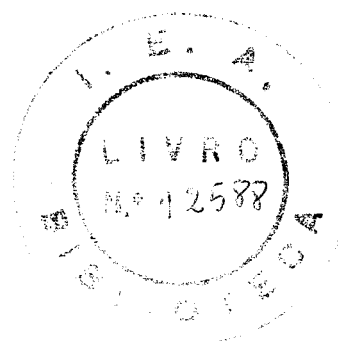


LIA QUEIROZ DO AMARAL

Calculado no Laboratório de Física Nuclear

ESTUDO DOS MOVIMENTOS ATÔMICOS DO t-BUTANOL
POR ESPALHAMENTO DE NÊUTRONS LENTOS



*Tese de doutoramento
apresentada ao Insti-
tuto de Física da Uni-
versidade de S. Paulo*

São Paulo
Novembro de 1972

TRABALHO REALIZADO NA DIVISÃO DE FÍSICA NUCLEAR(DFN) DO
INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA DE SÃO PAULO(IEA), COM O
APÓIO DA COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR(CNEN).

À memória de meu pai

À minha mãe

Para Ulrich

AGRADECIMENTOS

Expresso meu reconhecimento às pessoas que influenciaram decisivamente em minha formação profissional:

Dr. Robert L. Zimmerman, atualmente professor da Escola de Engenharia de São Carlos, a quem devo minha iniciação na pesquisa científica;

Professor Dr. Marcello Damy de S. Santos que, como presidente da CNEN e chefe da DFN, incentivou o desenvolvimento de pesquisas com nêutrons e propiciou minha ida ao exterior no período 64-65;

Professor Dr. Karl-Erik Larsson, da Tekniska Högskolan de Estocolmo, que gentilmente forneceu-nos o projeto do "chopper" e orientou com segurança meu estágio na Suécia, e de quem sempre tenho recebido sugestões valiosas.

Agradeço ao Professor Dr. José Goldenberg o apoio dado ao meu trabalho de pesquisa, como orientador desta tese e chefe da DFN durante o período de coleta e tratamento dos dados.

Desejo agradecer aos colegas que contribuíram diretamente para este trabalho:

Dr. Laercio A. Vinhas, que participa das atividades do grupo de nêutrons desde sua formação, pelo auxílio e cooperação na obtenção das medidas desta tese e no tratamento inicial dos dados.

Dr. Roberto Fulfaro, pela colaboração nas medidas com o espectrômetro de cristal e pelas discussões sobre a análise dos resultados.

Manifesto meus agradecimentos:

ao Dr. Sílvio B. Herdade e ao Dr. Cláudio Rodrigues, que tiveram a maior parte da responsabilidade na construção e instalação do espectrômetro de tempo de voo, pela colaboração na fase inicial de meu trabalho.

aos bolsistas do grupo de nêutrons, em particular às físicas Halina Bilokon e Miriam R. Tavares pelo auxílio nas medidas de transmissão e na utilização do computador e pela confecção dos desenhos.

ao Centro de Processamento de Dados do IEA pela elaboração de vários programas de computador.

à Srta. Tereza Timo Iaria pela datilografia de partes da minuta e à srta. Odette R. Delion pela dedicação no serviço de datilografia desta tese.

ao Dr. Rômulo R. Pieroni, Superintendente do I.E.A., pelas facilidades oferecidas ao desenvolvimento dos trabalhos e para a edição desta tese.

