\begin{aligned} f' \simeq \frac{E_a - E_c + \hbar\omega + i\Gamma_c/2}{(E_a - E_c + \hbar\omega)^2 + \Gamma_c^2/4} \{ & m \left(\frac{E_a - E_c}{\hbar} \right)^2 (\vec{\epsilon}' \cdot \vec{r}_{ac}) (\vec{r}_{ca} \cdot \vec{\epsilon}) \quad \text{(I)} \\ & + i \frac{\omega^2 (E_a - E_c)}{c^2} [(\vec{\epsilon}' \cdot \vec{r}_{ac}) (\vec{r}_{ca} \cdot \hat{k}) \vec{S}_{ca} \cdot \vec{\epsilon} \times \hat{k} - (\hat{k}' \cdot \vec{r}_{ac}) (\vec{r}_{ca} \cdot \vec{\epsilon}) \vec{S}_{ac} \cdot \vec{\epsilon}' \times \hat{k}'] \quad \text{(II)} \\ & + \frac{\hbar^2 \omega^4}{mc^4} (\hat{k}' \cdot \vec{r}_{ac}) (\vec{r}_{ca} \cdot \hat{k}) [\vec{\epsilon}' \times \hat{k}' \cdot \vec{S}_{ac}] [\vec{S}_{ca} \cdot \vec{\epsilon} \times \hat{k}] \quad \text{(III)} \}. \end{aligned} \quad (2.92)$$

Estes autores consideram de seguida a interferência entre a parte real de (II)

e a amplitude de dispersão de Thomson (f_0) para um monocristal de níquel,

obtendo daí expressões para o *flipping ratio*, em condições de ressonância.

⁴⁷Ver apêndice 6.1.

2.4 Estruturas magnéticas: exemplos

Considerem-se os átomos (ou iões) de um sólido cristalino com momento magnético permanente não-nulo, i.e., com sub-níveis parcialmente preenchidos. Naturalmente, os electrões e os núcleos destes átomos interagem, caso contrário o sólido não se formaria. No entanto, a complexidade resultante de contemplar todas as interacções de um tão grande número de partículas (da ordem de grandeza do número de Avogadro) foi, até hoje, intratável. O modelo de electrões independentes, em que se baseia a teoria de bandas que permite explicar e prever muitas das propriedades únicas do estado sólido, é insuficiente na maior parte dos casos em que ocorre ordenamento magnético. Têm surgido, ao longo dos tempos, abordagens simplificadoras do problema, sendo a teoria do campo molecular de Weiss uma das primeiras. Um modelo que produz bons resultados, e que do ponto de vista teórico se pode justificar em muitas situações, consiste na utilização de um hamiltoniano efectivo construído à custa das componentes do momento angular (hamiltoniano de Heisenberg). Não restam dúvidas de que a interacção dominante conducente ao ordenamento dos momentos magnéticos nos sólidos a temperaturas da ordem da centena de graus Kelvin é essencialmente electrostática, desempenhando o princípio de exclusão de Pauli (que se aplica aos electrões e a todas as partículas de spin semi-inteiro) um papel crucial. A parte da energia total electrónica que se pode representar por um hamiltoniano efectivo dependente da orientação relativa dos momentos magnéticos atómicos pode

escrever-se como

$$H = - \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} J_{\vec{R}, \vec{R}'} \vec{m}_{\vec{R}} \cdot \vec{m}_{\vec{R}'}$$

A temperaturas suficientemente baixas, esta fracção da energia do sistema, correlacionada com a orientação relativa dos momentos magnéticos de átomos próximos, impõe uma ordenação de longo alcance⁴⁸ destes momentos. Deste modo, surgem arranjos periódicos dos momentos dipolares magnéticos dos átomos do sólido. Quando numa porção macroscópica do sólido os momentos individuais estão alinhados paralelamente, originando um momento total macroscópico não nulo, a estrutura diz-se ferromagnética. O ferromagnetismo é o arranjo periódico de momentos individuais mais fácil de descrever, já que a célula unitária primitiva correspondente coincide com a célula unitária primitiva da densidade de carga electrónica⁴⁹. No entanto, raramente um monocristal coincide com um único domínio de momentos magnéticos⁵⁰. Os materiais conhecidos exibem outras formas de ordenamento magnético, distintas do ferromagnetismo, cujas células unitárias primitivas não coincidem com a célula cristalográfica. Ainda assim, em muitos destes casos,⁵¹ a célula magnética é múltipla da célula cristalográfica, sendo as suas estruturas magnéticas comensuráveis com o ordenamento de carga.

⁴⁸Macroscópica.

⁴⁹Frequentemente designada por célula cristalográfica.

⁵⁰No caso das estruturas magnéticas periódicas utiliza-se a expressão *monodomínio* em vez de *monocristal*. Um monocristal (ferromagnético) arrefecido em condições isotrópicas apresenta tipicamente mais do que um (mono)domínio, ou seja, possui várias regiões extensas no interior das quais o alinhamento dos momentos se faz segundo a mesma direcção, sendo distintas as direcções preferidas em cada uma dessas regiões, embora relacionadas pelo grupo pontual de simetria do arranjo periódico de carga.

⁵¹Tendo a sua discussão sido iniciada na secção 2.3.2

Por razões de comodidade, a descrição da estrutura magnética faz-se habitualmente com base na célula cristalográfica e em pares de vectores (\vec{m}, \vec{k}) . O primeiro destes vectores tem dimensões de um momento magnético dipolar, e é modulado por uma função com uma periodicidade determinada pelo vector \vec{k} , o vector de propagação, que tem dimensões de vector de onda. Desta forma, o momento dipolar magnético $\vec{m}_j(\vec{R})$ do átomo com vector posição

$$\vec{r} = \vec{r}_j + \vec{R} = (x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}) + n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} = (x_j + n_1) \vec{a} + (y_j + n_2) \vec{b} + (z_j + n_3) \vec{c}$$

escreve-se como

$$\vec{m}_j(\vec{R}) = \sum_{\vec{k}} \vec{m}_j(\vec{k}) e^{-2\pi i(n_1 k_x + n_2 k_y + n_3 k_z)}, \quad (2.93)$$

onde k_x , k_y e k_z são as coordenadas fraccionárias do vector de propagação \vec{k} na base recíproca da base cristalográfica \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} . A expressão 2.93 não é mais que a expansão em série de Fourier de uma função periódica, em que os vectores \vec{k} pertencem à primeira zona de Brillouin. Note-se que por $\vec{m}_j(\vec{R})$ ser real se tem $\vec{m}_j^*(\vec{k}) = \vec{m}_j(-\vec{k})$, ou ainda, que se pode expandir como:

$$\vec{m}_j(\vec{R}) = \sum_{\vec{k}} \mathcal{R}e(\vec{m}_j(\vec{k})) \cos[2\pi(n_1 k_x + n_2 k_y + n_3 k_z)] + \mathcal{I}m(\vec{m}_j(\vec{k})) \sin[2\pi(n_1 k_x + n_2 k_y + n_3 k_z)], \quad (2.94)$$

verificando-se sempre

$$\sum_{\vec{k}} \mathcal{I}m(\vec{m}_j(\vec{k})) \cos[2\pi(n_1k_x+n_2k_y+n_3k_z)] - \mathcal{R}e(\vec{m}_j(\vec{k})) \sin[2\pi(n_1k_x+n_2k_y+n_3k_z)] = 0. \quad (2.95)$$

As estruturas magnéticas conhecidas são descritas por uma expansão da forma 2.93, ou 2.94, com um número reduzido de parcelas. Este facto significa que existem alguns vectores \vec{k} da 1ª zona de Brillouin que conduzem a configurações magnéticas mais estáveis⁵². É muito frequente que o mínimo da energia seja dado por um vector \vec{k} apenas, mas são conhecidas várias estruturas magnéticas cuja descrição exige o uso de dois, três e até quatro [19] vectores de propagação. Quando um vector \vec{k} , associado a uma componente $m(\vec{k})$, corresponde a um arranjo estável dos momentos individuais do sólido, o mesmo também sucede a qualquer vector \vec{k}' que resulte de \vec{k} por aplicação das operações de simetria do grupo pontual do sólido⁵³. Isto significa que a estrutura magnética global do material só poderá ser completamente descrita, em condições isotrópicas, se se recorrer a todos estes vectores de propagação. *Grosso modo*, pode ocorrer uma de duas situações⁵⁴. A primeira consiste na coexistência de vários domínios⁵⁵ cujas estruturas magnéticas, em cada mono-domínio, se descrevem com um número reduzido de vectores da estrela de \vec{k} , eventualmente apenas um. A segunda corresponde à existência de um

⁵²Que correspondem a mínimos da energia.

⁵³O conjunto destes vectores é designado pela estrela de \vec{k} .

⁵⁴Com o significado de que podem corresponder ao mínimo da energia livre.

⁵⁵Porções do material de dimensões macroscópicas.

monodómio multi-k cuja estrutura magnética se descreve necessariamente utilizando todos os vectores da estrela de \vec{k} ⁵⁶. Note-se ainda que um vector de propagação $\vec{k} = \frac{\vec{G}}{2}$, em que \vec{G} é um vector da rede recíproca, corresponde a um ponto de simetria elevada da fronteira da 1ª zona de Brillouin e está associado a uma estrutura antiferromagnética de momentos magnéticos vizinhos simétricos ao longo da direcção dada por \vec{k} . No caso das redes cúbicas existem apenas dois vectores de propagação possíveis: $(1\ 0\ 0)$ e $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, correspondendo a estruturas do tipo I e II, respectivamente.

Considere-se a *mini-colecção* de estruturas magnéticas que se segue, através da qual se pretende esclarecer as noções de arranjo multi-k e arranjo incomensurável⁵⁷.

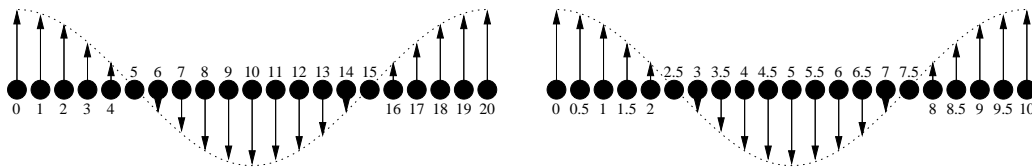


Figura 2.2: Estruturas magnéticas do tipo onda sinusoidal transversal de amplitude. Os dois exemplos diferem apenas na descrição formal da periodicidade.

A figura 2.2 ilustra fragmentos de dois arranjos magnéticos unidimensionais idênticos, em que existe uma modulação sinusoidal transversal comensurável dos momentos magnéticos. Os fragmentos representados diferem

⁵⁶De facto, são também conhecidas estruturas magnéticas que envolvem um dado \vec{k} e seus harmónicos superiores, que não pertencem à estrela de \vec{k} ; também é possível que ocorra uma degenerescência entre estrelas distintas de dois vectores de propagação dados.

⁵⁷Utilizaram-se, sempre que necessário, as técnicas matemáticas elementares da teoria da transformação discreta de Fourier (DFT, do acrónimo inglês *Discrete Fourier Transform*).

apenas na descrição das posições atómicas: à direita utiliza-se uma célula unitária dupla da célula unitária usada à esquerda. Para o fragmento representado mais à esquerda, tem-se

$$\vec{m}_n = \frac{m}{2} \hat{j} e^{-i0.1\pi n} + \frac{m}{2} \hat{j} e^{i0.1\pi n} = m \cos(0.1\pi n) \hat{j}, \quad n = \dots, -1, 0, 1, 2, \dots$$

A estrutura magnética (em ambos os casos) é de k-simples, embora surjam no desenvolvimento de Fourier dois vectores de propagação simétricos, $(\frac{1}{20} \ 0)$ e $(-\frac{1}{20} \ 0)$. A estrutura da direita (idêntica à da esquerda) descreve-se, no entanto, utilizando os vectores de propagação $(\frac{1}{10} \ 0)$ e $(-\frac{1}{10} \ 0)$, sendo o momento magnético em cada posição atómica dado por

$$\vec{m}_n = m \cos(0.2\pi n) \hat{j}, \quad n = \dots, -1, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 1, \dots$$

O objectivo, meramente pedagógico, de utilizar duas células unitárias diferentes é o de ilustrar em que medida a descrição da periodicidade é afectada por uma determinada escolha de célula convencional. Os compostos que se estudaram no âmbito desta tese possuem redes de Bravais cúbicas de faces centradas. A célula convencional não-primitiva a que é habitual reportar as coordenadas, tanto no espaço directo como no espaço recíproco, é uma célula cúbica convencional com um volume quádruplo do volume primitivo. Assim, nos casos que se apresentam nos últimos capítulos, a descrição matemática das estruturas com vectores de propagação paralelos aos vectores

da base é semelhante à do exemplo da direita, no sentido em que o vector de propagação tem um módulo duplo do que se poderia inicialmente esperar e é necessário recorrer a coordenadas semi-inteiras na localização dos átomos da célula unitária.

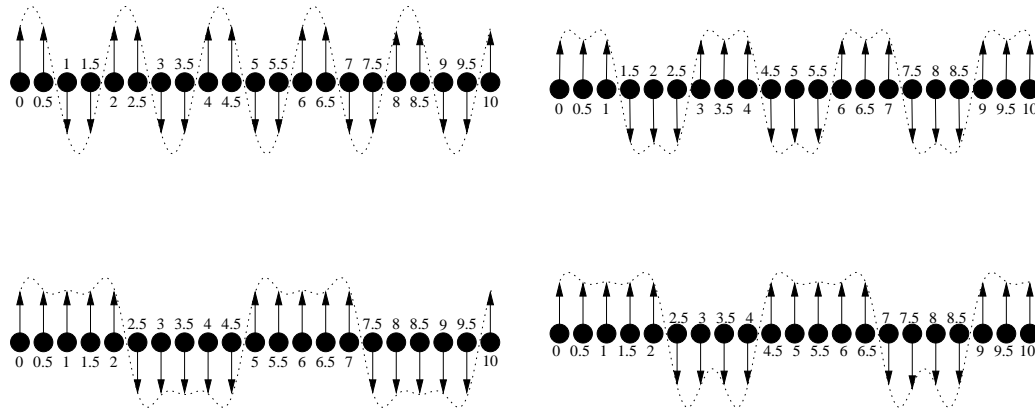


Figura 2.3: Estruturas magnéticas dos tipos, da esquerda para a direita e de cima para baixo, $2 + 2-$, $3 + 3-$, $5 + 5-$ e $5 + 4-$. A descrição matemática da periodicidade é feita considerando uma célula cristalográfica dupla.

A figura 2.3 contém um conjunto de quatro arranjos magnéticos unidimensionais com diferentes *quadraturas*, ainda considerando uma célula cristalográfica dupla. Estão representadas, por esta ordem, estruturas do tipo $2 + 2-$, $3 + 3-$, $5 + 5-$ e $5 + 4-$. Todas as formas de ordenamento ilustradas são transversais (por comodidade de representação), e de k -simples, embora também todas, excepto a primeira, possuam nas suas representações de Fourier, para além de um vector \vec{k} , alguns dos harmónicos superiores desse mesmo \vec{k} . As ferramentas matemáticas necessárias para calcular estas expressões são elementares, e enquadram-se no tópico das transformadas de

Fourier discretas [20].

$$\begin{aligned}
\vec{m}_n^{2+2-} &= \frac{m\hat{j}}{\sqrt{2}} [e^{i\pi/4} e^{-i\pi n} + c.c.] \\
\vec{m}_n^{3+3-} &= \frac{m\hat{j}}{3} [(1 + \sqrt{3}i) e^{-i2\pi/3 n} + 0.5e^{-i2\pi n} + c.c.] \\
\vec{m}_n^{5+5-} &= \frac{m\hat{j}}{5} [(1 + 2i(\sin \pi/5 + \sin 2\pi/5)) e^{-i2\pi/5 n} + \\
&\quad + (1 + 2i(-\sin \pi/5 + \sin 2\pi/5)) e^{-i6\pi/5 n} + 0.5e^{-i2\pi n} + c.c.] \\
\vec{m}_n^{5+4-} &= \frac{m\hat{j}}{9} [1 + ((1 + 2i(s\pi/9 + s2\pi/9 + s3\pi/9 + s4\pi/9)) e^{-i4\pi/9 n} + \\
&\quad + (1 + 2i(s\pi/9 - s2\pi/9 - s3\pi/9 + s4\pi/9)) e^{-i8\pi/9 n} + \\
&\quad + (1 + 2is3\pi/9) e^{-i12\pi/9 n} + \\
&\quad + (1 + 2i(s\pi/9 - s2\pi/9 + s3\pi/9 - s4\pi/9)) e^{-i16\pi/9 n} + c.c.)].
\end{aligned} \tag{2.96}$$

A solução sólida cristalina $UP_{0.8}S_{0.2}$, cujo estudo se apresenta e discute no capítulo 4, possui fases antiferromagnéticas do tipo $2 + 2-$ e $3 + 3-$. Duas propriedades destes ordenamentos que serão mais tarde invocadas, e que se constataam prontamente a partir dos desenvolvimentos acima apresentados, são:

- uma estrutura $2 + 2-$ não possui harmónicos superiores;
- numa estrutura $3 + 3-$ a existência de apenas um harmónico superior garante uma quadratura perfeita e a proporção entre os quadrados das amplitudes das componentes correspondentes a $k = \frac{1}{3}$ e $3k$ é de $16 : 1$.

As quatro figuras que seguem servem especialmente para clarificar alguns aspectos relativos à classificação de estruturas magnéticas de multi-k e não-colineares. Com este objectivo, tira-se partido das vantagens da repre-

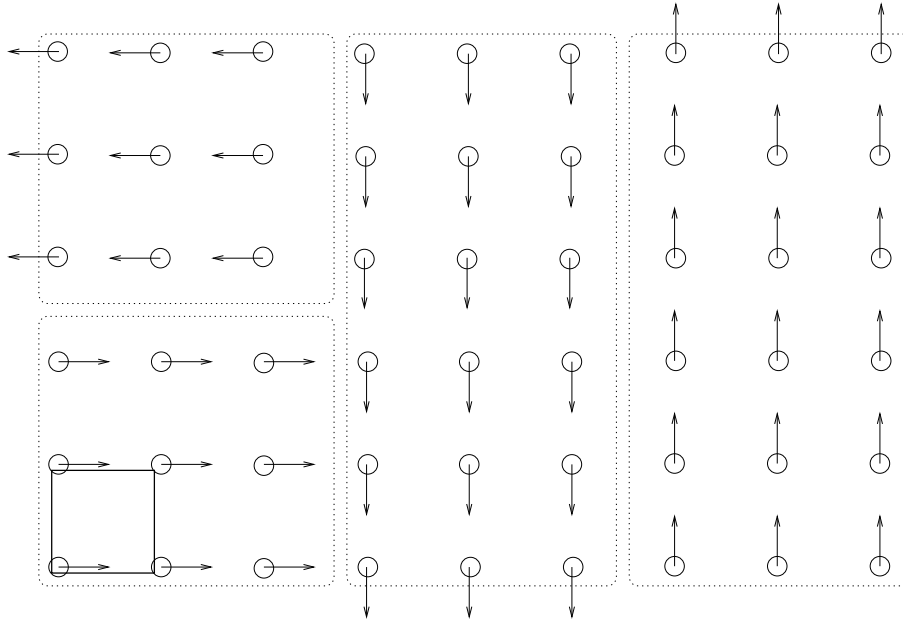


Figura 2.4: Ferromagnete numa rede quadrada. Quatro domínios de configuração distintos estão evidenciados por um contorno pontilhado.

sentação exacta (sem artifícios de perspectiva) de ordenamentos modelo bidimensionais. A figura 2.4 é trivial e corresponde a um ferromagnete numa rede quadrada. Note-se que a célula cristalográfica e a célula magnética são coincidentes. Os vários domínios de configuração estão marcados a pontilhado, sendo visíveis quatro domínios distintos; tem-se $\vec{k} = 0$ e $\vec{m} = m(0) [0 \ 1]/a$, para o domínio representado mais à direita. A estrutura de um ferromagnete é obviamente colinear e de k -simples.

A figura 2.5 tem representado um antiferromagnete de rede quadrada. A célula cristalográfica está marcada a cheio e a célula magnética a tracejado. Neste caso, existem apenas duas orientações distintas para os eventuais domínios; tem-se $\vec{m}_{n_1 \ n_2} = m_0 \cos(\pi n_2) [0 \ 1]/a$ para o domínio da esquerda. A estrutura é colinear e de k -simples, sendo o vector de propagação dado por

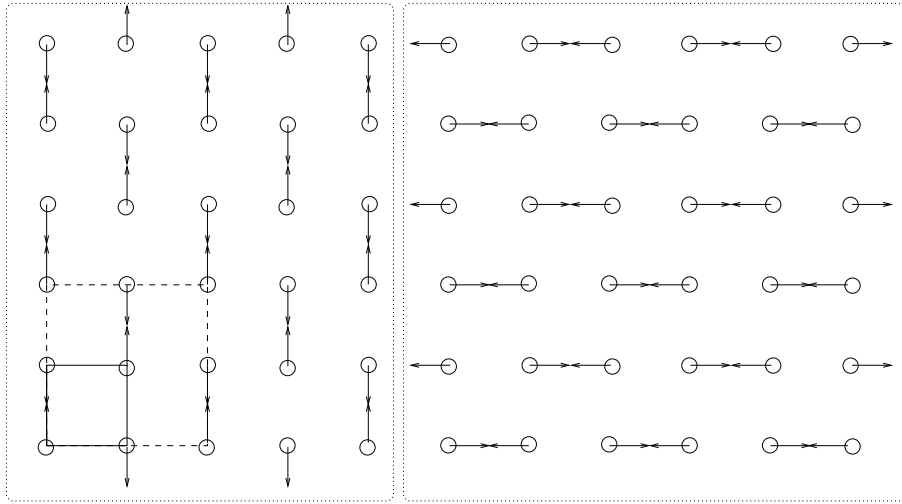


Figura 2.5: Estrutura bidimensional quadrada com um ordenamento antiferromagnético. Estão representados dois domínios de configuração distintos.

$\vec{k} = (0 \frac{1}{2})$, como se conclui da comparação directa da expressão anterior com 2.94.

A figura 2.6 contém representações de dois tipos de ferrimagnetes em que existe sobreposição de uma componente antiferromagnética com uma componente ferromagnética. No exemplo da esquerda as duas componentes têm a mesma direcção, no exemplo da direita, têm direcções perpendiculares. Para o domínio mais à esquerda do ferrimagnete da esquerda, tem-se $\vec{m}_{n_1 n_2} = (m_0 + m_{(0 \ 1/2)} \cos(\pi n_2)) [0 \ 1]/a$. Para o domínio à direita e em cima, do ferrimagnete da direita, verifica-se $\vec{m}_{n_1 n_2} = m_0 [0 \ 1]/a + m_{(1/2 \ 0)} \cos(\pi n_1) [1 \ 0]/a$. O ferrimagnete da esquerda é colinear e o da direita é não colinear, mas as estruturas são ambas de k simples embora se utilizem dois vectores \vec{k} distintos na descrição de um monodomínio qualquer, quer de uma quer de outra. Sempre que um dos vários vectores \vec{k} intervenientes na expansão 2.93

é $\vec{k} = 0$, este não deve ser contabilizado, no que diz respeito à classificação da multiplicidade da estrutura.

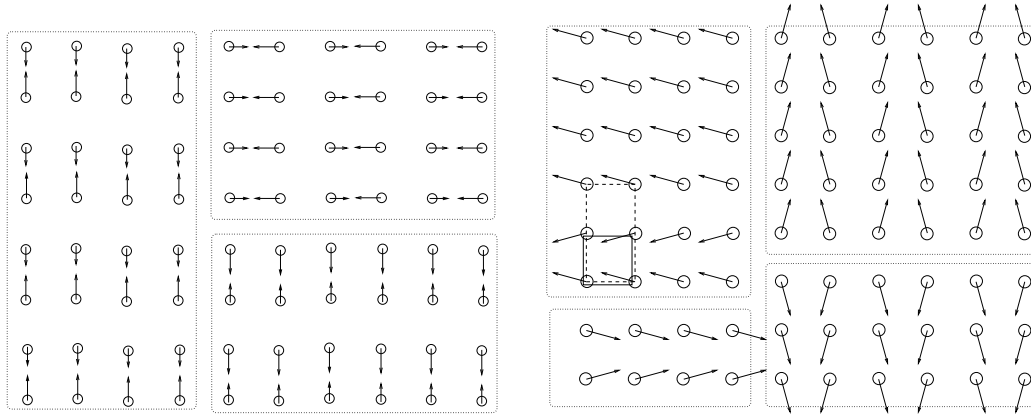


Figura 2.6: Dois ferrimagnetes em que coexistem uma componente antiferromagnética e uma componente ferromagnética. No exemplo da esquerda as duas componentes têm a mesma direcção, no exemplo da direita, as duas componentes têm direcções perpendiculares.

O exemplo anterior mostra como o conceito de não-colinearidade é distinto do de carácter multi-k. Com figura seguinte (2.7) pretende-se aprofundar esta distinção. A figura 2.7 representa antiferromagnete triangular numa rede hexagonal. A célula cristalográfica está marcada a cheio enquanto a célula magnética a tracejado. Neste caso, existem somente duas orientações distintas para os eventuais domínios.

$$\vec{m}_{n_1 n_2} = m/a \left(\left[-\frac{\sqrt{3}}{6} - i \frac{\sqrt{3}}{3} \right] e^{-2\pi i(n_1 - n_2)/3} + \left[-\frac{\sqrt{3}}{6} + i \frac{\sqrt{3}}{3} \right] e^{2\pi i(n_1 - n_2)/3} \right)$$

que, após manipulações algébricas, se reduz a

$$\vec{m}_{n_1 n_2} = m/a \left([-1 \ 2]/\sqrt{3} \cos(2\pi(n_1 - n_2)/3) + [1 \ 0] \sin(2\pi(n_1 - n_2)/3) \right),$$

é a expressão do momento magnético para o domínio da esquerda. A estrutura é não-colinear e de k -simples, embora surjam dois vectores de propagação distintos, $(1/3 \ -1/3)$ e $(-1/3 \ 1/3)$. A necessidade do recurso a um par de vectores de propagação do tipo \vec{k} e $-\vec{k}$, para certos vectores de propagação, resulta de $\vec{m}(\vec{R})$ ter de ser real. Assim, este tipo de estruturas é classificada como sendo de k -simples e não de k -duplo, como a contabilização *tout court* do número de vectores de propagação poderia fazer pensar.

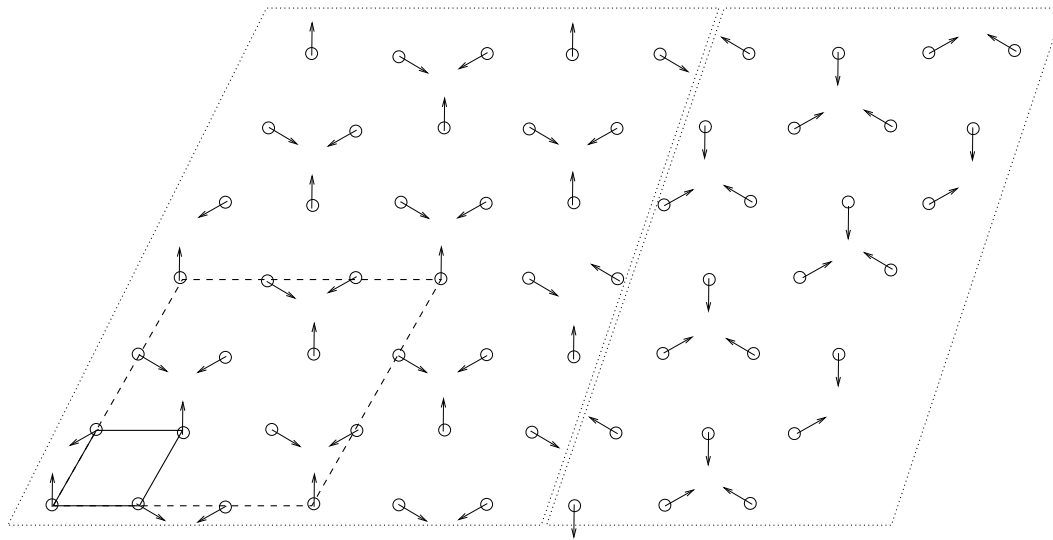


Figura 2.7: Antiferromagnete triangular numa rede hexagonal. A célula cristalográfica está marcada a cheio, a célula magnética a tracejado.

A figura 2.8 apresenta um antiferromagnete, com uma estrutura de k -duplo (necessariamente não-colinear), numa rede quadrada. Note-se que a duas dimensões não é possível construir domínios distintos numa estrutura de k -duplo, tal como numa rede cúbica as estruturas de k -triplo correspondem

necessariamente a um monodomínio. O momento magnético é dado por

$$\vec{m}_{n_1 n_2} = \frac{m}{\sqrt{2}} \hat{i} e^{-i\pi n_1} + \frac{m}{\sqrt{2}} \hat{j} e^{-i\pi n_2} = \frac{m}{\sqrt{2}} (\cos(n_1\pi) \hat{i} + \cos(n_2\pi) \hat{j}).$$

Note-se que no desenvolvimento de Fourier de $\vec{m}(\vec{R})$ constam duas parcelas correspondentes aos vectores de propagação, $(1\ 0)$ e $(0\ 1)$, que pertencem à mesma estrela. No entanto, poderiam ter sido considerados quatro vectores de propagação, por inclusão das parcelas correspondentes aos vectores de propagação simétricos dos dois já considerados e renormalizando $m \leftrightarrow m/2$.

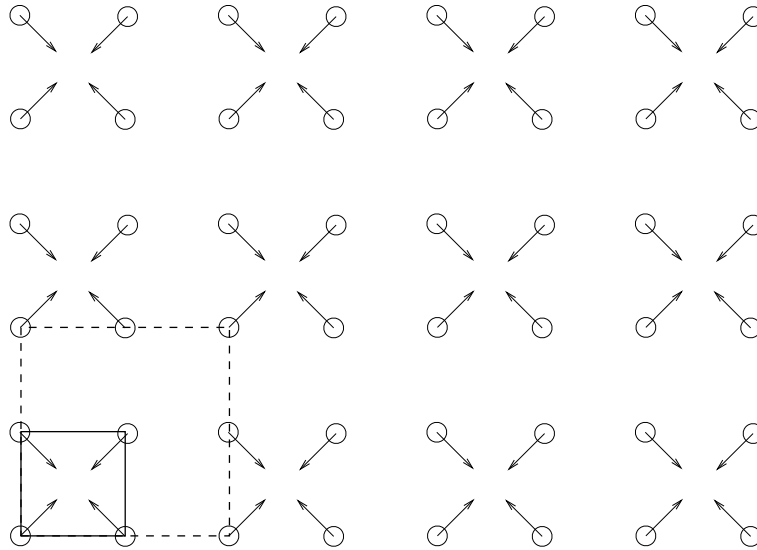


Figura 2.8: Antiferromagnete não-colinear, com uma estrutura de k-duplo, numa rede quadrada.

As figuras seguintes ilustram ordenamentos magnéticos tridimensionais. A representação de objectos 3D no papel pode levar-se a cabo, seguindo as regras do desenho em perspectiva. Estas representações embora verosímeis

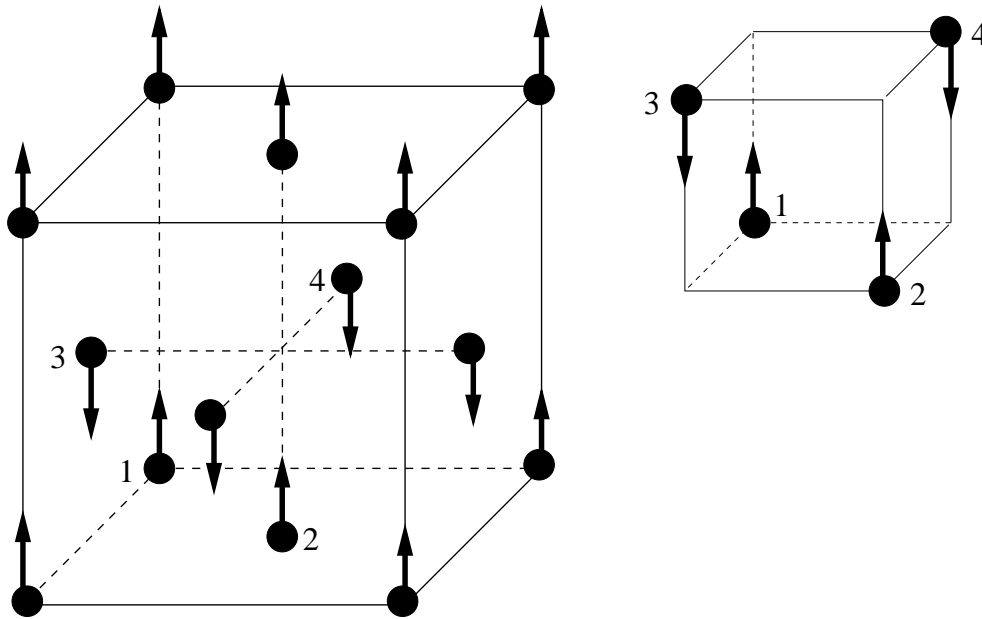


Figura 2.9: Estrutura CFC antiferromagnética do tipo I e de k-simples, logo colinear.

também induzem em erro e exigem quase sempre um grande esforço de leitura. No entanto, referir e representar alguns modelos ideais 3D é imprescindível quando se trabalha com monocristais. As estruturas magnéticas que apresentam a seguir são todas cúbicas e foram escolhidas de forma a esclarecer as noções de antiferromagnetes do tipo I, IA e II, associados novamente à noção de estrutura multi-k. A figura 2.9 representa um monodomínio de uma estrutura antiferromagnética colinear de k-simples, numa rede cúbica de faces centradas (CFC).

$$\vec{m}_{n_1 n_2 n_3} = m \frac{[0 \ 0 \ 1]}{a} e^{-i2\pi n_3} = m \frac{[0 \ 0 \ 1]}{a} \cos(n_3 2\pi).$$

Note-se que a descrição se reporta à célula cúbica convencional, pelo que os

três índices n_1 , n_2 e n_3 são inteiros (vértices) ou semi-inteiros (centros das faces). À direita, mostra-se uma célula assimétrica cúbica, oito vezes menor que a célula convencional, que é mais fácil de perceber.

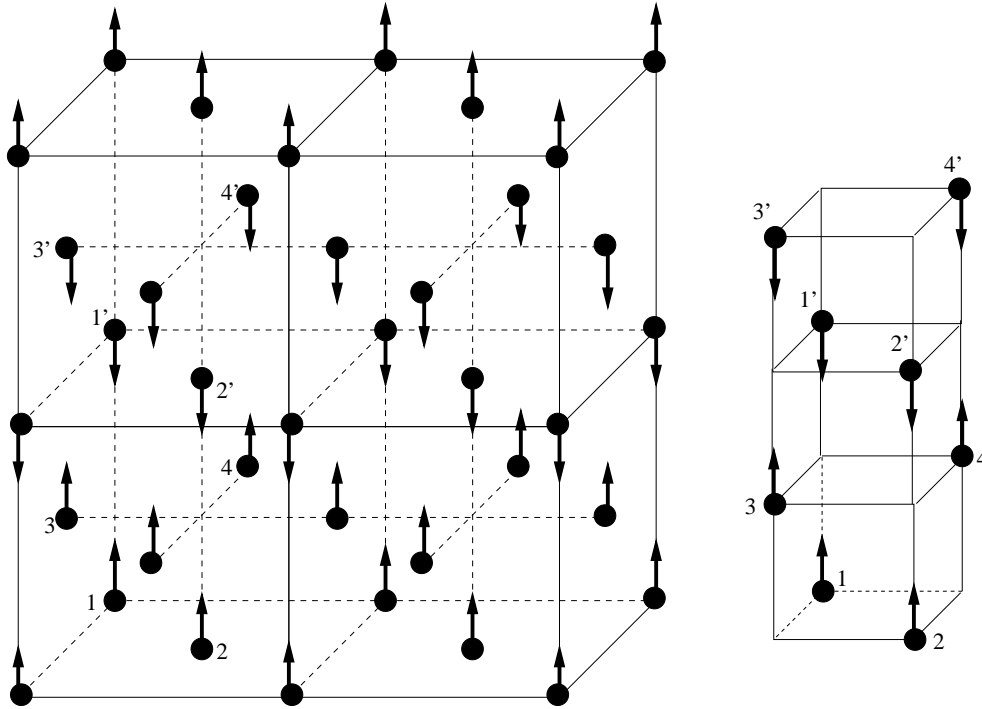


Figura 2.10: Monodomínio xz de um antiferromagnete CFC do tipo I, de k -duplo.

A figura 2.10 ilustra uma rede cúbica de faces centradas com um antiferromagnete do tipo I, tal como o da figura anterior, mas desta vez não colinear e de k -duplo. O arranjo representado corresponde a uma das três orientações possíveis para os domínios, tratando-se de um monodomínio xz em que os momentos magnéticos estão orientados segundo $[1\ 0\ 1]$, $[-1\ 0\ -1]$, $[1\ 0\ -1]$

e $[-1\ 0\ 1]$. O momento magnético é

$$\vec{m}_{n_1\ n_2\ n_3} = \frac{m}{a\sqrt{2}} ([1\ 0\ 0]e^{i2\pi n_1} + [0\ 0\ 1]e^{i2\pi n_3}) = \frac{m}{a\sqrt{2}} ([1\ 0\ 0] \cos(n_1 2\pi) + [0\ 0\ 1] \cos(n_3 2\pi)).$$

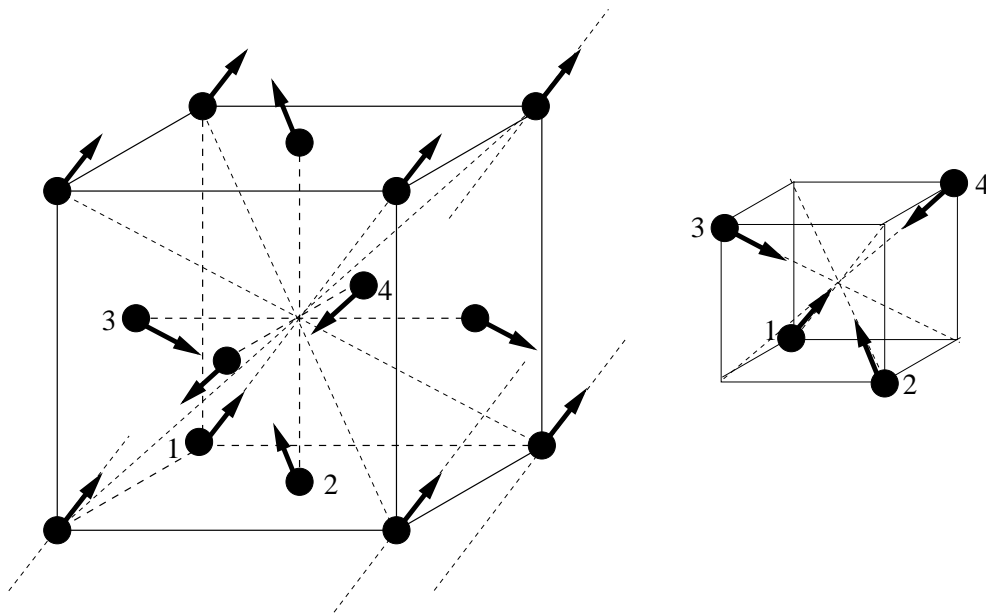


Figura 2.11: Ordenamento antiferromagnético de k triplo numa rede CFC.

A figura 2.11 representa um conjunto de átomos magnéticos formando uma rede *FCC* numa configuração única, não-colinear, antiferromagnética do tipo I e de k -triplo. Os momentos magnéticos estão orientados segundo $[1\ 1\ 1]$, $[-1\ -1\ 1]$, $[-1\ 1\ -1]$ e $[1\ -1\ -1]$. Neste exemplo, verifica-se que

$$\begin{aligned} \vec{m}_{n_1\ n_2\ n_3} &= \frac{m}{a\sqrt{3}} ([1\ 0\ 0]e^{i2\pi n_1} + [0\ 1\ 0]e^{i2\pi n_2} + [0\ 0\ 1]e^{i2\pi n_3}) \\ &= \frac{m}{a\sqrt{3}} ([1\ 0\ 0] \cos(n_1 2\pi) + [0\ 1\ 0] \cos(n_2 2\pi) + [0\ 0\ 1] \cos(n_3 2\pi)). \end{aligned}$$

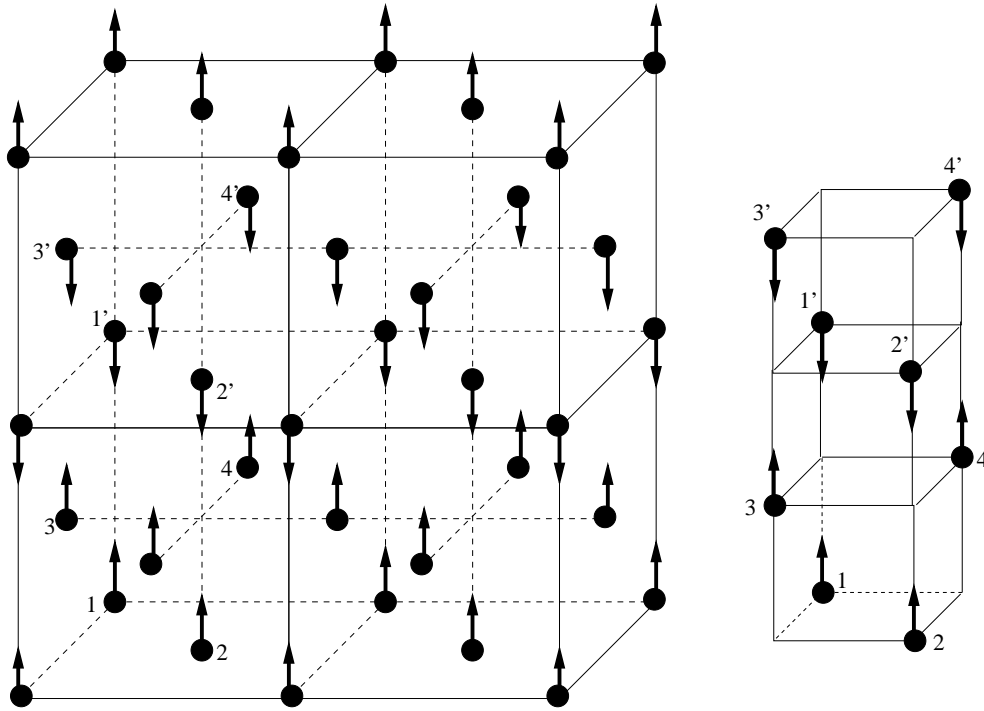


Figura 2.12: Domínio de uma estrutura antiferromagnética do tipo IA de k simples.

A figura 2.12 ilustra um monodomínio de um antiferromagnete cúbico de faces centradas do tipo IA, correspondente a um ordenamento do tipo $++--$, de k simples. O momento magnético é dado por

$$\vec{m}_{n_1 n_2 n_3} = m[0 \ 0 \ 1] \frac{e^{i\pi/4}}{\sqrt{2}a} e^{-in_3\pi} + c.c. = \begin{cases} m[0 \ 0 \ 1]/a \cos(n_3\pi), & n_3 = \text{inteiro} \\ m[0 \ 0 \ 1]/a \sin(n_3\pi), & n_3 = \pm \frac{\text{ímpar}}{2} \end{cases}$$

Finalmente, a figura 2.13 representa um domínio yz numa rede FCC de um antiferromagnete do tipo IA, de k -duplo. Os momentos magnéticos estão orientados segundo $[0 \ 1 \ 1]$, $[0 \ -1 \ -1]$, $[0 \ 1 \ -1]$ e $[0 \ -1 \ 1]$ e são dados pela

expressão

$$\vec{m}_{n_1 n_2 n_3} = \frac{m}{4a} \left([0 \ 1 \ 0] e^{i\pi/4} e^{-i\pi n_2} + [0 \ 0 \ 1] e^{i\pi/4} e^{-i\pi n_3} \right) + c.c.$$

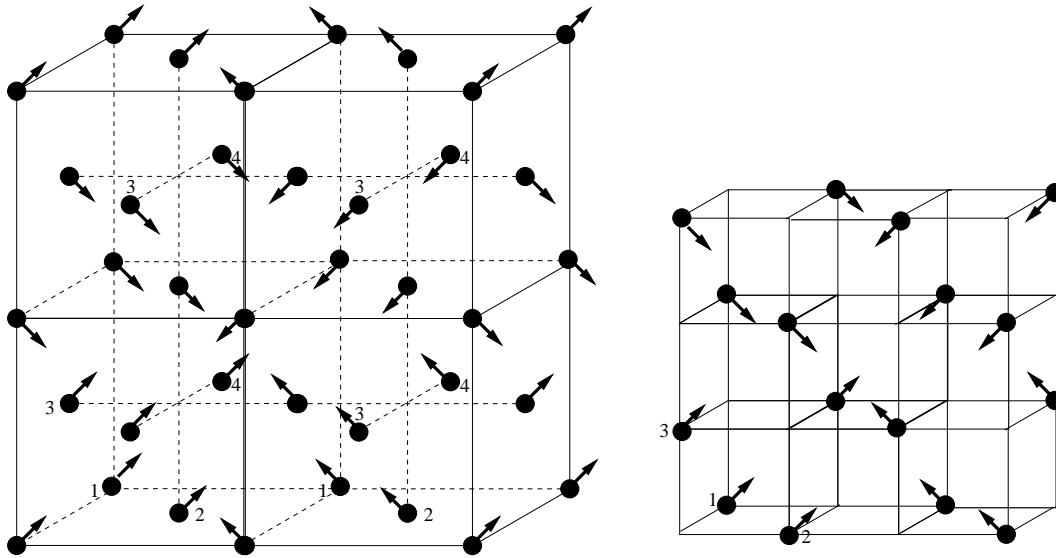


Figura 2.13: Domínio yz de um antiferromagnete do tipo IA (CFC), de k -duplo.

Parte II

Técnicas Experimentais

Capítulo 3

Difracção com radiação de sincrotrão

3.1 A radiação de sincrotrão

A radiação de sincrotrão, por vezes denominada *bremssstrahlung* magnético [21], é toda a radiação electromagnética emitida por partículas carregadas em movimento circular, com velocidades próximas da velocidade da luz no vácuo, i.e., $c \simeq 2.998 \times 10^8$ m/s. Presentemente, utilizam-se feixes ou de electrões ou de positrões em todas as instalações onde se faz uma aplicação prática desta radiação. Este facto resulta da intensidade da radiação emitida ser menor para as partículas mais massivas, visto não se conseguirem atingir, no caso destas últimas, velocidades suficientemente próximas de c .

Inicialmente, esta radiação foi vista apenas como um dos mecanismos de perda de energia em aceleradores projectados por físicos de partículas para



Figura 3.1: As instalações de investigação europeias com radiação de sincrotrão – identificadas com um círculo a cheio. Figura retirada de <http://srs.dl.ac.uk/srworld/world-sr.html>.

realizar as suas experiências, tipicamente colisões de energia elevada. Note-se que, embora a previsão teórica da radiação de sincrotrão remonte ao século XIX, a sua detecção experimental só aconteceu em 1947 [21]. Ainda assim, a utilização desta radiação na investigação experimental em física só se inicia cerca de dez anos mais tarde. Embora com o contributo inegável da física das altas energias, a sua utilização generalizada pela comunidade científica

foi consequência directa da construção de anéis de armazenamento dedicados exclusivamente à produção desta radiação, ou utilizando uma metáfora, do divórcio com a física das altas energias. De entre as muitas grandes instalações para investigação com radiação de sincrotrão existentes nos países do mundo desenvolvido, cerca de 20 estão na Europa, sendo a *European Synchrotron Radiation Facility*, situada no sudeste de França, uma delas.

As expressões quantitativas que permitem caracterizar completamente a radiação de sincrotrão deduzem-se *simplesmente* a partir das equações do

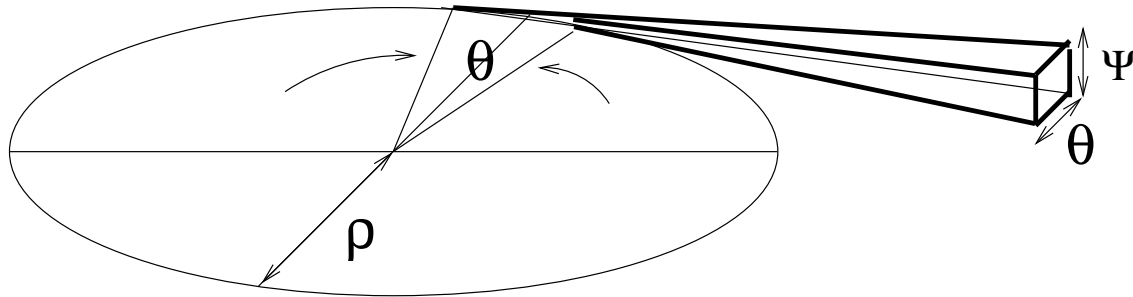


Figura 3.2: Geometria da emissão da radiação de sincrotrão [21].

electromagnetismo de Maxwell [22], sem necessidade nem da relatividade¹ nem da mecânica quântica (Liénard foi o primeiro a publicar a expressão correcta da potência radiada por uma carga numa trajectória circular em 1898), uma vez que as equações do electromagnetismo são invariantes relativistas e os efeitos quânticos em órbitas de raio macroscópico são desprezáveis [23]. Evidentemente, quando a velocidade das cargas é grande (próxima da velocidade da luz), torna-se incontornável o uso da relatividade restrita na dedução

¹Quando as cargas aceleradas se encontram em regima não relativista, i.e., a sua energia é muito inferior à sua massa em repouso.

$F \leftrightarrow$ fluxo de fotões (em s^{-1})	$\theta \leftrightarrow$ ângulo de obs. no plano hor.
$\Psi \leftrightarrow$ ângulo de obs. no plano vert.	$\alpha \leftrightarrow$ constante de estrutura fina
$\gamma \leftrightarrow$ energia dos electrões/ mc^2	$\omega \leftrightarrow$ frequência angular dos fotões
$I \leftrightarrow$ intens. da corr. electrónica	$y = \omega/\omega_c = \epsilon/\epsilon_c$
$\omega_c = 3\gamma^3 c/2\rho$; $\epsilon_c = \hbar\omega_c$	$\rho \leftrightarrow$ raio de curv. da trajectória
$X = \gamma\Psi$	$\xi = y(1 + X^2)^{3/2}/2$

Tabela 3.1: Esclarecimento dos símbolos utilizados na figura 3.2 e na equação 3.1.

das expressões correctas da potência radiada e das distribuições espectral e angulares. As transformações de Lorentz determinam a colimação natural da radiação de sincrotrão em torno da direcção e sentido do movimento – mostra-se que $\sqrt{\langle \theta^2 \rangle} \simeq \frac{1}{\gamma}$ – e o desvio do centro da distribuição espectral no sentido das frequências crescentes – as frequências presentes no espectro da radiação emitida estendem-se até $\omega_c \simeq \omega_0 \gamma^3$, onde $\gamma = (1 - (v/c)^2)^{-\frac{1}{2}}$ e ω_0 é a frequência angular de rotação [22]. Para um sincrotrão de 6 GeV tem-se que $\gamma = E/E_0 \simeq 1.2 \times 10^4$. A distribuição angular da radiação emitida por electrões numa trajectória circular do plano horizontal é dada por [24]

$$\frac{d^2 F}{d\theta d\Psi} = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \gamma^2 \frac{\Delta\omega}{\omega} \frac{I}{e} y^2 (1 + X^2)^2 \left[K_{2/3}^2(\xi) + \frac{X^2}{1 + X^2} K_{1/3}^2(\xi) \right]. \quad (3.1)$$

$K_{2/3}(\xi)$ e $K_{1/3}(\xi)$ são funções de Bessel modificadas de 2^a espécie; o significado dos restantes símbolos utilizados é esclarecido na tabela 3.1.

As duas parcelas de 3.1 dentro de parênteses rectos referem-se às componentes de polarização linear no plano da órbita dos electrões e no plano perpendicular ao plano desta órbita, respectivamente. Quando $\Psi = 0$, a segunda parcela

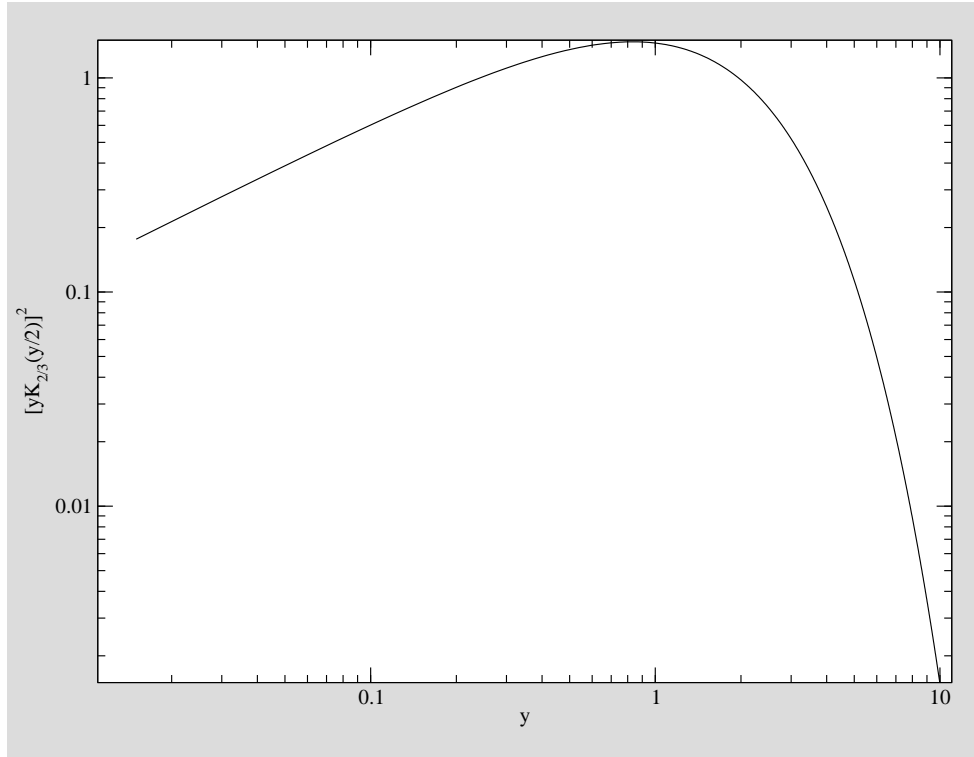


Figura 3.3: Gráfico da função $y^2 K_{2/3}^2(y/2)$, onde $K_{2/3}(y)$ representa uma função de Bessel modificada de 2ª espécie e $y = \epsilon/\epsilon_c$.

é nula e 3.1 tem a forma mais simples²

$$\frac{d^2 F}{d\theta d\Psi} = 1.327 \times 10^{13} E^2[\text{GeV}] I[\text{A}] y^2 K_{2/3}^2(y/2). \quad (3.2)$$

O gráfico de $y^2 K_{2/3}^2(y/2)$ permite concluir que a luz branca, emitida num cone muito estreito em torno da direcção tangencial à trajectória dos electrões, não tem intensidades apreciáveis para energias superiores a $10\epsilon_c$, enquanto que no regime das baixas energias a intensidade ainda é apreciável para energias inferiores a $\epsilon_c/1000$. Os gráficos da figura 3.4, que resultam directamente

²Em $\text{fotões}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{mrad}^{-2}\cdot(0.1\% \text{ largura de banda})^{-1}$.

ESRF – 6 GeV

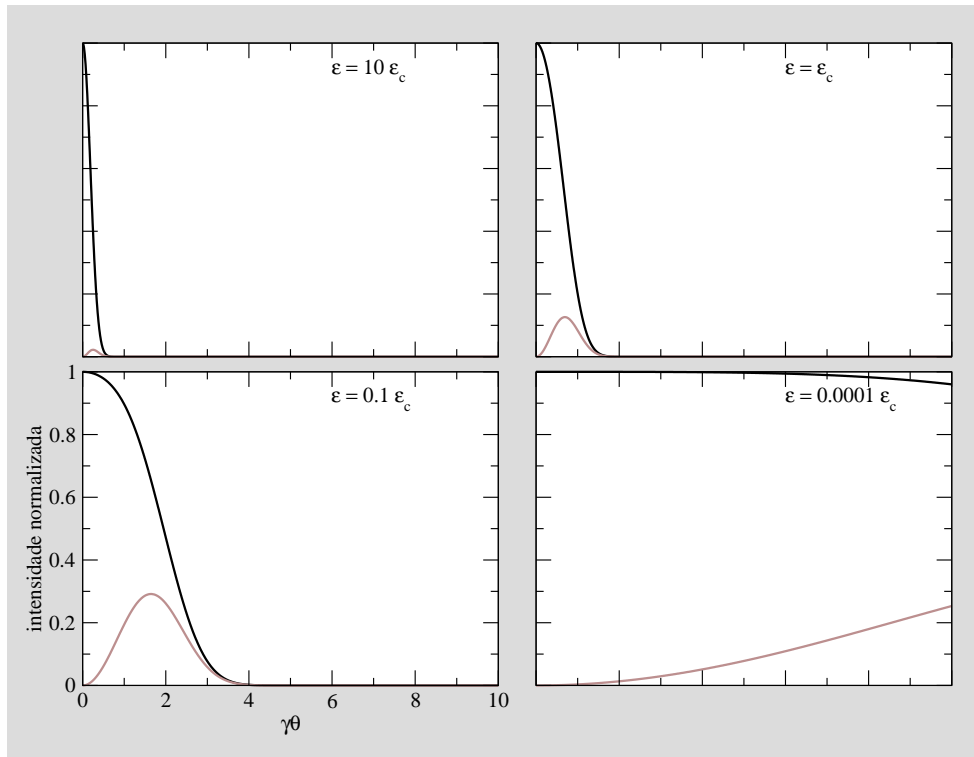


Figura 3.4: Gráficos de I_{\parallel}/I_0 , a preto, e de I_{\perp}/I_0 , a cinzento, *versus* Ψ , para energias da radiação emitida $\epsilon = 10\epsilon_c$, ϵ_c , $0.1\epsilon_c$, $0.0001\epsilon_c$.

de 3.1, justificam as conhecidas propriedades de polarização da radiação de sincrotrão: linearmente polarizada no plano da órbita, com vector de polarização paralelo ao plano da órbita, e circularmente polarizada acima e abaixo do plano da órbita.

3.2 O ESRF

ESRF é o acrónimo da European Synchrotron Radiation Facility, uma instalação de investigação com radiação de sincrotrão, patrocinada por dezanove

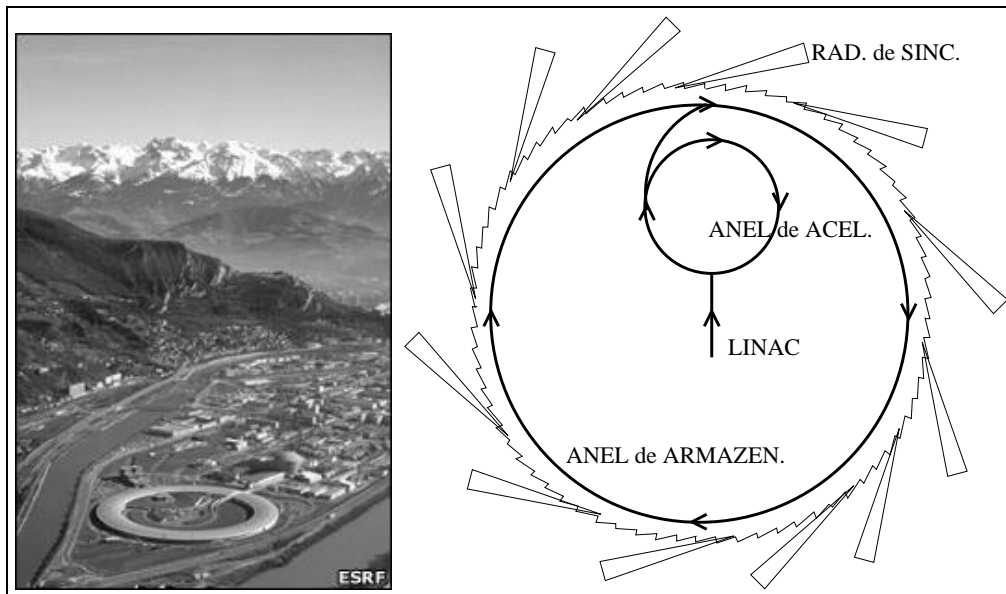


Figura 3.5: Fotografia e esquema do ESRF. A fotografia foi retirada de <http://esrf.eu/AboutUs>.

países (dezoito europeus e Israel). Portugal é membro associado científico do ESRF desde Novembro de 1997, com uma contribuição de 1% de um orçamento anual de cerca de oitenta milhões de euros. O ESRF localiza-se em Grenoble, uma cidade de França próxima da fronteira franco-suíça. Foi construído perto do ponto de confluência entre os rios Isère e Drac, que ocorre em Grenoble. O anel de armazenamento do ESRF contém uma corrente de electrões em circulação com a energia de 6 GeV. Pode funcionar em modo multi-pulsado, com uma corrente de 200 mA, ou em modo mono-pulsado, sendo a corrente de 15 mA. Este anel possui um perímetro de 844.4 m e é alimentado por um anel de aceleração com 300 m de perímetro que, por sua vez, recebe os electrões pré-acelerados até 200 MeV, por um LINAC. Após a chegada ao anel de armazenamento, os electrões circulam neste durante

horas, radiando sempre que são deflectidos. A energia perdida por radiação é compensada em troços lineares de aceleração³. Embora este sincrotrão tenha sido inicialmente concebido para que os pontos de radiação do feixe electrónico fossem originados por deflecção no campo magnético de magnetes multipolares⁴, também possui estações que utilizam feixes de raios-X originados pela deflecção electrónica em magnetes dipolares⁵.

3.3 A estação experimental BM28 - XMaS

A estação experimental BM28 (ou XMaS)⁶ utiliza um feixe de raios-X originados num magnete dipolar (dipolo 28). Está alinhada com uma região de campo menos intenso do seu magnete dipolar, a que corresponde uma energia crítica de 9.8 keV. Esta opção otimiza o fluxo de fotões para as energias das riscas M dos actínideos (3 – 4 keV). Na linha BM28 realizam-se experiências de difracção em monocristais com energias incidentes desde 2.3 keV até 15 keV. O feixe atinge a amostra, situada a cerca de 50 m da fonte da radiação, com dimensões inferiores a $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^7$ e, quando monocromatizado, com uma resolução em energia $dE/E \simeq 2 \times 10^{-4}$. A óptica de colimação e monocromatização do feixe de raios X consiste num conjunto de

³*Radio frequency cavities*, i.e., cavidades onde existe um campo eléctrico periódico, com frequência no domínio do radio (10^5 Hz).

⁴Dispositivos de inserção, em inglês *insertion devices*, com dois tipos de geometria: *Undulators* e *wigglers*. Existem 32 estações que utilizam este tipo de radiação.

⁵*Bending magnets*. Podem funcionar até 32 estações com este tipo de fonte, cuja radiação é, por comparação, de qualidade inferior à de um *wiggler* ou de um *undulator*.

⁶**X-ray Magnetic Scattering**. Informação recolhida em http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM28/XMaS_Description.

⁷*FWHM*

quatro sistemas de fendas com resoluções horizontal e vertical de 2 mm, um monocromador (constituído por um cristal duplo de silício (111), arrefecido por água, onde a maior parte da energia do feixe é perdida); um espelho Zeiss focalizador (feito a partir de um monocristal de silício, cilíndrico, com 116 mm de diâmetro e 1.2 m de comprimento, e deformado através de um sistema pneumático que lhe induz uma curvatura tangencial de 5.5 km, sendo o seu ângulo de reflexão 4.5 mrad⁸); um espelho duplo de pyrex (coberto de paládio até meia largura) para rejeição de harmónicos superiores; e duas janelas de berílio. Estes elementos estão dispostos pela ordem esquematizada na figura 3.6, e encontram-se na primeira de uma série de cabines que constituem esta estação experimental. A cabine experimental, onde reside o difractómetro, contém mais alguns metros de uma dupla tubagem do feixe de radiação, precedida pelo módulo final de fendas para optimização da colimação horizontal e vertical do feixe. O tubo superior contém radiação monocromatizada e o inferior radiação branca, utilizada no estudo de ferromagnetes. Ao longo do tubo superior estão dispostos um conjunto de espelhos de rejeição de harmónicos, uma série de módulos interpermutáveis de atenuadores, fendas de colimação em vácuo e módulos de monitorização do feixe. Finalmente, a radiação é *conduzida* até perto da amostra a irradiar por colimadores telescópicos em vácuo (para minimizar a absorção da radiação pelo ar).

⁸Coberto por uma camada de ródio para maximizar a fracção de feixe reflectida. É o conjunto das duas curvaturas descritas que constitui a superfície toroidal capaz de focar o feixe na amostra.

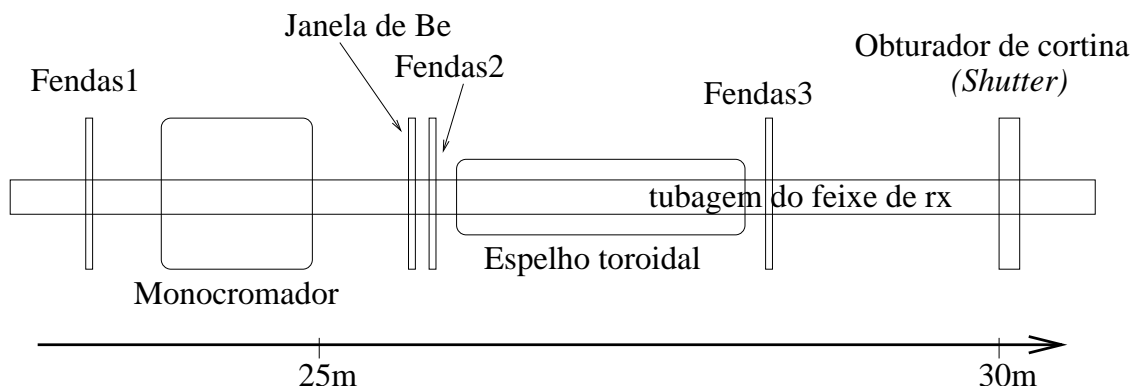


Figura 3.6: Esquema indicando a ordem em que se sucedem os elementos ópticos de monocromatização e focalização da radiação de sincrotrão proveniente do magnete dipolar 28, no ESRF.

O difractómetro propriamente dito é um goniómetro de 11 círculos com três translações X , Y , Z (correspondendo X à translação na vertical). O aparelho permite ainda uma inclinação de $\pm 1^\circ$ dos círculos no plano horizontal, de forma a que o feixe incidente esteja neste plano, uma vez que o espelho toroidal desvia o feixe monocromático segundo um ângulo de 9 mrad com o plano horizontal. Este dispositivo permite a determinação de matrizes de orientação da amostra com o plano de difracção horizontal ou vertical⁹. Uma vez fixada a geometria do plano de difracção, vertical ou horizontal, existem sempre dois eixos redundantes que se podem utilizar para rodar a amostra em torno do vector de difracção. Este procedimento permite discriminar picos resultantes de difracção múltipla e explorar a dependência da intensidade difractada com as polarizações inicial e final da radiação. O de-

⁹O que significa ter eixos ω e 2θ horizontais ou verticais. Dito de outra forma, este aparelho tem a versatilidade de poder funcionar como um difractómetro de 4 círculos no plano vertical ou no plano horizontal.

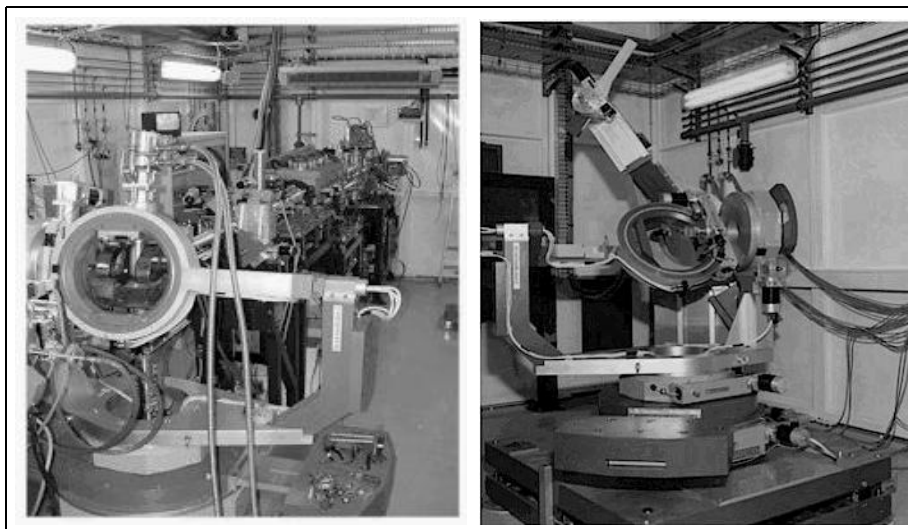


Figura 3.7: O difractómetro de 11 círculos Huber que é utilizado na estação BM28 do ESRF. ([http : //www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM28/](http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM28/))

tector é montado no braço do difractómetro onde podem ainda ser colocados outros módulos, tais como tubos colimadores evacuados¹⁰.

A radiação difractada pela amostra pode ser analisada em função do seu estado de polarização. Para este efeito, existe no XMaS um analisador de três eixos que se fixa no braço do difractómetro. Este analisador não é mais que um goniómetro onde foi fixado um cristal analisador¹¹ em vácuo e, em condições de difractar com um ângulo de Bragg próximo de 45° . Nestas condições, e de acordo com 2.31, apenas é difractada a radiação polarizada perpendicularmente ao plano de difracção. Considere-se uma geometria de difracção vertical; se o plano de difracção do analisador também é vertical só

¹⁰Estes minimizam o caminho da radiação difractada no ar, desde a amostra até ao detector.

¹¹O material de que é feito este monocristal, assim como a família de planos a que a sua face mais desenvolvida é paralela, são escolhidos em função da energia do feixe monocromático e da condição de funcionamento do analisador $\theta \simeq 45^\circ$.

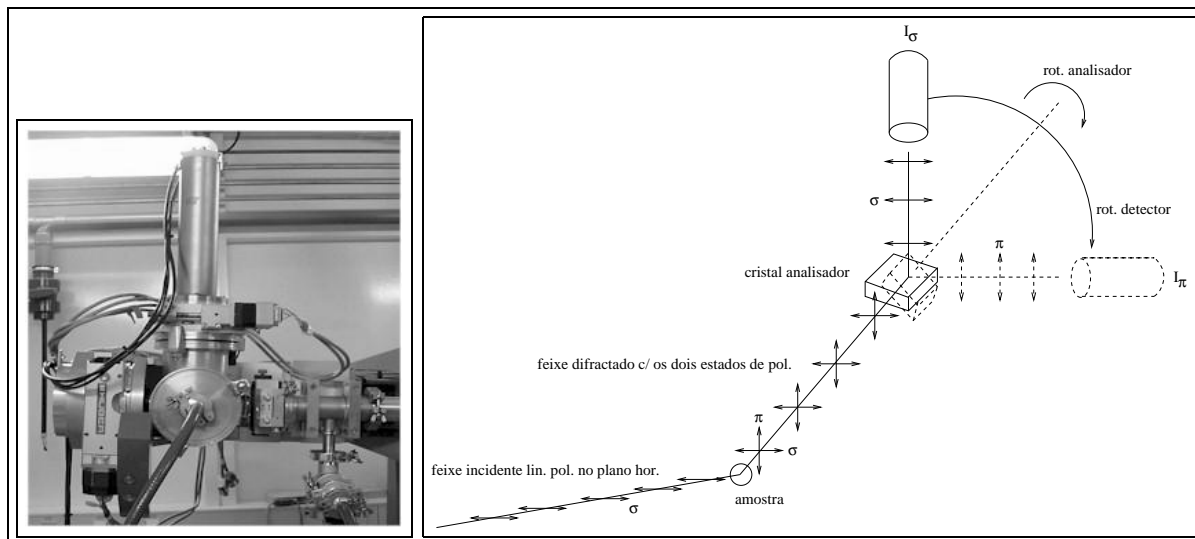


Figura 3.8: À esquerda, fotografia do analisador de polarização já montado no braço do difractómetro e com um detector acoplado ([http : //www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM28/](http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM28/)); à direita, esquema ilustrativo da estratégia de análise de polarização, usando a dispersão de Thomson.

serão contados pelo detector fotões com polarização do tipo σ , e estará a ser medido o *canal* σ - σ' ; se o plano de difracção do analisador for perpendicular ao plano vertical só serão detectados os fotões com polarização do tipo π e estará a ser aferido o *canal* σ - π . A rotação do plano de difracção do cristal analisador entre estas duas posições especiais consegue-se rodando 90° o cristal em torno da direcção do feixe incidente. Note-se que sempre que se utiliza o analisador de polarização tem-se uma perda considerável de intensidade, quantificada pela secção eficaz de Thomson¹². Esta perda de intensidade é particularmente perniciososa quando se medem reflexões já de si pouco intensas.

¹²Dependente das características do cristal.

A detecção dos raios-X difractados nas experiências realizadas no âmbito desta tese na BM28 fez-se com um detector de cintilação da Bicron. O cintilador propriamente dito é um monocristal de iodeto de sódio activado por tálio, com uma fina janela de berílio ($125\ \mu\text{m}$).



A cadeia de detecção está esquematizada na figura 3.10 e começa no cristal inorgânico cintilador, segue-se o fotomultiplicador, que está opticamente acoplado ao cintilador. Depois, surgem dois elementos da cadeia de amplificação: o pré-amplificador, embutido no detector propriamente dito; e o amplificador. O sinal amplificado segue para um analisador monocanal onde a discriminação em amplitude permite eliminar contagens expúreas devidas à fluorescência e à deficiente monocromatização do feixe incidente¹³.

Figura 3.9: Fotografia do detector de NaI(Tl).

¹³Principalmente constituída pela contaminação com harmónicos superiores no processo de monocromatização pelo cristal duplo de silício.

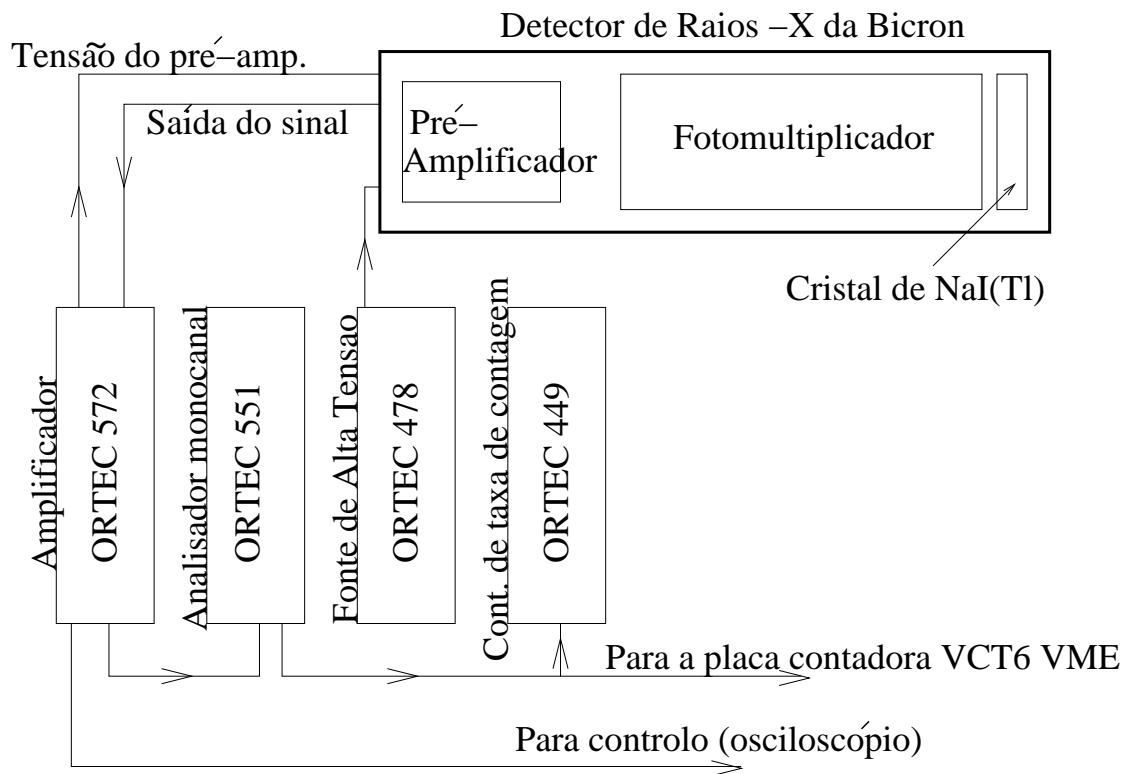


Figura 3.10: Esquema da cadeia de detecção com um detector de cintilação da Bicon ([http : //www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM28/](http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM28/)).

Parte III

DMRRX nos compostos

UP_{0.20}S_{0.80} e NpSeAs

Capítulo 4

Caracterização das Transições

de Fase do $UP_{0.80}S_{0.20}$ via

DMRRX

4.1 Introdução

As propriedades magnéticas do urânio no estado sólido têm sido intensivamente estudadas nos últimos 50 anos. Neste investimento teórico e experimental revelaram-se particularmente convenientes os mononictetos, compostos binários de urânio com elementos do grupo 15 da tabela periódica¹, os monocalcogenetos, onde o urânio surge combinado com um elemento do

¹N, P, As e Sb.

grupo 16², e os compostos ternários mistos que resultam da substituição parcial e aleatória³, ou do urânio por um catião não magnético⁴ com a mesma valência, ou do não-metal do grupo 15 por um do grupo 16 e vice-versa. Estes compostos são maioritariamente iso-estruturais do cloreto de sódio. Quando assim acontece, a sua estrutura cristalina ideal é formada por duas redes cúbicas de faces centradas deslocadas, uma em relação à outra, de meia diagonal espacial da célula cúbica convencional; os nós de uma das redes são ocupados pelos catiões e os da outra pelos aniões:

$$\left\{ \begin{array}{l} U_{1-x}A_x \quad : \quad 0 \ 0 \ 0 \\ X_{1-y}Y_y \quad : \quad \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \end{array} \right. \oplus \text{ translações da rede FCC,}$$

onde U e A são catiões, X e Y aniões.

Foi proposto que a ligação química nos mononictetos e nos monocalco-genetos de urânio é do tipo $U^{3+}X^{3-}$ e $U^{3+}X^{2-} + e^{-}$ (livre), respectivamente [61]. A síntese e o estudo do magnetismo de sistemas do tipo $UX_{1-x}Y_x$, orientados por este modelo, tem por objectivo principal caracterizar a influência da concentração dos electrões itinerantes nas propriedades magnéticas destes materiais.

As estruturas magnéticas dos pnictetos são frequentemente invulgares e dependentes da temperatura devido às anisotropias do momento magnético e das interacções de troca. O momento magnético do urânio nestes compostos

²S, Se, Te

³Constituindo-se soluções sólidas cristalinas.

⁴Diluição magnética.

está habitualmente confinado às direcções $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ mas, em arranjos multi-k, o momento resultante pode ser paralelo a $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ ou a $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$. A origem destas estruturas menos comuns é sobretudo a anisotropia de troca, já que a diluição magnética por substituição parcial do urânio origina uma re-orientação dos momentos segundo a direcção $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$. Os calcogenetos são todos ferromagnéticos com os momentos individuais orientados segundo $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$. Nos compostos ferromagnéticos, a temperatura a que se estabelece a ordem magnética diminui com o aumento do parâmetro de rede, o que evidencia o enfraquecimento das interacções de troca ferromagnéticas. Por outro lado, as temperaturas de transição das estruturas antiferro dos pnictetos aumentam com o parâmetro de rede, o que se pode explicar admitindo que a parte mais significativa da interacção de troca nestes casos é de longo alcance⁵, logo pouco sensível a variações do parâmetro de rede, e que a sua preponderância aumenta devido ao enfraquecimento das interacções ferromagnéticas.

A distribuição electrónica do ião U^{3+} é $[Rn] 5f^3$ e o seu estado fundamental, no esquema de acoplamento de Russel-Saunders, é caracterizado pelo termo $^4I_{9/2}$. Nesta aproximação, o *momento magnético total* de ião isolado m é dado por

$$\frac{m}{\mu_B} = g(JLS)[J(J+1)]^{1/2} \simeq \left[\frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right] [J(J+1)]^{1/2} \simeq 3.62,$$

⁵Super-troca ou troca indirecta.

valor quase sempre superior aos determinados experimentalmente, pelo que este modelo quase nunca se aplica. Infelizmente, os valores dos momentos do urânio quando se ignora a contribuição orbital⁶,

$$\frac{m}{\mu_B} = g_0 [S(S + 1)]^{1/2} \simeq 3.87,$$

ou para o estado de oxidação⁷ U^{4+} ,

$$\frac{m}{\mu_B} \simeq 3.58,$$

não são muito diferentes, pelo que a determinação experimental do momento do urânio não contribui significativamente para a identificação da sua valência. É necessário ter ainda em consideração que os iões urânio não se encontram isolados. Pelo contrário, participam nas interacções típicas do estado sólido, logo o cálculo do momento para o ião isolado não pode ser mais do que um ponto de partida a refinar (admitindo que a participação dos electrões f nas interacções em que estes iões estão envolvidos é fraca). As interacções, a ter em conta num esquema perturbativo, podem dividir-se em dois grupos: as intra-iónicas – interacção de troca e efeito spin-órbita; e as inter-iónicas – específicas do estado sólido, e podendo nos isoladores ser aproximadas pela interacção com um campo eléctrico cristalino (com a

⁶Correspondente a magnetismo itinerante ou ao *quenching* da componente orbital devido à interacção com o campo cristalino.

⁷Estado fundamental caracterizado, no esquema de acoplamento do tipo Russel-Saunders, pelo termo 3H_4 .

simetria apropriada) e pelas interacções de troca entre momentos magnéticos vizinhos. O efeito do campo cristalino no valor do momento magnético do íon individual pode ser drástico, uma vez que a degenerescência em m_z pode ser parcial ou mesmo totalmente eliminada, como é bem conhecido no caso dos íons magnéticos de metais de transição⁸. No caso dos não-isoladores, a itinerância de alguns dos electrões pode introduzir interacções de longo alcance entre os momentos magnéticos, mediadas pelos electrões de condução⁹ mas, com um efeito directo no valor do momento magnético individual. Existe ainda a possibilidade de a energia de Fermi ser próxima da energia dos electrões $5f$, podendo surgir migrações no sentido de aumentar ou diminuir a população electrónica destes níveis. Este esquema teórico é designado na literatura de hibridização da banda f com a banda de condução.

4.2 O sistema $UP_{1-x}S_x$

As soluções sólidas $UP_{1-x}S_x$ são cristalinas com a estrutura da halite(NaCl). Os membros estudados desta família exibem comportamentos magnéticos complexos estabelecidos através de várias técnicas, entre as quais a difracção de neutrões, a magnetometria, as medidas das condutividades eléctrica e térmica, a calorimetria, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear e a dilatometria. Este sistema actínídeo mononictídeo-monocalcogéneo foi o primeiro membro desta família a ser investigado por difracção de neutrões

⁸Fenómeno habitualmente designado por *quenching* do momento angular orbital.

⁹Interacção de troca indirecta, análoga da interacção de super-troca nos isoladores.

em campo nulo [28]. Foi também para a sua composição $x = 0.05$ que se identificou pela primeira vez um ordenamento magnético do tipo IA [28], hoje em dia considerado comum. Nesta família, a fase IA sucede a outra antiferromagnética do tipo I, como fase mais estável de baixa temperatura, apenas com um ligeiro aumento de calcogéneo na composição. A estabilização de um ordenamento do tipo I (ou IA) de k duplo não se consegue explicar no quadro da teoria de campo médio, mesmo quando esta é estendida aos quartos primeiros-vizinhos [31], o que indicia a relevância do papel das interações de longo alcance, provavelmente do tipo RKKY [26].

Inicialmente, e durante cerca de duas décadas^{10,11}, a investigação das propriedades destas soluções fez-se com amostras policristalinas cujo processo de síntese tem como ponto de partida ou os constituintes na sua forma elementar, ou o hidreto de urânio UH_3 (sob a forma de um pó fino) e os não-metais¹². A reacção de síntese não pode realizar-se em vácuo ou em contacto com oxigénio, devido à volatilidade dos reagentes e à elevada reactividade, quer dos reagentes, quer dos produtos formados. Assim, a síntese dos pós é feita em tubo de quartzo selado, a temperaturas moderadas que garantam a estanquicidade do tubo e que a suas paredes não sejam atacadas, nem pelos reagentes, nem pelos produtos formados. Após a sua formação, os pós são sujeitos a tratamentos térmicos que visam eliminar o eventual excesso de

¹⁰Desde a década de 60 até início dos anos 80.

¹¹Com excepção da composição máxima em enxofre, US , cujos primeiros monocristais foram produzidos em 1965 [25], a partir de uma solução líquida com excesso de enxofre, do tipo US_{1+x} .

¹²No caso do fósforo pode utilizar-se uma atmosfera de argon e fosfina.

não-metal e a uniformização das características dos pequenos monocristais inicialmente obtidos, no que diz respeito à sua estequiometria final, defeitos e cristalinidade. No entanto, à medida que foram aumentando os conhecimentos das propriedades destes materiais e as possibilidades oferecidas por técnicas novas, foi crescendo também a necessidade de repetir ou realizar novas experiências e medições em monocristais. Logo após as primeiras experiências com monocristais deste sistema surgiram descobertas tão importantes como o carácter multi-k de algumas das suas fases e a anisotropia da interacção de troca. Esta última descoberta remeteu para segundo plano todas as medidas de magnetização realizadas anteriormente em amostras policristalinas. Os primeiros monocristais da família a serem produzidos, depois dos de sulfureto, foram os de fosfeto [46, 45], por mineralização e a partir de uma solução em gálio fundido, a cerca de 1125 °C, respectivamente. Cerca de um ano depois é publicada a descrição de uma técnica, com o nome de mineralização [47], que já fora utilizada desde 1976 [41] e com reputação de ser aplicável a vários compostos de urânio do tipo monopnicteto, monocalcogeneto e soluções sólidas mistas tais como $UP_{1-x}S_x$, UAs_xSe_{1-x} e USb_xTe_{1-x} . A técnica de crescimento de monocristais por mineralização consiste em aquecer, até cerca de duas dezenas de graus abaixo do ponto de fusão, pastilhas policristalinas do material desejado, em cadinhos isolados de tungsténio. A célula selada de tungsténio é mantida abaixo do ponto de fusão durante várias semanas, ao fim das quais surgem um conjunto de pequenos monocristais com dimensões da ordem do milímetro.

O fosforeto de urânio, com parâmetro de rede $a = 5.589 \text{ \AA}$ (à temperatura ambiente), possui dois estados ordenados. Para temperaturas inferiores a $122.0(1) \text{ K}$ e superiores a $T = 22.5 \text{ K}$, ordena-se, antiferromagneticamente com uma estrutura de k-simples do tipo I, e com um momento magnético ordenado de $1.70(5)\mu_B$. As transições, do estado paramagnético para esta primeira fase ordenada, e desta para a fase ordenada de mais baixa temperatura, são ambas de 1ª ordem. O estado ordenado que se estabelece abaixo de $T = 22.5 \text{ K}$ é antiferromagnético do tipo I, tal como o que o precede em arrefecimento, mas de k-duplo, e com um momento magnético ordenado de $1.90(5)\mu_B$. Reforce-se aqui que a transição que ocorre a $T = 22.5 \text{ K}$ é de 1ª ordem, de uma estrutura do tipo I de k-simples para uma estrutura também do tipo I mas de k-duplo, e com aumento do momento magnético [48].

O sulfureto de urânio é um bom condutor eléctrico e torna-se ferromagnético para temperaturas inferiores a $T = 178 \text{ K}$. O seu parâmetro de rede à temperatura ambiente é $a = 5.489 \text{ \AA}$. Na fase ordenada, possui uma elevada anisotropia magnética e os momentos magnéticos atómicos são paralelos a $[1 \ 1 \ 1]^{13}$, sendo o seu valor ordenado $1.70(3)\mu_B$ [38]. A distorção romboédrica da rede cristalina induzida pelo ordenamento magnético, embora suficientemente pequena¹⁴ para que a estrutura se possa continuar a descrever como cúbica, foi caracterizada [34].

O diagrama de fases em campo nulo mais completo do sistema $UP_{1-x}S_x$

¹³Eixo de fácil magnetização.

¹⁴ $\alpha = 89.61^\circ$, para $T = 4.2 \text{ K}$.

revela a existência de uma grande variedade de fases magnéticas, comensuráveis e incomensuráveis, com vector de propagação simples e duplo [32, 52]. A norma do vector de propagação \vec{k} diminui enquanto x aumenta, até se anular para $x \simeq 0.3$, ponto a partir do qual existe apenas uma fase ferromagnética. Este comportamento, comum a outros sistemas mononictetomonocalcogeneto de actinídeo como o UAs_xSe_{1-x} , resulta do preenchimento de estados da banda de condução próximos da energia de Fermi, à medida que a concentração electrónica vai aumentando na família. Tem sido re-

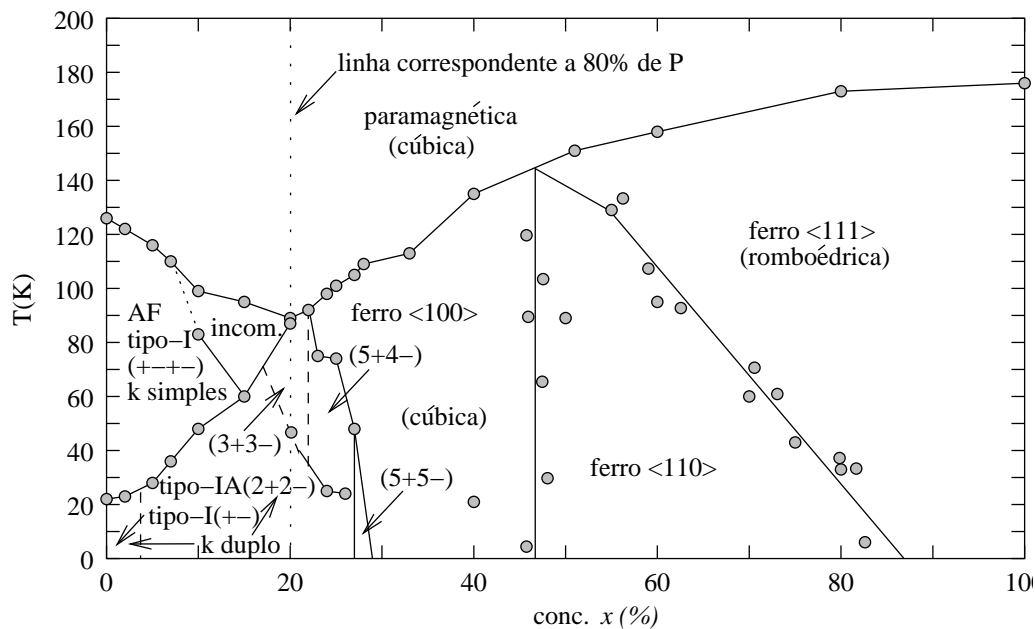


Figura 4.1: Diagrama de fases da família $UP_{1-x}S_x$ em função da temperatura e da composição. Adaptado de [62].

alizado um esforço ao nível da teoria para compreender porque razão este tipo de compostos revela uma tendência para formar, a baixas temperaturas, estruturas magnéticas multi-k [63]. Foi proposto que as soluções sólidas

$\text{UP}_{1-x}\text{S}_x$ exibem uma fase antiferromagnética do tipo IA, com \vec{k} duplo, na região pobre em enxofre. No entanto, a natureza multi-k desta fase ainda não foi, até aqui, experimentalmente confirmada em campo nulo.

4.3 A composição $\text{UP}_{0.80}\text{S}_{0.20}$

4.3.1 Resultados anteriores

Esta composição situa-se numa região de transição do diagrama de fases, já que as composições ligeiramente mais ricas em enxofre possuem fases ferromagnéticas. É de esperar que as suas propriedades correspondam a valores extremos em relação ao grupo das composições ricas em fósforo. Desta forma, foi intensivamente estudada, principalmente com o objectivo de confirmar o seu comportamento atípico em relação aos sistemas isoestruturais $\text{UAs}_{1-x}\text{Se}_x$ e $\text{USb}_{1-x}\text{Te}_x$, já que não tinham sido, até um dado momento, identificadas fases antiferromagnéticas incomensuráveis.

A difracção de neutrões, em campo nulo, por um monocristal desta composição¹⁵ permitiu concluir [52] que se sucedem em arrefecimento quatro fases antiferromagnéticas distintas: IC1 – incomensurável com o módulo do vector de propagação compreendido no intervalo $[0.352, 0.392]$ uer¹⁶ e com o pico de intensidade correspondente desdobrando-se progressivamente em vários picos

¹⁵Com as dimensões de $5.0 \times 1.5 \times 1.0 \text{ mm}^3$, cerca de 55 mg e parâmetro de rede $a = 5.570 \text{ \AA}$.