ÍNDICE

	<u>Pág.</u>
<u>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO</u>	1
I.1 - ENL COMO TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA	2
I.2 - MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS DESTA TESE	9
<u>CAPÍTULO II - INTERAÇÃO DE NÊUTRONS LENTOS COM SISTEMAS ATÔMICOS</u>	15
II.1 - ESPALHAMENTO DE NÊUTRONS LENTOS POR UM NÚCLEO	15
II.2 - ESPALHAMENTO DE NÊUTRONS LENTOS POR UM SISTEMA MONOATÔMICO	18
II.2.1 - Funções de correlação	18
II.2.2 - Condição de balanço detalhado e relações de momento ...	23
II.3 - ESPALHAMENTO INCOERENTE EM LÍQUIDOS. APROXIMAÇÃO GAUSSIANA	26
II.4 - ESPECTRO DE FREQUÊNCIAS GENERALIZADO	29
II.5 - MODELOS DE DINÂMICA DE LÍQUIDOS. ALARGAMENTO DA LINHA QUASE-ELÁSTICA	33
II.5.1 - Modelo da difusão simples	33
II.5.2 - Modelo da difusão por saltos	34
II.5.3 - Modelo globular	35
II.5.4 - Modelo estocástico	36
II.5.5 - Modelo do oscilador itinerante	37
II.5.6 - Modelo de interpolação	37
II.5.7 - Modelos levando em conta rotações moleculares	38
II.6 - ESPALHAMENTO DE NÊUTRONS LENTOS POR MOLÉCULAS	41
II.6.1 - Considerações iniciais	41
II.6.2 - Rotações moleculares	45
II.6.3 - Expansão em ondas parciais	47
II.6.4 - Aproximação gaussiana para rotações	51
II.7 - ESPECTRO DE FREQUÊNCIAS MOLECULAR	53
II.8 - INTERPRETAÇÃO DIRETA DE PICOS NO ESPALHAMENTO INELÁSTICO	57
II.9 - MODELOS PARA DINÂMICA MOLECULAR	58
II.9.1 - Rotação cooperativa de moléculas esféricas	58
II.9.2 - Modelo de Larsson	61
II.10- SEÇÃO DE CHOQUE TOTAL E LIBERDADE ROTACIONAL	63
<u>CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL</u>	67
III.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS	67
III.2 - ESPECTRÔMETRO DE TEMPO DE VÔO DO I.E.A.	69
III.2.1 - Sistema de obtenção do feixe incidente	69
III.2.2 - Amostra espalhadora	74
III.2.3 - Sistema de análise do feixe espalhado	76

	<u>Pág.</u>
III.2.4 - Transmissão do "chopper" e resolução teórica do espectrômetro	80
III.2.5 - Resolução experimental e calibração do espectrômetro	84
III.2.6 - Correções do espectro medido	86
III.2.7 - Espectro de nêutrons frios	91
III.3 - ESPECTRÔMETRO DE CRISTAL DO I.E.A.	95
III.3.1 - Descrição do arranjo experimental	95
III.3.2 - Cristal monocromador e filtros	96
III.3.3 - Medida da seção de choque por transmissão	98
<u>CAPÍTULO IV - RESULTADOS: ANÁLISE E DISCUSSÃO</u>	101
IV.1 - MEDIDAS DE TRANSMISSÃO DO tert-BUTANOL	101
IV.1.1 - σ_H em função do comprimento de onda do nêutron	101
IV.1.2 - σ_H em função da temperatura da amostra	108
IV.2 - MEDIDAS DIFERENCIAIS DO tert-BUTANOL	114
IV.2.1 - Espectros obtidos	114
IV.2.2 - Espalhamento inelástico	119
IV.2.3 - Intensidades e fatores de Debye-Waller	128
IV.3 - ANÁLISE DO ESPECTRO DE FREQUÊNCIAS	134
IV.3.1 - Análise das intensidades relativas dos acidentes do espectro	134
IV.3.2 - Ajuste do espectro de frequências como soma de gaussianas	137
IV.4 - ROTAÇÃO INTERNA DOS GRUPOS CH ₃	145
IV.4.1 - Potencial restringindo a rotação interna	145
IV.4.2 - Tempo de relaxação para rotação interna	148
IV.5 - ESPALHAMENTO QUASE-ELÁSTICO NO tert-BUTANOL	150
IV.5.1 - Convolução dupla e curva de calibração	150
IV.5.2 - Análise do alargamento da linha quase-elástica	153
IV.6 - CARATER PLÁSTICO DO tert-BUTANOL	159
<u>CAPÍTULO V - CONCLUSÕES GERAIS</u>	163
APÊNDICE A - TRANSIÇÕES DE FASE E DE ESTADO DO tert-BUTANOL	169
APÊNDICE B - OSCILAÇÕES TORSIONAIS E BARREIRA PARA ROTAÇÃO	173
BIBLIOGRAFIA	181

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A determinação das posições dos átomos e sua variação média no tempo e das frequências das vibrações entre átomos numa molécula (modos internos) e entre moléculas num sólido ou num líquido (modos externos) são problemas básicos para o estudo quantitativo da estrutura e das propriedades da matéria. A partir dessas informações pode-se, em princípio, determinar as constantes de força inter-atômicas e as funções potenciais que traduzem as interações entre os átomos, bem como predizer todas as funções termodinâmicas do sistema atômico.