¹⁶Em unidades de espaço recíproco, de facto, coordenadas fraccionárias adimensionais relativas à base $\{\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*\}$.

à medida que a temperatura baixa; IC2 – incomensurável com apenas um pico de intensidade largo (a que corresponde um intervalo de valores possíveis do módulo do vector de propagação); C1 – comensurável do tipo 3+3–; e C2 – comensurável do tipo IA, com um aumento do momento magnético ordenado de cerca de 10%, logo hipoteticamente de k-duplo, por analogia com o monofosfeto de urânio. Existindo cinco fases distintas em campo nulo, correspondem-lhes quatro transições de fase e respectivas temperaturas de transição. Apenas a transição da fase paramagnética de alta temperatura para IC1 é de 2ª ordem, sendo as restantes transições de 1ª ordem. As temperaturas de transição são $T_N = 90$ K, $T_I = 84$ K, $T_{C1} = 78$ K e $T_{C2} = 42$ K, respectivamente.

As medidas de magnetização [52] com campo magnético permitiram identificar três fases ferrimagnéticas adicionais e estabelecer um diagrama de fases (H, T) para esta composição.

4.3.2 DMRRX por um monocristal de $UP_{0.80}S_{0.20}$

4.3.2.1 Introdução

Realizou-se uma experiência de DMRRX com uma amostra de $UP_{0.80}S_{0.20}$ na linha de difração magnética BM28, cujas características operacionais já foram descritas. O cristal utilizado tinha dimensões de $2 \times 2 \times 1$ mm e a radiação incidente foi *sintonizada* para a aresta de absorção M_{IV} do urânio (aproximadamente 3.728 keV), durante quase toda a experiência. A radiação

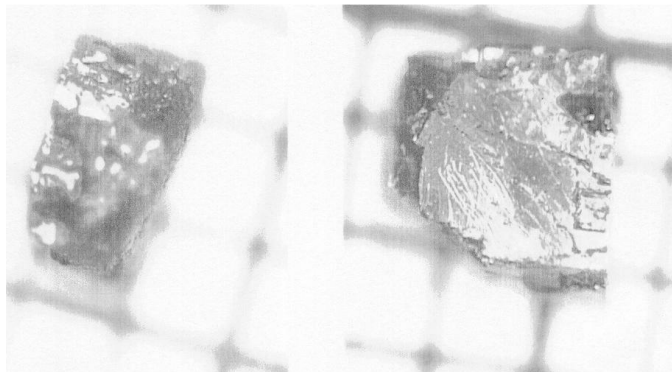


Figura 4.2: Fotografia da amostra de $UP_{0.80}S_{0.20}$ utilizada na experiência de DMRRX na BM28(ESRF), onde são bem patentes as dimensões do monocristal.

foi detectada com um detector de cintilação de NaI(Tl) e, frequentemente, com análise de polarização. O percurso no ar da radiação incidente e difractada foi minimizado através da utilização de colimadores telescópicos em vácuo.

A ressonância M_{IV} do urânio é utilizável em experiências de difracção – com $\lambda = 12.39842/E(\text{keV})$, o comprimento de onda correspondente é de 3.33 \AA – tendo sido observados aumentos de sete ordens de grandeza na intensidade dos picos magnéticos, em relação à difracção não-ressonante [1]. Esta ressonância pode, numa primeira aproximação, descrever-se como o conjunto das transições entre o estado fundamental do átomo isolado (dado pelas regras de Hund) e uma família de estados que descrevem um electrão promovido para um estado $5f$ desocupado (e próximo da energia de Fermi) e uma lacuna no subnível $3d$. Esta família de estados corresponde a uma distribuição electrónica com duas subcamadas incompletas, pelo que consti-

tui um multiplete complexo que pode ser dividido em dois grupos de níveis, designados por $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ [64]. A ressonância M_{IV} , usada neste estudo, corresponde às transições permitidas para o conjunto de níveis $3d_{3/2}$, e é sensível ao magnetismo através do princípio de exclusão de Pauli e do levantamento da degenerescência dos níveis $5f$ (via interacção de troca).

O estudo que se descreve incluiu varrimentos de vários tipos: varrimentos do espaço recíproco em L ou em K , sem variar a energia incidente; varrimentos em energia (em torno da energia de ressonância) movimentando-se o cristal-detector de forma a garantir as condições de difracção de uma dada reflexão, para cada energia; varrimentos em temperatura, ou seja, medida da intensidade detectada para uma determinada configuração do sistema cristal-detector (correspondendo tipicamente ao máximo de intensidade de uma dada reflexão, para a temperatura inicial do varrimento) à medida que se vai aquecendo ou arrefecendo a amostra; entre outros.

Convém recordar aqui os resultados mais importantes do primeiro capítulo relativamente à amplitude de dispersão. De acordo com 2.86, as amplitudes de dispersão (para transições dipolares eléctricas) que dão origem a satélites magnéticos de primeira e segunda ordem, respectivamente, são:

$$f'_{circ} \propto \frac{-i(\vec{\epsilon}'^* \times \vec{\epsilon}) \cdot \hat{m} (F_1^1 - F_{-1}^1)}{(x-i)\Gamma_c/2} = \frac{-i(F_1^1 - F_{-1}^1)}{(x-i)\Gamma_c/2} \begin{bmatrix} 0 & z_1 \cos \theta + z_3 \sin \theta \\ -z_1 \cos \theta + z_3 \sin \theta & -z_2 \sin 2\theta \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

e

$$f'_{lin} \propto \frac{(\hat{\epsilon}'^* \cdot \hat{m})(\hat{\epsilon} \cdot \hat{m})(2F_0^1 - F_1^1 - F_1^1)}{(x-i)\Gamma_c/2} = \frac{2F_0^1 - F_1^1 - F_1^1}{(x-i)\Gamma_c/2} \begin{bmatrix} z_2^2 & -z_2(z_1 \sin \theta - z_3 \cos \theta) \\ z_2(z_1 \sin \theta + z_3 \cos \theta) & z_1^2 \sin^2 \theta + z_3^2 \cos^2 \theta \end{bmatrix} \quad (4.2)$$

onde o versor do momento magnético local \hat{m} representa a direcção de quantização (eixo dos zz). Recorde-se que os F_M^1 (de acordo com 2.87) são dados por

$$F_M^1 = \left| \langle a | \sum_j j_1(kr_j) Y_{1M}^*(\hat{r}_j) | c \rangle \right|^2$$

e que $x = \frac{\hbar\omega - (E_c - E_a)}{\Gamma_c/2}$ é uma medida da condição de ressonância (em ressonância $|x| \lesssim 1$). Os elementos de matriz que são relevantes na discussão que se segue constam da primeira coluna destas matrizes (de cima para baixo, canal $\sigma\sigma$ e canal $\sigma\pi$, respectivamente).

4.3.2.2 Medidas sem análise de polarização

Ainda antes de utilizar a análise de polarização, que permitirá aferir a natureza magnética dos ordenamentos que as reflexões estudadas implicam, procurou-se identificar e caracterizar a posição exacta no espaço recíproco, o carácter ressonante e a intensidade de algumas reflexões chave no estudo desta amostra.

A primeira reflexão a ser caracterizada (para além das reflexões de carga necessárias ao cálculo da matriz de orientação do cristal), foi a reflexão $(0 \ 0 \ 2\frac{1}{2})$, à temperatura de 14 K. Estas coordenadas correspondem a uma

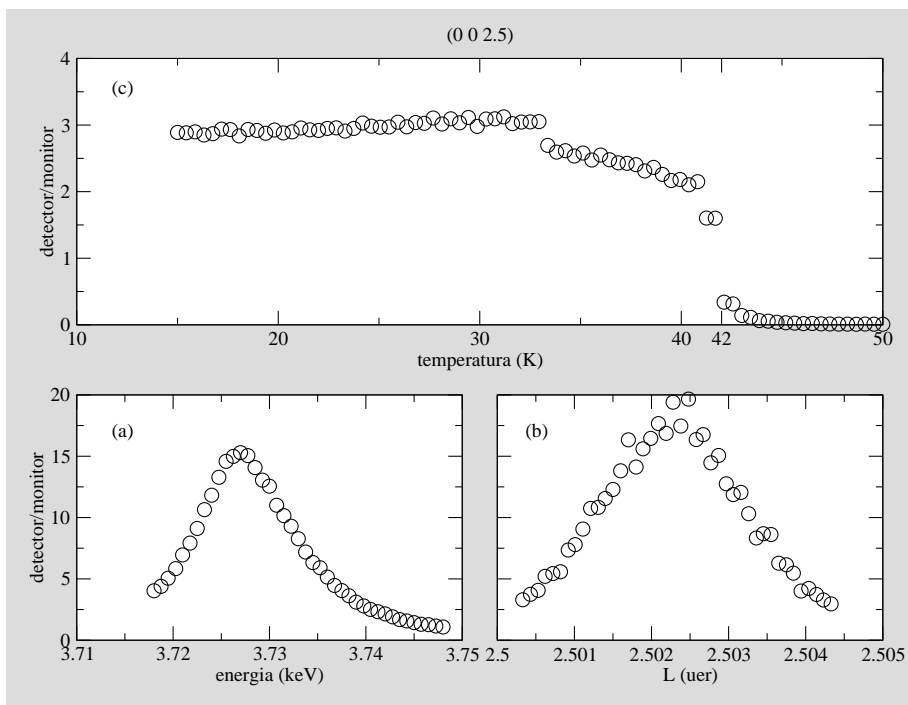


Figura 4.3: (a) Varrimento em energia; (b) varrimento em L ; (c) varrimento em temperatura (com um tempo de espera de 30 s antes de iniciar cada medida de intensidade). Os varrimentos em L e em temperatura foram feitos com energia incidente $E = 3.727$ keV, correspondente ao máximo do varrimento em energia.

posição do espaço recíproco em que não é esperada intensidade devida à difracção de carga (embora uma modulação da densidade de carga pudesse originar picos nestas posições). A figura 4.3 ilustra os resultados: o gráfico (a) evidencia o carácter ressonante da reflexão (o que a relaciona inequivocamente com os átomos de urânio); em (b) pode observar-se o varrimento em L , centrado em $\sim 2.50227(2)$ uer, e com uma largura a meia altura de $\sim 0.00223(4)$ uer, onde está bem patente a elevada resolução que esta técnica permite; (c) corresponde a um varrimento em temperatura de 15 K a 50 K, na posição do espaço recíproco correspondente ao máximo de intensidade

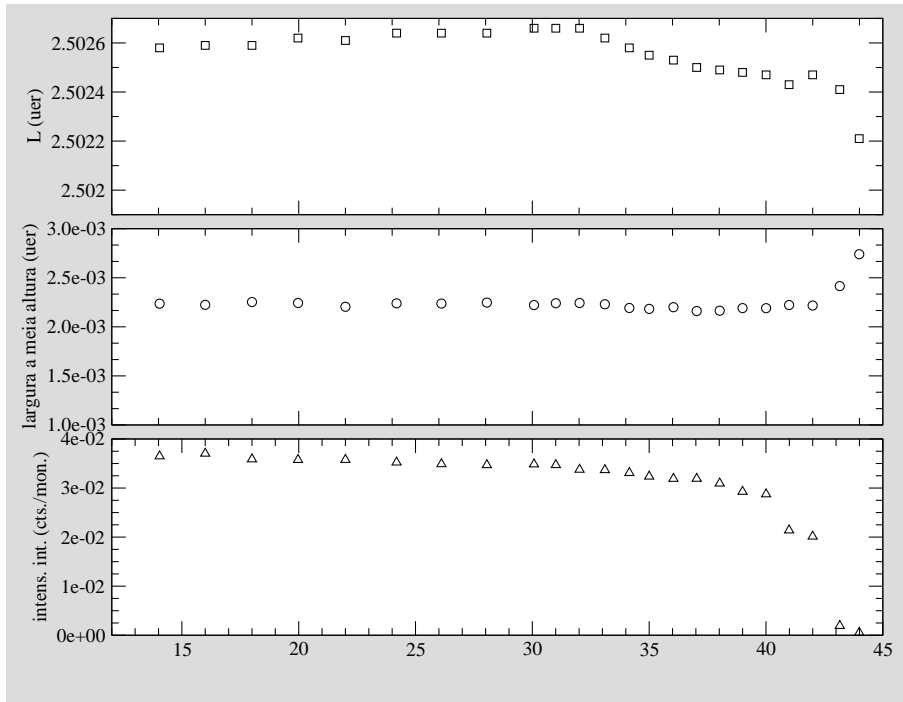


Figura 4.4: Posição, largura a meia-altura e intensidade da reflexão $(0\ 0\ 2\frac{1}{2})$, obtidos por ajuste dos varrimentos em L a uma lorentziana modificada (exponente 1.5).

para a temperatura inicial. O varrimento em temperatura permite concluir que, tal como se esperava, esta reflexão está associada à fase $2+2^-$, desaparecendo abruptamente para $T \simeq 42\text{ K}$. O pequeno decréscimo de intensidade que precede a transição de 1ª ordem para a fase $3+3^-$ pode resultar de uma instabilidade térmica da amostra, mas também pode ser evidência de algum comportamento intrínseco, o que se procurou confirmar através do estudo da dependência da intensidade integrada com a temperatura. A figura 4.4 ilustra esta dependência e dela se podem extrair imediatamente duas conclusões:

- a perda de intensidade no varrimento em temperatura da reflexão $(0\ 0\ 2\frac{1}{2})$, que se pode observar na figura 4.3, a cerca de 32 K, deve-se principal-

mente à mudança da posição do centro do pico que, conforme o estudo das intensidades integradas mostra, é mais rápida a partir desta temperatura.

- a transição de fase a 42 K entre as duas fases comensuráveis descritas em publicações anteriores ou é precedida por outra(s) transição/fase desde 32 K até 42 K, ou então faz-se por etapas.

A pesquisa das propriedades de ordenamento da amostra prosseguiu com a caracterização da reflexão $(0\ 0\ 2\frac{1}{3})$, satélite de 1ª ordem característico da

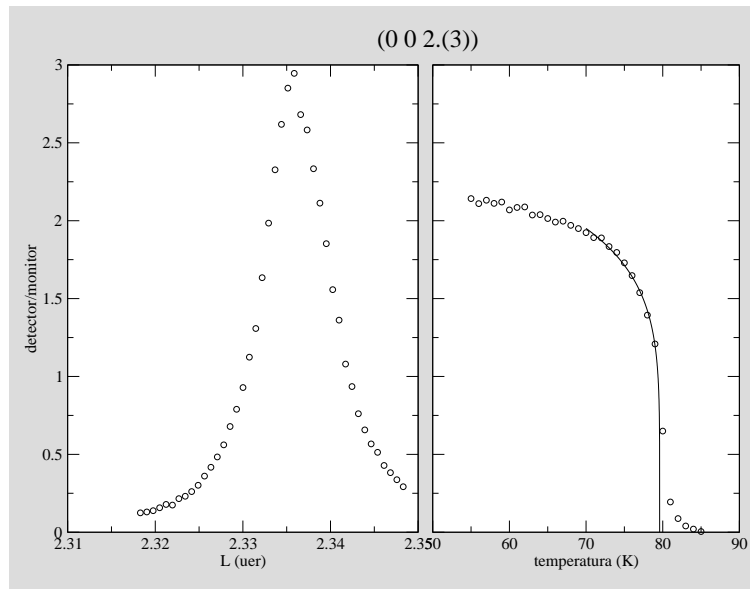


Figura 4.5: À esquerda, varrimento do espaço recíproco segundo \vec{c}^* , em torno de $(0\ 0\ 2\frac{1}{3})$, a 50 K; à direita, varrimento em temperatura desde 55 K até 85 K, no centro da reflexão $(0\ 0\ 2\frac{1}{3})$ a 55 K. A sólido está representado o ajuste dos pontos com temperaturas entre 70 K e 80 K a uma função do tipo $a(1 - t/t_c)^{2b}$; a função que minimiza a soma dos quadrados das diferenças é dada por $a = 1.31(4)$, $t_c = 79.6(2)$ K e $b = 0.088(8)$.

fase comensurável $3+3-$. A figura 4.5 mostra um varrimento em L a 50 K, à esquerda, e um varrimento em temperatura desde 55 K até 85 K, à direita.

Neste último gráfico, a curva a cheio representa um ajuste de alguns pontos

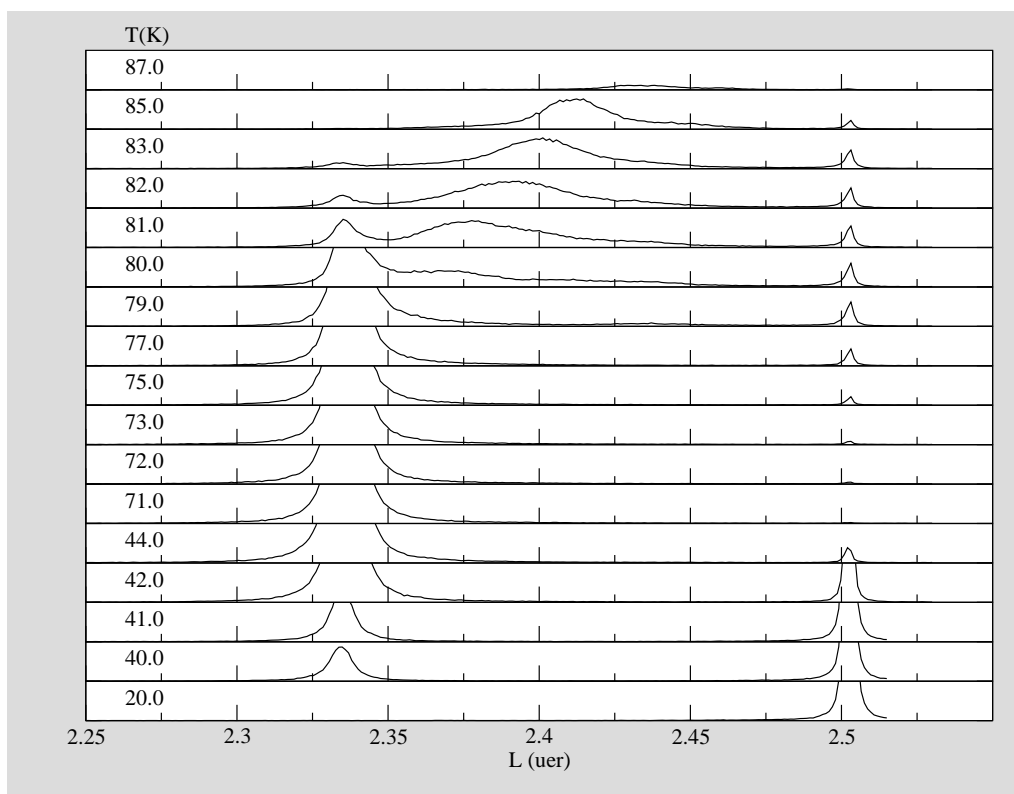


Figura 4.6: Varrimentos ao longo de (001) para $L \in [2.25, 2.515]$, com 250 pontos, acumulando intensidade durante 1 s/pto. A temperatura a que é efectuado cada varrimento é visível no canto superior esquerdo de cada gráfico. As escalas de todos os gráficos são as mesmas, o que possibilita a comparação qualitativa das intensidades (não estando adaptada aos picos mais intensos dos quais apenas se pode ver a base).

próximos da transição C1-IC2 que indica $79.6(2)$ K como valor da temperatura de transição e um expoente crítico de $0.088(8)$. Este expoente crítico efectivo é uma medida de quão brusca é a transição, uqe pode considerar-se, efectivamente, de primeira ordem.

A seguir, estudaram-se qualitativamente a variação em temperatura das intensidades, larguras e centros dos picos encontrados em varrimentos longos

em L , desde (002.3) até (002.525) . A figura 4.6 evidencia o surgimento da reflexão $(002\frac{1}{3})$ e o desaparecimento da reflexão $(002\frac{1}{2})$. Também está patente na figura 4.6 o comportamento do pico largo relativo à fase incommensurável IC2, que aparece junto da reflexão $(002\frac{1}{3})$, para $T = 77.5$ K, quando a intensidade desta última ainda é apreciável; este pico largo, para temperatu-

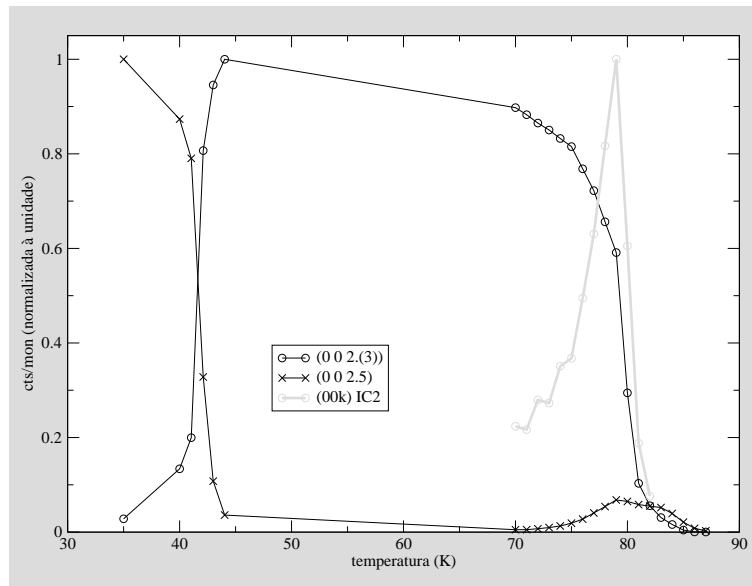


Figura 4.7: Intensidades integradas, em função da temperatura, dos picos da figura 4.6.

ras mais elevadas, cresce em intensidade deslocando-se no sentido dos valores crescentes de L , até $T = 80.5$ K; finalmente, perde alguma intensidade, continuando a deslocar-se no mesmo sentido, até que desaparece bruscamente para $T \sim 85.5$ K. A esta última temperatura, ainda é possível constatar a existência de alguma intensidade sob a forma de um pico muito largo e mal definido, que aparentemente surgiu na aba direita do pico largo relativo à fase IC2, acompanhando-o praticamente desde $T \sim 78.5$ K; esta intensidade,

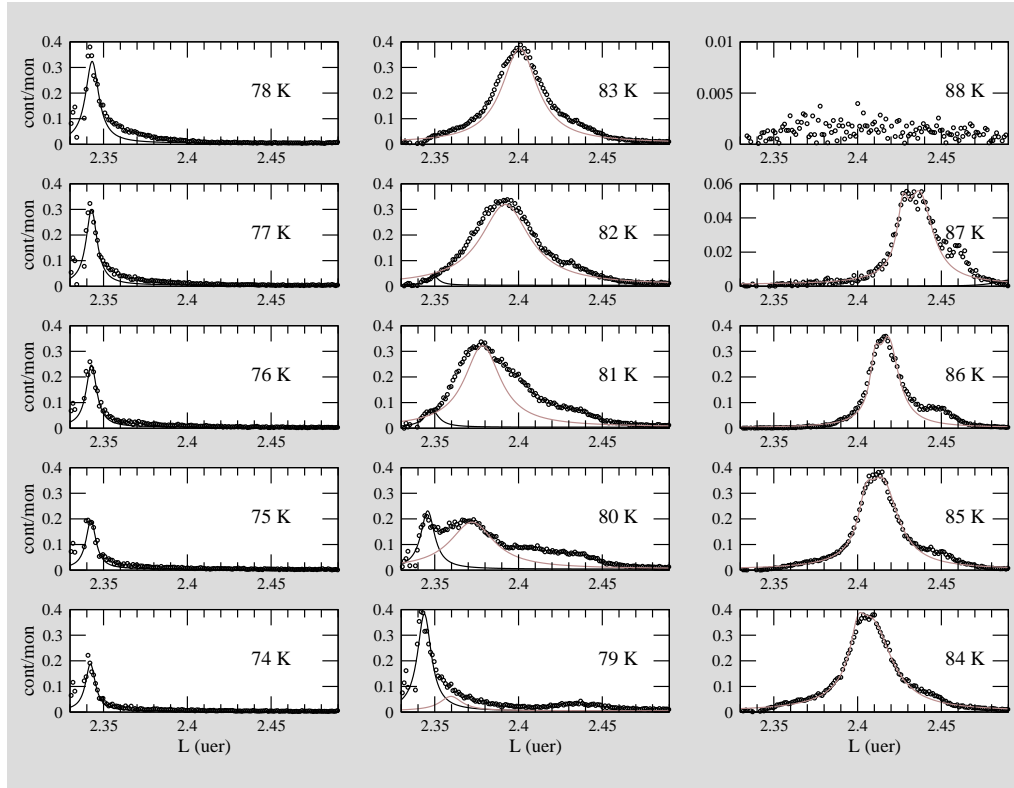


Figura 4.8: Figura dos picos remanescentes após subtração do ajuste dos picos comensuráveis presentes nos varrimentos da figura 4.6. A cheio estão traçados os ajustes que, uma vez subtraídos à intensidade medida, dão origem à figura seguinte (fig. 4.9).

correspondente a vários picos pouco intensos e próximos, é a assinatura da fase IC1. Note-se também que a fase IC2 é caracterizada pelo reaparecimento de intensidade na posição correspondente à reflexão $(002\frac{1}{2})$, facto que constituiu uma surpresa, uma vez que tal comportamento não fora observado na experiência de difracção de neutrões feita com uma amostra com a mesma composição nominal [52].

O tratamento quantitativo da intensidade medida nos varrimentos longos do espaço recíproco (segundo \vec{c}^*) representados na figura 4.6 fez-se por

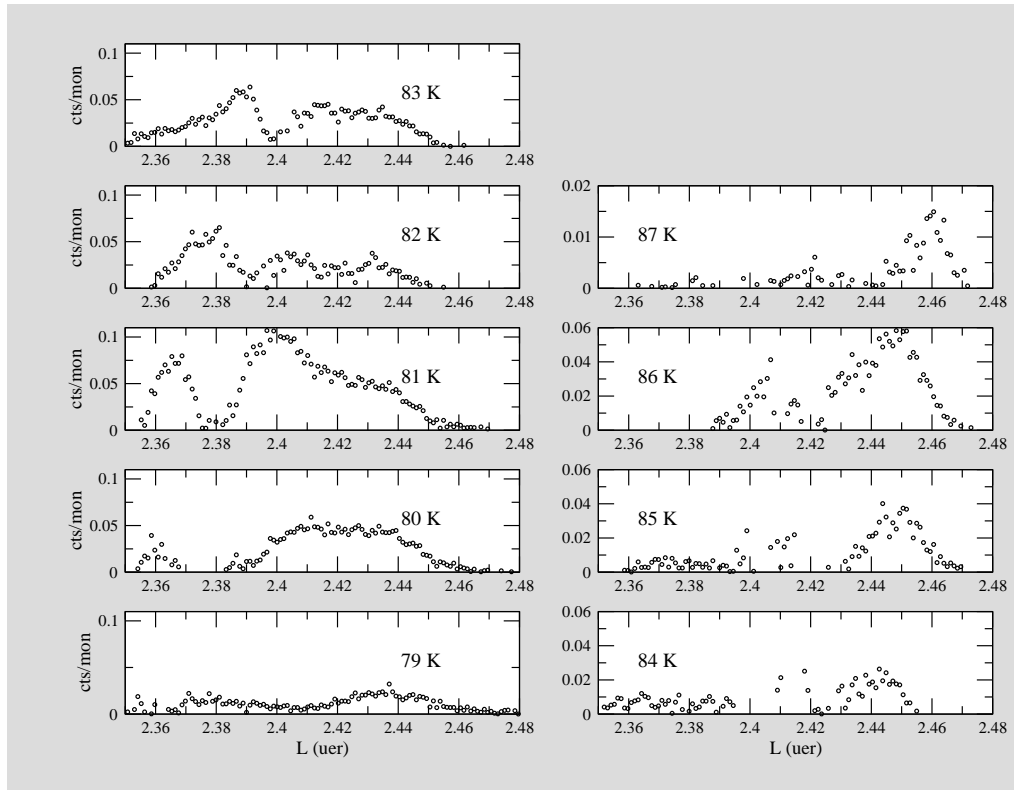


Figura 4.9: Figura da intensidade restante após subtração do ajuste dos picos comensuráveis e do picos incommensuráveis mais intensos de 4.6.

etapas. Primeiro ajustaram-se (em simultâneo) os dois picos correspondentes aos ordenamentos comensuráveis a uma lorentziana modificada (exponente 1.2) para a reflexão $(002\frac{1}{3})$; e a uma lorentziana simples para a reflexão $(002\frac{1}{2})$; e subtrairam-se as intensidades ajustadas aos dados. Depois, ajustou-se uma lorentziana simples a um pico incommensurável que aparece na aba direita do pico comensurável $(002\frac{1}{3})$; subtraiu-se a intensidade ajustada. Finalmente, ajustou-se uma lorentziana ao pico incommensurável mais intenso restante e subtraiu-se a intensidade de ajuste aos dados. O aspecto gráfico da intensidade restante, ainda por ajustar, quando falta apenas subtrair os picos incommensuráveis mencionados, está exemplificado na figura 4.8 onde a

cheio se podem ver os ajustes a subtrair dos picos incomensuráveis: o pico da aba direita da reflexão $(00\ 2\frac{1}{3})$ e o pico característico da fase IC1. A intensidade que fica, depois de subtraídas todas as intensidades ajustadas referidas, não corresponde apenas a radiação de fundo (incoerente). No entanto, a informação nela contida não pode ser facilmente extraída, tal como se pode constatar através do exame da figura 4.9. O gráfico da figura 4.7 ilustra a dependência com a temperatura da intensidade subtraída dos dois picos comensuráveis e do pico incomensurável aproximadamente fixo em $(00\ 2.345(5))$.

Importa, nesta altura, extrair algumas conclusões que poderão servir de orientação à discussão dos resultados seguintes:

- existe um pequeno pico, não descrito na literatura, aparentemente exclusivo da fase IC2, em $(00 \sim 2.345)$ e cuja posição praticamente não varia com a temperatura.
- a posição do centro do pico mais intenso das fases incomensuráveis varia apreciavelmente, desde $L = 2.355(5)$ uer a 79 K, até $L = 2.435(5)$ uer a 87 K. Assim, não parece prudente determinar as temperaturas de transição que delimitam as fases incomensuráveis através de varrimentos em temperatura desta reflexão.
- a intensidade restante, depois de subtraídos todos os picos que foi possível isolar, revela alguma insuficiência dos modelos utilizados no que diz respeito à forma e à multiplicidade dessas curvas.

Ainda no âmbito de uma primeira caracterização das propriedades das

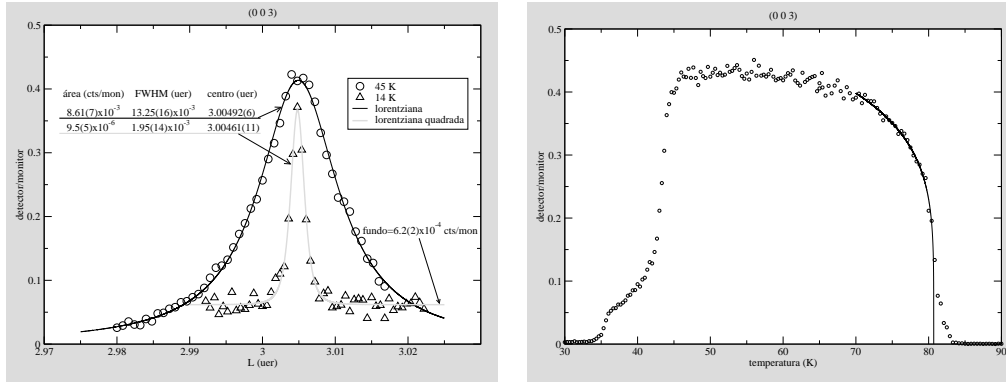


Figura 4.10: À esquerda, dois varrimentos em L da reflexão (0 0 3) às temperaturas de 14 K e 45 K. Os valores das ordenadas no gráfico correspondentes à temperatura de 14 K foram multiplicados por 100, para tornar mais fácil a comparação visual dos dois perfis. O perfil mais intenso, cerca de mil vezes, é também mais largo, cerca de cinco vezes. À direita, um varrimento em temperatura na posição do máximo de (0 0 3) para a temperatura inicial. A linha a cheio representa o ajuste dos pontos com temperaturas entre 70 K e 81 K a uma função do tipo $(1 - t/t_c)^{2b}$; a soma mínima dos quadrados das diferenças é dada por $t_c = 80.696(21)$ K e $b = 0.101(3)$.

reflexões características das várias fases, estudou-se o comportamento da reflexão (0 0 3) (uma ausência sistemática da difracção de carga), atente-se aos dois gráficos da figura 4.10: o gráfico da esquerda ilustra dois varrimentos em L , às temperaturas de 14 K e 45 K, evidenciando as enormes diferenças nas propriedades desta reflexão nas fases 2+2- e 3+3-; à direita está representado um varrimento em temperatura que demonstra estar esta reflexão associada às duas fases comensuráveis e, sugere uma co-existência de fases no intervalo de 36 a 42 K. Os valores críticos correspondentes ao ajuste representado são concordantes com os valores críticos determinados no varrimento em temperatura da reflexão (0 0 2.(3)), para a mesma transição (figura 4.5). Esta concordância grosseira corrobora a existência de uma origem (no contexto da

secção eficaz) comum para estas duas reflexões nesta fase. Convém realçar que a existência desta reflexão, e das suas análogas (i.e. correspondendo a um vector de propagação $\vec{k} = \vec{c}^*$), na fase $2+2^-$ está em desacordo com a experiência de neutrões feita com uma amostra desta composição [52], onde apenas foi medida intensidade acima do fundo, para a reflexão (210), de 42 K até 83 K, i.e., na fase $3+3^-$. Finalmente, encontraram-se e procedeu-se a uma

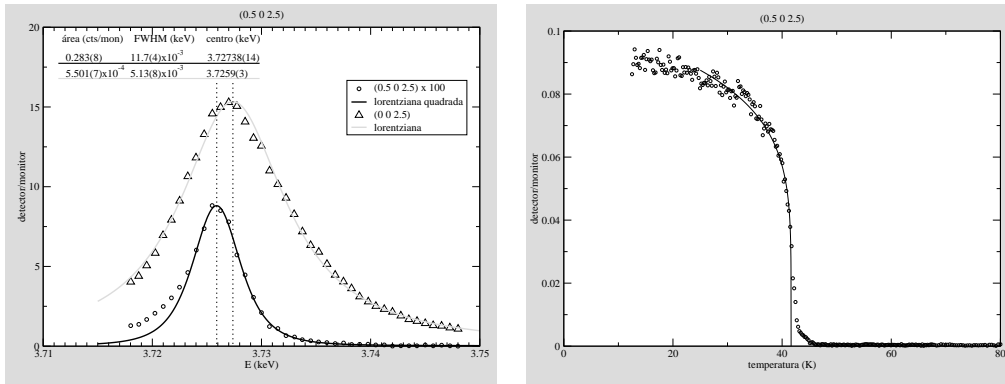


Figura 4.11: À esquerda, varrimentos em energia das reflexões $(0\ 0\ 2\ \frac{1}{2})$ e $(\frac{1}{2}\ 0\ 2\ \frac{1}{2})$ à temperatura de 14 K. Os valores das ordenadas correspondentes a $(\frac{1}{2}\ 0\ 2\ \frac{1}{2})$ foram multiplicados por 100, para facilitar a comparação dos dois perfis. A reflexão mais intensa é também duas vezes mais larga; a reflexão mais estreita e menos intensa é melhor ajustada por uma lorentziana quadrada. À direita, um varrimento em temperatura de $(\frac{1}{2}\ 0\ 2\ \frac{1}{2})$. A linha a cheio é o ajuste dos pontos com temperaturas entre 25 K e 41 K a uma função do tipo $a(1 - t/t_c)^{2b}$; o mínimo da soma dos quadrados das diferenças é dado por $t_c = 41.65(3)$ K e $b = 0.092(3)$.

primeira caracterização das reflexões de 2^a ordem $(\frac{1}{2}\ 0\ 2\ \frac{1}{2})$ e $(0\ 0\ 2\ \frac{2}{3})$. Os dados preliminares, obtidos até este ponto sem análise de polarização, e relativos a estas reflexões estão representados nas figuras 4.11 e 4.12 e permitem suspeitar que a reflexão $(\frac{1}{2}\ 0\ 2\ \frac{1}{2})$ tem origem magnética (sendo originada pelo termo quadrático no momento magnético f'_{lin} da amplitude de dispersão) as-

sim como as reflexões $(0\ 0\ 2\frac{2}{3})$, a $T = 50\text{ K}$, e $(0\ 0\ 3)$, a baixa temperatura (fase $2+2-$). Estas suspeitas resultam da fraca intensidade, do deslocamento em energia e da menor largura observadas.

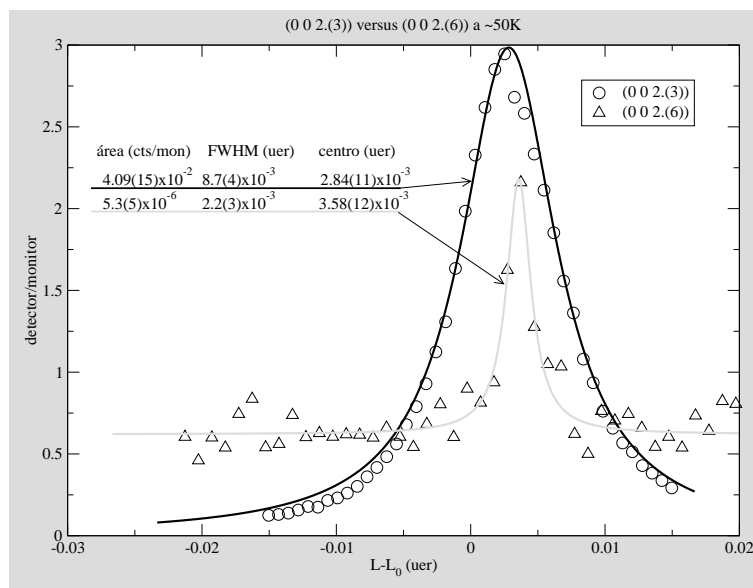


Figura 4.12: Varrimento em L das reflexões $(0\ 0\ 2\frac{1}{3})$ e $(0\ 0\ 2\frac{2}{3})$ à temperatura de $\sim 50\text{ K}$. Os valores das ordenadas correspondentes a $(0\ 0\ 2\frac{2}{3})$ foram multiplicados por 1000, para facilitar a comparação dos dois perfis.

4.3.2.3 Medidas com análise de polarização

Após esta fase inicial da experiência, de caracterização dos picos relevantes no que diz respeito às suas posições, intensidades relativas e dependência na energia incidente, as medidas prosseguiram com análise da polarização do feixe difractado. Como já foi referido anteriormente, a análise de polarização permite explorar a dependência da intensidade difractada (da amplitude de dispersão magnética ressonante) na polarização final, e melhorar a relação sinal/ruído, como já se esclareceu atrás, implicando no entanto uma perda de

intensidade considerável. Estas perdas podem ser minimizadas otimizando as propriedades do cristal analisador. Nesta experiência, utilizou-se como analisador um monocristal de ouro, em forma de placa, cortado segundo os planos (111). O parâmetro de rede do ouro à temperatura ambiente é $a = 4.0782 \text{ \AA}$ [65], logo, para a energia da aresta M_{IV} do urânio ($E = 3.728 \text{ keV}$), a lei de Bragg permite calcular um ângulo de dispersão $2\theta_{(111)} = 89.858^\circ < 90^\circ$. Assim, existe sempre, com este analisador e em condições ideais de alinhamento, uma contaminação intrínseca do sinal analisado que se pode estimar como $I_{\pi\pi'}/I_{\sigma\sigma'} \propto \cos^2 2\theta \simeq 6.1 \times 10^{-6}$. A medição de alguns picos em ambos os canais permite concluir que, na prática, a contaminação do sinal analisado é variável, mas da ordem de 10^{-2} .

A figura 4.13 serve para ilustrar as virtudes e limitações da análise de polarização. O gráfico largo, em cima na figura, é um varrimento em L , medido a 50 K, no canal $\sigma\pi$, que inclui a reflexão de carga (0 0 2) e os seus dois satélites magnéticos $(0\ 0\ 2 \pm \frac{1}{3})$. Nestas condições, a intensidade da reflexão principal é da mesma ordem de grandeza que os satélites magnéticos, sendo até ligeiramente inferior. O primeiro par de gráficos (mais à esquerda) foi incluído para realçar o facto de, no caso das reflexões magnéticas fortes (normalmente originadas pelo termo f'_{circ} , logo lineares no momento magnético e confinadas ao canal $\sigma\pi$), não haver diferenças substanciais entre a medida sem análise de polarização e a medida no canal $\sigma\pi$, no que diz respeito à relação sinal ruído, posição do centro e largura. Quanto aos outros dois pares de gráficos de baixo (o par do meio e o da direita), ilustram a situação

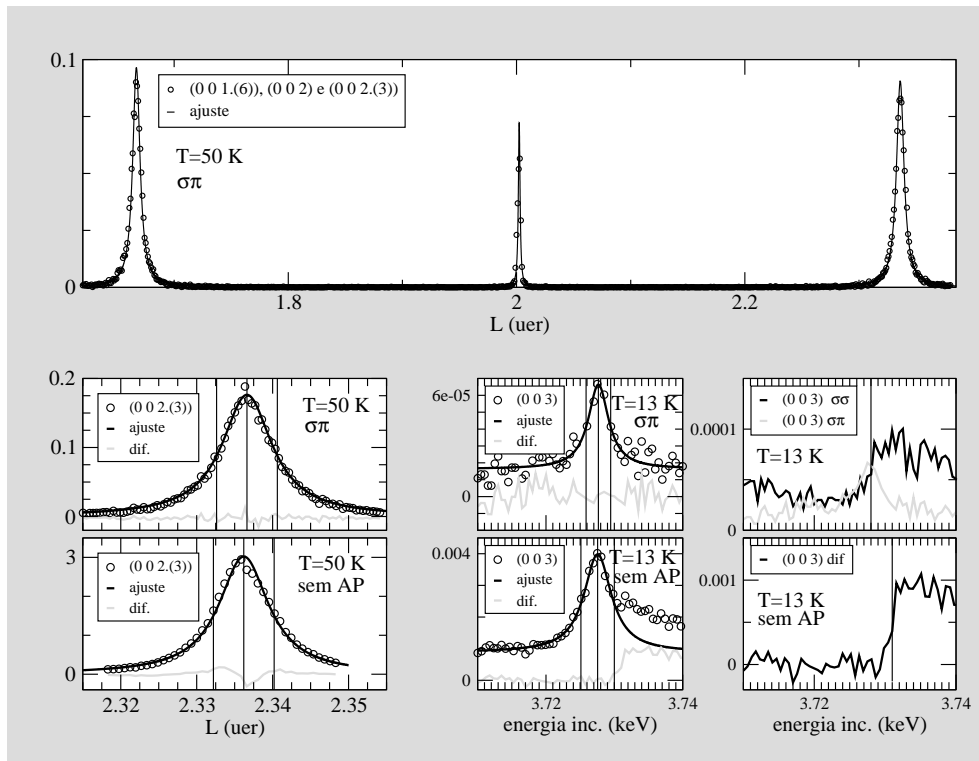


Figura 4.13: Figura ilustrativa dos efeitos da análise de polarização em picos medidos a 50 K. Em cima, pode ver-se um varrimento longo em L no canal $\sigma\pi$; em baixo estão três pares de gráficos correspondendo o primeiro par a varrimentos em L , com e sem AP e os seguintes a varrimentos em energia.

complementar da anterior: quando os picos são pouco intensos, e eventualmente com contribuições nos dois canais a que a análise de polarização dá acesso, as diferenças são importantes. No canal $\sigma\pi$ a relação sinal/ruído melhora e a forma do pico é mais simples; no canal $\sigma\sigma$ recai também todo o ruído, frequentemente superior ao próprio pico, no caso dos picos pouco intensos. O par de gráficos do meio corresponde a dois varrimentos segundo L , o de cima no canal $\sigma\pi$, e o de baixo sem análise de polarização: no canal $\sigma\pi$ a perda de intensidade é notória e a dispersão dos pontos também é maior, o que se poderia melhorar com maiores tempos de aquisição; no entanto a

assimetria do pico, evidente no varrimento sem análise de polarização (AP), já não está presente na medida feita no canal $\sigma\pi$. A medida do varrimento em energia feita no canal $\sigma\sigma$ está representada no gráfico de cima do par mais à direita, onde aparece novamente a medida no canal $\sigma\pi$ cujos valores são muito inferiores mas não estão sobrepostos à fluorescência. É razoável admitir que se existisse um sinal ressonante no canal $\sigma\sigma$ este teria uma intensidade comparável ao sinal medido no canal $\sigma\pi$ (admitindo que ambos são originados pela termo f'_{lin}). Neste caso, a fluorescência sobrepor-se-ia a um sinal tão fraco podendo o resultado ser o que foi efectivamente medido no canal $\sigma\sigma$. Em suma, o varrimento em energia no canal $\sigma\sigma$ da reflexão (0 0 3) não confirma nem infirma a existência de um sinal ressonante neste canal. O último gráfico, o gráfico de baixo do par da direita, contém a intensidade do varrimento em energia sem análise de polarização após subtracção da intensidade correspondente ao pico. A existir um sinal ressonante em ambos os canais, o pico subtraído corresponderia à sobreposição das duas ressonâncias e a intensidade restante poderia classificar-se como fluorescência. Note-se que o perfil da intensidade *sobrante* é idêntico ao perfil da intensidade no canal $\sigma\sigma$. As conjecturas que acabam de ser formuladas só poderiam ser comprovadas se tivesse sido feita uma medida da fluorescência no canal $\sigma\sigma$ e se possuísse um bom modelo para a absorção, o que não se verificou.

Fase 2+2⁻, varrimentos em L e E : O momento magnético na fase 2+2⁻ (hipoteticamente com um ordenamento do tipo IA) admite um desenvolvi-

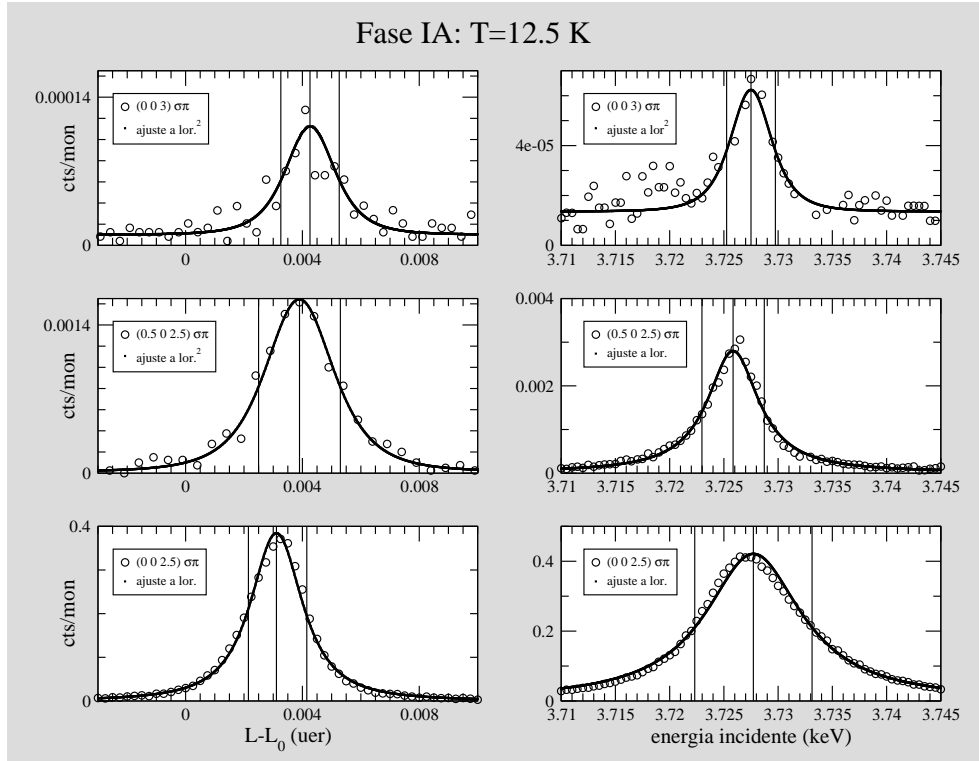


Figura 4.14: Perfis em L e em energia das reflexões características da fase $2+2-$. As reflexões $(\frac{1}{2} 0 2\frac{1}{2})$ e (003) têm perfis mais estreitos em energia do que a reflexão principal e os centros respectivos estão deslocado para a esquerda, cerca de 2 eV e 0.3 eV, respectivamente. As linhas verticais marcam as posições do centro e dos pontos a meia altura.

mento de Fourier que já se descreveu através da figura 2.13 e da primeira das equações 2.96. Nesta decomposição de Fourier existem duas componentes não triviais, com o mesmo módulo, correspondendo a dois vectores de propagação. Os vectores de propagação estão ambos orientados segundo eixos cristalográficos do espaço recíproco e com coordenada fraccionária $\frac{1}{2}$. Assim, para antiferromagnetes do tipo IA, são possíveis três domínios orientacionais distintos: xy , xz e yz . As reflexões magnéticas que se podem esperar de um monodomínio xz são da forma seguinte, onde H , K e L são

índices todos da mesma paridade:

- $(H K L \pm \frac{1}{2})$ e $(H \pm \frac{1}{2} K L)$ – reflexões magnéticas principais, originadas por f'_{circ} (na aproximação dipolar eléctrica), logo confinadas ao canal $\sigma\pi$ (na geometria adoptada na experiência que aqui se descreve). Os monodomínios yz e xy contribuem também para cada uma destas famílias de reflexões, respectivamente;
- $(H \pm \frac{1}{2} K L \pm \frac{1}{2})$ – reflexões intermodulares para as quais contribui exclusivamente o monodomínio xz , originadas por f'_{lin} , com intensidades comparáveis no canal $\sigma\pi$ e no canal $\sigma\sigma$;
- $(H K L \pm 1)$ e $(H \pm 1 K L)$ – reflexões de segunda ordem, originadas necessariamente por f'_{lin} (na aproximação dipolar eléctrica esta é a única parcela da amplitude de dispersão que é quadrática no momento magnético), com intensidades comparáveis em ambos os canais da AP.

A figura 4.14 contém um conjunto de seis gráficos correspondentes a três exemplos de reflexões destas três famílias. Os gráficos alinhados horizontalmente correspondem à mesma reflexão; de baixo para cima, correspondem às reflexões $(002\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}02\frac{1}{2})$, (003) . Os gráficos mais à esquerda nesta figura respeitam a varrimentos em L ; os da direita, a varrimentos em energia. As propriedades dos perfis representados não permitem extrair uma conclusão fácil acerca da origem de todas estas reflexões. Evidentemente, todas são consequência das características do ordenamento magnético da amostra de $\text{UP}_{0.80}\text{S}_{0.20}$ em estudo. O que parece indiscutível é ser a reflexão $(002\frac{1}{2})$

uma reflexão magnética principal originada por f'_{circ} e a reflexão $(\frac{1}{2} 0 2\frac{1}{2})$ uma reflexão intermodular cuja *causa* é a parcela f'_{lin} . De facto, a reflexão intermodular é mais estreita no varrimento em energia e o seu centro está inequivocamente deslocado de ~ -2 eV, em relação à reflexão principal. A reflexão (003) apresenta-se aqui com características mistas. Por um lado é tão estreita no varrimento em energia como a reflexão intermodular mas, por outro, o seu centro está deslocado em relação à reflexão principal de menos de 1 eV, o que está dentro do erro associado à determinação destes centros. A adicionar a esta contradição, verifica-se que o perfil em L da reflexão (003) é mais estreito tal como o da reflexão principal enquanto o seu centro é o que se afasta mais do valor esperado $L = 3$, quando comparamos este afastamento com os desvios correspondentes das outras duas reflexões, especialmente com o da reflexão principal que é o menor. Assim, não é possível identificar inequivocamente a origem do pico (003) na fase C2.

Fase $3+3-$, varrimentos em L e E : A fase $3+3-$ corresponde a um ordenamento colinear com três domínios orientacionais possíveis x , y e z . O desenvolvimento de Fourier de um arranjo periódico desta forma já foi exemplificado atrás (ver a segunda das equações 2.96 e a figura 2.3), onde se mostrou que são necessários dois vectores de propagação, ambos alinhados segundo um dos eixos cristalográficos, com coordenadas fraccionárias $\frac{1}{3}$ e $1 = 3 \times \frac{1}{3}$ (harmónico superior), e cujas componentes têm módulos na proporção de $4 : 1$, respectivamente, de modo a garantir-se uma quadratura perfeita.

Os máximos de DMRRX que um domínio do tipo z produz são originadas pelos termos da amplitude de dispersão:

- f'_{circ} , linear no momento magnético e também dominante, com intensidade somente no canal $\sigma\pi$ e com coordenadas no espaço recíproco $(H K L \pm \frac{1}{3})$ e $(H K L \pm 1)$;
- f'_{lin} , quadrático no momento magnético da amplitude de dispersão, com intensidade em ambos os canais $\sigma\pi$ e $\sigma\sigma$, com coordenadas $(H K L \pm \frac{2}{3})$, $(H K L \pm \frac{4}{3})$ e $(H K L \pm 2)$, estando estas últimas sobrepostas aos picos de carga.

A figura 4.15 está organizada da mesma forma que a figura 4.14. Mostra também seis gráficos correspondentes a três exemplos de reflexões, mas neste caso características da fase C1. Os gráficos alinhados horizontalmente correspondem à mesma reflexão e, de baixo para cima, os gráficos representam as reflexões $(002\frac{1}{3})$, $(002\frac{2}{3})$, e (003) . Os gráficos da esquerda correspondem a varrimentos em L e os da direita, a varrimentos em energia. A forma dos perfis representados nos varrimentos em energia permite concluir que as reflexões $(002\frac{1}{3})$ e (003) são reflexões magnéticas principais ambas com origem em f'_{circ} , com as propriedades que daí advêm. Como já se demonstrou (através do exemplo correspondente a um arranjo do tipo $3+3-$ da figura 2.3) a quadratura completa de um ordenamento do tipo $3+3-$ só acontece quando existem duas componentes de Fourier, associadas ao vector de propagação $\vec{k} = \frac{1}{3}\vec{c}^*$ e ao seu terceiro harmónico $3\vec{k} = \vec{c}^*$, na proporção de 4:1. Esta

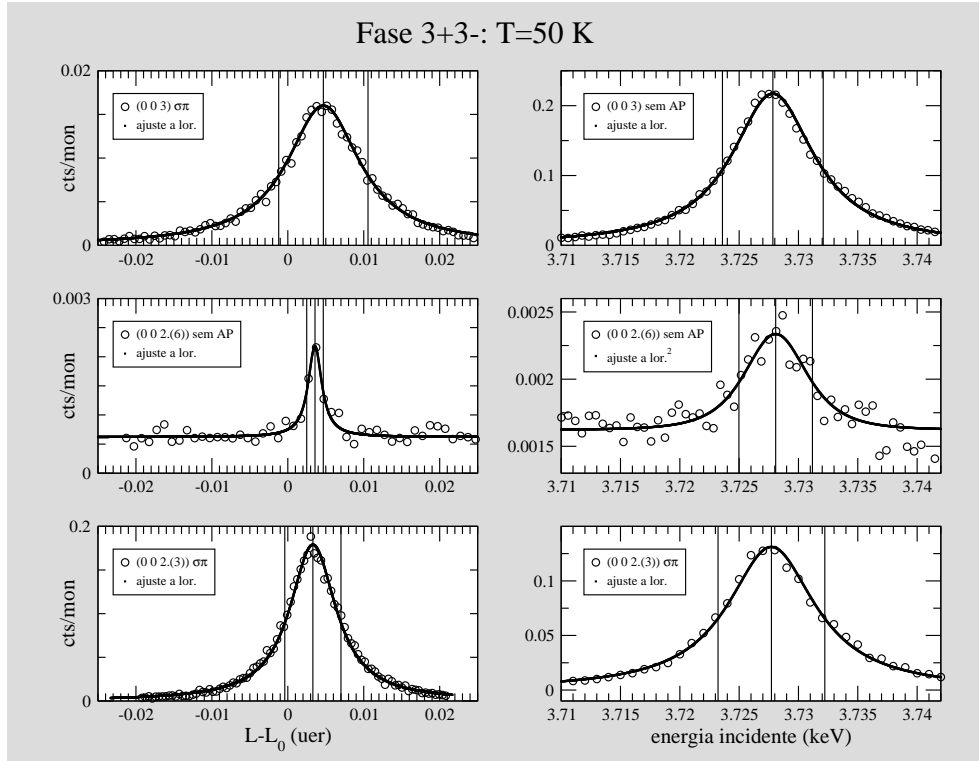


Figura 4.15: Perfis em L e em energia das reflexões características da fase 3+3-. Note-se que a reflexão $(002\frac{2}{3})$ tem perfis mais estreitos que as outras duas e o centro do varrimento em energia está ligeiramente deslocado para a direita (cerca de 0.5 eV).

relação entre as amplitudes das componentes de Fourier implica que as intensidades das reflexões a que dão origem devem estar na proporção de 16:1. Existem, no entanto, outros factores que influenciam as intensidades destas reflexões e que devem ser tidos em conta na determinação de quão completa é a quadratura. São eles, a multiplicidade da reflexão, que para a (003) é 2 e para a $(002\frac{1}{3})$ é 1, já que no caso da (003) contribuem tanto $(002 + 3\vec{k})$ como $(004 - 3\vec{k})$; o factor cinemático de Lorentz habitual que é $1/\sin 2\theta$; e finalmente, para reflexões especulares do tipo $(00L)$, as intensidades resultam proporcionais a $\sin^2 \theta$, tal como o elemento de matriz (proporcional a

$-z_1 \cos \theta + z_3 \sin \theta$), correspondente ao canal $\sigma\pi$ da amplitude f'_{circ} , permite constatar. Os ângulos de Bragg das reflexões (003) e $(002\frac{1}{3})$ são $63.8290(5)^\circ$ e $44.1821(5)^\circ$, respectivamente; a relação medida de intensidades dos varrimentos em L a 50 K é $0.142(6)$. Estes dados, tidos em conta os factores de correcção enunciados atrás, conduzem a uma proporção de $5.4(2):1$, para as amplitudes. A deficiência na amplitude do terceiro harmónico determinada não é original, tendo sido encontrada no estudo do fosforeto de neptúnio [93], por exemplo, onde se relaciona este facto com a diferença de momentos magnéticos nas posições cristalográficas A e B dos átomos de neptúnio. Esta hipótese é uma explicação possível para o valor que se obteve e que poderia ser confirmada por um estudo complementar de Mössbauer. Em relação à reflexão $(002\frac{2}{3})$ a situação não é tão clara. Embora esta seja mais estreita em energia que as outras duas, não está deslocada em energia. Sendo muito mais fraca, o que se poderia considerar um indício de ser causada pela parcela f'_{lin} , a sua eventual ressonância no canal $\sigma\sigma$ não pôde ser confirmada.

Varrimentos em temperatura: Durante a fase da experiência em que se utilizou a AP realizaram-se varrimentos em temperatura de várias reflexões originadas pelo ordenamento magnético da amostra. A análise destes varrimentos confirma o comportamento histerético das transições que cada um deles permite seguir. No caso de reflexões originadas por domínios orientacionais equivalentes, a comparação directa das suas intensidades permite estimar a relação entre os volumes totais dos domínios que as originam.

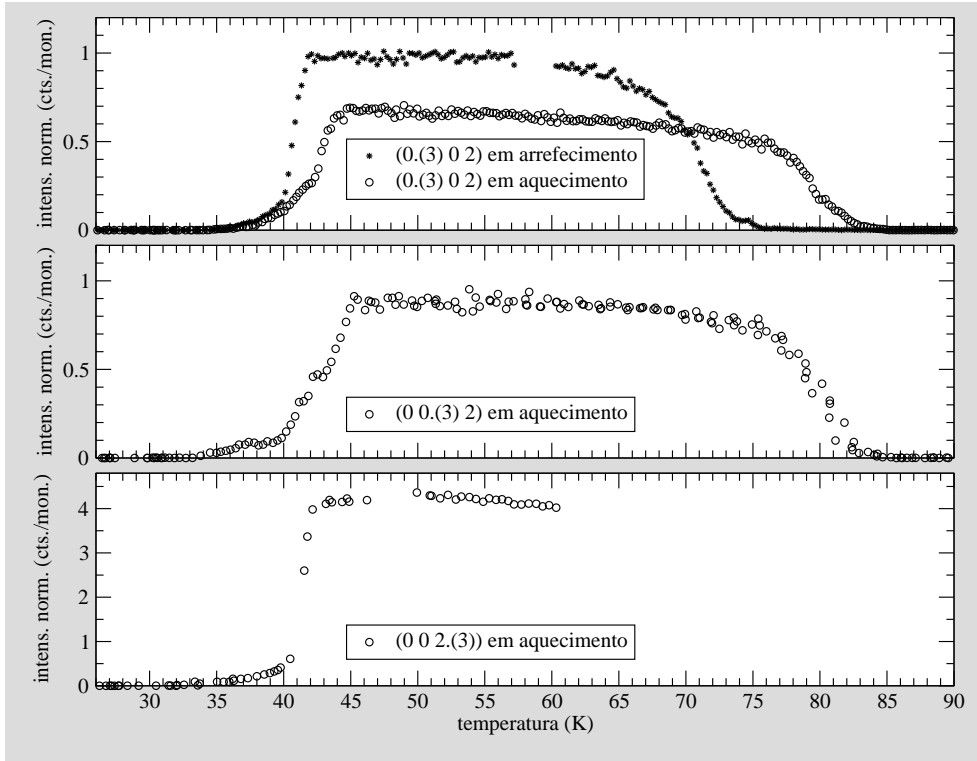


Figura 4.16: Varrimentos em temperatura das reflexões $(\frac{1}{3} 0 2)$, $(0 \frac{1}{3} 2)$ e $(0 0 2 \frac{1}{3})$. Só foram realizados varrimentos em aquecimento e arrefecimento para a reflexão $(\frac{1}{3} 0 2)$.

3+3-: As figuras 4.16 e 4.17 dizem respeito às reflexões magnéticas principais correspondentes aos três vetores do espaço recíproco paralelos aos eixos cristalográficos e com coordenada fraccionária $\frac{1}{3}$ (vetores de propagação da fase C1 ou 3+3-). Nos varrimentos em temperatura com duas curvas (uma medida em aquecimento e a outra em arrefecimento), as intensidades foram normalizadas ao valor máximo da intensidade medida em cada gráfico. O exame desta figura de varrimentos em temperatura (apenas com um varrimento em arrefecimento), permite concluir que a transição entre as fases C1 e IC2 se faz, em aquecimento, no intervalo de temperaturas de 79.5 a 81.5 K.

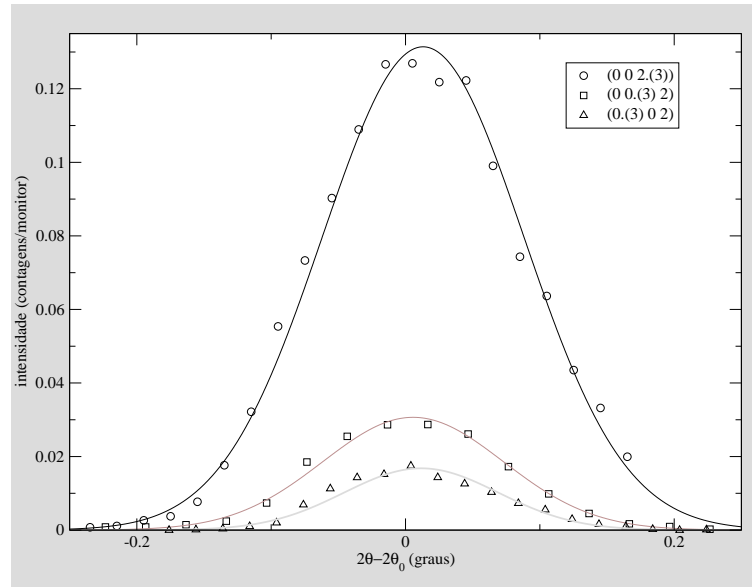


Figura 4.17: Varrimentos $\theta - 2\theta$ das reflexões $(\frac{1}{3} 0 2)$, $(0 \frac{1}{3} 2)$ e $(0 0 2 \frac{1}{3})$, medidos a 50 K.

Já em arrefecimento esta transição pode *atrasar-se* até $T \sim 72$ K, atingindo-se um valor máximo de intensidade diferente, o que pode ser explicado por uma redistribuição do volume total de cada tipo de monodomínio. Quanto à transição entre as fases C1 e C2, estes varrimentos em temperatura (sobretudo os varrimentos em aquecimento) revelam, para além da histerese (menos pronunciada que a associada à transição anterior), a evolução de uma fase para a outra feita por etapas. É também evidente que a intensidade de qualquer das reflexões representadas permanece relativamente elevada até cerca de 35 K. Em qualquer dos casos, a transição ocorre sempre no intervalo de temperaturas de 40.5 K a 44 K. A figura 4.16, que ilustra os varrimentos em temperatura, é complementada pela figura 4.17, que mostra os varrimentos do tipo $\theta/2\theta$; a análise das intensidades integradas permite concluir ser maior

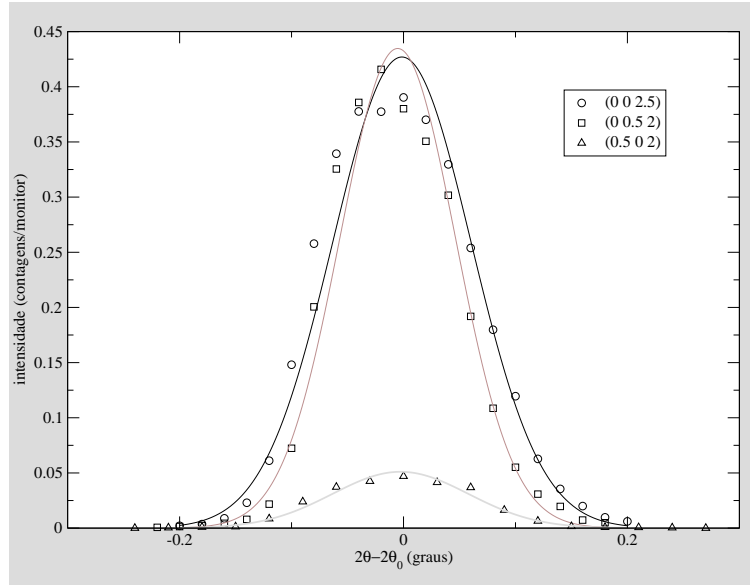


Figura 4.18: Varrimentos $\theta - 2\theta$ das reflexões $(\frac{1}{2} 0 2)$, $(0 \frac{1}{2} 2)$ e $(0 0 2\frac{1}{2})$, medidos a 14 K.

o volume total dos domínios do tipo z . As intensidades integradas das reflexões representadas na figura 4.17 estão na proporção de 10.2 : 2.14 : 1.00, pelo que os volumes totais dos domínios z , y e x , respectivamente, devem ocorrer na mesma proporção. Uma explicação plausível para a predominância dos domínios do tipo z apoia-se no facto de que o volume de matéria que interage com a radiação de sincrotrão, para esta energia incidente, é pequeno (podendo classificar-se de sub-superficial). Assim, a orientação da superfície de corte (face (001)) tem um peso importante no cômputo da estabilidade termodinâmica de um domínio com determinada orientação (via interacção magneto-elástica).

2+2-: As figuras 4.19 e 4.18 são a versão adaptada às reflexões magnéticas principais da fase C2 (correspondentes aos três vectores de propagação $\frac{1}{2} \vec{a}^*$,

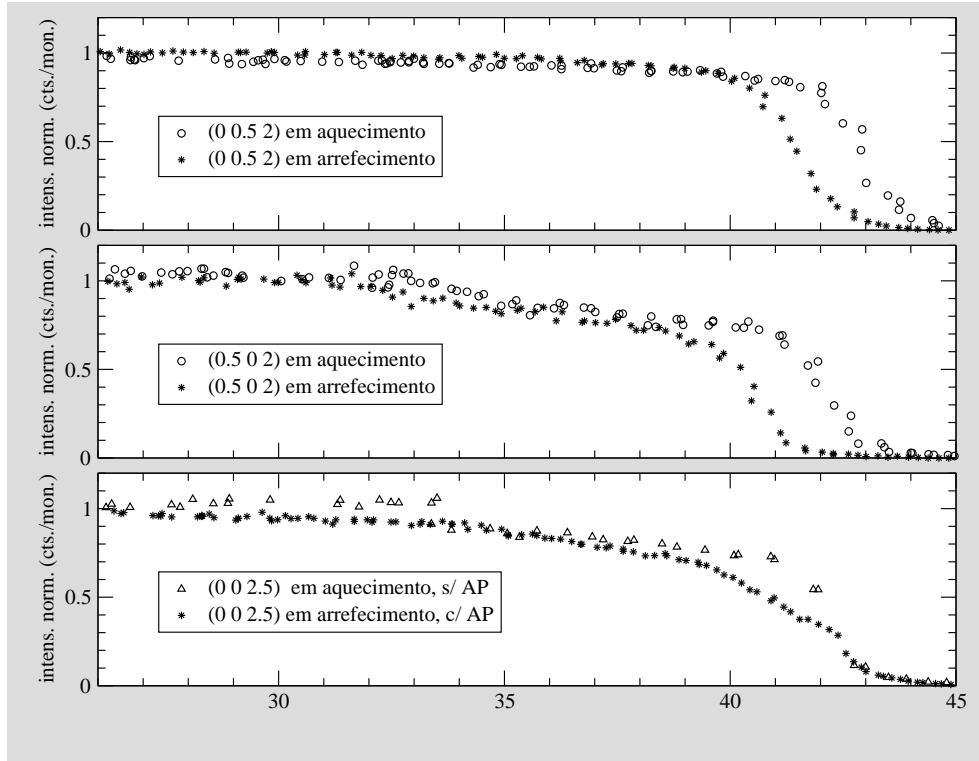


Figura 4.19: Varrimentos em temperatura das reflexões $(\frac{1}{2} 0 2)$, $(0 \frac{1}{2} 2)$ e $(0 0 2\frac{1}{2})$, medidos em aquecimento e em arrefecimento. Os varrimentos de $(0 0 2\frac{1}{2})$ não foram realizados com análise de polarização.

$\frac{1}{2} \vec{b}^*$ e $\frac{1}{2} \vec{c}^*$). Os varrimentos do tipo $\theta/2\theta$, patentes na figura 4.18, mostram que as intensidades integradas das reflexões correspondentes a $\frac{1}{2} \vec{c}^*$, $\frac{1}{2} \vec{b}^*$ e $\frac{1}{2} \vec{a}^*$ estão na proporção 8.51 : 7.21 : 1.00, respectivamente. Ora, para a reflexão $(0 0 2\frac{1}{2})$ contribuem os domínios zx e yz (admitindo-se um ordenamento do tipo IA); para a reflexão $(0 \frac{1}{2} 2)$ contribuem os domínios xy e yz ; e para $(\frac{1}{2} 0 2)$ contribuem os domínios xy e zx . Se a hipótese de ordenamento antiferromagnético do tipo IA se verifica, então os volumes totais dos domínios xy e zx (em interacção com a radiação) são menores que o volume total dos domínios do tipo yz . Conclui-se daqui que o estudo das reflexões intermodu-

lares seria, porventura, facilitado se tivesse sido medida a reflexão $(0 \frac{1}{2} 2 \frac{1}{2})$ em vez da reflexão $(\frac{1}{2} 0 2 \frac{1}{2})$. Na figura 4.19 estão representados os varrimentos em temperatura das mesmas reflexões, organizados em três gráficos distintos. Em cada um destes gráficos podem comparar-se as curvas dos varrimentos em aquecimento e em arrefecimento. Tal como na figura 4.16, as intensidades estão normalizadas ao valor máximo. Constata-se, a partir destes varrimentos, que existe uma pequena histerese na transição entre as fases C1 e C2: em aquecimento, a temperatura de transição situa-se entre 42.5 e 43.5 K; em arrefecimento a mesma transição pode ocorrer para temperaturas entre 40.5 e 43.5 K. Os valores máximos das intensidades atingidos em aquecimento e em arrefecimento não diferem apreciavelmente (para uma dada reflexão). Os aspectos mais relevantes, que resultam da observação dos gráficos da figura 4.19, são a alteração mais ou menos brusca da intensidade, na região de temperaturas compreendida entre 31 e 35 K, correlacionada com as modificações do(s) parâmetro(s) de rede (que sucedem para as mesmas temperaturas e cuja existência é baseada na alteração da posição do centro do perfil das reflexões, por exemplo em varrimentos em L); e a forma faseada em que a transição C1-C2 se dá, denunciada no perfil em arrefecimento da reflexão $(0 0 2 \frac{1}{2})$.

A figura 4.20 é um varrimento em temperatura da reflexão $(0 1 2)$. Esta reflexão corresponde ao terceiro harmónico do vector de propagação na fase C1, e na fase C2 a uma segunda ordem (não confirmada). É o análogo da $(0 0 3)$, produzido não pelos domínios z mas sim pelos domínios orientados

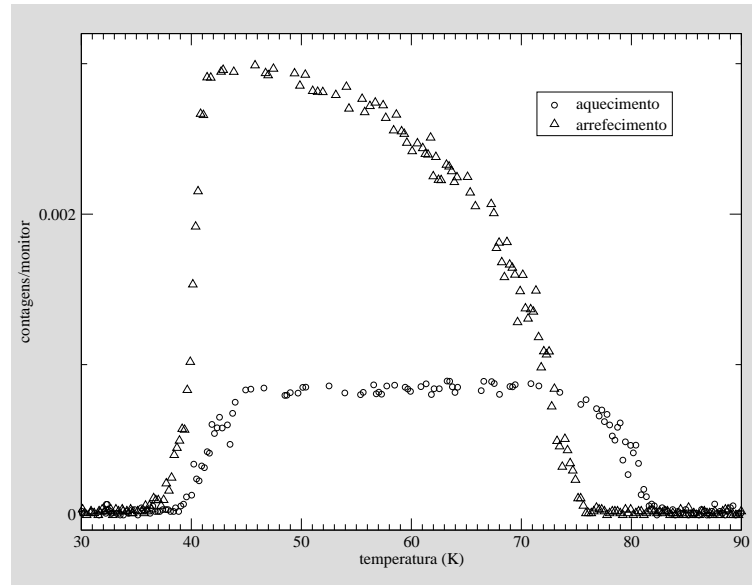


Figura 4.20: Variação da intensidade no centro da reflexão (012) com a temperatura, em aquecimento e em arrefecimento. Esta reflexão é do mesmo tipo que a (003) , originada por um monodomínio orientado segundo \vec{b} , é no entanto cerca de dez vezes mais fraca. São de notar as histereses associadas às transições a 42 K e a 78 K, sendo esta última mais marcada; e a grande diferença entre os valores máximos da intensidade, quando medidos em aquecimento e em arrefecimento.

segundo \vec{b} (y). A informação contida neste varrimento em temperatura não acrescenta nada de novo ao que já se concluiu da análise das figuras 4.10 e 4.16, excepto que, provavelmente por a reflexão ser mais fraca, a intensidade entre 35 e 42 K é já muito pequena.

IC2: O último dos varrimentos em temperatura com análise de polarização a ser aqui discutido está representado na figura 4.21. É curioso verificar que os varrimentos em temperatura de uma reflexão cuja posição é tão sensível à temperatura, como permitem concluir as medidas sem AP das figuras 4.6 e 4.8, são compatíveis com um comportamento crítico típico das transições

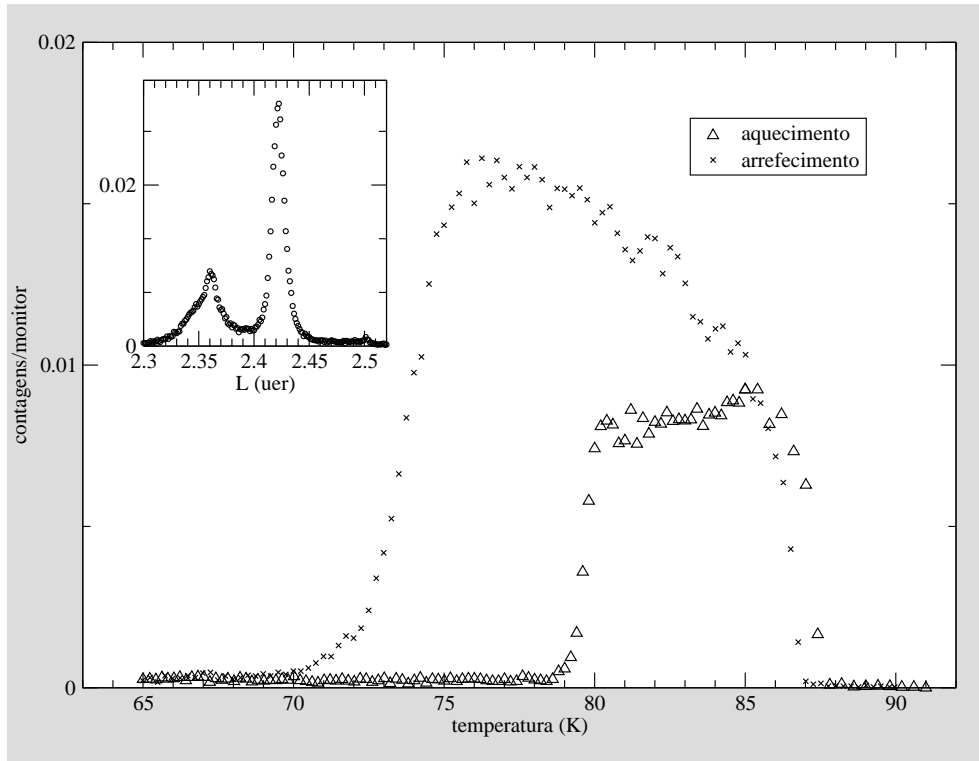


Figura 4.21: Varrimento em temperatura de um pico magnético (resolvido no canal $\sigma\pi$) da fase incomensurável IC2. O gráfico inserido em cima e à esquerda é o perfil em L do pico correspondente ao varrimento em temperatura, medido a 77.5 K (por arrefecimento), que a análise de polarização permitiu isolar. Este pico é distinto dos que foram medidos anteriormente a temperaturas próximas desta, quer com radiação de sincrotrão sem AP (ver figura 4.6), quer no estudo com neutrões [52].

de primeira ordem. Ainda assim, as conclusões a extrair de tais varrimentos em temperatura serão necessariamente qualitativas. Os gráficos principais exprimem a dependência com a temperatura da intensidade detectada na posição do máximo para a temperatura de 77.5 K, em aquecimento e em arrefecimento. Enfatize-se que, tendo em conta a *mobilidade* deste pico, já descrita na literatura e confirmada neste trabalho (ver figuras 4.6 e 4.8), as conclusões retiradas destas medidas são meramente qualitativas; a sua re-

produtibilidade foi experimentalmente confirmada. Note-se ainda que, no entanto, nas figuras dos varrimentos em L sem análise de polarização não há nada que se assemelhe ao varrimento em L incluído como detalhe nesta figura. Poder-se-ia invocar a pronunciada histerese associada à transição IC2-C1 como justificação, mas na figura não há uma temperatura em que o perfil à volta de $L = 2.41$ uer se assemelhe ao que se mediu com AP. É portanto forçoso concluir que a AP poderia contribuir para um estudo elucidativo desta fase se se tivessem repetido com AP os varrimentos longos em L do início desta experiência. Como é bem sabido, o estudo da variação com a temperatura da intensidade de uma reflexão, tão importante na determinação das temperaturas de transição, expoentes críticos e comportamento histerético, deve fazer-se preferivelmente com varrimentos completos da reflexão em torno de uma das grandezas posicionais a que esta intensidade é mais sensível, procedendo-se de seguida à determinação da intensidade integrada. Obviamente, os varrimentos em temperatura com registo da intensidade na crista do pico, estão sujeitos ao erro introduzido pela deriva do centro da reflexão. Este movimento pode ser importante, mesmo para temperaturas muito inferiores à temperatura de Debye do material, em virtude do acoplamento magnetoelástico, indiciando também aspectos relevantes da termodinâmica da amostra em análise. Uma vantagem óbvia destes varrimentos em temperatura é o tempo que permitem poupar numa experiência com um calendário rígido e com medidas assentes em grandes variações de temperatura, que como se sabe são demoradas pela necessária termalização

entre a amostra, suporte e fluido refrigerador. Fica no entanto a dúvida se no fim do varrimento ainda se está medindo a intensidade no topo do pico ou, se devido ao movimento do centro, a intensidade medida corresponde apenas a uma posição de um flanco ou mesmo de uma abas. O desacoplamento da correlação entre a intensidade e centro do pico só é possível com medidas completas do perfil correspondente para cada temperatura. Ainda assim, quando os perfis medidos são complexos não se podem ajustar a uma curva simétrica usual do tipo lorentziana (simples, quadrada ou levantada a outro expoente) ou gaussiana; se as reflexões forem fracas ou medidas com poucos pontos, também o ajuste a um modelo com muitos parâmetros produz resultados com grandes flutuações, difíceis de interpretar fisicamente.

A reflexão intermodular: A figura 4.22 inclui um conjunto de quinze gráficos dos varrimentos em L da reflexão $(\frac{1}{2} 0 2\frac{1}{2})$, a várias temperaturas. Esta reflexão é característica da fase C2 e constitui por si só a demonstração da natureza de k múltiplo desta fase, em campo nulo. Após a observação da figura 4.22 conclui-se facilmente que os perfis em L representados são, em geral, significativamente assimétricos não podendo ser ajustados a um modelo de curva simétrica. Optou-se, após inúmeras tentativas, por um modelo de ajuste com apenas dois parâmetros: uma combinação de uma lorentziana e uma gaussiana com centros e larguras fixas; permitiu-se apenas a variação das intensidades de ambas as reflexões. As posições e larguras da lorentziana e da gaussiana utilizadas neste ajuste foram 2.5036 uer, 0.00188 uer e 2.5050 uer,

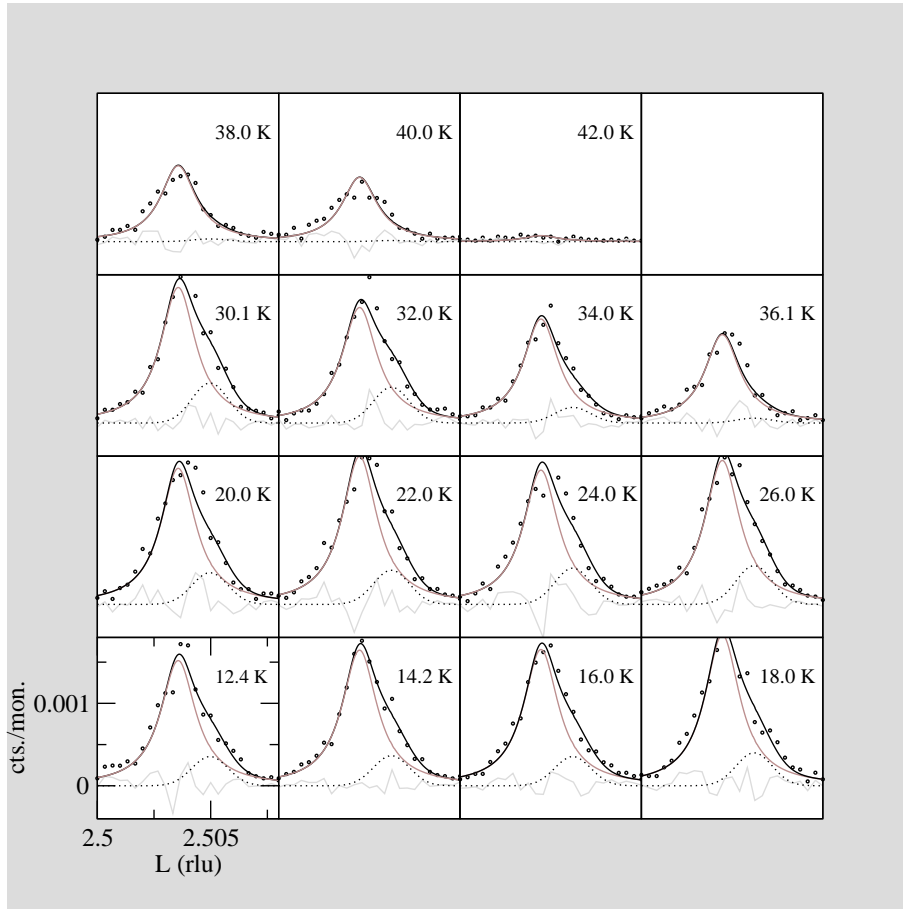


Figura 4.22: Perfis dos picos $(\frac{1}{2} 0 2 \frac{1}{2})$, medidos em varrimentos segundo \vec{c}^* , e dos perfis das curvas de ajuste parcelares e soma respectiva. As escalas dos eixos verticais e horizontais são as mesmas em todos os 15 gráficos. A forma assimétrica desta reflexão magnética foi ajustada por uma lorentziana e uma gaussiana independentes mas cujo centro e largura se mantiveram constantes.

0.00186 uer, respectivamente. Estes valores são médias de refinamentos prévios em que se permitiu a variação de mais parâmetros. Na figura 4.22, os dados experimentais estão marcados por círculos abertos e as curvas parcelares de ajuste, o ajuste total e a diferença entre o ajuste total e os dados experimentais, por curvas contínuas. Pode, a partir de toda esta informação representada, constatar-se que um modelo tão simples se ajusta bem ao perfil

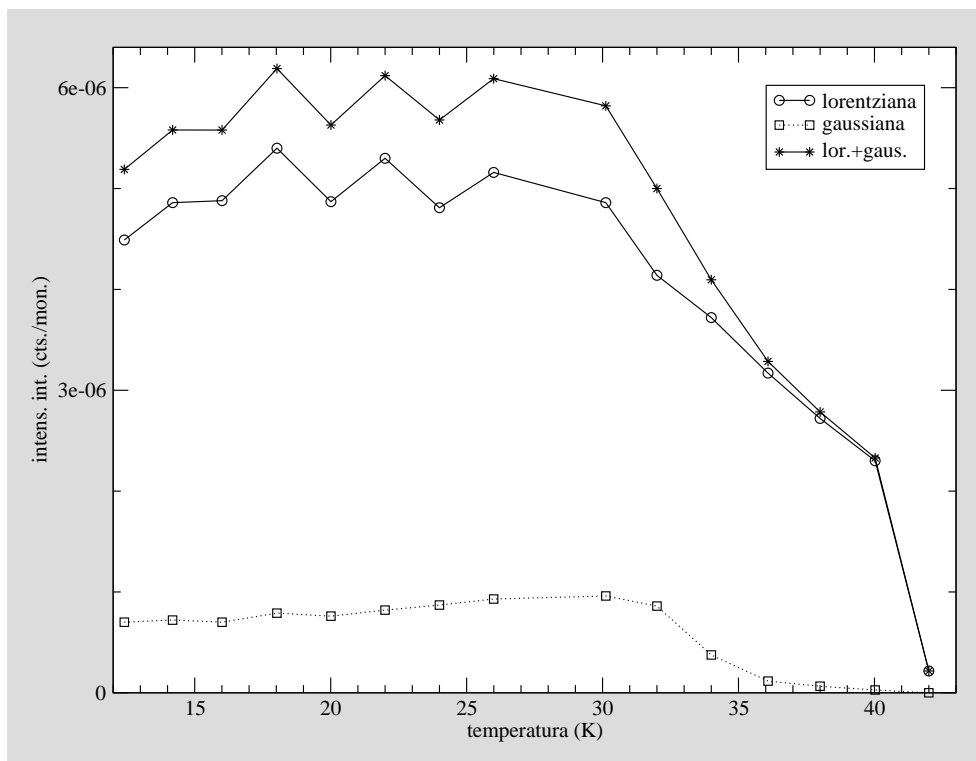


Figura 4.23: Variação com a temperatura da intensidade integrada resultante do ajuste dos picos magnéticos de intermodulação $(\frac{1}{2} 0 2 \frac{1}{2})$, medidos em varrimentos segundo \vec{c}^* , a uma lorentziana e a uma gaussiana. Optou-se por não refinar a largura e a posição das curvas componentes. A largura e a posição utilizadas são valores médios de um refinamento preparatório em que se permitiu a variação dos seis parâmetros associados às duas curvas.

dos dados para várias temperaturas. A figura 4.23 é o gráfico das intensidades parcelares e total dos ajustes referidos. A evolução destes parâmetros com a temperatura merece dois comentários: o primeiro diz respeito à forma regular correspondente à intensidade da gaussiana e à região de temperaturas em que esta se torna negligenciável, aspectos aparentemente fiáveis e que corroboram a ideia já sugerida por outras medidas de que sucede algo de importante ao nível do ordenamento microscópico da amostra entre os 30 e os 36 K; o segundo concerne as pequenas oscilações da intensidade da

lorentziana entre pontos vizinhos que testemunham a insuficiência do modelo utilizado e se reflectem na intensidade total, uma vez que a intensidade desta lorentziana é sempre a maior.

O par de figuras 4.24 e 4.25 é semelhante ao par de figuras que o antecede

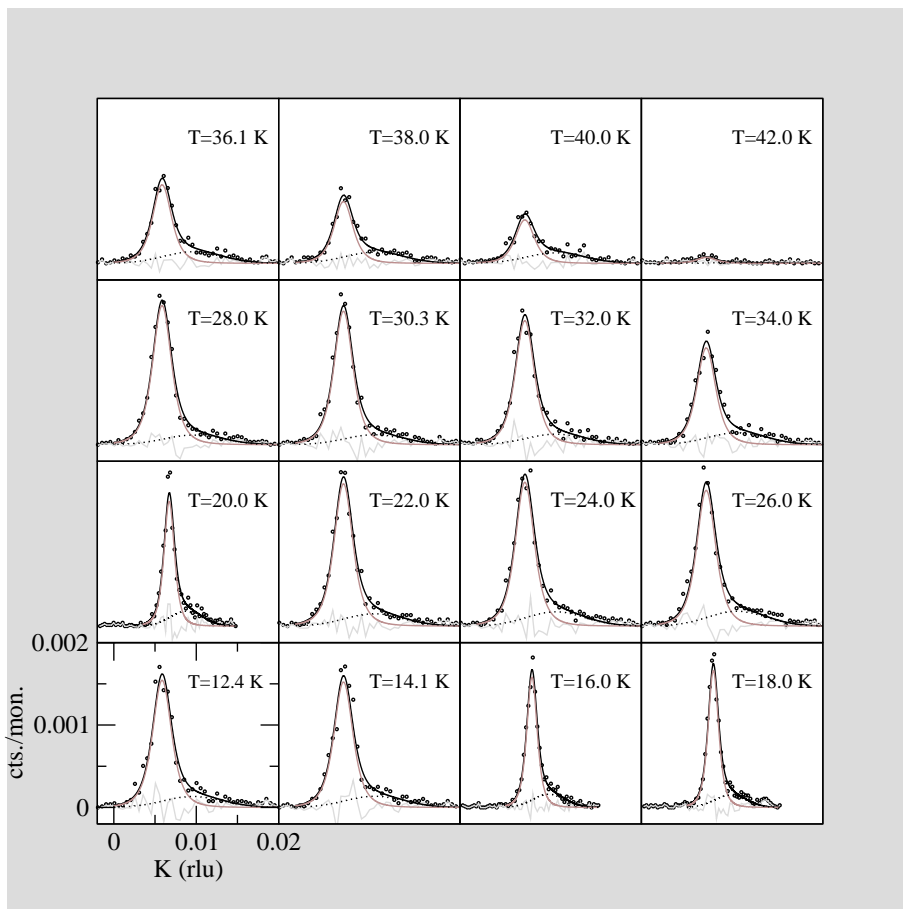


Figura 4.24: Perfis dos picos $(\frac{1}{2} 0 2 \frac{1}{2})$, medidos em varrimentos segundo \vec{b}^* , e dos perfis das curvas de ajuste parcelares e soma respectiva. As escalas dos eixos verticais e horizontais são as mesmas em todos os 16 gráficos. A forma assimétrica desta reflexão magnética foi ajustada por uma lorentziana e uma gaussiana independentes mas cujo centro e largura se mantiveram constantes.

(figuras 4.22 e 4.23), sendo relativo aos varrimentos K da mesma reflexão. A análise destas novas figuras aumenta a complexidade da situação que começou

a vislumbrar-se com o par precedente. Neste caso, o pico principal é quase perfeitamente ajustável a uma lorentziana quadrada, com posição e larguras fixas, sobrando no entanto a assimetria da sua aba direita. Esta aba direita ajusta-se, por sua vez, a uma gaussiana com centro e larguras fixas, tal como o pico principal. Nestes varrimentos, a intensidade da reflexão dominante sofre

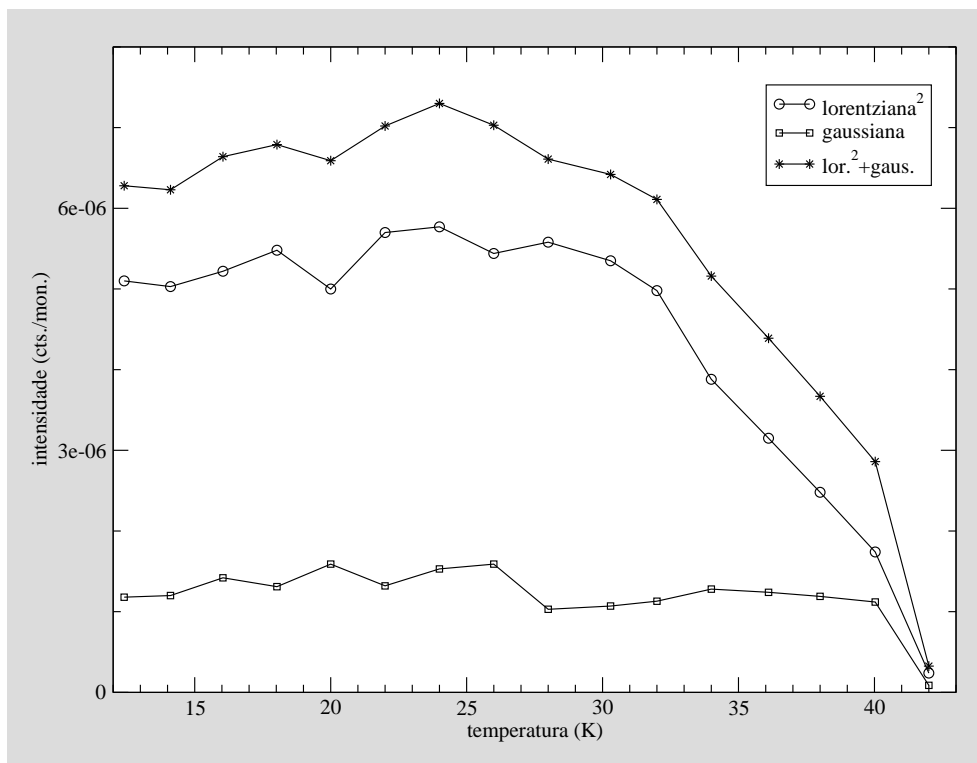


Figura 4.25: Variação com a temperatura da intensidade integrada resultante do ajuste dos picos magnéticos de 2ª ordem ($\frac{1}{2} 0 2\frac{1}{2}$), medidos em varrimentos segundo \vec{b}^* , a uma lorentziana e a uma gaussiana. A qualidade dos dados experimentais não é a melhor pelo que se optou por não refinar nem a largura, nem a posição das curvas componentes. A largura e a posição utilizadas são valores médios de um refinamento prévio em que se permitiu a variação da totalidade dos seis parâmetros.

também muitas oscilações entre pontos vizinhos até se iniciar a transição para a fase C1, a cerca de 32 K; a intensidade residual da gaussiana varia

pouco até desaparecer bruscamente entre os 40 e os 42 K, o que a relaciona inequivocamente com a fase C2.

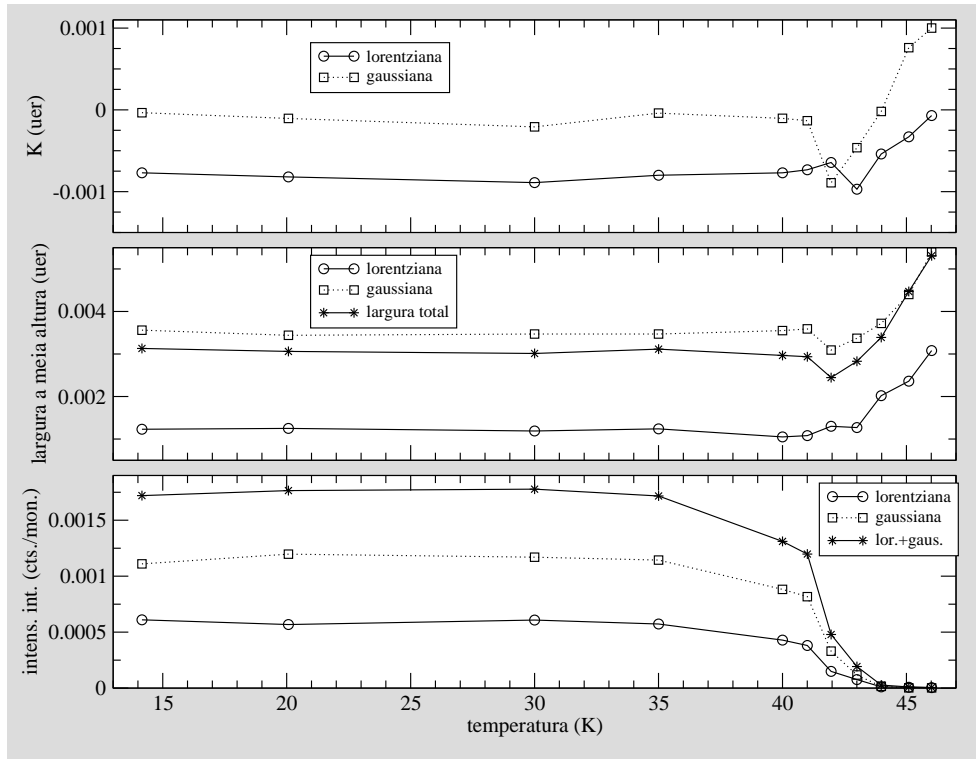


Figura 4.26: Variação com a temperatura dos parâmetros resultantes do ajuste dos picos magnéticos de 1ª ordem $(00\ 2\ \frac{1}{2})$, medidos em varrimentos segundo \vec{b}^* , a uma lorentziana e a uma gaussiana independentes (seis parâmetros).

As figuras 4.26 e 4.27 correspondem a séries de varrimentos do espaço recíproco segundo \vec{b}^* , das reflexões magnéticas principais $(00\ 2\ \frac{1}{2})$ e $(00\ 2\ \frac{1}{3})$, respectivamente. A sua análise permite confirmar algumas das interpretações de outras medidas feitas nesta experiência: a transição entre as fases C2 e C1 faz-se em duas etapas, com início precoce a cerca de 35 K, existindo entre 35 e 42 K, uma fase capaz de difractar com vector de difracção correspondente tanto a $(00\ 2\ \frac{1}{2})$ como a $(00\ 2\ \frac{1}{3})$; a transição C1-IC2 acontece, de acordo com

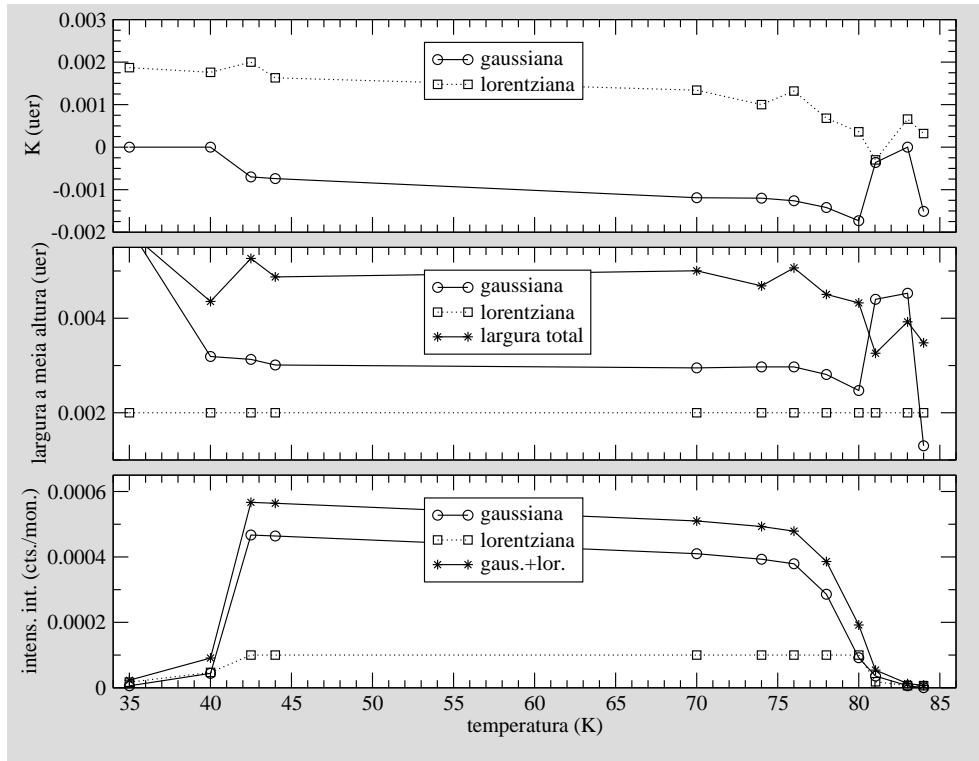


Figura 4.27: Variação com a temperatura dos parâmetros do ajuste a duas gaussianas dos picos magnéticos de 1^a ordem ($002\frac{1}{3}$), medidos em varrimentos segundo \vec{b}^* , .

estas medidas, a 80(1) K. A figura 4.28 diz respeito a varrimentos K em torno de (003) e confirma as conclusões anteriores. Note-se que, embora esta reflexão exista em ambas as fases comensuráveis, tem em cada uma delas características distintas.

4.3.2.4 Distorções da rede em regime ressonante

As últimas medidas de DMRRX que se fizeram com esta amostra foram varrimentos em L e em K da reflexão de carga (002) com AP, no canal $\sigma\pi$. A análise de polarização funciona neste contexto apenas como um filtro,

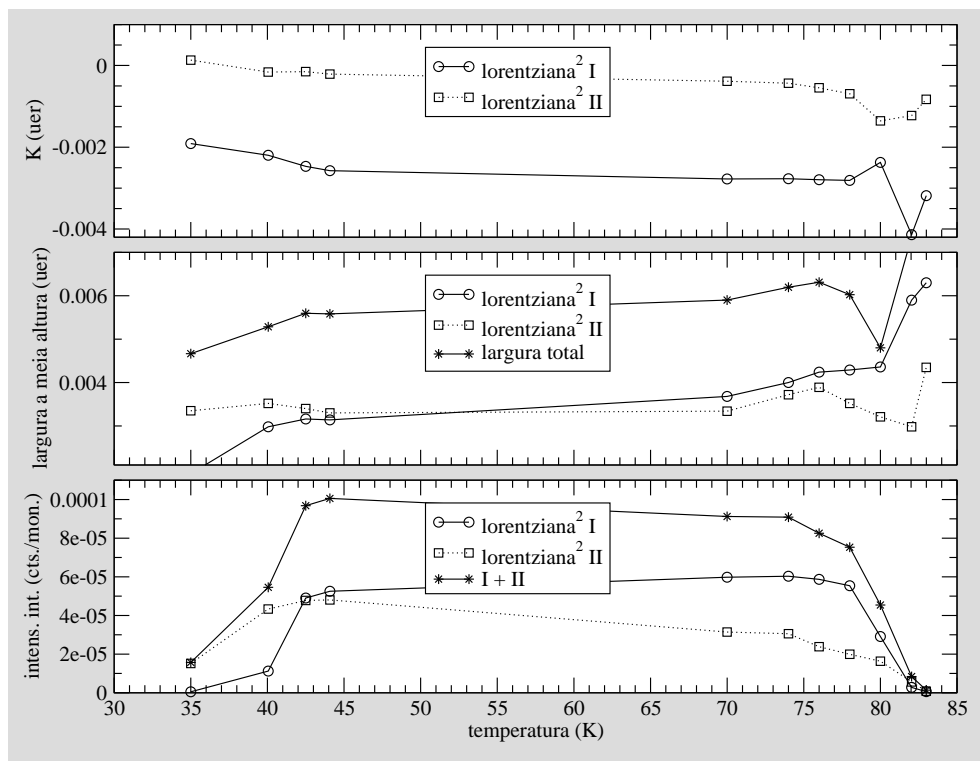


Figura 4.28: Variação com a temperatura dos parâmetros do ajuste dos picos magnéticos (003) , medidos em varrimentos segundo \vec{b}^* , a duas lorentzianas quadradas independentes.

reduzindo a intensidade difractada para valores mensuráveis (em condições semelhantes às utilizadas na medida dos picos magnéticos). Os dados obtidos e os parâmetros resultantes dos ajustes utilizados em cada caso podem ser analisados nas figuras 4.29 e 4.30. O estudo desta reflexão tem como objectivo a caracterização da evolução dos parâmetros de rede com a temperatura e a identificação de uma possível distorção tetragonal. A vantagem de fazer o estudo das reflexões de carga em condições de ressonância está em que o volume de material analisado é essencialmente o mesmo. Note-se que este volume é pequeno e próximo da superfície, devido às propriedades de

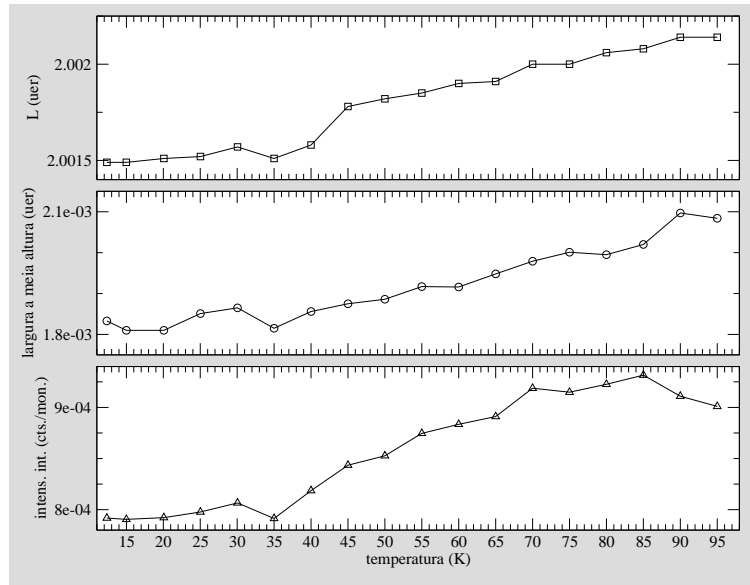


Figura 4.29: Variação com a temperatura dos parâmetros resultantes do ajuste a uma gaussiana dos picos de carga (002), medidos em varrimentos segundo \vec{c}^* .

colimação da radiação de sincrotrão e à pequena penetração na matéria de raios X com energias tão baixas (tipicamente 100 nm, enquanto a superfície propriamente dita é da ordem do nm, por definição) [93]. As figuras 4.29 e 4.30 resumem os resultados obtidos a partir das séries de varrimentos em L e em K da reflexão (002). A leitura dos gráficos permite afirmar que a intensidade, a largura e o centro dos varrimentos em L variam pouco até 35 K, crescendo a partir dessa temperatura. Na figura 4.29, o crescimento da posição do centro da reflexão com a temperatura é o mais regular, podendo observar-se alterações frequentes das taxas de crescimento da intensidade e da largura respectivas. Este aumento da intensidade de cerca de 19% pode estar relacionado com a extinção que, como se sabe, é mais importante para temperaturas mais baixas; o aumento concomitante da largura também é

compatível com o aumento da mosaicidade. O crescimento de L , cujo valor nominal é 2, com a temperatura é o mais interessante, não apenas por ser regular, logo aparentemente mais fiável, mas por ser contrário ao comportamento mais comum dos materiais. De facto, um aumento desta quantidade implica uma variação no sentido oposto do parâmetro de rede c . Deduz-se da lei de Bragg, com a expressão conhecida para a distância entre planos no sistema ortorrômbico, e para reflexões do tipo $(00L)$ que $\sin \theta = \frac{\lambda}{2c_0} L$. Desta expressão, para uma energia incidente e parâmetro de rede constantes, deduz-se que $\cos \theta d\theta = \frac{\lambda}{2c_0} dL$, pelo que os varrimentos em L são equivalentes a varrimentos da coordenada θ , e variações do valor nominal de L são equivalentes a variações do ângulo de Bragg. Por outro lado, para uma dada reflexão (L fixo), se o parâmetro de rede varia, por exemplo com a temperatura, o ângulo de Bragg varia também de acordo com $\cos \theta d\theta = -\frac{\lambda L_0}{2c^2} dc$. Destas duas igualdades diferenciais pode-se concluir que

$$\frac{dc}{c} = -\frac{dL}{L}.$$

A partir da igualdade anterior e das medidas realizadas calcula-se uma variação relativa $dc/c = -3.2(1) \times 10^{-4}$. Por outro lado, não é certamente casual que este crescimento apresente um máximo relativo a cerca de 30 K, um mínimo a cerca de 35 K e que a taxa de variação mais elevada corresponda ao intervalo [35, 45] K. Estes aspectos são seguramente indícios de uma termodinâmica desta composição que está ainda por esclarecer. O aspecto mais relevante

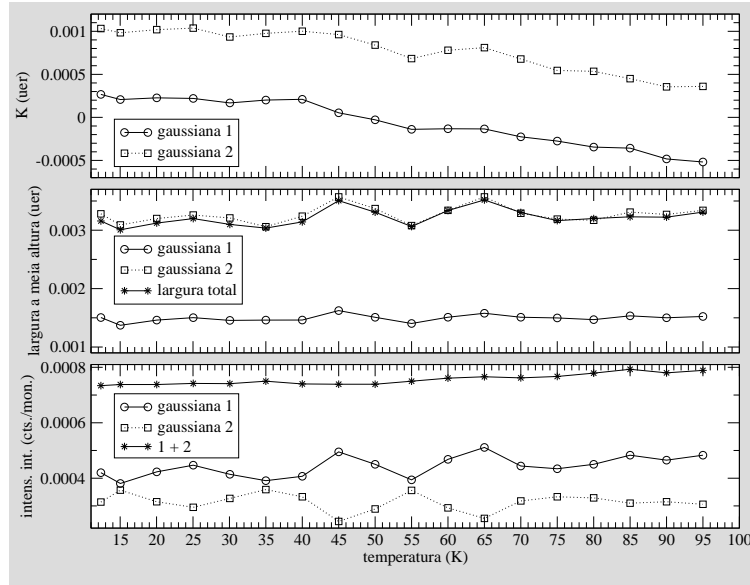


Figura 4.30: Variação com a temperatura dos dos parâmetros resultantes do ajuste a duas gaussianas independentes dos picos de carga (002), medidos em varrimentos segundo \vec{b}^* .

dos parâmetros de ajuste calculados no caso dos varrimentos segundo K (figura 4.30) é a diminuição da coordenada do centro com a temperatura, para ambas as curvas que foi necessário utilizar para ajustar estes perfis. As curvas de variação das posições dos centros destas duas gaussianas são aproximadamente paralelas. O decréscimo, em ambos os casos, acontece muito mais lentamente até cerca de 40 K, prosseguindo a partir dessa temperatura, embora de forma menos regular do que a variação da posição dos varrimentos em L . A variação relativa total observada é semelhante para as duas curvas e de $-0.65(16)$, para a gaussiana 2; este valor permite calcular uma variação relativa total do parâmetro b de $db/b = -3.4(9) \times 10^{-4}$. Nos varrimentos segundo K da reflexão de carga (002), as intensidades das duas curvas utilizadas no ajuste variam pouco e, quando variam, fazem-no em

sentidos opostos; verifica-se, neste caso (figura 4.30), que a intensidade total praticamente não varia. É todavia peculiar que estas variações em sentidos opostos das intensidades parcelares ocorram em intervalos de temperatura já identificados anteriormente como críticos, no sentido de que compreendem transformações termodinâmicas já descritas, ou outras cuja existência aqui se preconiza; note-se que esta particularidade é pouco acentuada e está no limite da resolução experimental pelo que pode ser simplesmente fortuita.

Admitindo como hipótese que o volume de amostra que difracta a radiação corresponde a praticamente um monodomínio do tipo z , na fase $3+3-$, pode afirmar-se que o facto da coordenada do centro dos varrimentos em L da reflexão (002) crescer com a temperatura, enquanto a coordenada do centro dos respectivos varrimentos segundo K diminui, evidencia uma distorção tetragonal. A hipótese formulada não é compatível com o desdobramento do pico de carga em vários picos, o que se poderia observar se existissem volumes comparáveis dos três domínios orientacionais possíveis. Se se definir um parâmetro de assimetria para redes ortogonais como sendo $A = \frac{c-b}{c}$, tem-se $A = 0$ para uma rede cúbica e $A \neq 0$ consoante $c \neq b$ numa rede tetragonal ou ortorrômbica. A expressão anterior pode diferenciar-se obtendo-se, para $c \simeq b$, $\delta A \simeq \frac{\delta c}{c} - \frac{\delta b}{b}$. Os dados apresentados e discutidos acima conduzem ao valor $\delta A \simeq 6.6(10) \times 10^{-4}$, associado ao intervalo de temperaturas $[12, 95]K$, em aquecimento. Aceitando-se a hipótese formulada no início do parágrafo, pode afirmar-se que a distorção tetragonal aumenta, a partir da transição C2-C1 a cerca de 42 K, até cerca de 90 K

(temperatura de Néel), valor a partir do qual praticamente não varia. Se se admitir ainda que a fase paramagnética é cúbica então a distorção tetragonal calculada é tal que $c < b = a$, para temperaturas inferiores à temperatura de Néel. Se, por oposição, se admitir ser a fase IA de baixa temperatura a mais próxima da simetria cúbica (com $a \simeq b \simeq c$) então a estrutura tetragonal surge na transição C2-C1 e permanece para temperaturas superiores, com $c > b = a$. Convém acrescentar que, não sendo válidas estas hipóteses, os dados revelam não existir distorção tetragonal. Comparem-se os resultados anteriores com os do estudo com radiação de sincrotrão da reflexão de carga (002) do fosforeto de neptúnio [93] (o NpP possui uma fase de k simples do tipo 3+3- a baixa temperatura), onde a distorção tetragonal é avaliada com $A = -4.2(3) \times 10^{-3}$, valor calculado a partir do desdobramento do pico principal em dois outros picos.

4.3.2.5 Distorções da rede com energia incidente elevada

As figuras 4.31, 4.32 e 4.33 dizem respeito a um conjunto de dados medidos na fase final da experiência. O objectivo da sua recolha foi também o do estudo da rede, para a eventual observação de fenómenos magnetostric-tivos através de uma redução da simetria cúbica do composto induzida pelo ordenamento magnético. As condições experimentais destas medidas são, no entanto, diferentes, pelo que a comparação com os dados relativos à reflexão (002) não é directa nem simples. A diferença mais relevante nas condições experimentais é a energia incidente que, nas medidas da reflexão de carga

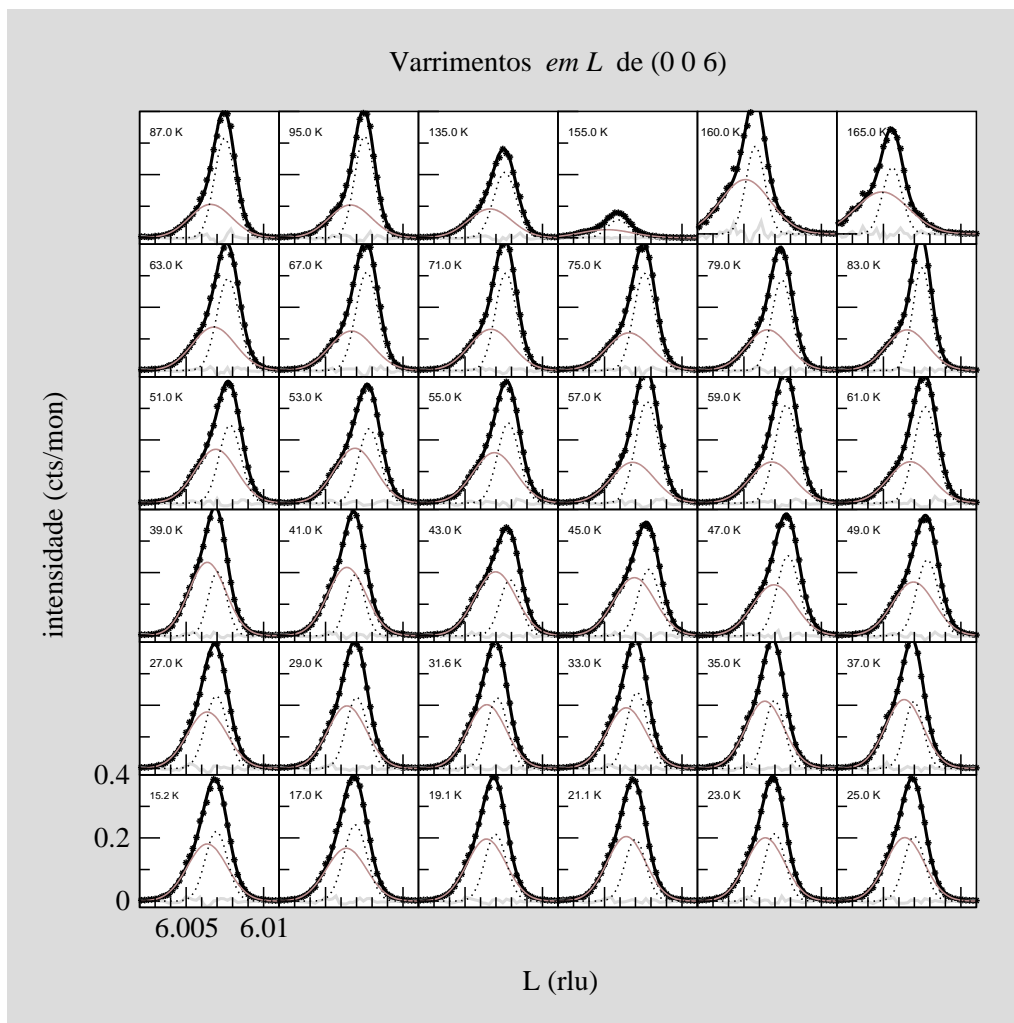


Figura 4.31: Perfis dos picos (006), medidos em varrimentos segundo \vec{c}^* , e dos perfis das curvas de ajuste parcelares e soma respectiva.

(006), é 7.456 keV, não existindo qualquer ressonância para este valor. O poder de penetração da radiação a esta energia é também muito superior. Assim, o volume analisado é maior e inclui com maior probabilidade volumes idênticos dos vários domínios orientacionais possíveis. Na figura 4.31 as escalas dos eixos verticais e horizontais são as mesmas em todos os gráficos, excepto nos gráficos correspondentes a $T = 160.0$ K e $T = 165.0$ K, em que o

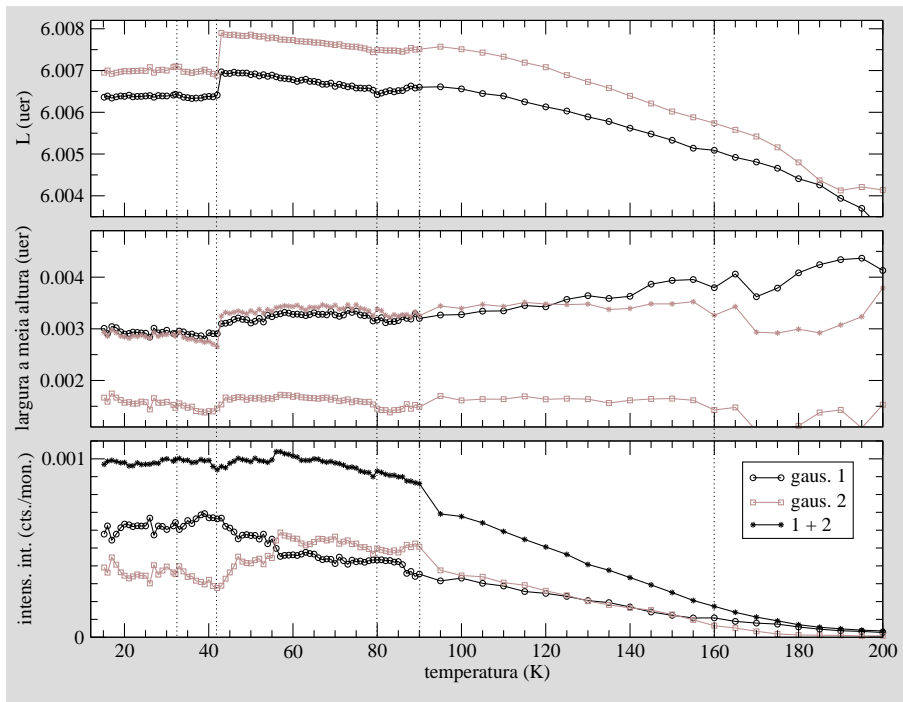


Figura 4.32: Gráficos dos resultados da integração dos picos (006), medidos em varrimentos segundo \vec{c}^* , a várias temperaturas.

máximo da escala vertical é 0.006 e o mínimo -0.002 (cts./mon). A forma assimétrica desta reflexão de carga não pode ser ajustada satisfatoriamente por uma curva simples simétrica. A curva assimétrica de ajuste utilizada é uma combinação de duas gaussianas independentes (seis parâmetros), gaussiana 1 (linha contínua, cinzento escuro) e gaussiana 2 (a tracejado), por ordem crescente do centro respectivo. Para temperaturas superiores a 170 K optou-se por utilizar, em vez da gaussiana 2, uma lorentziana simples, ainda combinada com a gaussiana 1. Note-se a variação brusca do centro de gravidade da distribuição de pontos experimentais, no sentido crescente das abcissas, de $T = 41.0$ K para $T = 43.0$ K, e ainda a perda notória de intensidade a partir de $T = 135.0$ K. Na figura 4.32 podem observar-se, de cima para

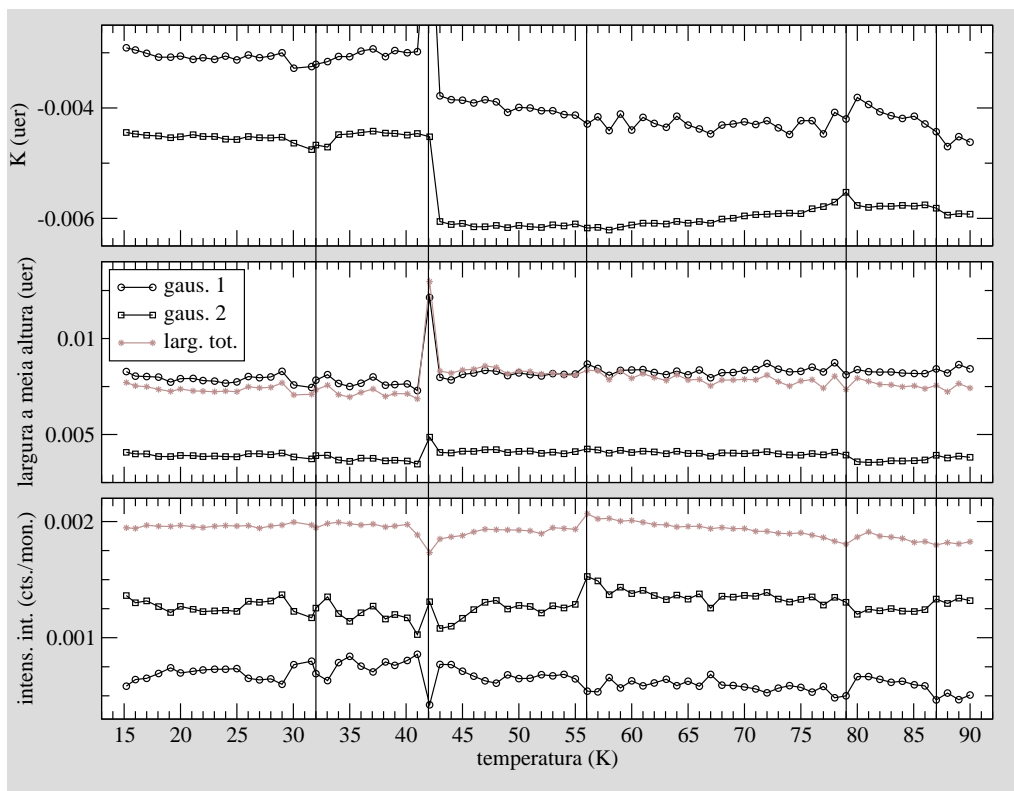


Figura 4.33: Gráficos relativos aos picos de carga (006), medidos em varrimentos segundo \vec{b}^* , a várias temperaturas.

baixo, as variações da posição, largura a meia altura e intensidade desta reflexão de carga, com a temperatura. A forma assimétrica do pico não pôde ser bem ajustada por uma curva simples do tipo gaussiana, lorentziana ou lorentziana quadrada. A curva assimétrica de ajuste utilizada é uma combinação de duas gaussianas independentes (seis parâmetros). Para temperaturas superiores a 170 K optou-se por utilizar, em vez da gaussiana 2, uma lorentziana simples, ainda combinada com a gaussiana 1. Note-se a elevada qualidade dos dados correspondentes à posição das duas componentes gaussianas, cujos pontos característicos estão certamente associados a trans-

formações termodinâmicas relevantes. As linhas verticais foram colocadas para facilitar a comparação de anomalias que ocorram nos três gráficos, a determinada temperatura. Finalmente, na figura 4.33 podem examinar-se, de cima para baixo, as dependências da posição, largura a meia altura e intensidade com a temperatura. Os perfis em K são também assimétricos e não puderam ser bem ajustados por uma curva simples. Optou-se por uma combinação de duas gaussianas independentes (seis parâmetros). A análise dos resultados dos ajustes feitos aos varrimentos em L e aos varrimentos em K (figuras 4.32 e 4.33, respectivamente) permite reencontrar sem dúvida a transição C2-C1. Menos contundentes são as marcas das transições C2-IC2 e IC1-paramagnética. Nestes dados, surgem novamente indícios de que poderão existir aspectos relevantes por esclarecer do comportamento da amostra a cerca de 32 K e 55 K, assim como na gama de temperaturas correspondentes à fase paramagnética.

4.3.2.6 Modulações de carga induzidas pelo magnetismo

Apresentam-se a seguir um conjunto de dados recolhidos na parte final da experiência (imediatamente antes do estudo da reflexão de carga (006)), com energia incidente de 7.456 keV e sem análise de polarização. Nestas medidas todos os atenuadores da radiação incidente foram removidos, mas colocaram-se três folhas de alumínio de $200 \mu\text{m}$ de espessura em frente ao detector. As amplitudes de dispersão relevantes para a difracção não-ressonante foram apresentadas no primeiro capítulo deste trabalho e correspondem à dispersão

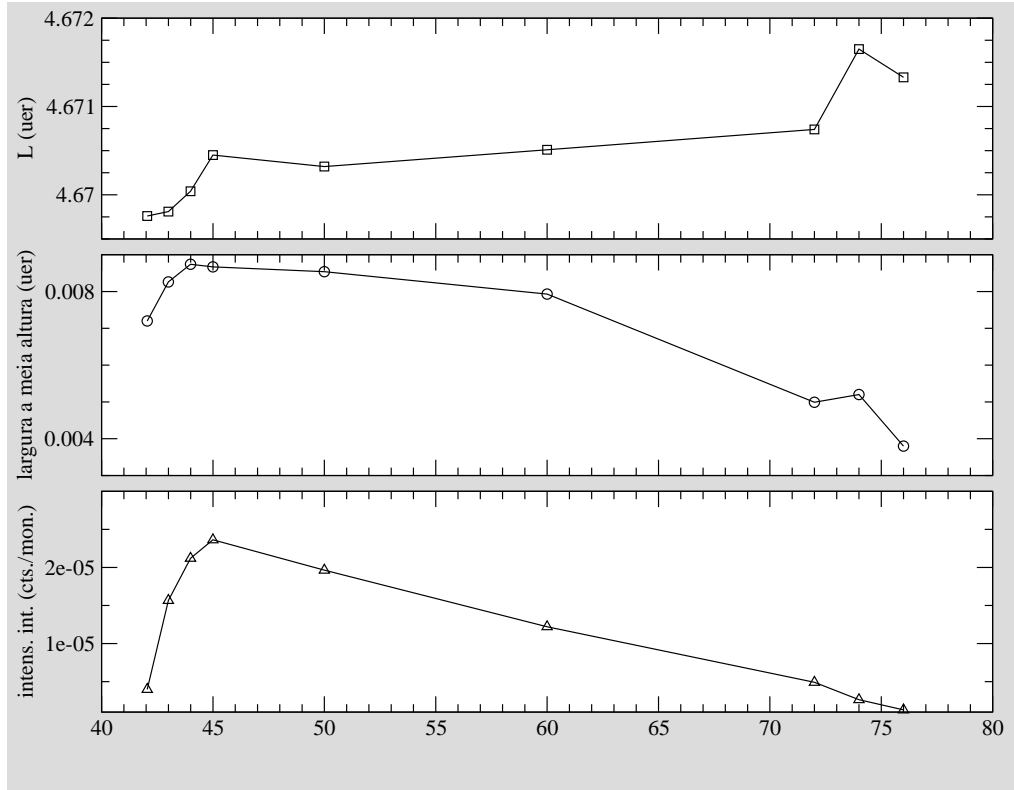


Figura 4.34: Gráficos dos parâmetros resultantes do ajuste a uma gaussiana dos picos ($004\frac{2}{3}$), medidos em varrimentos segundo \vec{c}^* , em função da temperatura.

de Thomson, que é dominante, e à dispersão magnética não ressonante, designada anteriormente por f_{mag} (ver as expressões 2.58, 2.59, 2.60). Tal como se discutiu anteriormente, f_{mag} é pequena e muito inferior a f_0 , pelo que estas condições experimentais não são favoráveis à medição de picos magnéticos. Os máximos de difracção assim encontrados são necessariamente originados por ordenamentos da carga. No entanto, nestas condições não foi possível encontrar picos de intensidade fora dos centros das zonas de Brillouin, pelo que se retiraram as folhas de alumínio. Foram feitos varrimentos L e em K de reflexões equivalentes às reflexões cuja origem em regime ressonante não

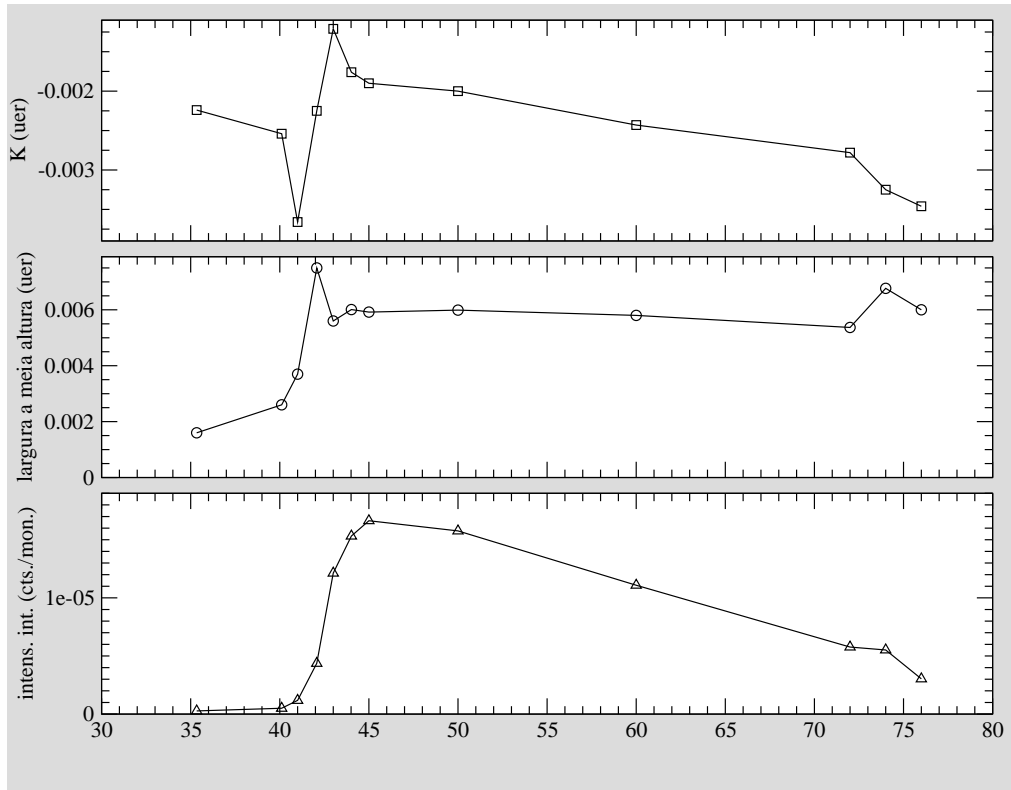


Figura 4.35: Gráficos dos parâmetros resultantes do ajuste a uma gaussiana dos picos $(00 4 \frac{2}{3})$, medidos em varrimentos segundo \bar{b}^* , em função da temperatura.

foi possível esclarecer: a reflexão $(00 4 \frac{2}{3})$ e a $(00 5)$ (para este último pico foi ainda feito um varrimento em temperatura). As reflexões equivalentes a estas, e que foram investigadas em regime ressonante, são a $(00 2 \frac{2}{3})$ e a $(00 3)$, respectivamente. Os parâmetros relativos à reflexão $(00 4 \frac{2}{3})$ estão patentes nas figuras 4.34 e 4.35. A análise da variação da intensidade integrada em ambos os varrimentos mostra que a $(00 4 \frac{2}{3})$ está ligada à fase C1, tal como a sua congénere $(00 2 \frac{2}{3})$, embora a evolução desta última com a temperatura não tenha sido estudada. É de notar a diminuição da intensidade integrada, logo após a transição C2-C1, a partir de cerca de 45 K. As medidas e/ou os

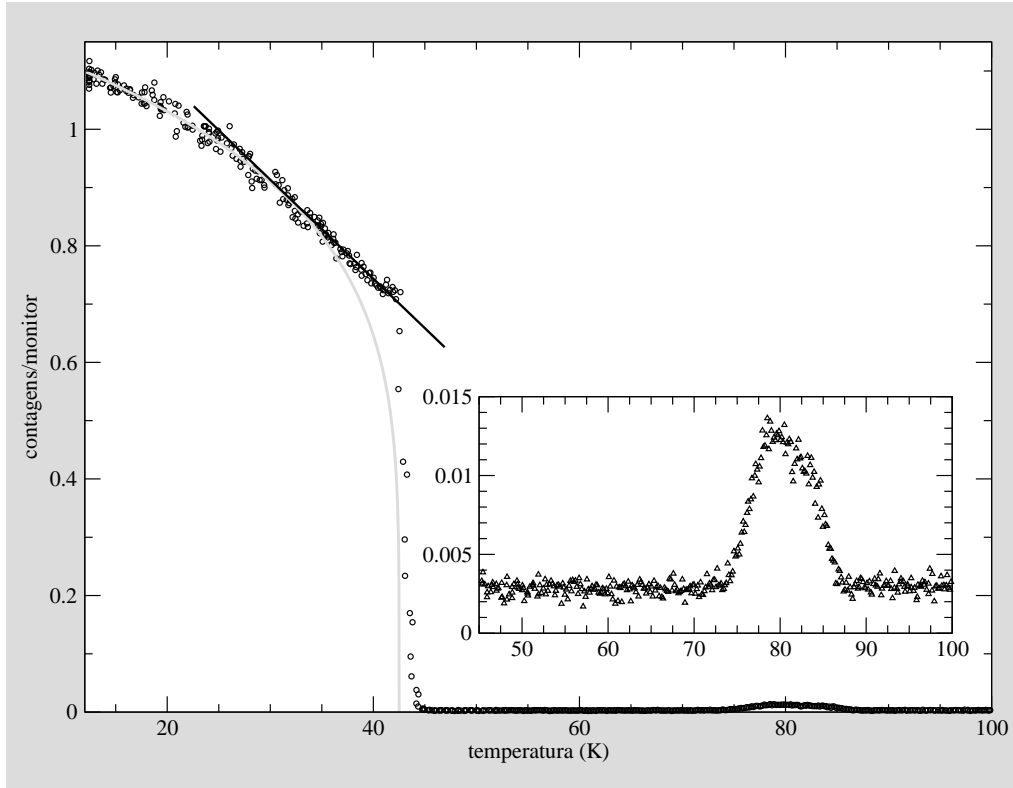


Figura 4.36: A intensidade medida no centro da reflexão $(0\ 0\ 5)$, num varrimento em temperatura (em aquecimento).

resultados dos ajustes do pico de intensidade da (005) estão representados nas figuras 4.36, 4.37 e 4.38. Repare-se que a reflexão tem intensidade significativa nos mesmos intervalos de temperatura que a reflexão magnética principal $(002\frac{1}{2})$, medida em ressonância e típica do ordenamento $2+2-$, sendo os gráficos da sua intensidade integrada em função da temperatura, ou o varrimento em temperatura, quase *complementares* dos gráficos correspondentes da reflexão (003) (ver figuras 4.10, 4.20 e 4.28) que foi extensivamente estudada em condições de ressonância. No entanto, não foi possível medir picos de intensidade com esta energia para as posições $(002\frac{1}{2})$, (003.5) , (004.5)

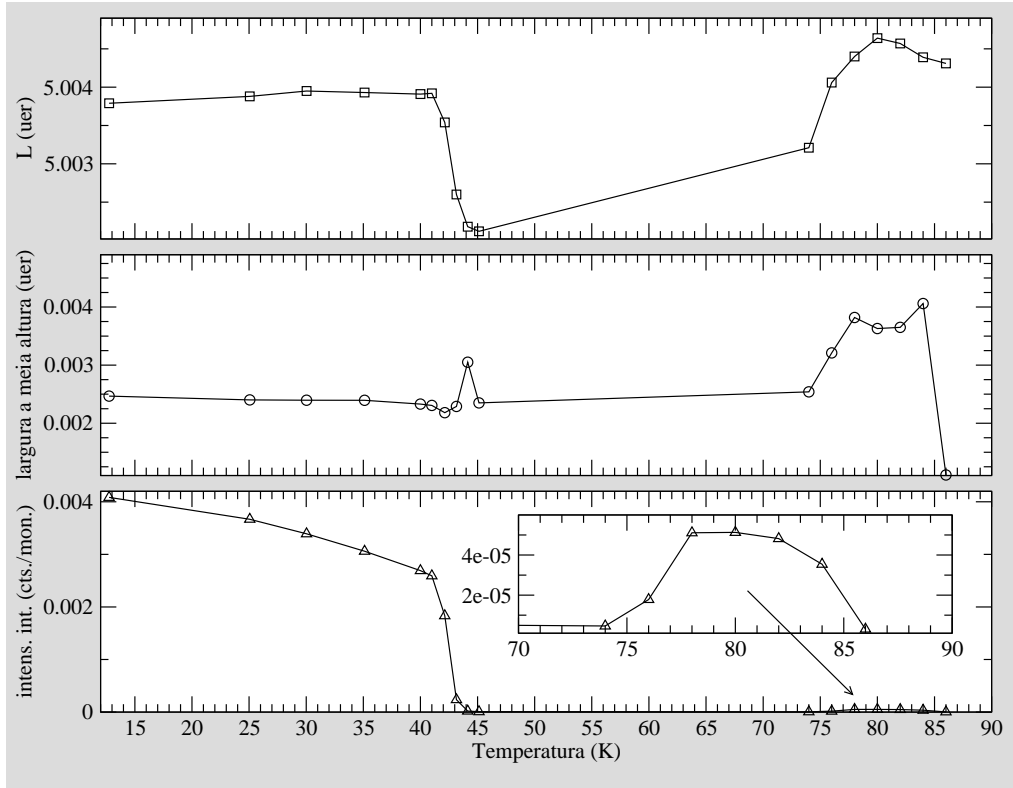


Figura 4.37: Gráficos dos parâmetros resultantes do ajuste dos picos (005), medidos em varrimentos segundo \bar{c}^* , em função da temperatura. A curva de ajuste utilizada é uma gaussiana simples. Embora este modelo seja manifestamente desadequado aos perfis correspondentes à fase $2+2^-$ não se encontrou outra curva simétrica plausível melhor. Note-se que o erro introduzido por este modelo apenas aproximado deve ser desprezável.

e (005.5). Embora as condições experimentais na busca destes picos não fossem exactamente as mesmas, já que nesta pesquisa se utilizou análise de polarização (os varrimentos de pesquisa foram feitos no canal $\sigma\pi$), não deixa de merecer relevância o facto de aparentemente a relação de ordem entre as intensidades das reflexões do tipo $(00L+k)$ e $(00L+2k)$, aparecer invertida a alta energia (fora das condições de ressonância).

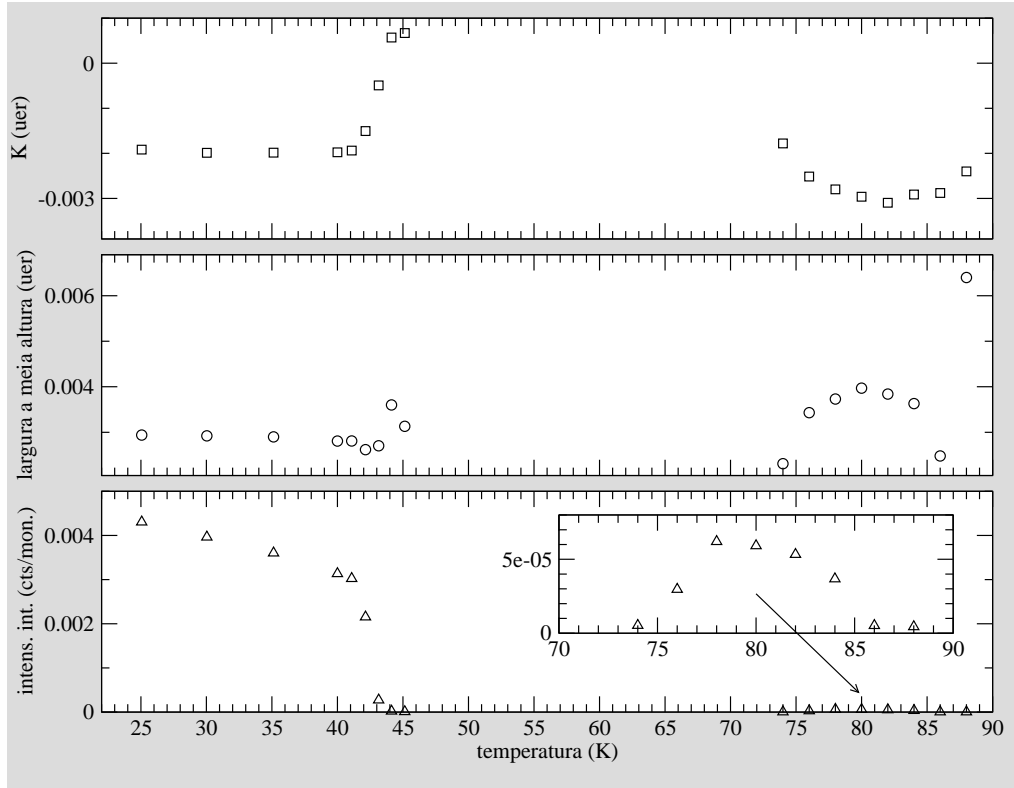


Figura 4.38: Gráficos dos parâmetros resultantes do ajuste dos picos (005), medidos em varrimentos segundo \vec{b}^* , em função da temperatura. A curva de ajuste utilizada é uma gaussiana simples.

4.3.3 Conclusões

Considerando todas as medidas e resultados da sua análise, descritos na secção anterior, podem extrair-se as conclusões seguintes:

- demonstrou-se a natureza de k duplo da fase C2 de baixa temperatura (ordenamento $2+2^-$, do tipo IA). A prova experimental deste modelo consistiu na medida e caracterização de reflexões intermodulares do tipo $\vec{k}_i + \vec{k}_j$ cujos picos de intensidade são mais estreitos e se encontram deslocados em energia, quando comparados com os picos de intensidade magnéticos simples;

- ficou, portanto, confirmada a existência de uma fase de k duplo do tipo I-A, a baixa temperatura, sem recurso à aplicação de campos que, como é sabido, podem alterar a simetria do sistema em estudo. A transição para esta fase é de primeira ordem e ocorre para $T \simeq 43$ K;
- as duas componentes de Fourier da fase intermédia do tipo $3+3-$ foram *observadas* em regime ressonante e foi caracterizada a dependência em energia dos picos magnéticos a que dão origem;
- constatou-se que acima dos 75 K coexistem diferentes fases incomensuráveis cujas regiões de estabilidade em temperatura dependem da história térmica da amostra;
- detectou-se uma histerese significativa na transição da fase antiferromagnética $3+3-$ para a fase incomensurável;
- as distorções da rede devidas a efeitos magnetoelásticos conduzem a violações das ausências sistemáticas que a simetria da fase paramagnética impõe. Esta é uma via indirecta, mas nem sempre disponível, para seguir a ordenação magnética em temperatura. É um facto bem conhecido que as estruturas magnéticas moduladas com um período longo apresentam modulações de carga caracterizadas por um vector de propagação que é o dobro do vector de propagação da modulação magnética. Tal resulta do acoplamento magnetoelástico que conduz a uma pequena diferença nas distâncias interplanares entre os

planos de átomos acoplados antiferromagneticamente e os planos de átomos acoplados ferromagneticamente. As modulações de carga assim produzidas dão origem a reflexões não-ressonantes e confinadas ao canal $\sigma\sigma$. As reflexões (005) e $(004\frac{2}{3})$ devem ser interpretadas como reflexões induzidas por modulações de carga com metade do período da modulação magnética concomitante. Recorde-se que estas reflexões foram medidas com uma energia incidente elevada, i.e., fora das condições de ressonância. Os gráficos das intensidades medidas, em função da temperatura, estão representados nas figuras 4.34, 4.35, e 4.36, 4.37, e 4.38. As dependências destas intensidades com a temperatura mostram que as modulações de carga correspondentes existem nos mesmos intervalos de temperatura que as modulações magnéticas a que estão associadas.

- foram também medidos dois sinais ressonantes fracos: a reflexão (003) , para $T \simeq 14\text{ K}$ (fase $2+2-$), no canal $\sigma\pi$; e a reflexão $(002\frac{2}{3})$, a $T \simeq 50\text{ K}$ (fase $3+3-$), sem análise de polarização. Ambas correspondem a comportamentos não descritos. Estes sinais, claramente ressonantes, não estão deslocados em energia e têm uma largura de $\sim 5\text{ eV}$. As modulações de carga, referidas no ponto anterior, poderiam produzir máximos de difracção nestas posições do espaço recíproco, que, no entanto, não seriam ressonantes e estariam confinados ao canal $\sigma\sigma$, o que exclui esta explicação. Uma forma de ordenamento orbital dando

origem a dispersão de Templeton poderia explicar estas medidas.

Capítulo 5

Caracterização das Fases dos

$\text{NpAs}_{0.95/0.90}\text{Se}_{0.05/0.10}$ via

DMRRX

5.1 Introdução

O neptúnio, com número atômico 93, é o primeiro dos actínideos transurânicos, tendo sido descoberto em 1940, através do bombardeamento de urânio com neutrões [88]. O seu isótopo de número de massa 237, o único utilizado na amostra cujo estudo se descreve neste capítulo, é um emissor α com um tempo de meia vida de 2.14×10^6 anos. Graças a esta relativa estabilidade, os compostos do neptúnio-237 não apresentam os problemas de auto-

aquecimento típicos dos compostos de plutónio. Este isótopo do neptúnio, sintético como os outros 18 já identificados, é um sub-produto da síntese de plutónio, existindo no planeta em alguma quantidade (centenas de toneladas, pelo menos). A distribuição electrónica do estado fundamental de um átomo de neptúnio livre (estado gasoso) é $[\text{Rn}] 5f^4 6d^1 7s^2$, com mais um electrão f que os átomos de urânio. É sabido que nos actínideos a estabilidade do ião $3+$ cresce com o número atómico porque o crescente efeito de blindagem dos electrões $5f$ não é suficiente para compensar o aumento da carga nuclear [89]. Desta forma o ião Np^{3+} é mais estável que o ião U^{3+} , i.e., a hipótese de localização dos electrões $5f$ é mais provável no caso do neptúnio. Evidentemente, a questão da localização *versus* deslocalização é do contexto do estado sólido, onde a variável fundamental é a distância interatómica entre os átomos do actínideo. De facto, é sobretudo esta distância que determina a extensão da sobreposição das orbitais $5f$ no sólido. No entanto, a sobreposição está favorecida no caso dos actínideos em relação às terras-raras, uma vez que os raios das orbitais f dos actínideos e dos lantanídeos são da ordem de 0.5 \AA e 0.3 \AA , respectivamente. Uma maior sobreposição das orbitais f conduz à formação de bandas f mais largas, o que por sua vez, quando esta largura é superior à energia de correlação de Coulomb, leva ao aparecimento de magnetismo do tipo itinerante [90]. Se a sobreposição das orbitais f é pequena então os electrões respectivos comportam-se no sólido como no átomo isolado (i.e., estão localizados) e dão origem a ordenamentos magnéticos, tal como no caso das terras-raras. Ainda assim, a maior extensão das orbitais $5f$ implica

um reforço das interações dos átomos de actínídeo, tanto com os seus vizinhos actínídeos, como com o campo cristalino. O ião Np^{3+} isolado é descrito, no acoplamento de Russel-Saunders, pelo termo 5I_4 , a que corresponde um momento magnético $m = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B \simeq 2.68\mu_B$.

O estudo dos mononictetos e monocalcogenetos de neptúnio fez-se activamente nas décadas de 60 e 70 [90], estabelecendo-se comparações com as propriedades dos compostos similares de urânio, que também foram muito estudados no mesmo período. Obviamente, um dos objectivos foi sempre o de compreender o comportamento dos electrões $5f$ no sólido, no sentido de conhecer as variáveis que controlam o seu grau de localização (entre outras propriedades), resultando eventualmente desta compreensão, a capacidade de criar materiais com interesse tecnológico no domínio do magnetismo, da supercondutividade, do armazenamento de resíduos nucleares, etc. A divisão simples encontrada para os compostos de urânio, cujos pnictetos são todos antiferromagnetes, e cujos calcogenetos são todos ferromagnetes (não se incluem neste grupo os óxidos), não se verifica nos compostos de neptúnio. Os pnictetos de neptúnio são todos antiferromagnetes, excepto o nitreto que é um ferromagnete, o que está de acordo com o padrão estabelecido no estudo dos compostos análogos de urânio. No entanto, os calcogenetos (compostos binários de neptúnio com S, Se ou Te) são todos antiferromagnetes, mas do tipo II, que consiste no ordenamento ferromagnético de planos do tipo (1 1 1), alternados. As temperaturas de ordenamento dos calcogenetos de neptúnio também são substancialmente inferiores às dos pnictetos do mesmo metal.

Experimentalmente, as amostras ricas em neptúnio colocam dificuldades acrescidas já que que têm de ser manipuladas dentro de caixas estanques, com robôs e/ou luvas especiais, ou então encontram-se encapsuladas. O encapsulamento de amostras destinadas a experiências de difração de raios-X inclui uma janela de berílio, através da qual a radiação tem de entrar e sair. Este encapsulamento condiciona a geometria da recolha e, conseqüentemente, a resolução máxima no espaço recíproco, para uma dada energia.

5.2 O sistema $\text{NpAs}_{1-x}\text{Se}_x$

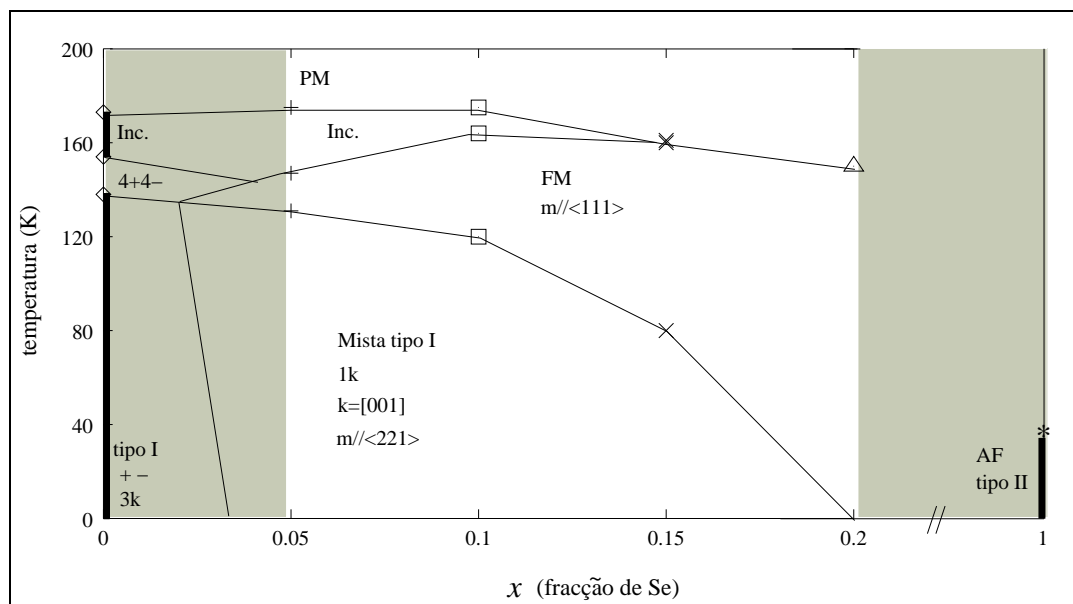


Figura 5.1: Diagrama de fases do sistema $\text{NpAs}_{1-x}\text{Se}_x$ em campo nulo adaptado de [97]. As zonas sombreadas correspondem a regiões inexploradas.

A figura 5.1 ilustra o diagrama de fases tentativo, publicado em [97].

Repare-se que foram feitas medições em apenas quatro composições deste

sistema misto (correspondentes a 5, 10, 15 e 20%), para além dos compostos puros extremos. As características do ordenamento magnético do seleneto de neptúnio não foram ainda completamente esclarecidas. O arseneto de neptúnio ordena-se a cerca de 173 K [91], sendo a fase ordenada de mais alta temperatura incomensurável e descrita por um vector k de propagação simples e paralelo a um dos eixos coordenados. Nesta fase, o ordenamento é do tipo onda sinusoidal de amplitude (longitudinal). A fase IC progride, à medida que a temperatura diminui, para uma transição do tipo *lock-in*, a cerca de 154 K, temperatura a partir da qual o vector de propagação assume o valor 0.25π . A fase comensurável $4+4-$ é estável até cerca de 138 K, temperatura à qual se dá a transição para uma fase do tipo I, de k -triplo [92]. A solução sólida com apenas 5% de selénio tem propriedades magnéticas muito diferentes. Para esta composição ainda existe, em arrefecimento, uma primeira fase incomensurável, mas as fases seguintes, $4+4-$ e do tipo I, são substituídas por uma fase ferromagnética, de temperaturas intermédias, e uma fase ferromagnética, de baixa temperatura. Nesta fase mista de baixa temperatura coexistem uma componente ferromagnética e outra antiferromagnética, não colineares. Aumentando a percentagem de selénio constata-se que a fase incomensurável está confinada a intervalos de temperatura cada vez mais estreitos, à medida que a temperatura de estabilização da fase ferromagnética cresce. Para a concentração de 15% deixa de haver fase incomensurável. A temperatura de estabilização da fase mista, por sua vez, diminui com a concentração de Se, de tal forma que a composição de 20% em Se já não a exhibe.

A região rica em selénio é essencialmente desconhecida, com excepção do NpSe , cujo comportamento não está relacionado com o dos outros elementos estudados da família. Possui uma fase ordenada única, antiferromagnética, transversal, do tipo II, i.e., com os momentos ferromagneticamente alinhados em planos (1 1 1), de forma alternada, com $\vec{k} = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. A temperatura de Néel associada à fase antiferromagnética do tipo II é 38 K, cerca de cinco vezes mais baixa que a dos outros elementos da família [96]. Acrescente-se que a estrutura magnética do NpSe ainda não está completamente elucidada, admitindo-se como provável que seja de k duplo ou triplo [97].

5.3 As composições $\text{NpAs}_{0.95}\text{Se}_{0.05}$ e $\text{NpAs}_{0.90}\text{Se}_{0.10}$

5.3.1 Resultados anteriores

As composições $\text{NpAs}_{0.95}\text{Se}_{0.05}$ e $\text{NpAs}_{0.90}\text{Se}_{0.10}$ foram objecto de apenas duas publicações [96, 97]. As técnicas experimentais utilizadas nos artigos [96] e [97] são as mesmas, pelo que o segundo se pode considerar uma extensão e confirmação das conclusões pioneiras extraídas no primeiro. As técnicas utilizadas foram a difracção de neutrões, a espectroscopia de Mössbauer e medidas da magnetização. Em [95] só o cristal com 5% de selénio era suficientemente grande para a difracção de neutrões; já em [97], as medidas de difracção de neutrões foram feitas com cada uma das quatro composições intermédias, confirmando-se os resultados da primeira publicação. O carácter de k-simples da componente antiferromagnética da fase mista só foi confir-

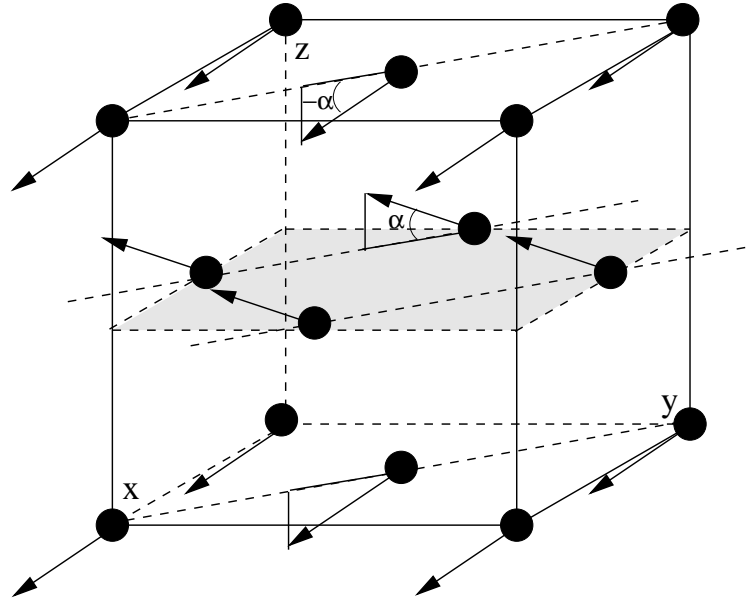


Figura 5.2: Modelo da célula magnética da fase de baixa temperatura para as composições com $0.05 \leq x \leq 0.15$, adaptado de [96].

mado para a amostra de 10%, através da difracção de neutrões com campo magnético aplicado [97]. Como já se referiu mais acima, e está patente no diagrama de fases da figura 5.1, estas duas composições possuem quatro fases distintas: a paramagnética (PM), a antiferromagnética incomensurável (IC), a ferromagnética (FM) e a fase ferrimagnética ou fase mista. Estas fases sucedem-se, à medida que a temperatura baixa, podendo definir-se três temperaturas de transição distintas: temperatura de Néel (T_N), temperatura de Curie (T_c) e a temperatura de transição para a fase mista (T_m). A direcção dos momentos da fase ferromagnética não foi experimentalmente determinada, embora o eixo fácil tenha sido identificado com $\langle 111 \rangle$. A fase ferrimagnética, apropriadamente denominada de fase mista [96, 97], possui uma componente antiferromagnética do tipo I, paralela a $[001]$. A compo-

nente ferromagnética presente na fase mista é, de acordo com [96], paralela a $[111]$ e, no modelo discutido em [97], orientada segundo $[110]$. No modelo apresentado em [97] foi referido um ângulo de cerca de 18° entre o momento magnético resultante e a direcção $[110]$, mas sem justificação. A intensidade difractada por um ordenamento ferromagnético aparece sobreposta à dos picos de carga, pelo que a questão da direcção dos momentos só pode ser determinada recorrendo aos detalhes da secção eficaz pertinente e a campos magnéticos aplicados que estabilizem o monocristal num monodomínio. No entanto, as medidas de magnetização realizadas em ambos os estudos indicam que as direcções de fácil magnetização das fases ferro e mista são da família $\langle 111 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$, respectivamente. As mesmas técnicas foram aplicadas no caso do sistema análogo $\text{NpSb}_{1-x}\text{Te}_x$ (para as mesmas composições de calcogéneo), tendo sido, no entanto, extraídas conclusões mais cautelosas em relação à direcção dos momentos magnéticos das fases ferro e ferri [95]. Relativamente a este estudo, o ângulo que se pode calcular a partir dos momentos magnéticos determinados ao longo das direcções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 001 \rangle$ (amostra de 5% em telúrio) é $23(2)^\circ$, embora tal não tenha sido feito na análise publicada. Convém enfatizar que o estudo de neutrões é compatível com a hipótese de que a fase mista seja apenas um artifício útil na interpretação de dados experimentais sobrepostos, originados por monocristais distintos (por exemplo, com diferentes composições), já que todo o volume do cristal contribui para os dados experimentais. A confirmação da existência de uma fase mista foi uma das motivações para a

realização de uma experiência de DMRRX no sincrotrão, com amostras da região pobre em selênio.

A tabela 5.1 resume os resultados das investigações prévias, relativos às amostras $x = 0.05$ e $x = 0.10$ do sistema $\text{NpAs}_{1-x}\text{Se}_x$, passíveis de serem confirmados/aprofundados pela experiência de DMRRX que a seguir se descreve.

%Se	IC: $[k_{min}, k_{max}]$ uer	$T_N(K)$	$T_C(K)$	$T_m(K)$
5	$[0.14(2), ?]$	175	147	131
10	$[0.17, 0.14]$	175	164	120

Tabela 5.1: Alguns dos resultados estabelecidos em [96, 97] relativamente às amostras com 5 e 10% de selênio do sistema $\text{NpAs}_{1-x}\text{Se}_x$. IC refere-se à fase incomensurável e T_N , T_C e T_m são as temperaturas de Néel, Curie e de transição para a fase mista, respectivamente.

5.3.2 DMRRX

A experiência de DMRRX com amostras de composição $\text{NpAs}_{0.95}\text{Se}_{0.05}$ e $\text{NpAs}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ realizou-se na linha de difracção magnética BM28 do ESRF, em Grenoble, tal como o estudo descrito no capítulo anterior. Muitos dos detalhes destas medidas são semelhantes, pelo que são omitidos aqui. Houve, no entanto, diferenças importantes que são relatadas ao longo deste capítulo. Por exemplo, o sistema de controlo da temperatura foi feito com grandes melhorias, no que diz respeito às temperaturas mínimas possíveis, à medida da temperatura da amostra e à estabilidade da mesma.

As amostras de neptúnio estavam encapsuladas numa caixa estanque de

cobre. Estas amostras foram coladas a uma base de germânio monocristalino, lado a lado, no interior da caixa de encapsulamento. O acesso da radiação incidente a cada amostra, e da radiação difractada ao exterior, fez-se por uma janela de berílio, que integrava uma das paredes de encapsulamento. O fundo de germânio permitiu a centragem da amostra através do seguimento da intensidade de uma das suas reflexões de carga, ao longo de movimentos de translação da cabeça do goniómetro. Os cristais utilizados tinham forma paralelepédica com dimensões de $0.80 \times 0.80 \times 0.30$ mm e $0.47 \times 1.00 \times 0.14$ mm, para as amostras 5 e 10% de Se, respectivamente.

A energia da radiação incidente foi frequentemente *sintonizada* para a aresta de absorção M_{IV} do neptúnio, aproximadamente 3.845 keV, mas também se fizeram medidas explorando a ressonância K do arsénio, com energia incidente $E \simeq 11.857$ keV. Tal como na experiência descrita no capítulo anterior,

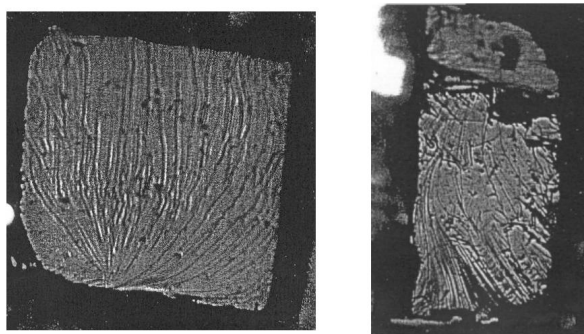


Figura 5.3: Amostras de $\text{NpAs}_{0.95}\text{S}_{0.05}$, à esquerda, e $\text{NpAs}_{0.90}\text{S}_{0.10}$, à direita, utilizadas nesta experiência de DMRRX.

a radiação foi detectada com um detector de cintilação de $\text{NaI}(\text{Tl})$ e, quase sempre com análise de polarização; o percurso da radiação incidente e difrac-

tada no ar foi minimizado através da utilização de colimadores telescópicos em vácuo. A análise de polarização fez-se, nas primeiras medidas, com um polarizador de alumínio (111), que foi mais tarde substituído por outro de ouro (também (111)).

5.3.2.1 Localização das amostras

As medidas começaram, como já foi referido, pela localização dos compostos de neptúnio na placa monocristalina de germânio. Este mapeamento

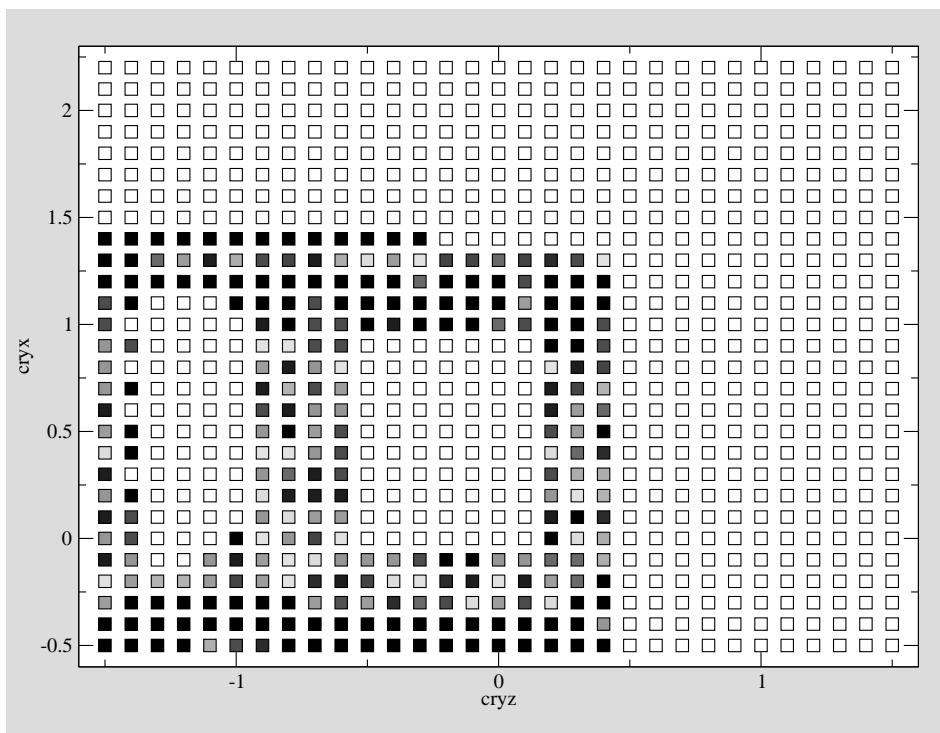


Figura 5.4: Gráfico da intensidade de uma reflexão de germânio em função das coordenadas de translação do criostato que contém a amostra. Os cinzentos mais escuros correspondem a maiores intensidades. São visíveis a branco as regiões correspondentes às duas amostras a estudar, sendo a de 5% em selênio a da direita.

faz-se através de movimentos de translação do porta amostras. Uma vez loca-

lizada e centrada uma reflexão de carga do germânio, a intensidade máxima difractada respectiva depende das coordenadas de translação, na medida em que, para certas posições do criostato, a radiação, ou não chega à base de germânio, ou não emerge dela, *na totalidade*; ou então, atinge as amostras com neptúnio, para as quais a posição adoptada dos arcos do difractómetro não corresponde a qualquer máximo de intensidade. Deste modo, a perda de intensidade corresponde, ou à interrupção do feixe, ou à fronteira do suporte de germânio, ou às amostras a estudar. A figura 5.4 ilustra os resultados obtidos.

5.3.2.2 Fase mista e ressonâncias $M_{IV}(\text{Np})$, $M_V(\text{Np})$ e $K(\text{As})$

A fase mista do sistema $\text{NpAs}_{1-x}\text{Se}_x$ foi descrita anteriormente como a sobreposição de um ordenamento antiferromagnético longitudinal do tipo I, com vector de propagação paralelo a um dos eixos cristalográficos, e uma componente ferromagnética hipoteticamente alinhada segundo $\langle 110 \rangle$. Reportando as coordenadas nos espaços directo e recíproco às células cúbicas convencionais, como é habitual, as coordenadas do vector de propagação da fase antiferro são do tipo $\{001\}$. Por outro lado, as reflexões de carga, cujos índices de Miller são, ou todos pares, ou todos ímpares, e as reflexões magnéticas originadas pela componente ferromagnética estão sobrepostas; já as reflexões originadas pela componente antiferromagnética coincidem com as ausências sistemáticas das reflexões de carga (cujos índices de Miller são tais que dois têm a mesma paridade e um tem a paridade contrária). Assim, as

reflexões (003) e (009) correspondem a ausências sistemáticas e, de acordo com a geometria adoptada nestas medidas de DMRRX, são também reflexões especulares (mais fáceis de localizar e centrar), para as quais o vector de difracção pertence ao plano vertical. No entanto, as reflexões com índices de Miller grandes, tal como a (009), só são acessíveis com energias incidentes relativamente elevadas (por exemplo, as correspondentes às arestas K do arsénio e do selénio).

As figuras 5.5 e 5.6 dizem respeito a varrimentos da coordenada angular

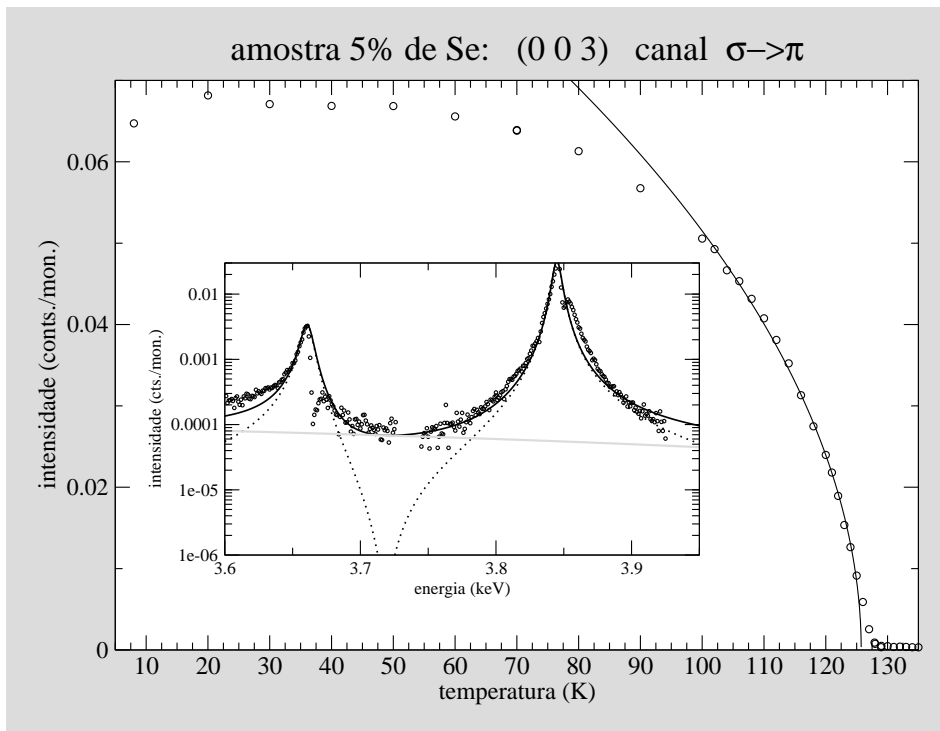


Figura 5.5: Amostra 5%: Intensidade integrada (canal $\sigma\pi$) de varrimentos θ do pico (003), em função da temperatura. O gráfico inserido corresponde à intensidade integrada de varrimentos θ em torno de (003) e realizados a 8 K, em função da energia incidente. Neste gráfico inserido são bem visíveis as ressonâncias M_{IV} e M_V do neptúnio.

θ (equivalentes aos varrimentos K do espaço recíproco) da reflexão (003),

em função da temperatura (em aquecimento), e para uma energia incidente correspondente ao máximo da ressonância M_{IV} do neptúnio (3.845 keV). Nas mesmas figuras mostra-se um detalhe, onde está representada a variação da intensidade difractada por esta família de planos com a energia incidente, e onde são visíveis os picos correspondentes às ressonâncias M_{IV} e M_V do neptúnio. Os valores representados por círculos nos gráficos principais destas

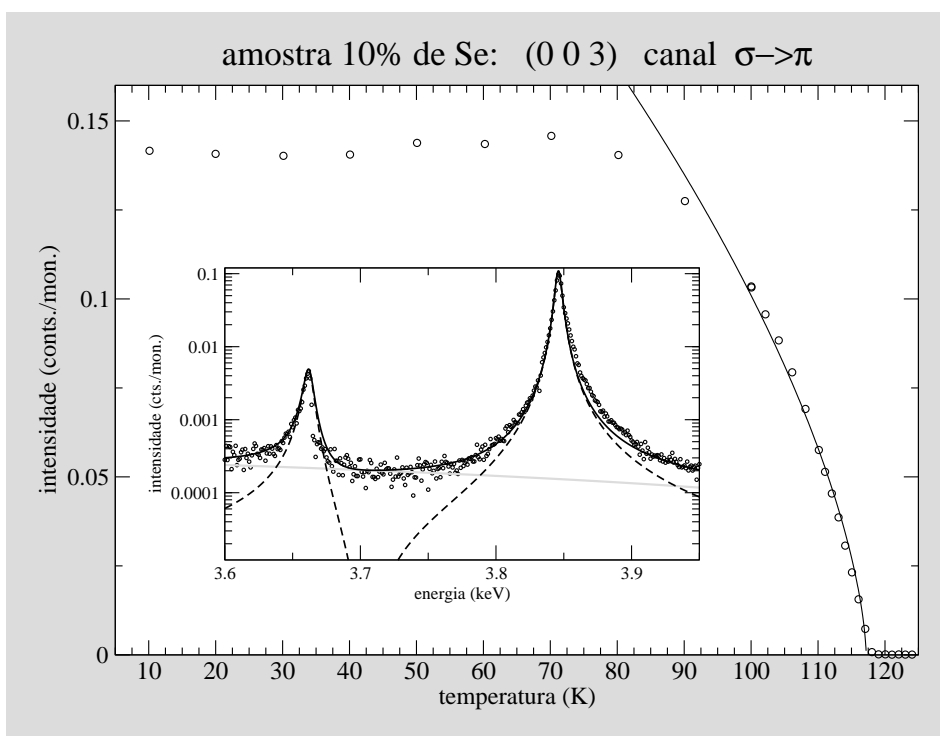


Figura 5.6: Amostra 10%: Intensidade integrada de varrimentos θ do pico (003), correspondente ao canal $\sigma\pi$, em função da temperatura. O detalhe corresponde à intensidade medida a 8 K com vector de difracção fixo e igual a (003), em função da energia incidente (varrimento em energia), onde são visíveis as ressonâncias M_{IV} e M_V do neptúnio.

figuras correspondem a intensidades integradas em ambas, pelo que é lícita uma comparação directa das conclusões que se podem extrair deles. Entre estas estão a temperatura de transição T_m , a partir da qual deixa de existir

componente antiferro, e um expoente crítico efectivo, que é uma medida da *rapidez* a que a transição se dá. Os ajustes dos dados mais próximos das transições a uma função da forma $A(1 - t/T_m)^{2b}$ (representados por linhas a cheio) permitem concluir que os pares (b, T_m) das amostras em 5 e 10% de selénio são $(0.255(7), 125.74(16) \text{ K})$ e $(0.317(14), 117.19(18) \text{ K})$, respectivamente. As temperaturas de transição assim determinadas são ambas inferiores às publicadas [95, 97], em cerca de 5 e 3 K, respectivamente. Contudo, confirma-se a tendência para a diminuição desta temperatura com o aumento da percentagem de calcogéneo. Estas diferenças não devem ser atribuídas a um funcionamento deficiente do sistema de refrigeração; resultam certamente de um fenómeno de histerese, ou das diferenças nas propriedades das porções da amostra mais próximas da superfície, ou ainda, de flutuações de composição. O estudo de DMRRX do arseneto de neptúnio publicado em [92, 98] apresenta diferenças absolutas ainda maiores em relação ao valor da temperatura de transição mais baixa determinado por outras técnicas. Os valores obtidos para b não se afastam muito de 0.367, que é o valor de β num modelo de Heisenberg 3D [98]. Os dados representados nos gráficos inseridos das mesmas figuras, 5.5 e 5.6, não foram obtidos da mesma forma: em relação à amostra de 5%, o eixo vertical representa a intensidade integrada de um varrimentos θ da reflexão (003), realizado a energia incidente fixa; por sua vez, o detalhe da amostra de 10% é um varrimento simples em energia com vector de difracção fixo, sendo a intensidade representada o valor medido na posição do espaço recíproco correspondente ao máximo da intensidade para

uma energia incidente de 3.845 keV (depois de centrada a reflexão em relação às coordenadas angulares).

Os ajustes a dois termos ressonantes simples, representados nos dois detalhes por curvas contínuas, também são distintos: na amostra de 5% só foi possível ajustar a largura do primeiro pico, tendo os restantes parâmetros sido fixados à partida; para o varrimento em energia da amostra de 10% já foi possível ajustar ambas as larguras. O modelo linear das contagens de fundo está representado a cinzento claro em cada um dos gráficos. Os resultados destes ajustes são comparáveis, e devem ser encarados como estritamente qualitativos, por não ter sido feita uma correcção meticulosa do fenómeno da absorção. A tabela 5.2 resume os parâmetros calculados para as duas amostras. Caso estas medidas experimentais tivessem sido realizadas da

%Se	centros(keV)	larguras(eV)	r.a.1	r.a.2
5	3.661, 3.845	2.567(7), 1.8	3.13(22)	3.13(8)
10	3.662, 3.846	1.9(3), 1.33(11)	3.8(3)	4.06(4)

Tabela 5.2: Resultados dos ajustes às curvas dos detalhes das figuras 5.5 e 5.6. O modelo a ajustar é da forma $\left| \frac{A_V}{B_V(E)-i} + \frac{A_{IV}}{B_{IV}(E)-i} \right|^2$, onde as funções $B_V(E)$ e $B_{IV}(E)$ são dadas por $B_{V/IV}(E) = \frac{E-E_{V/IV}}{\Gamma_{V/IV}/2}$, (de acordo com a expressão deduzida de f'_{circ} ; ver 2.86). As duas últimas colunas respeitam à *razão de assimetria* que se define como A_{IV}/A_V . A primeira destas colunas contém os valores da razão de assimetria calculados com base nos valores obtidos ou impostos no processo de ajuste ao modelo; a segunda, (razão de assimetria 2), apresenta estimativas apoiadas nos dados experimentais: é calculada como $\sqrt{I_{IV}^{max}/I_V^{max}}$, onde I^{max} se refere à intensidade máxima do pico.

mesma forma, poder-se-ia concluir que a estrutura electrónica dos electrões f é diferente nas duas composições, já que as estimativas feitas da razão de

assimetria (consultar a legenda da tabela 5.2) apontam para um aumento desta com a composição. O valor teórico calculado da razão de assimetria do ião Np^{3+} é aproximadamente 4 (ver [92] e a respectiva referência 15). Os valores experimentais determinados para o NpAs , com e sem correcção de absorção (embora a correcção de absorção utilizada não tenha sido a melhor), são 4.1(2) e 3.0(3), respectivamente [92]. Os valores da razão de assimetria apresentados na tabela 5.2 não se afastam muito destes, sendo curioso que a medida menos morosa (amostra de 10%) é a que conduz a valores mais próximos dos publicados para o NpAs . As posições das ressonâncias foram assumidas como correspondendo ao máximo da intensidade determinada. Estes valores concordam com os valores tabelados [99], mas com um desvio sistemático de $-5(1)$ eV; já a diferença $\Delta = E_{IV} - E_V$ é $184.0(5)$ eV, tal como o valor tabelado. Estas diferenças nos valores de energia dos centros das ressonâncias não são relevantes e estão relacionadas com a imperfeição da calibração em energia da radiação incidente. Em relação às larguras das ressonâncias, os cálculos atómicos apontam para valores de cerca de 7 eV, do que se pode concluir que a correcção de absorção tem neste parâmetro uma influência importante.

Abre-se aqui um parêntesis para a discussão do sinal da razão de assimetria. A expressão deduzida de f'_{circ} mostra que as amplitudes $A_{V/IV} \propto (F_1^1 - F_1^{-1})$ podem ser positivas, nulas ou negativas. Quando as ressonâncias M_V e M_{IV} ocorrem em condições de interferir apreciavelmente (pelo menos uma delas é forte e *larga*; e são próximas em energia), o termo de inter-

ferência conduz a uma dependência no sinal relativo das duas amplitudes,

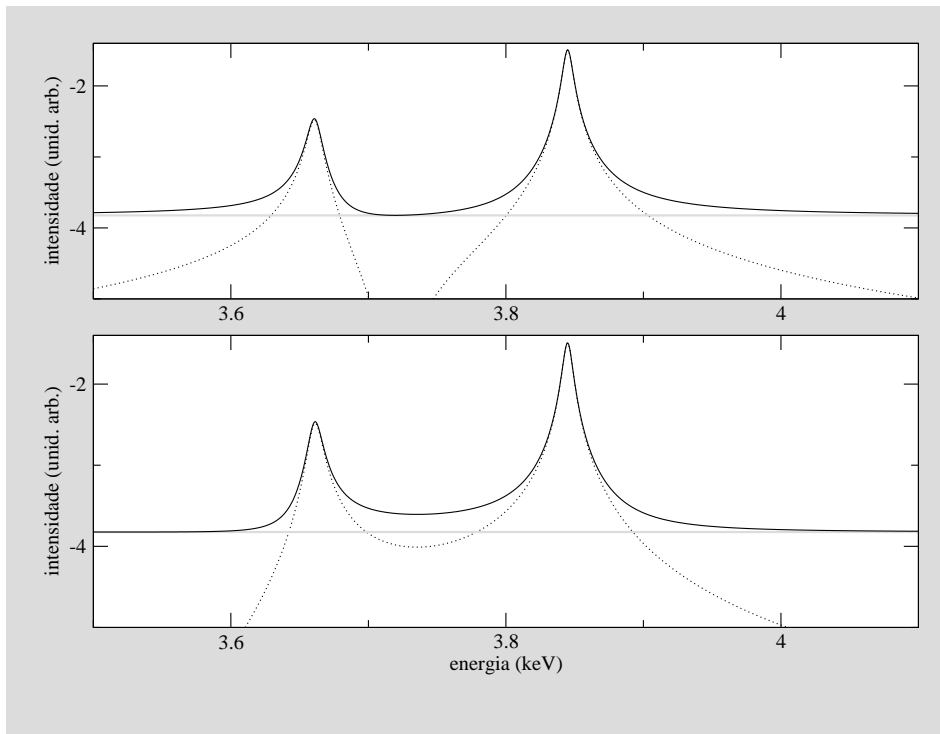


Figura 5.7: Dois exemplos de ressonâncias em condições de interferir. Em cima, a razão de assimetria é positiva (as amplitudes têm o mesmo sinal); em baixo, a razão de assimetria é negativa (as amplitudes têm sinais algébricos contrários). Utilizou-se uma função de contagens de fundo constante; o valor desta constante não influencia as conclusões gerais extraídas da figura. Em ambas as figuras, o modelo com dois osciladores está representado a tracejado e o fundo constante a cinzento claro; a curva contínua a preto representa a soma das outras duas.

particularmente visível nas regiões fora das condições de ressonância, mas ainda relativamente próximas destas. Considerando apenas as ressonâncias M_V e M_{IV} , a função que traduz a dependência da energia pode escrever-se como

$$\left| \frac{A_V}{B_V(E) - i} + \frac{A_{IV}}{B_{IV}(E) - i} \right|^2 = \frac{A_V^2}{B_V(E)^2 + 1} + \frac{A_{IV}^2}{B_{IV}(E)^2 + 1} + \frac{2A_V A_{IV} (B_V(E) B_{IV}(E) + 1)}{(B_V(E) B_{IV}(E) + 1)^2 + (B_V(E) - B_{IV}(E))^2},$$

onde as funções $B_V(E)$ e $B_{IV}(E)$ são dadas por $B_{V/IV}(E) = \frac{E-E_{V/IV}}{\Gamma_{V/IV}/2}$. Ignorou-se a influência da ressonância M_{III} , que deveria observar-se na aba direita da ressonância M_{IV} (ressonância dominante), mas cuja presença é praticamente imperceptível. A figura 5.7 exemplifica as diferenças entre dois modelos com razões de assimetria de sinais contrários. Da observação da figura 5.7 se conclui que a característica distintiva do sinal da razão de assimetria é a intensidade residual (*de fundo*) entre os picos ser inferior ou superior às intensidades residuais nas abas esquerda e direita das ressonâncias M_V e M_{IV} , respectivamente. As figuras 5.5 e 5.6 (embora com poucas medidas à esquerda e à direita das ressonâncias) são compatíveis com uma razão de assimetria positiva, em ambos os casos.

A descoberta e utilização da DMRRX com energias incidentes correspondentes a ressonâncias de átomos não-magnéticos é um acontecimento relativamente recente [100]. A sua observação para a aresta K do gálio e do arsénio nos UGa_3 e UAs , respectivamente, despertou o interesse da comunidade envolvida na DMRRX. Evidentemente, a fundamentação teórica deste fenómeno não pode estabelecer-se no âmbito das aproximações utilizadas no primeiro capítulo deste trabalho. O ponto de partida de uma teoria capaz de explicar este fenómeno não pode ser o hamiltoneano de um átomo isolado, uma vez que as interações com os vizinhos magnéticos têm certamente um papel chave na dedução desta propriedade. Tentativas recentes de construir uma teoria capaz de explicar e caracterizar este fenómeno [101] incorporam a influência dos primeiros vizinhos (pelo menos) na estrutura

electrónica dos átomos não-magnéticos que formam compostos, com fases magnéticamente ordenadas, juntamente com metais de transição, terras-raras ou actinídeos. Nesta experiência foram exploradas as arestas K do arsénio e do selénio (menos abundante). No entanto, não foi possível medir máximos de difracção para a energia incidente correspondente à aresta K do selénio, em qualquer das duas amostras. A figura 5.8 contém as medidas de um varrimento em temperatura da reflexão (009), com energia incidente 11.8670 keV, para a amostra com 10% de selénio. Os dados, associados ao facto de que o varrimento em energia no canal $\sigma\sigma$ não origina nenhum pico de intensidade, mostram que a reflexão é de origem magnética e é produzida por um ordenamento com vector de propagação unitário (componente antiferromagnética da fase mista). Os ajustes aos dados experimentais foram feitos a uma lorentziana simples, no caso do varrimento em energia do detalhe, e a uma função do tipo $A(1 - t/T_m)^{2b}$, para o varrimento em temperatura. Os parâmetros resultantes do ajuste do varrimento em energia (sem correcção de absorção) podem consultar-se no detalhe da figura, e comparam-se bem com os valores utilizados em outros artigos: em [101] utiliza-se uma largura de 4 eV e estima-se que, no UAs, a ressonância M_{IV} do urânio é entre 10 a 100 vezes mais intensa que a ressonância K do arsénio, sendo neste caso a razão entre as intensidades das ressonâncias correspondentes aproximadamente 20; o valor da ressonância tabelado [99] é de 11.86715(85) keV. Em relação à temperatura T_m e expoente crítico efectivo b da transição entre a fase mista e a fase ferromagnética, o ajuste representado na figura conduz

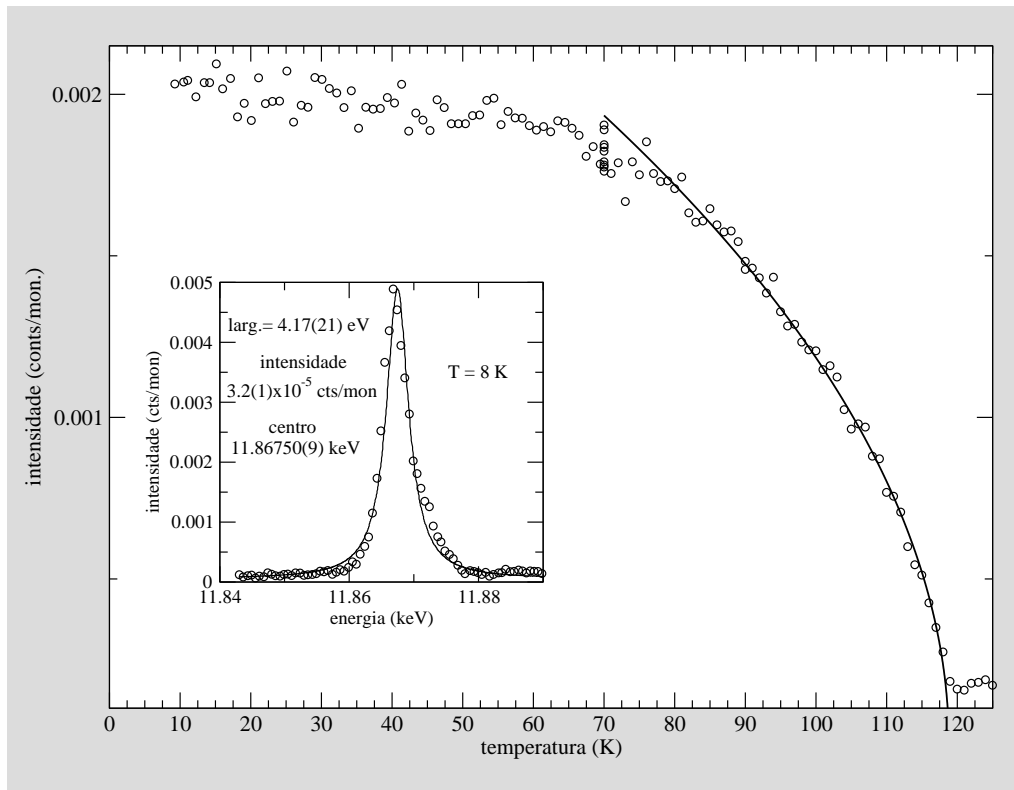


Figura 5.8: Intensidade normalizada da reflexão (009) (canal $\sigma \rightarrow \pi$), em função da temperatura; a energia incidente corresponde à aresta K do arsênio (amostra com 10% de Se). Os círculos dizem respeito aos dados experimentais e as curvas contínuas a ajustes a modelos analíticos. O detalhe contém o varrimento em energia da (009) (canal $\sigma \rightarrow \pi$), a 8 K.

aos valores 118.78(24) K e 0.257(6). Estas quantidades diferem ligeira mas significativamente dos valores obtidos para a mesma transição a partir dos dados da reflexão (003) (ressonância M_{IV} do neptúnio), o que não é surpreendente já que o tipo de dados experimentais utilizado em cada caso não é exactamente o mesmo, sendo mais fiáveis os valores obtidos a partir das intensidades integradas dos varrimentos em θ da reflexão (003) (ver figura 5.6).

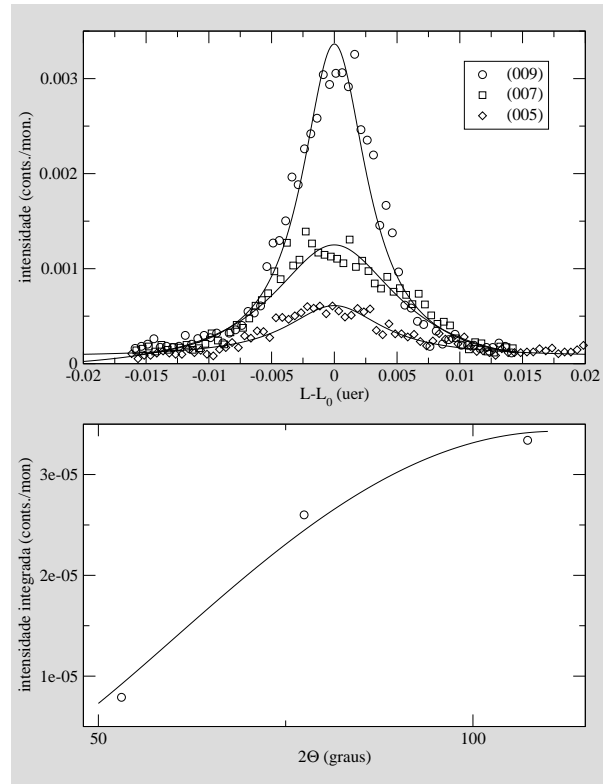


Figura 5.9: Em cima, três varrimentos do espaço recíproco, segundo L , das reflexões (005), (007), (009), para a ressonância K do arsênio (amostra com 10% de Se). Em baixo, está representada a intensidade integrada de cada reflexão do gráfico de cima em função de 2θ , com círculos; as linhas contínuas representam curvas analíticas ajustadas aos dados/resultados, lorentzianas no gráfico de cima, e $f(\theta) = A \frac{(\epsilon \cos(2\theta) + \sin(2\theta))^2}{\sin(\theta)}$.

5.3.2.3 Fase incomensurável

A fase incomensurável foi, em trabalhos anteriores e já mencionados [96, 97], caracterizada por uma modulação da amplitude (longitudinal e sinusoidal, i.e., sem harmônicos superiores), com vector de propagação $\lambda \vec{c}^*$. Relativamente a esta fase, foi descrita também uma ampla variação com a temperatura do módulo do vector de propagação para as várias composições. Neste trabalho, a fase incomensurável foi seguida através da re-

flexão magnética principal com vector de difracção nominal (00.182) , no canal $\sigma\pi$. A figura 5.10 ilustra os resultados (intensidade e centro) dos ajustes dos perfis dos varrimentos em K desta reflexão, em função da temperatura. As linhas contínuas desta figura correspondem a ajustes analíticos polinomiais, de primeira e segunda ordem, aos resultados referidos dos ajustes dos

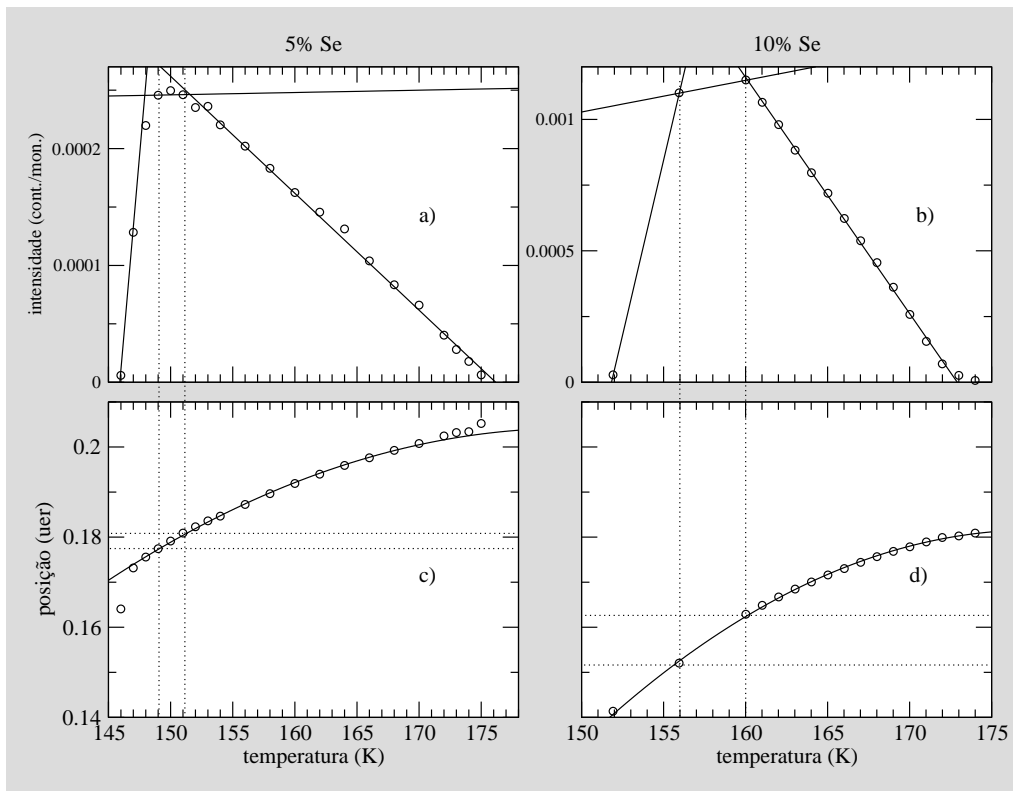


Figura 5.10: Resultados dos ajustes dos varrimentos segundo K da reflexão $(0 \sim 0.18 2)$ para as amostras de 5%, à esquerda, e de 10%, à direita. Os gráficos $a)$ e $b)$ representam a variação da intensidade em função da temperatura; os gráficos $c)$ e $d)$ ilustram a variação do centro da reflexão (coordenada segundo \vec{b}^*) com a temperatura. Os círculos abertos correspondem ao resultado respectivo do ajuste do varrimento em K a uma lorentziana. As curvas contínuas são ajustes analíticos polinomiais, de primeira ordem, em cima, e de segunda ordem, em baixo. As linhas a tracejado são apenas auxiliares visuais (na leitura das escalas nos pontos limítrofes da região de viragem de comportamento das intensidades integradas).

perfis da reflexão (00.182). As temperaturas de Néel e de Curie, medidas em arrefecimento, que a variação das intensidades integradas ilustradas sugerem são 146.0(5) K e 176.0(5) K e, 152.0(5) K e 173.0(5) K, para as amostras de 5% Se e 10% Se, respectivamente. Os valores das temperaturas não diferem de mais de dois graus dos valores já publicados, excepto no caso da temperatura de Curie da amostra com 10% Se, que é cerca de 12 K inferior. Esta discrepância pode dever-se a um fenómeno de histerese, que curiosamente não se manifestou no caso da amostra de 5% Se, ou a uma deficiência em selénio, já que as temperaturas de transição observadas com a amostra com 10% Se são mais próximas dos valores correspondentes à composição 5% Se do que aconteceu nos resultados publicados por outros autores [96, 97]. Os intervalos de variação da coordenada fraccionária do vector de propagação foram [0.17, 0.20] uer e [0.14, 0.18] uer, respectivamente, sendo a variação entre estes valores extremos suave e bem descrita por um polinómio de segundo grau, para ambas as amostras, tal como a figura 5.10 evidencia. Também se pode constatar que, em arrefecimento, a intensidade integrada dos varrimentos K da reflexão (00.182) aumenta linearmente até se atingir um patamar relativamente estreito de intensidade máxima, para ambas as amostras. Estes patamares correspondem a intervalos de temperatura de maior estabilidade da fase incomensurável. Desta forma, o valor do vector de propagação correspondente ao máximo da intensidade é cerca de 0.18 e 0.16 uer, para cada uma das composições estudadas, sendo os intervalos de temperatura destes patamares de intensidade [149, 151] K e [156, 160] K, respectivamente.

5.3.2.4 Distorções da rede cristalina

O estudo das distorções da rede cristalina induzidas pelo magnetismo fez-se, em condições de ressonância, com energia incidente correspondente à aresta K do arsênio. Uma energia incidente elevada reduz largamente o problema da absorção e permite aumentar a resolução no espaço recíproco,

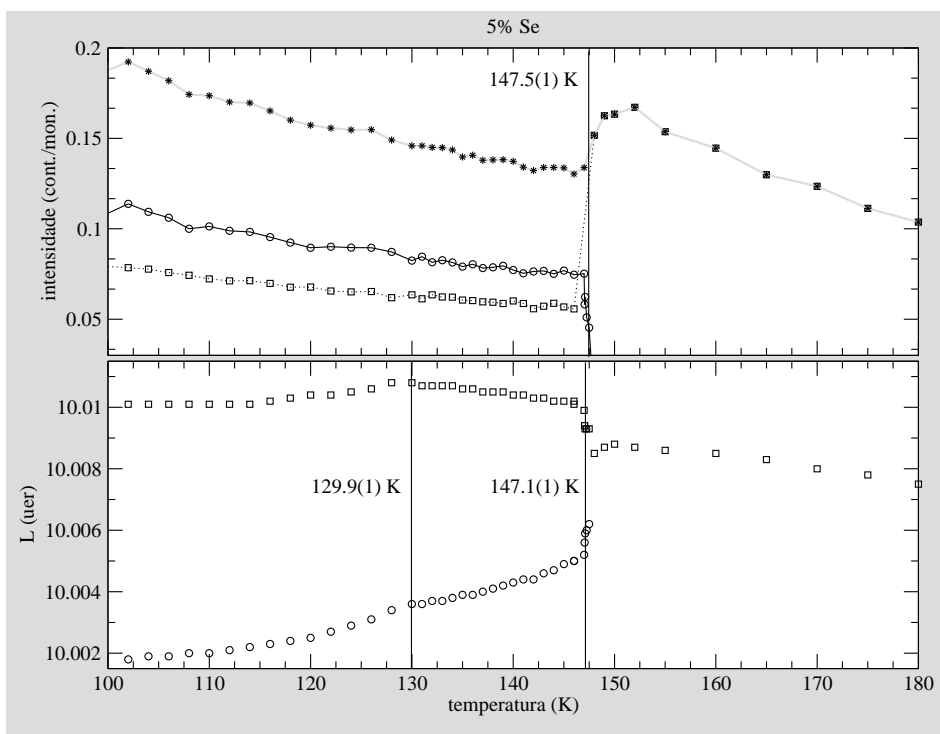


Figura 5.11: Amostra 5%: Magnetostricção medida para a reflexão (0010) com energia incidente elevada ($E = 11.867$ keV). A duplicação deste pico de carga, induzida pelo estabelecimento do ordenamento ferromagnético, é bem visível. Está representada a variação do(s) centro(s) do(s) pico(s) de carga observado(s) em função da temperatura.

para além do acréscimo de intensidade que lhe está associado. No entanto, para realizar o estudo da rede não seria necessário que esta energia incidente mais elevada coincidisse com a aresta K de um dos não-metais das nossas

amostras. Estas medidas fizeram-se a esta energia por comodidade experimental, uma vez que a confirmação da existência de DMRRX para a aresta K do arsénio obrigou à centragem, afinação da orientação das amostras, optimização do sistema de detecção e de análise de polarização, etc. Ainda assim, e por ter sido utilizado este valor particular de energia incidente, é possível que os resultados medidos e as conclusões extraídas incluam tanto o procurado comportamento da rede (dominante) como algum efeito do magnetismo (residual). A figura 5.11 contém as representações gráficas da dependência com a temperatura da intensidade integrada e do centro dos perfis dos varrimentos segundo \vec{c}^* da reflexão (002) , para a amostra de 5% Se. O comportamento da rede neste caso é de fácil análise, uma vez que, para temperaturas abaixo de cerca de 147 K, o pico de carga se separa visivelmente em dois. Existe também uma perda genérica de intensidade com a temperatura, pelo menos parcialmente devida ao desalinhamento das condições óptimas de medição, estabelecidas para a temperatura inicial. Mais relevante na análise da variação da intensidade integrada com a temperatura, é o aumento ocorrido quando o perfil da reflexão de carga passa a ser bem descrito por uma única curva simétrica (lorentziana simples). Estes factos, correspondentes à mesma temperatura, cerca de 147 K, são a assinatura de uma transição de fase, mais precisamente, de uma transição entre uma fase quasi-cúbica e outra cúbica. O valor de temperatura a que ocorre esta transição permite identificar a transição ocorrida com a transição entre as fases ferromagnética e incomensurável. A distorção tetragonal máxima observada pode ser quan-

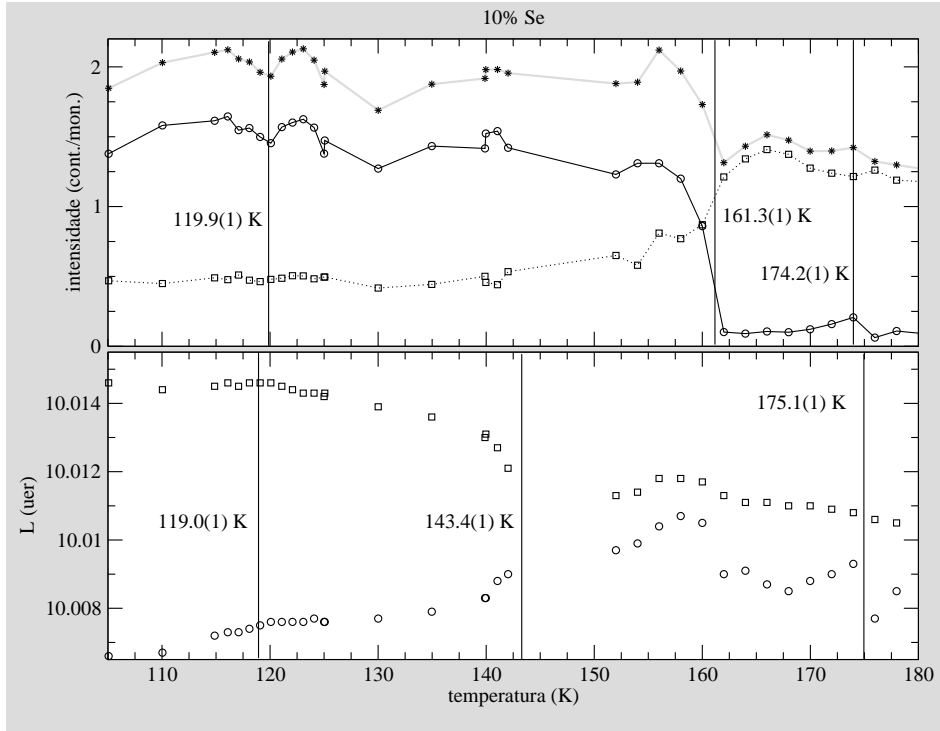


Figura 5.12: Amostra 10%: Magnetostricção evidenciada pela variação com a temperatura dos parâmetros dos ajustes de uma gaussiana e de uma lorentziana independentes ao pico de carga (0 0 10). A energia incidente foi de 11.867 keV. A duplicação do pico de carga, induzida pelo estabelecimento do ordenamento ferromagnético, é evidente para temperaturas inferiores 143 K.

tificada através da relação $\delta c/c = -\delta L/L = 8.400(7) \times 10^{-3}$, e é da mesma ordem de grandeza da do fosforeto de neptúnio [93], para o qual se mediu uma distorção tetragonal de $4.2(3) \times 10^{-3}$. Ainda relativamente à figura 5.11, é de salientar que a variação da coordenada L do centro de cada curva componente apresenta dois regimes distintos. O primeiro, de baixa temperatura, corresponde ao crescimento das duas coordenadas, o que implica uma contracção dos valores do parâmetro de rede associados a cada uma. O segundo, para $143\text{ K} < T < 175\text{ K}$, em que a coordenada maior decresce ligeiramente e a menor continua a crescer, o que significa que o menor dos parâmetros de

rede aumenta ligeiramente, enquanto o maior continua a contrair-se.

A figura 5.12 encerra a representação dos resultados do estudo das distorções

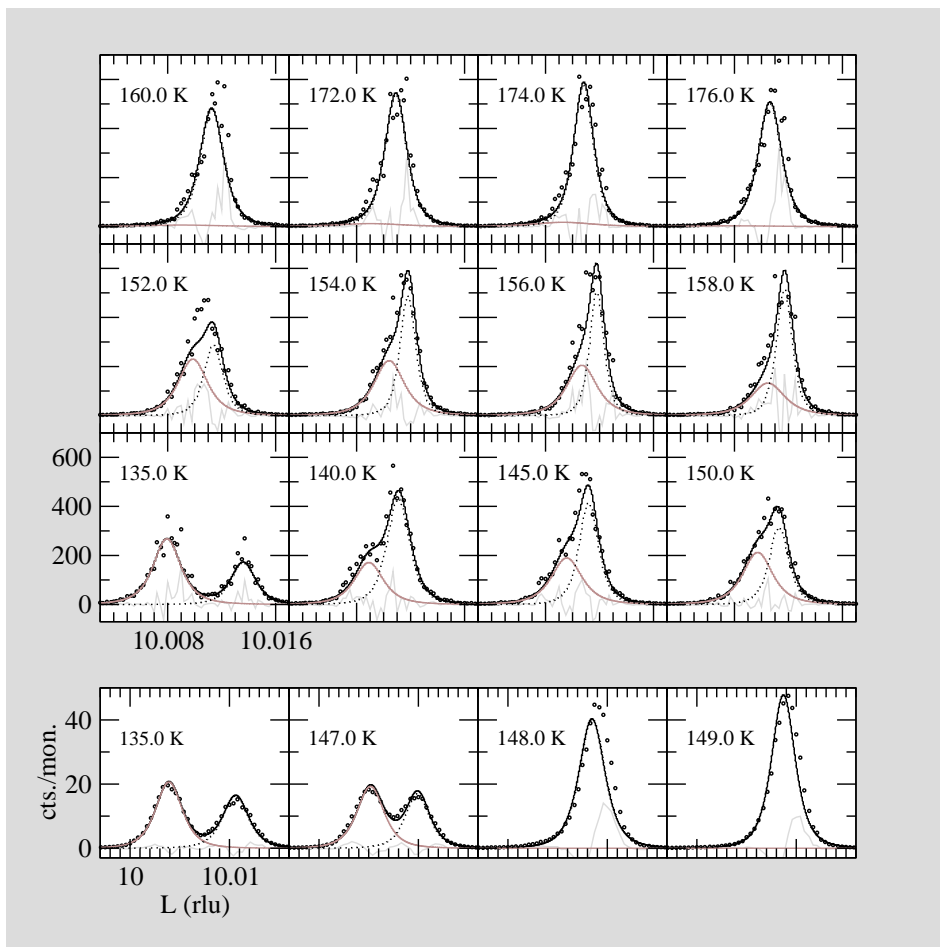


Figura 5.13: Perfis dos varrimentos em L dos picos (0010) e curvas de ajuste parcelares. O conjunto de quatro gráficos de baixo corresponde à amostra de 5% Se e o conjunto de doze gráficos mais acima, à amostra de 10% Se.

da rede para a amostra 10% Se. Neste caso, as conclusões não são tão fáceis de extrair dos resultados representados. Obviamente, existe uma distorção tetragonal de baixa temperatura, até cerca de 143 K. No entanto, para as temperaturas do intervalo [143, 175] K, continuam a ser necessárias duas curvas independentes para descrever a forma assimétrica do pico de carga, em-

bora as posições dos centros respectivos sejam relativamente mais próximas. A distorção tetragonal máxima observada para a amostra de 10% Se pode quantificar-se através de $\delta c/c = 8.000(1) \times 10^{-3}$, ligeiramente inferior à determinada para a amostra de 5% Se. Pesa ainda o facto de à temperatura de Curie determinada no estudo da fase incommensurável (cerca de 152 K) não ocorrerem anomalias dos parâmetros ajustados. Em relação à variação das intensidades integradas com a temperatura, constata-se a existência de várias oscilações, o que poderia sugerir uma certa permeabilidade entre as intensidades das curvas parcelares; infelizmente a intensidade total também não apresenta uma variação suficientemente regular para confirmar esta hipótese. De facto, os dados da intensidade apontam ou para um comportamento mais complexo desta amostra (que tornam mais difícil a sua modelação), ou para uma má qualidade destas medidas em particular. É de salientar que a intensidade total sofre neste caso um decréscimo para $T = 160$ K, temperatura a partir da qual a importância de uma das curvas parcelares diminui substancialmente. A figura 5.13, onde estão representados os perfis fitados e as curvas de ajuste finais, complementa estes comentários.

5.3.2.5 Componente ferromagnética – fases ferro e mista

A forma usual de estudar materiais ferromagnéticos em DRX, em regime ressonante e não-ressonante, envolve a utilização de um campo magnético, de modo a estabelecer uma orientação preferencial para os domínios, e de radiação incidente circularmente polarizada (esquerda/direita). Cada medida

de intensidade é repetida com radiação incidente com *polarização contrária* (direita/esquerda), ou alternativamente, invertendo o campo. Por fim, determinam-se razões de assimetria, que se seguem em função da temperatura [14], a partir das quais se pode extrair a componente magnética. O motivo pelo qual não se tem utilizado um procedimento semelhante ao das reflexões originadas por fases antiferromagnéticas é muito simples: é que as reflexões causadas por um ordenamento ferromagnético, com a mesma simetria da distribuição de carga, coincidem com as reflexões de carga habituais e são várias ordens de grandeza inferiores. Poder-se-ia pensar que uma exploração criteriosa da dependência nos vectores de polarização incidente e difractado resolveria esta questão, uma vez que a dispersão de carga está confinada ao canal $\sigma\sigma$. No entanto, cálculos estimativos, com base nas secções eficazes, e a prática dos experimentadores desde cerca de 1980, conduziram à consolidação da ideia de que as fases ferromagnéticas não poderiam ser seguidas com esta metodologia. Pretende-se, com os dados que se apresentam a seguir, fazer renascer o debate acerca desta questão. Os argumentos utilizados não têm como ponto essencial que o efeito do magnetismo seja traduzido exclusivamente pelo termo ressonante f'_{circ} da aproximação dipolar eléctrica; pode haver termos cruzados entre as várias parcelas ressonantes e não-ressonantes mas, nesta altura, e tendo em conta a forma como as medidas que a seguir se apresentam foram feitas, a discussão da sua origem, para além de extensa e complexa, não é relevante. Note-se, no entanto, que as interferências em que uma das amplitudes tem elemento de matriz correspondente ao canal

$\sigma\pi$ nulo, não podem estar na origem dos dados que se mediram neste trabalho. A discussão que se segue assenta nos factos de que a dispersão de carga é dominante, está circunscrita ao canal $\sigma\sigma$ e não deverá apresentar uma dependência da temperatura que vá para além de variações discretas e suaves de intensidade e posição, relacionadas com a dilatação térmica, a vibração anisotrópica crescente dos átomos em torno das suas posições de equilíbrio e a alteração da mosaicidade do cristal (admitindo-se que não ocorrem transições de fase estruturais).

A figura 5.15 mostra um conjunto de varrimentos em energia da reflexão de carga (002), realizados a temperaturas diferentes. Nesta figura, podem comparar-se em cada linha os varrimentos em energia nos canais $\sigma\pi$, $\sigma\sigma$ e o quociente destas duas quantidades $I_{\sigma\pi}/I_{\sigma\sigma}$, para uma dada temperatura. O conjunto das três linhas de baixo diz respeito à amostra de 10% Se e, as duas linhas de cima, à amostra de 5% Se. O primeiro aspecto importante a salientar, e que a figura ilustra claramente, é que a intensidade no canal $\sigma\pi$ não se assemelha em nada a um hipotético resíduo (fracção) do sinal medido no canal $\sigma\sigma$, apesar deste resíduo existir sempre, devido à imperfeição do processo de análise da polarização da radiação difractada. Assim, pode concluir-se que, no canal $\sigma\pi$, o resíduo de intensidade proveniente do canal $\sigma\sigma$ não é dominante, existindo uma intensidade *própria* suficiente para produzir um perfil completamente distinto do observado no canal complementar ($\sigma\sigma$). Outro aspecto notório é que a intensidade medida no canal $\sigma\pi$ é fortemente afectada pelo fenómeno da absorção, que como mostram os

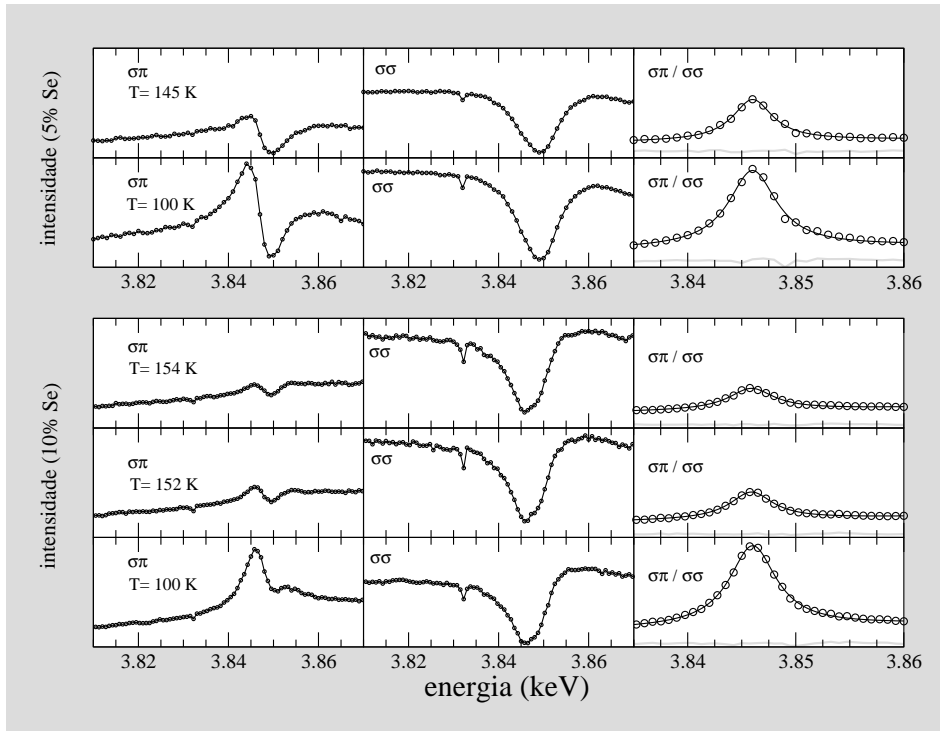


Figura 5.14: Da esquerda para a direita, varrimentos em energia nos canais $\sigma\pi$ e $\sigma\sigma$, e *intensidade* corrigida no canal $\sigma\pi$, calculada como $I_{\sigma\pi}/I_{\sigma\sigma}$. As linhas contínuas dos gráficos dos dados experimentais propriamente ditos são segmentos de recta entre pontos vizinhos, para auxiliar a análise das medidas; nos gráficos mais à direita, a linha contínua a preto representa o ajuste a uma lorentziana do perfil representado e, a linha a cinzento claro, as diferenças entre o modelo ajustado e os valores representados.

varrimentos no canal $\sigma\sigma$, tem um máximo para uma energia ligeiramente superior à energia de ressonância.

A absorção da radiação pela matéria é descrita por uma lei exponencial da forma $I = I_0 e^{-\mu x}$, resultado conhecido por lei de Beer-Lambert, onde μ é um coeficiente de atenuação total e x representa a distância percorrida pela radiação desde o ponto onde a intensidade é I_0 até ao ponto onde se mede a intensidade I . Ora, no caso vertente, pode utilizar-se a noção de um percurso na matéria médio d que, no entanto, dependerá da ener-

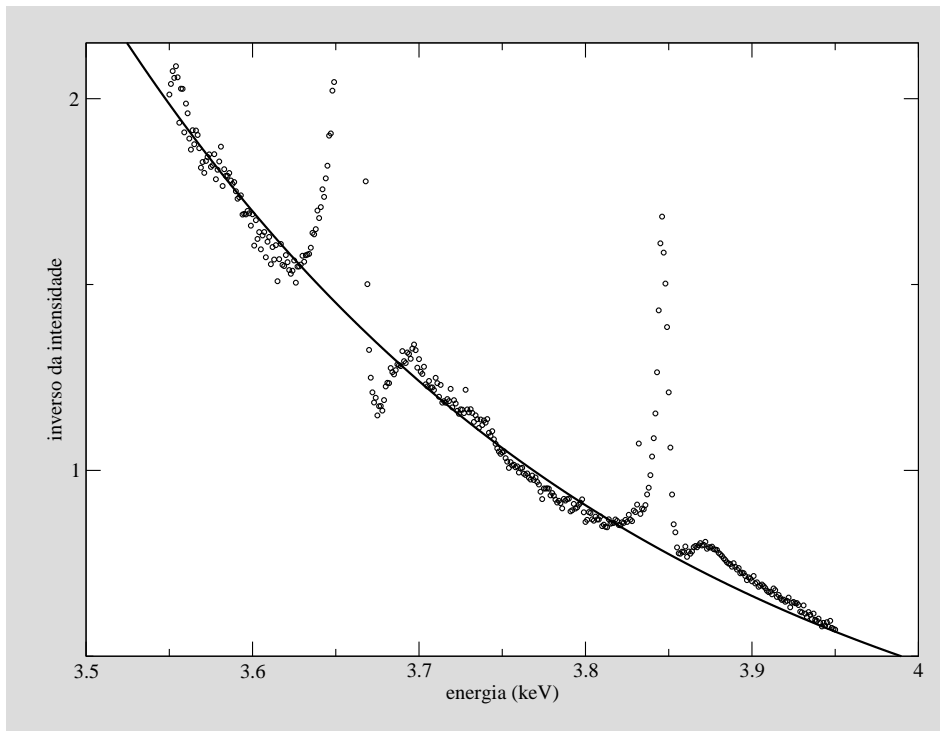


Figura 5.15: Inverso da intensidade medida num varrimento longo em energia, a $T = 8\text{ K}$, para a reflexão de carga (002). Os dois máximos mais proeminentes correspondem a energias próximas das ressonâncias M_V e M_{IV} do neptúnio. Os inversos das intensidades medidas estão representados por círculos. A linha contínua representa o ajuste do fundo a uma exponencial.

gia. Também o coeficiente de atenuação total varia com a energia. Assim, conclui-se de $I_0 = e^{\mu(E) \times d(E)} I = e^{f(E)} I$, que o factor de correcção da absorção não-constante mais simples será da forma $e^{c_1(E-E_0)+c_0}$, onde se usou uma expansão de Taylor de primeira ordem em torno de E_0 , como aproximação para a dependência na energia $f(E)$ referida. Obviamente, um modelo tão simples não pode dar conta da absorção para energias próximas das ressonâncias. A figura 5.15 mostra o inverso da intensidade de um varrimento em energia no canal $\sigma\sigma$, na posição do espaço recíproco correspondente à reflexão de carga (002), e para a amostra 10% Se. A cheio, nesta figura, está um ajuste do

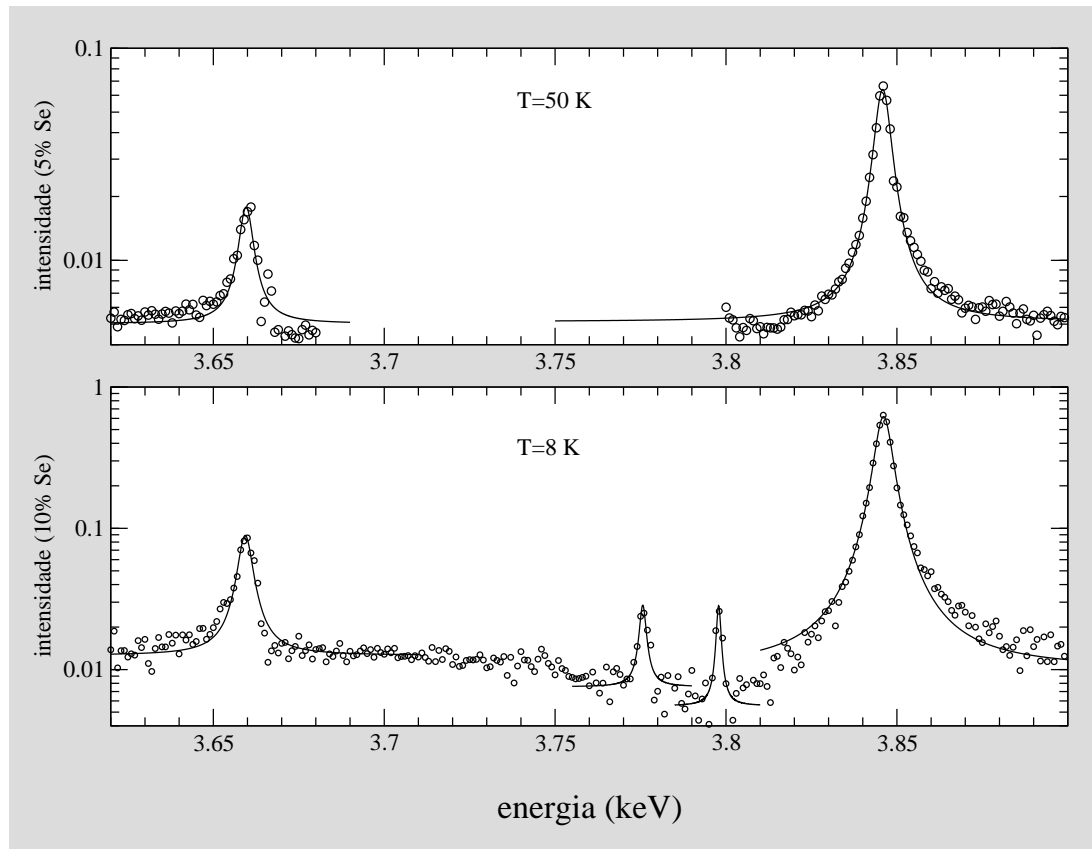


Figura 5.16: $I_{\sigma\pi}/I_{\sigma\sigma}$ da reflexão de carga (002), em função da energia: amostra de 5% Se, a 50 K, em cima; mostra 10% Se, a 8 K, em baixo. Os picos mais intensos de cada gráfico coincidem com as ressonâncias M_V e M_{IV} do neptúnio.

fundo a uma função do tipo $Ae^{-\alpha E}$ que, pelo que se disse atrás, é da família dos modelos mais simples de correcção de absorção que se podem construir a partir da lei de Beer-Lambert. É notável a qualidade do ajuste da intensidade entre ressonâncias, tendo em conta a simplicidade do modelo, a complexidade dos fenómenos que governam a absorção, e a grande amplitude do intervalo de energias considerado. É nesta figura que se apoia a interpretação do inverso da intensidade medida no canal $\sigma\sigma$ que se vai utilizar daqui em diante:

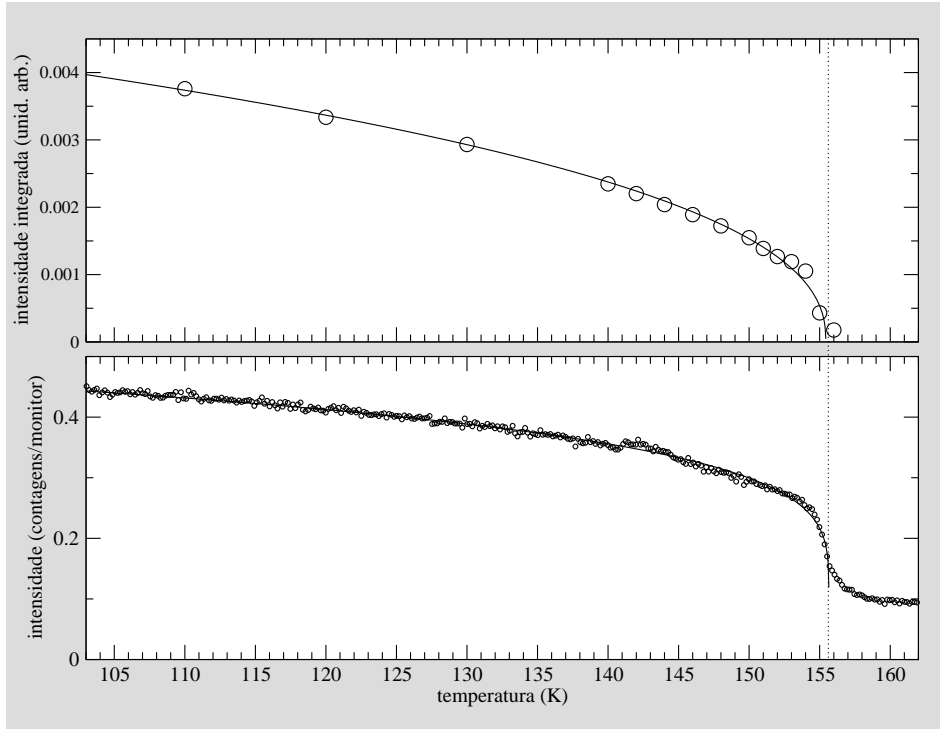


Figura 5.17: Amostra 10% Se: em cima, intensidade integrada dos perfis corrigidos $I_{\sigma\pi}/I_{\sigma\sigma}$ da reflexão de carga (002), em função da temperatura; em baixo, a intensidade medida no canal $\sigma\pi$, na posição do máximo para a temperatura inicial (varrimento em temperatura) da reflexão de carga (002). As linhas contínuas representam ajustes a uma função do tipo $A(1 - T/T_C)^{2b}$, com $T_C = 155.44(18)$ K e $b = 0.210(6)$, gráfico de cima, e $T_C = 155.65(3)$ K e $b = 0.1167(7)$, gráfico de baixo.

o inverso da intensidade no canal $\sigma\sigma$ é uma aproximação razoável do factor de correcção da absorção da radiação, em função da energia, para uma temperatura e uma posição do espaço recíproco dadas. As objecções mais óbvias ao quadro interpretativo que se acaba de estabelecer são que a intensidade no canal $\sigma\sigma$ de uma reflexão de carga inclui uma componente ressonante, o que complica a sua dependência $I(E)$ (não assentando exclusivamente no fenómeno da absorção); e, que seria preferível fazer uma medida da fluorescência para uma posição do espaço recíproco afastada dos picos de carga.

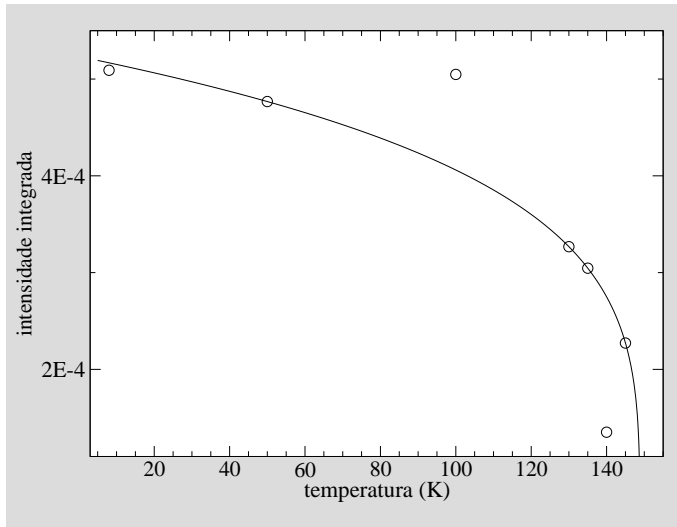


Figura 5.18: Amostra 5% Se: intensidade integrada dos perfis corrigidos $I_{\sigma\pi}/I_{\sigma\sigma}$ da reflexão de carga (002), em função da temperatura. A linha contínua é a função de T da forma $A(T_C - T)^{2b}$ que passa nos três pontos correspondentes às temperaturas $T = 130, 135, 145$ K, para a qual $T_C = 148.81$ K e $b = 0.114(6)$.

Ora, a primeira destas críticas não parece relevante à luz das experiências de DMRRX já realizadas, tendo-se verificado que os termos ressonantes são, no melhor dos casos, cerca de 1% da dispersão de Thomson; as vantagens da segunda, têm de ser ponderadas com as complicações de ordem prática, inerentes à medida de intensidades muito inferiores (para as regiões referidas do espaço recíproco).

A terceira coluna de gráficos da figura 5.14 tem, no contexto da interpretação do inverso da intensidade medida no canal $\sigma\sigma$, formulada no final do parágrafo precedente, o significado de intensidade (numa escala arbitrária) corrigida para a absorção, factor de Lorentz, e todos os demais factores que afectem simultaneamente o canal $\sigma\pi$ e o canal $\sigma\sigma$. É esta combinação dos

dados medidos em ressonância nos canais $\sigma\sigma$ e $\sigma\pi$ de uma reflexão de carga que representa uma extensão inédita da DMRRX ao estudo de fases ferromagnéticas em campo nulo. De facto, é evidente após inspecção dos perfis corrigidos apresentados na terceira coluna da figura 5.14, de que estes são suficientemente regulares para poderem ser ajustados por uma curva simples (lorentziana), sendo a intensidade de fundo, de onde emerge o perfil do pico, aproximadamente constante. A dependência com a temperatura da *intensidade* integrada destes perfis $I_{\sigma\pi}/I_{\sigma\sigma}$, correspondentes a uma série de varrimentos em energia da reflexão (002), realizados a temperaturas diferentes, está patente no gráfico de cima da figura 5.17 (amostra 10% Se), e na figura 5.18 (amostra 5% Se). As temperaturas de Curie que se podem inferir destes dados são *grasso modo* concordantes com os valores publicados e com os determinados neste trabalho, e referidos nos parágrafos anteriores a propósito do estudo das fases mista e incomensurável, que precedem e antecedem a fase ferro, respectivamente.

A figura 5.17 permite comparar a variação com a temperatura da intensidade, no canal $\sigma\pi$, correspondente à posição e energia do máximo da intensidade para a temperatura inicial (varrimento em temperatura), e da intensidade corrigida. Conclui-se, desta comparação, que a perda de intensidade junto à temperatura de Curie é mais abrupta no caso do varrimento em temperatura, mas que os valores indicados para a temperatura de Curie são aproximadamente iguais. A diferença no expoente crítico é expectável e justificada pela perda concorrente de intensidade no varrimento em temperatura,

devida à mudança da posição do máximo de intensidade com a temperatura. O facto de os valores de T_C calculados pelos ajustes analíticos serem tão próximos pode ser interpretado como mais uma prova de que as características essenciais da intensidade corrigida provêm do intensidade medida (no varrimento em energia) no canal $\sigma\pi$, actuando o inverso da intensidade do canal $\sigma\sigma$ apenas como um factor de correcção, como já se defendeu nos parágrafos anteriores.

Uma crítica que se poderia fazer ao processo de medida da componente ferromagnética, nas amostras do tipo $\text{NpAs}_{1-x}\text{Se}_x$, é que os varrimentos em energia foram sendo feitos a temperaturas diferentes, sem que se afinassem as centragens em relação às outras coordenadas de que depende a intensidade detectada. Esta centragem foi feita, tanto para a amostra de 5% Se como para a de 10% Se, somente antes de se iniciarem a série de varrimentos em energia. Como se pode constatar da análise da variação com a temperatura do centros dos varrimentos em L , e em K , alguma descentragem deve ocorrer à medida que a temperatura se vai alterando. De facto, a intensidade medida em qualquer tipo de varrimento representa um corte bidimensional de uma hipersuperfície num espaço de dimensão 8 (pelo menos), definida por $I = f(E_i, H, K, L, x_C, y_C, z_C)$, onde as sete variáveis de que depende a intensidade medida no detector representam a posição do centro da cabeça do difractómetro (translação do cristal em bloco, na vizinhança do centro do difractómetro: x_C , y_C e z_C), a orientação dos eixos cristalográficos em relação a um referencial fixo no laboratório (rotação em torno

do centro do goniómetro: H , K e L), e a energia incidente. O corte bidi-

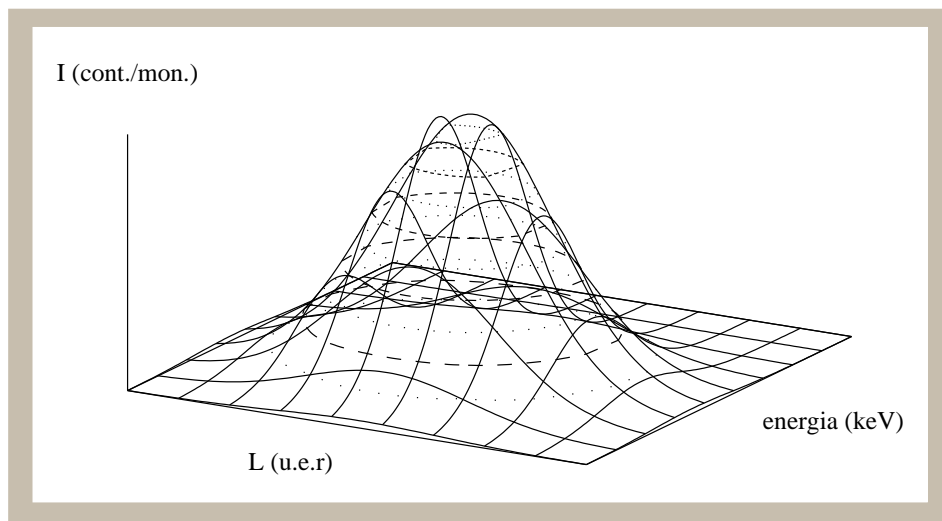


Figura 5.19: Hiper-superfície num espaço *visualizável* definida pela relação $I = f(E_i, L)$. O máximo corresponde aos valores óptimos das coordenadas (E_i, L) , para uma dada temperatura. Utilizaram-se gaussianas como modelos para a dependência com a energia e a coordenada L .

mensional, que cada varrimento realizado representa, resulta de fixar todas as variáveis excepto duas, sendo uma delas necessariamente a intensidade. O problema apresenta-se em toda a sua complexidade quando se introduz a dependência da temperatura dos valores óptimos das variáveis que se fixam em cada caso (que conduzem ao máximo da intensidade integrada do perfil do varrimento 2D). A prática mostra que a variação com a temperatura das variáveis que traduzem a translação da região da amostra *iluminada* é muito fraca. Este efeito na intensidade detectada, relacionado com uma eventual dilatação/contractão térmica anisotrópica da amostra e/ou do seu suporte, é quase sempre desprezável. Por outro lado, a dependência da temperatura da matriz de orientação da amostra (que se traduz na mudança das coor-

denadas angulares, ou outras equivalentes, da reflexão a medir) tem uma influência grande na intensidade, devido à sensibilidade que uma técnica de difracção de radiação com comprimento de onda à escala atómica tem por princípio. Ainda assim, este efeito continua ser muito pequeno para temperaturas muito inferiores à temperatura de Debye da amostra (desprezando-se as contribuições para a descentragem do porta-amostras, o que pode não ser válido), da ordem de 150 K, e para variações de temperatura de pequena ou moderada amplitude. Em suma, idealmente dever-se-ia, antes de cada varrimento, ou de cada grupo pequeno de varrimentos, repetir o processo de centragem, conducente à optimização da intensidade difractada. No entanto, o custo em termos de tempo total de cada conjunto de medidas aumentaria de modo a reduzir muito o número de propriedades investigáveis por sessão, no sincrotrão. Julgo, que neste caso, como confirmação de que o sinal ressonante tem de facto origem no ferromagnetismo da amostra, com as mesmas amostras e/ou com outras amostras boas candidatas, este investimento se justificaria. Contudo, é também necessário convencer os responsáveis pela atribuição de tempo nas linhas de difracção magnética de que assim é. A minha convicção é a de que este efeito é genuíno, e tem nesta tese uma interpretação plausível e próxima da verdade. É-se compelido a concordar com este ponto de vista quando se experimenta uma variação modelo do valor de L óptimo do varrimento com a temperatura e se admite também um modelo de variação da intensidade com L (desviados do valor óptimo para aquela temperatura). Tendo em conta as variações pequenas a moderadas das posições

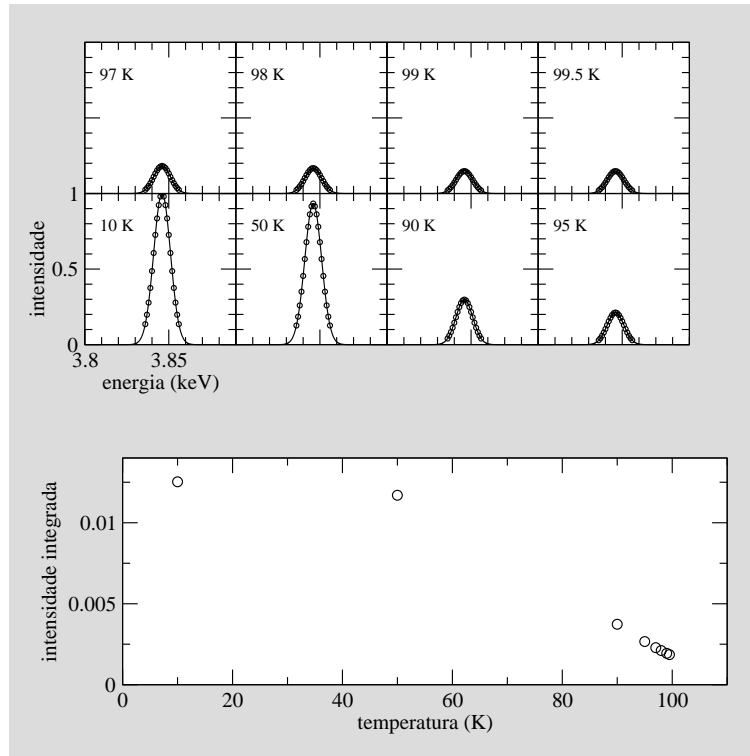


Figura 5.20: Em cima, varrimentos em energia de uma reflexão hipotética a várias temperaturas. A dependência da intensidade integrada destes varrimentos resulta apenas da variação do valor óptimo da coordenada L com a temperatura, que se admite ser do tipo $L_0 + c_2(T - 10 K)^2$. Os varrimentos em energia são feitos todos com a coordenada $L = L_0$. Em baixo, variação com a temperatura da intensidade integrada dos perfis gaussianos puros, dos gráficos de cima. Repare-se na forma atípica como a intensidade tende para zero: o sentido da concavidade está errado e a derivada não tende para infinito mas para 0!

dos centros das reflexões, medidas em qualquer das amostras, em varrimentos do espaço recíproco do tipo K ou L , é razoável adoptar para uma variação pequena em torno do valor óptimo, por exemplo de L , para uma dada temperatura, um modelo polinomial do segundo grau, sem termo de primeira ordem. A variação da intensidade com o valor de L pode exprimir-se por uma dependência gaussiana, centrada no valor óptimo de L . Neste caso,

a variação com a temperatura da intensidade integrada de varrimentos em energia, induzida exclusivamente pela dependência com a temperatura do valor óptimo de L seria semelhante à representada na figura 5.20, que, como se percebe, não se assemelha às curvas que traduzem os comportamentos críticos das nossas amostras.

5.3.2.6 Conclusões

De todos os varrimentos realizados com DMRRX com as amostra de 5% Se e 10% Se do sistema $\text{NpAs}_{1-x}\text{Se}_x$ podem extrair-se as conclusões seguintes.

- As medidas realizadas com DMRRX, e que servem de base a este trabalho, são concordantes com o diagrama de fases publicado [97], com excepção da temperatura de Curie da amostra 10% Se que nestas medidas parece ser inferior à do diagrama de fases em cerca de 5 K. Este facto pode dever-se a uma deficiência em selénio do volume analisado nas medidas de DMRRX.
- Confirmou-se o carácter de k-simples da fase incomensurável por não terem sido observadas reflexões intermodulares.
- A fase de mais baixa temperatura é de facto ferrimagnética, sendo as reflexões correspondentes às fases antiferro e ferro provenientes de um mesmo grão (volume analisado).
- Existe uma distorção tetragonal mensurável para temperaturas inferiores à temperatura de Curie, no caso da amostra 5% Se, e, para a

amostra 10% Se, esta persiste também em toda a fase incomensurável, embora de forma mais discreta.

- Observou-se pela primeira vez DMRRX produzida por um ordenamento ferromagnético, utilizando varrimentos em energia no canal $\sigma\sigma$ e no canal $\sigma\pi$, servindo o inverso da intensidade dos primeiros como factor de correcção para a intensidade dos segundos. Este procedimento alarga o alcance desta técnica aos materiais ferri e ferromagnéticos, em amostras com ressonâncias magnéticas fortes.
- A ressonância da aresta K do arsénio também foi medida, tal como o fora no sistema iso-estrutural $\text{UpAs}_{1-x}\text{Se}_x$, sendo aparentemente menor. Este efeito pode ser devido a uma menos extensa hibridização entre os electrões $5f$ do neptúnio e a banda p .

Capítulo 6

Conclusões

As conclusões de pormenor relativas a cada amostra estudada estabeleceram-se a par da análise das medidas expostas e foram sumariadas em cada um dos capítulos correspondentes. Ainda assim, vale a pena reforçar os aspectos mais relevantes neste último capítulo.

Em geral, existiu um bom acordo entre os diagramas de fase previamente estabelecidos e as nossas medidas. O pequeno volume analisado por uma radiação incidente de energia baixa, e as propriedades de elevada colimação da radiação de sincrotrão conjugam-se, nesta técnica, tendo permitido a determinação inequívoca em campo nulo do carácter de k duplo da fase anti-ferromagnética IA do $UP_{0.8}S_{0.2}$; também a confirmação da hipótese, sugerida pela experiência com neutrões, da coexistência na fase mista das componentes ferro e antiferro para as amostras de 5% Se e 10% Se das soluções sólidas $NpAs_{1-x}Se_x$ se pôde fazer graças a esta conjugação de factores, que minimizam as hipóteses de existirem grãos distintos a contribuir para a in-

tensidade difractada em cada caso.

As medidas com energia incidente elevada (que permitiram uma elevada resolução e a minimização da absorção) das reflexões de carga, revelaram a existência de uma distorção tetragonal para as amostras $\text{NpAs}_{1-x}\text{Se}_x$, nas fases mistas e ferromagnéticas; no caso da amostra $\text{UP}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ os desvios da simetria cúbica não são suficientemente elevados para darem origem a um desdobramento inequívoco dos picos de carga, produzindo somente perfis assimétricos nos varrimentos em L do espaço recíproco, que não podendo ser satisfatoriamente ajustados por um modelo simétrico simples, também não permitem ajustes com significado de modelos mais sofisticados.

A descoberta mais relevante deste trabalho foi a observação de que a dispersão magnética ressonante, para a aresta M_{IV} do neptúnio e no caso das reflexões induzidas pelas fases ferromagnéticas, era suficientemente intensa para se separar da dispersão de carga através da análise de polarização. O sinal, claramente acima de um fundo regular, correspondente à intensidade do canal rodado $\sigma\pi$ corrigida, pôde seguir-se, em função da temperatura, até à temperatura de Curie, apresentando um comportamento crítico típico. Esta descoberta alarga o alcance da DMRRX ao domínio dos compostos com fases ferro e ferrimagnéticas, em amostras com ressonâncias magnéticas elevadas e adequadas à DMRRX.

Nas experiências com as amostras do tipo $\text{NpAs}_{1-x}\text{Se}_x$, também se mediu um sinal ressonante no canal rodado $\sigma\pi$ para uma energia incidente correspondente à aresta K de absorção do arsénio, no caso das reflexões antiferro-

magnéticas. Este efeito já fora referido na literatura do sistema isoestrutural com urânio, $UAs_{1-x}Se_x$, mas as ressonâncias descritas eram mais intensas que as medidas neste trabalho. Este enfraquecimento da ressonância para as arestas do não-metal pode explicar-se admitindo uma diminuição da hibridização dos electrões $5f$ com a banda p , no caso das amostras com arsénio aqui abordadas (em que o metal é o neptúnio).

As fases ordenadas dos sistemas $UP_{1-x}S_x$ e $NpAs_{1-x}Se_x$, estudadas neste trabalho do ponto de vista da DMRRX, constituem um tema de investigação em aberto. Um aspecto fundamental para o sucesso e reprodutibilidade das medidas prende-se com a produção, caracterização e qualidade das amostras. É imperioso um grande investimento na produção com êxito de um conjunto de amostras de qualidade, com concentrações crescentes de calcogéneo, e na sua caracterização ao nível da homogeneidade, qualidade da superfície e preservação. As concentrações mais interessantes em ambos os sistemas são as correspondentes à região pobre em calcogéneo, embora no caso do sistema $NpAs_{1-x}Se_x$ a região rica em selénio esteja praticamente inexplorada. Um tal conjunto de amostras permitiria esclarecer pontos que esta investigação ainda deixa em aberto, como, no caso do sistema $UP_{1-x}S_x$, a possível existência de uma nova fase entre as fases $2+2^-$ e $3+3^-$, ou a questão da existência de momentos magnéticos distintos nos átomos de urânio e sua evolução com a concentração. Seria ainda merecedor de estudo a evolução das propriedades das fase incomensuráveis com a composição. Também está ainda em aberto o significado da pequena intensidade, correspondente a um ordenamento as-

sociado a um vector de propagação do tipo $\{00\frac{1}{2}\}$, medida no intervalo de temperaturas da fase IC2. Mesmo nas amostras que se investigaram neste trabalho, existem aspectos que merecem uma revisitação tais como a reinspecção da superfície e sua caracterização no que diz respeito ao seu estado de conservação e homogeneidade de composição. Por outro lado, as questões ainda em aberto justificam a demanda de mais tempo de feixe para completar este estudo, e preferencialmente numa estação com mais intensidade e onde sejam possíveis varrimentos azimutais (que permitem explorar de forma mais completa a dependência na polarização da radiação difractada). Estas novas experiências representariam um passo em frente na pesquisa de reflexões de k-triplo na fase IA do sistema $UP_{1-x}S_x$, que não foram encontradas neste estudo.

A descoberta da ressonância ferromagnética no sistema $NpAs_{1-x}Se_x$ é merecedora de um aprofundamento, quer ao nível experimental, quer ao nível teórico. Este deverá fazer-se através da concepção e execução de uma metodologia precisa para a correcção da absorção nestes materiais, e do estudo comparativo dos resultados da aplicação da técnica experimental que aqui se delineou a outras amostras com fases ferromagnéticas e ressonâncias fortes.

Apêndice

6.1 $\langle c | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{P} \cdot \vec{\epsilon} | a \rangle$ até à 1ª ordem em $i\vec{k} \cdot \vec{r}$

A exponencial que figura no operador do elemento de matriz $\langle c | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{P} \cdot \vec{\epsilon} | a \rangle$ admite o desenvolvimento:

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \simeq 1 + i\vec{k} \cdot \vec{r} + \frac{1}{2}(i\vec{k} \cdot \vec{r})^2 + \dots \quad (6.1)$$

Assim, a ordem 0 do elemento de matriz em consideração, designada habitualmente por aproximação dipolar eléctrica, consiste em considerar que

$$\begin{aligned} \langle c | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{P} \cdot \vec{\epsilon} | a \rangle &\simeq \langle c | \vec{P} \cdot \vec{\epsilon} | a \rangle = m \langle c | \frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \vec{\epsilon} | a \rangle = -\frac{im}{\hbar} \langle c | [\vec{r}, \mathcal{H}_0] | a \rangle \cdot \vec{\epsilon} \\ &= -\frac{im(E_a - E_c)}{\hbar} \langle c | \vec{r} | a \rangle \cdot \vec{\epsilon} = im\omega \vec{r}_{ca} \cdot \vec{\epsilon}, \end{aligned} \quad (6.2)$$

onde se definiu $\omega = \frac{E_c - E_a}{\hbar}$.

Assim, o produto de elementos de matriz, que surge naturalmente no termo de 2ª ordem em teoria de perturbações independentes do tempo,

escreve-se, na aproximação dipolar eléctrica,

$$\langle a | e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}} \vec{P} \cdot \vec{\epsilon}'^* | c \rangle \langle c | e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{P} \cdot \vec{\epsilon} | a \rangle \simeq (m\omega^2) \vec{\epsilon}'^* \cdot \vec{r}_{ac} \vec{r}_{ca} \cdot \vec{\epsilon} \quad (6.3)$$

Por sua vez, o produto de produtos escalares que figura na expressão anterior, pode exprimir-se à custa das componentes covariantes dos vectores envolvidos. Deste modo,

$$\vec{\epsilon}'^* \cdot \vec{r}_{ac} \vec{r}_{ca} \cdot \vec{\epsilon} = \sum_{M, M'} (-1)^{M+M'} \epsilon'_{M'}^* r'_{-M'} \epsilon_{-M} r_M \quad (6.4)$$

Partindo da definição dos tensores T_m^μ e S_m^μ dada por

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon'_{M'}^* \epsilon_{-M} = \sum_{\mu} C(11\mu; M', -M) T_{M'-M}^\mu \\ r'_{-M'} r_M = \sum_{\mu} C(11\mu; -M', M) S_{M-M'}^\mu \end{array} \right. \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} T_m^\mu = \sum_{M'} C(11\mu; M', m - M') \epsilon'_{M'}^* \epsilon_{m-M'} \\ S_m^\mu = \sum_{M'} C(11\mu; M', m - M') r'_{M'} r_{m-M'} \end{array} \right. \quad (6.5)$$

reescrever-se como

$$\begin{aligned} \vec{\epsilon}'^* \cdot \vec{r}_{ac} \vec{r}_{ca} \cdot \vec{\epsilon} &= \sum_{M, M', \mu \mu'} (-1)^{M+M'} C(11\mu; M', -M) C(11\mu; -M', M) T_{M'-M}^\mu S_{M-M'}^\mu \\ &= \sum_{M', m, \mu \mu'} (-1)^m C(11\mu; M', -m - M') C(11\mu; -M', m + M') T_{-m}^\mu S_m^\mu \end{aligned} \quad (6.6)$$

Quando se tem em conta a relação de simetria

$$C(L_1 L_2 L_3; M, M') = (-1)^{L_1 + L_2 - L_3} C(L_1 L_2 L_3; -M, -M')$$

e a relação de ortogonalidade

$$\sum_M C(L_1 L_2 L_3; M, M') C(L_1 L_2 L'_3; M, M') = \delta_{L_3 L'_3}$$

obtém-se o resultado final

$$\begin{aligned} \vec{\epsilon}'^* \cdot \vec{r}_{ac} \vec{r}_{ca} \cdot \vec{\epsilon} &= \sum_m (-1)^{\mu-m} T_{-m}^\mu S_m^\mu = \\ &= T_0^0 S_0^0 - \sum_{m=-1}^1 (-1)^m T_{-m}^1 S_m^1 + \sum_{m=-2}^2 (-1)^m T_{-m}^2 S_m^2. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Os T_m^μ e os S_m^μ ($\mu = 0, 1, 2$), que se calculam de acordo com as definições dadas acima, figuram na tabela que se segue: No enquadramento que re-

$T_0^0 = -\frac{1}{\sqrt{3}} \vec{\epsilon}'^* \cdot \vec{\epsilon}$	$S_0^0 = \frac{1}{\sqrt{3}} (r'_1 r_{-1} - r_0 r_0 + r'_{-1} r_1)$
$T_0^1 = \frac{i}{\sqrt{2}} (\vec{\epsilon}'^* \times \vec{\epsilon})_z$	$S_0^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (r'_1 r_{-1} - r'_{-1} r_1)$
$T_1^1 = \frac{1}{2} [(\vec{\epsilon}'^* \times \vec{\epsilon})_y - i(\vec{\epsilon}'^* \times \vec{\epsilon})_x]$	$S_1^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (r'_1 r_0 - r'_0 r_1)$
$T_{-1}^1 = \frac{1}{2} [(\vec{\epsilon}'^* \times \vec{\epsilon})_y + i(\vec{\epsilon}'^* \times \vec{\epsilon})_x]$	$S_{-1}^1 = -\frac{1}{\sqrt{2}} (r'_{-1} r_0 - r'_0 r_{-1})$
$T_0^2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (3\epsilon'_z \epsilon_z - \vec{\epsilon}'^* \cdot \vec{\epsilon})$	$S_0^2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (r'_1 r_{-1} + 2r'_0 r_0 + r'_{-1} r_1)$
$T_1^2 = -\frac{1}{2} (\epsilon'_z \epsilon_x + \epsilon'_x \epsilon_z + i(\epsilon'_y \epsilon_z + \epsilon'_z \epsilon_y))$	$S_1^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (r'_0 r_1 + r'_1 r_0)$
$T_{-1}^2 = \frac{1}{2} (\epsilon'_z \epsilon_x + \epsilon'_x \epsilon_z - i(\epsilon'_y \epsilon_z + \epsilon'_z \epsilon_y))$	$S_{-1}^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (r'_0 r_{-1} + r'_{-1} r_0)$
$T_2^2 = \frac{1}{2} (\epsilon'_x \epsilon_x - \epsilon'_y \epsilon_y + i(\epsilon'_x \epsilon_y + \epsilon'_y \epsilon_x))$	$S_2^2 = r'_1 r_1$
$T_{-2}^2 = \frac{1}{2} (\epsilon'_x \epsilon_x - \epsilon'_y \epsilon_y - i(\epsilon'_x \epsilon_y + \epsilon'_y \epsilon_x))$	$S_{-2}^2 = r'_{-1} r_{-1}$

Tabela 6.1: Resultados do cálculo de cada um dos factores intervenientes nas parcelas que figuram na versão final de $\vec{\epsilon}'^* \cdot \vec{r}_{ac} \vec{r}_{ca} \cdot \vec{\epsilon}$.

sulta de se considerar que os átomos do sólido estão *apenas* sujeitos a um campo cristalino fraco cujo *único* efeito consiste no estabelecimento de uma direcção privilegiada no espaço (direcção do momento magnético atómico local), reduzindo-se a simetria esférica dos átomos rigorosamente isolados à simetria cilíndrica, apenas são nulos os elementos de matriz correspondentes aos S_0^μ . Neste contexto, tem-se

$$\begin{aligned} \vec{\epsilon}'^* \cdot \vec{r}_{ac} \vec{r}_{ca} \cdot \vec{\epsilon} &= T_0^0 S_0^0 - T_0^1 S_0^1 + T_0^2 S_0^2 = \\ &= \frac{1}{2} [(|r_1|^2 + |r_{-1}|^2) \vec{\epsilon}'^* \cdot \vec{\epsilon} - i(|r_1|^2 - |r_{-1}|^2) (\vec{\epsilon}'^* \times \vec{\epsilon})_z + (2|r_0|^2 - |r_1|^2 - |r_{-1}|^2) \epsilon_z'^* \epsilon_z] \end{aligned} \quad (6.8)$$

Considere-se agora a parcela corespondente à 1ª ordem do desenvolvimento em série 6.1:

$$\langle c | i\vec{k} \cdot \vec{r} \vec{P} \cdot \vec{\epsilon} | a \rangle = i \langle c | (k_x X + k_y Y + k_z Z) (P_x \epsilon_x + P_y \epsilon_y + P_z \epsilon_z) | a \rangle . \quad (6.9)$$

onde se evidenciou que esta se desdobra em nove parcelas. As três parcelas que incluem o operador P_x são:

$$i\epsilon_x (k_x \langle c | X P_x | a \rangle + k_y \langle c | Y P_x | a \rangle + k_z \langle c | Z P_x | a \rangle) . \quad (6.10)$$

Tem-se

$$\begin{aligned}
\langle c | XP_x | a \rangle &= \langle c | \frac{1}{2}(XP_x - P_xX) + \frac{1}{2}(XP_x + P_xX) | a \rangle = \frac{1}{2} \langle c | XP_x + P_xX | a \rangle \\
&= -\frac{im}{2\hbar} \langle c | X[X, H_0] + [X, H_0]X | a \rangle = -\frac{im}{2\hbar} \langle c | X^2H_0 - XH_0X + XH_0X - H_0X^2 | a \rangle \\
&= -\frac{im(E_a - E_c)}{2\hbar} \langle c | X^2 | a \rangle = \frac{im\omega}{2} \langle c | X^2 | a \rangle \equiv \frac{im\omega}{2} X^2
\end{aligned} \tag{6.11}$$

$$\begin{aligned}
\langle c | YP_x | a \rangle &= \langle c | \frac{1}{2}(YP_x - P_yX) + \frac{1}{2}(YP_x + P_yX) | a \rangle \\
&= -\frac{\hbar}{2} \langle c | L_z | a \rangle - \frac{im}{2\hbar} \langle c | Y[X, H_0] + [Y, H_0]X | a \rangle \\
&= -\frac{\hbar}{2} \langle c | L_z | a \rangle + \frac{im\omega}{2} \langle c | YX | a \rangle \equiv -\frac{\hbar}{2} L_z + \frac{im\omega}{2} YX
\end{aligned} \tag{6.12}$$

$$\begin{aligned}
\langle c | ZP_x | a \rangle &= \langle c | \frac{1}{2}(ZP_x - P_zX) + \frac{1}{2}(ZP_x + P_zX) | a \rangle \\
&= \frac{\hbar}{2} \langle c | L_y | a \rangle - \frac{im}{2\hbar} \langle c | Z[X, H_0] + [Z, H_0]X | a \rangle \\
&= \frac{\hbar}{2} \langle c | L_y | a \rangle + \frac{im\omega}{2} \langle c | ZX | a \rangle \equiv \frac{\hbar}{2} L_y + \frac{im\omega}{2} ZX
\end{aligned} \tag{6.13}$$

e, procedendo de modo análogo, também se conclui que

$$\left\{ \begin{array}{l}
\langle c | XP_y | a \rangle \equiv \frac{\hbar}{2} L_z + \frac{im\omega}{2} XY; \quad \langle c | YP_y | a \rangle \equiv \frac{im\omega}{2} Y^2; \quad \langle c | ZP_y | a \rangle \equiv -\frac{\hbar}{2} L_x + \frac{im\omega}{2} ZY \\
\langle c | XP_z | a \rangle \equiv -\frac{\hbar}{2} L_y + \frac{im\omega}{2} XZ; \quad \langle c | YP_z | a \rangle \equiv \frac{\hbar}{2} L_x + \frac{im\omega}{2} YZ; \quad \langle c | ZP_z | a \rangle \equiv \frac{im\omega}{2} Z^2 .
\end{array} \right. \tag{6.14}$$

Desta forma, as parcelas onde figuram os operadores P_x , P_y , P_z , respectiva-

mente, são dadas por

$$\begin{aligned}
 & \frac{i\hbar\epsilon_x}{2}(k_z L_y - k_y L_z) - \frac{m\omega}{2}(k_x X + k_y Y + k_z Z)X\epsilon_x \\
 & \frac{i\hbar\epsilon_y}{2}(k_x L_z - k_z L_x) - \frac{m\omega}{2}(k_x X + k_y Y + k_z Z)Y\epsilon_y \\
 & \frac{i\hbar\epsilon_z}{2}(k_y L_x - k_x L_y) - \frac{m\omega}{2}(k_x X + k_y Y + k_z Z)Z\epsilon_z
 \end{aligned} \tag{6.15}$$

+

$$\frac{i\hbar}{2}\vec{\epsilon} \cdot \vec{L} \times \vec{k} - \frac{m\omega}{2}\vec{k} \cdot \vec{r} \vec{r} \cdot \vec{\epsilon}$$

Demonstra-se desta forma que a primeira ordem do desenvolvimento 6.1 se desdobra em dois termos, sendo o primeiro, $\frac{i\hbar}{2}\vec{\epsilon} \cdot \vec{L} \times \vec{k}$, dipolar magnético, e o segundo, $-\frac{m\omega}{2}\vec{k} \cdot \vec{r} \vec{r} \cdot \vec{\epsilon}$, quadropolar eléctrico.

Bibliografia

- [1] Isaacs, E. D. [et al] (1989): *X-Ray Resonance Exchange Scattering in UAs*, Phys. Rev. Letters, 62, 1671-1674.
- [2] Shull, C. G. [et al] (1949): *Detection of antiferromagnetism by neutron diffraction*, Phys. Rev., 76, 1256-1257.
- [3] Trammell, G. T. (1962): *Elastic Scattering at Resonance from Bound Nuclei*, Phys. Rev., 126, 1045-1054.
- [4] Trammell, G. T. (1953): *Magnetic Scattering of Neutrons from Rare Earth Ions*, Phys. Rev., 92, 1387-1393.
- [5] Hannon, J. P. [et al] (1969): *Mössbauer diffraction. II. Dynamical Theory of Mössbauer optics*, Phys. Rev. 186, 306-325.
- [6] Platzman, P.M. [et al] (1970): *Magnetic scattering of x rays from electrons in molecules and solids*, Phys Rev. B, 2, 3556-3559.
- [7] Blume, M. (1985): *Magnetic scattering of x rays*, J. Appl. Phys., 57, 3615-3618.

- [8] Blume, M. [et al] (1988): *Polarization dependence of magnetic x-ray scattering*, Phys. Rev. B, 37, 1779-1789.
- [9] Rodrigues, V. H. (2002): *Estudo dos Trifluoroacetatos de Glicina e Derivados N-metilados*, Tese de Mestrado em Física-ramo de Física Experimental, pg. 22-31, Universidade de Coimbra.
- [10] Hill, J. P. [et al] (1996): *X-ray resonant exchange scattering: polarization dependence and correlation function*, Acta Cryst., A52, 236-244.
- [11] Bergevin, F. [et al] (1981): *Diffraction of x-rays by magnetic materials. I. General formulae and measurements on ferro- and ferrimagnetic compounds*, Acta Cryst., A37, 314-324.
- [12] Rose, M. E. (1957): *Elementary Theory of Angular Momentum*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [13] Carra, P. [et al] (1994): *Anisotropic x-ray anomalous diffraction*, Rev. Mod. Phys., 66, 1509-1515.
- [14] Lovesey, S. W. [et al] (1996): *X-Ray scattering and absorption by magnetic materials*, Clarendon Press, Oxford.
- [15] Pengra, D. B. [et al] (1994). *Resonance-enhanced magnetic x-ray diffraction from a rare-earth alloy*, J. Phys.: Condens. Matter, 6, 2409-2422.

- [16] Butler, P. H., (1981). *Point Group Symmetry Applications—Methods and Tables*, Plenum, New York.
- [17] Hannon, J. P. [et al] (1988): *X-ray resonance exchange scattering*, Phys. Rev. Letters, 61, 1245-1248.
- [18] Namikawa, K. [et al] (1985). *X-Ray Resonance Magnetic Scattering*, J. Phys. Soc. Jpn., 54, 4099-4102.
- [19] Forgan, E. M. [et al] (1989): *Observation of a quadruple-q magnetic structure in neodymium*, Phys. Rev. Letters, 62, 470-473.
- [20] página da rede *world wide web*
- http://en.wikipedia.org/wiki/Discrete_Fourier_transform.
- [21] Blewett, J. (1998). *Synchrotron Radiation – Early History*, J. Synchrotron Rad., 5, 135-139.
- [22] Jackson, J. (1998). *Classical Electrodynamics*. John Wiley, New York.
- [23] Schwinger, J. (1954). *The Quantum Correction in the Radiation by Energetic Accelerated Electrons*. Proc. Natl. Acad. Sci., 40, 132-136.
- [24] Kwang-Je, K. (2001): *Synchrotron Radiation*, X-ray data booklet, Berkeley, 2001. Phys., 40, 1130-1131.
- [25] Van Lierder, W. [et al] (1966): *Preparation of Uranium Sulfide Single Crystals*, J. Applied Physics, 37, 444.

- [26] Genossar-Grunzweig, J. et al. (1968): *Magnetic properties of uranium compounds with elements of the VA and VIA groups. I. Compounds of the UX type*, Phys. Rev., 173, 562-573.
- [27] Counsel, J. F. [et al] (1966): *Thermodynamic Properties of Uranium Compounds*, Trans. Faraday Soc., 63, 72-79.
- [28] Lander, G. H. [et al] (1968): *Magnetic Structures in $UP_{0.95}S_{0.05}$* , Solid State Comm., 6, 877-879.
- [29] Westrum, E. F., [et al] (1968): *Uranium Monosulfide. The Ferromagnetic Transition. The Heat Capacity and Thermodynamic Properties from 1.5 K to 350 K*, J. Chem. Phys., 48, 155-161.
- [30] Westrum, E. F., [et al] (1968): *Thermodynamics of Semi-Metallic Compounds*, in Thermodynamics of Nuclear Materials, 1967, IAEA, 1968.
- [31] Lander, G. H. [et al] (1969): *Neutron-Diffraction Study of Magnetic Ordering in $UP_{0.75}S_{0.25}$* , Phys. Rev., 188, 963-966.
- [32] Kuznietz, M. [et al] (1969): *Magnetic Phase Diagram of the $UP_{1-x}S_x$ System*, J. Appl. Phys., 40, 1130-1131.
- [33] Heaton, L. [et al] (1969): *Neutron Diffraction Study of the Low Temperature Transition in UP*, J. Phys. Chem. Solids, 30, 453.

- [34] Marples, J. A. C. (1970): *An X-Ray Study of the Structures of UN, UP, US and USe at Cryogenic Temperatures*, J. Phys. Chem. Solids, 31, 2431-2439.
- [35] Gulick, J. M. [et al] (1971): *Magnetic Susceptibility of Uranium Monophosphide*, Physics Letters, 35A, 429-430.
- [36] Long, C. [et al] (1971): *Theory of Magnetic-Moment-Jump Phase Transition with application to UP*, Phys. Rev. B, 3, 1656-1661.
- [37] Howard, E. F. [et al] (1971): *Thorium Monosulfide: Heat Capacity and Thermodynamic Properties from 1-350 K. Re-evaluation of the Magnetic Entropy of Uranium Monosulfide*, J. Chem. Phys., 55, 880-886.
- [38] Wedgwood, F. A. [et al] (1972): *5f virtual bound states in $(U_xTh_{1-x})S$ and $(U_xTh_{1-x})Se$ alloys at low uranium concentration*, J. Phys. C, 5, 2427-2444.
- [39] Troć, R. [et al] (1974): *Magnetic Susceptibility of UP and UAs*, phys. stat. sol., 65, 317-324.
- [40] Maglic, R. C. [et al] (1974): *Neutron and Magnetization Studies of the UP-US System*, Phys. Rev. B, 10, 1943-1950.
- [41] Lander, G. H. [et al] (1976): *Neutron diffraction study of USb: the ordered state*, Phys. Rev. B, 14, 5035-5045.

- [42] Haessler, M. [et al] (1977): *5f virtual bound states in $(U_xTh_{1-x})S$ and $(U_xTh_{1-x})Se$ alloys at low uranium concentration*, J. Phys. C, 10, 589-601.
- [43] Steinitz, M. [et al] (1979): *Volume changes at the magnetic transitions of UP*, J. Phys. (Paris), Colloq. 40, C4-34–C4-35.
- [44] Siemann, R. [et al] (1980): *Mechanisms selecting between $j100\hat{z}$ or $j111\hat{z}$ alignment and between antiferromagnetism or ferromagnetism in cerium and light actinides metallic systems*, Physica, 102B, 266-268.
- [45] Vogt, O. (1980): *Magnetization measurements on single crystals of uranium chalcogenides and pnictides*, Physica B, 102, 206-211.
- [46] Horyn, R. [et al] (1983): *Growth of single crystals of some uranium monopnictides*, J. Crystal Growth, 63, 407-409.
- [47] Mattenberger, K. [et al] (1984): *Growth of monochalcogenides and monopnictides by mineralization*, J. Crystal Growth, 67, 467-471.
- [48] Burlet, P. [et al] (1985): *Magnetic ordering in uranium monophosphide*, Sol. Stat. Comm., 55, 1057-1061
- [49] Rudigier, H. [et al] (1985): *Low-temperature specific heat of uranium monopnictides and monochalcogenides*, Phys. Rev. B, 32, 4584-4591.
- [50] Rudigier, H. [et al] (1985): *Low-temperature specific heat of uranium monopnictides and monochalcogenides*, Physica, 130B, 538-540.

- [51] Gordon, J. E. [et al] (1986): *Low-temperature specific heat of uranium monosulfide*, Phys. Rev. B, 33, 578-580
- [52] Kuznietz, M. [et al] (1987): *Neutron-diffraction and magnetization studies of $UP_{0.80}S_{0.20}$ single crystals: Observation of several incommensurate and field-induced ferrimagnetic phases*, Phys. Rev. B, 35, 7142-7145.
- [53] Kuznietz, M. [et al] (1987): *Single crystal investigation of the magnetic phase diagram of UP-US*, J. Magn. Magn. Mater., 63& 64, 165-168.
- [54] Matsui, H. (1987): *Characteristic temperatures of uranium monophosphide in magnetic susceptibility and electrical resistivity*, phys. stat. sol., 104, 825-831.
- [55] Takagi, S. [et al] (1987): *^{31}P Nuclear Magnetic Relaxation Studies of the Dynamical Magnetic Behavior of UP*, J. Phys. Soc. Jpn., 56, 2287-2290.
- [56] Vogt, O. [et al] (1987): *The magnetism of pseudobinary actinide monochalcogenide and monopnictide single crystals*, J. Less-Common Metals, 133, 53-65.
- [57] Takagi, S. (1994): *Low-energy magnetic excitations in the antiferromagnetically ordered state of an incipient heavy-electron compound UP as studied by ^{31}P NMR*, J. Phys. Soc. Jpn., 63, 4604-4611.

- [58] Nigrelli, E. [et al] (1994): *Electrical resistivity of $UP_{1-x}S_x$ solid solutions with applied uniaxial stress or magnetic field*, Physica B, 203, 99-106.
- [59] Nigrelli, E. [et al] (1994): *AC magnetic susceptibility and neutron diffraction experiments on $UP_{1-x}S_x$* , Physica B, 203, 107-115.
- [60] Stunault, A. [et al] (1997): *Near-surface effects at the antiferromagnetic phase transition in uranium phosphide*, Phys. Rev. B, 55, 423-438.
- [61] Vogt, O. [et al] (2001): *Electronic-environment dependence of the magnetic properties of uranium monochalcogenides and monopnictides*, J. Magn. Magn. Mater., 231, 199-212.
- [62] Vogt, O. [et al] (2003): *Magnetic anisotropies in ferromagnetic $UP_{1-x}S_x$ single crystals*, J. Magn. Magn. Mater., 261, 244-256.
- [63] Sandratskii, L. (1998): *Non-collinear magnetism in itinerant electron-systems: theory and applications*, Adv. in Physics, 47, 91-160.
- [64] Goedkoop, J. B., [et al] (1988): *Calculations of magnetic x-ray dichroism in the 3d absorption spectra of rare-earth compounds*, Phys. Rev. B, 37, 2086-2093.
- [65] Maeland, A., [et al] (1988): *Lattice spacings of gold-palladium alloys*, Canadian Journal of Phys., 42, 2364-2366.

- [66] Bergevin, F. [et al] (1972): *Observation of magnetic superlattice peaks by x-ray diffraction on an antiferromagnetic NiO crystal*, Phys. Lett., 39A, 141-142.
- [67] Jena, P. [et al] (1978): *Conduction-electron polarization in intermetallic actinide compounds*, Phys. Rev. B, 18, 3562-3567.
- [68] Rossat-Mignot, J. [et al] (1980): *Magnetic ordering in cerium and uranium monopnictides*, Physica, 102B, 237-248.
- [69] Lander, G. H. (1987): *Neutron scattering from transuranium materials*, J. Magn. Magn. Mater., 63&64, 133-138.
- [70] Gibbs, D. [et al] (1988): *Polarization and resonance properties of magnetic x-ray scattering in holmium*, Phys. Rev. Letters, 61, 1241-1244.
- [71] Gibbs, D. [et al] (1991): *Polarization and resonance studies of x-ray magnetic scattering in holmium*, Phys. Rev. B, 43, 5663-5681.
- [72] Lander, G. H. (1991): *Spin and orbital magnetic moments in actinide compounds*, Physica Scripta, 44, 33-37.
- [73] Lander, G. H. [et al] (1991): *Orbital band magnetism in actinide intermetallics*, Phys. Rev. B, 43, 13672-13675
- [74] Mcwhan, D. B. [et al] (1991): *Resonant and nonresonant magnetic scattering*, Rev. Sci. Instrum., 63, 1404-1408.

- [75] Tang, C. C. [et al] (1992): *Resonant magnetic x-ray scattering in a series of uranium compounds*, Phys. Rev. B, 46, 5287-5297.
- [76] Stirling, W. G. [et al] (1993): *Resonant magnetic scattering from 5f magnetic materials*, J. Appl. Phys., 73, 6877-6882.
- [77] Nuttall, W. J. (1993): *Ideas from M. D. Hamricks Thesis and Gibbs et al PRB 43 (7) 5663 1991*
- [78] Wastin, F. [et al] (1995): *Progress in solid compounds of actinides*, J. Alloys Comp., 219, 232-237.
- [79] Detlefs, C. [et al] (1997): *Determination of magnetic-moment directions using x-ray resonant exchange scattering*, Phys. Rev. B, 55, R680-R683.
- [80] Stirling, W. G. [et al] (1999): *X-ray magnetic scattering*, J. Magn. Magn. Mater., 200, 755-773.
- [81] Cooper, B. R. [et al] (1999): *Magnetic ordering in strongly correlated-electron uranium systems: Consequences of two kinds of f-electron-band-electron states*, J. Appl. Phys., 85, 5338-5340.
- [82] Mannix, D. [et al] (1999): *Experiments on transuranium compounds with X-ray resonant exchange scattering*, Physica B, 262, 125-140.
- [83] Cooper, B. R. [et al] (1999): *From heavy fermions to random-localized-site behaviour via Anderson localization*, Phil. Mag. B, 79, 683-702.

- [84] Vettier, C. (2001): *Magnetic scattering experiments*, J. Magn. Mater., 226-230, 1053-1057.
- [85] Mannix, D. [et al] (2001): *Resonant enhancements at nonmagnetic ions: new possibilities for magnetic x-ray scattering*, Phys. Rev. Lett., 86, 4128-4131.
- [86] Richard, N. [et al] (2002): *Plane-wave pseudopotential study of the light actinides*, Phys. Rev. B, 66, 235112-1-235112-8.
- [87] Nikolaev, A. V. [et al] (2003): *Symmetry lowering at the structural phase transitions in NpO_2 and UO_2* , Phys. Rev. B, 68, 054112-1-054112-7.
- [88] McMillan, E. (1940): *Radioactive element 93*, Phys. Rev., 57, 1185-1186.
- [89] Heslop, R. B., [et al] (1976): *Inorganic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam.
- [90] Aldred, A. T., [et al] (1974): *Magnetic properties of neptunium mononictides*, Phys. Rev. B, 9, 3766-3779.
- [91] Burlet, P., [et al] (1987): *Neutron-scattering study of the magnetic phase-diagram of $NpAs$* , J. Magn. Mater., 63-64, 151-154.

- [92] Langridge, W. G., [et al] (1994): *Resonant magnetic x-ray-scattering studies of NpAs. I. Magnetic and lattice structure*, Phys. Rev. B, 49, 12010-12021.
- [93] Longfield, M. J., [et al] (2002): *Synchrotron radiation study of neptunium phosphide*, Phys. Rev. B, 66, 134421(10).
- [94] Sanchez, J. P., [et al] (1990): *Mössbauer study of the NpSb_{1-x}Te_x solid solutions*, Hyperfine Interactions, 54, 701-704.
- [95] Mattenberger K., [et al] (1990): *Magnetic properties of NpSb-NpTe mixed single-crystals*, Physica B, 163, 488-492.
- [96] Mattenberger K., [et al] (1992): *Magnetic- properties of single crystalline NpAs-NpSe mixed compounds*, J. Magn. Magn. Mater., 104-107, 43-44.
- [97] Bombardi, A. [et al] (2000): *Evolution of magnetic structures in NpAs_xSe_{1-x} solid solutions*, Phys. Rev. B, 62, 14920-14927.
- [98] Langridge, S. [et al] (1994): *Resonant Magnetic X-ray studies of NpAs. II. The critical regime*, Phys. Rev. B, 49, 12022-12029.
- [99] Bearden J. A. [et al] (1967): *Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels*, Rev. Mod. Phys., 39, 125-142.

-
- [100] Longfield, M. [et al] (2001): *The use of resonant X-ray magnetic scattering to examine the magnetic phases in UAs-USe solid solutions*, J. Mag. Magn. Mat., 233, 53-56.
- [101] Veenendaal, M. (2003): *Resonant X-ray magnetic scattering at non-magnetic ions*, Phys. Rev. B, 67, 134112-1-134112-6.