Essas investigações são feitas principalmente por difração e espectroscopia; as técnicas mais comumente empregadas utilizam radiação eletromagnética: difração de raios X, espalhamento Raman, absorção infra-vermelha (IR) e de microondas, ressonância nuclear magnética (NMR). Métodos utilizando elétrons e ultra-som, bem como medidas de propriedades termodinâmicas, constantes dielétricas, etc., são também empregados.

A técnica de espalhamento de nêutrons (ENL), bem mais recente (Ba 62) (Eg 65) (Tu 65), utilizada em difração e espectrometria, fornece informações sobre a estrutura e a dinâmica dos átomos do sistema espalhador, sendo competitiva com as demais.

Por outro lado, o estudo das interações de nêutrons lentos com sistemas atômicos é importante para os cálculos de física de reatores: o processo de interação e troca de energia entre os nêutrons e o material moderador é fundamental na otimização do funcionamento de um reator térmico. O interesse para energia nuclear, bem como o fato dos reatores de pesquisa serem as fontes mais importantes de nêutrons lentos, contribuíram para manter a espectrometria de nêutrons como uma técnica à parte.

Como resultado dessa tendência, realizam-se periodicamente Simpósios Internacionais de ENL, patrocinados pelas Agências de Energia Atômica, reunindo pesquisadores que trabalham com nêutrons, seja o campo de suas pesquisas estado sólido, estado líquido, magnetismo ou física molecular. As publicações desses simpósios reúnem os trabalhos mais importantes e fundamentais do campo (NS 61-63-65-68-72)(CS 65)(NI 70)(CM68). A correlação com outras técnicas no estudo dos mesmos problemas físicos são tem sido acentuada recentemente (Bo 68)(Ha 68)(Ja 68)(MD 69)(MC 69).

Nesta tese apresentamos um estudo dos movimentos do álcool butílico terciário (CH_3)₃ C-OH (t-butanol ou tert-butanol (Be 69)), feito por espalhamento de nêutrons lentos, em que procuramos também dar ênfase à utilização do ENL como método espectrométrico. Nesta introdução daremos inicialmente as características do ENL, comparando-o com outras técnicas, para depois situarmos a motivação e os objetivos do trabalho.

I.1 - ENL COMO TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA

São considerados nêutrons lentos aqueles com energia inferior a 1 eV, ou seja, com comprimento de onda superior a 0,3 Å .

Um nêutron lento ao interagir com um núcleo só pode ser espalhado, deixando o núcleo no mesmo estado nuclear, ou dar origem a reações nucleares exoérgicas, e assim a maioria das interações de núcleos com nêutrons lentos resulta em espalhamento ou em captura radioativa. Em grande número de

casos o processo de espalhamento é dominante; a absorção pode ser ignorada, uma vez que seu efeito pode ser facilmente calculado e os resultados experimentais corrigidos para obtenção dos efeitos de espalhamento que nos interessam. Os nêutrons possuem momento magnético e portanto interagem também com os momentos magnéticos dos átomos, dando origem a um espalhamento magnético. Entretanto, não nos ocuparemos desse tipo de fenômeno, mas apenas do espalhamento nuclear.

Como a massa do nêutron é da mesma ordem de grandeza que a massa dos núcleos espalhadores, ele é uma partícula de prova única no sentido de ter ao mesmo tempo energia (10^{-3} a 10^{-1} eV) da ordem das energias correspondentes aos movimentos térmicos dos átomos e comprimento de onda (10^{-8} cm) da ordem das distâncias inter-atômicas.

Numa experiência de ENL são observadas variações da intensidade espalhada em função das transferências de energia e quantidade de movimento do nêutron. A teoria do ENL é complicada justamente porque tanto a dinâmica como a estrutura do sistema atômico têm de ser consideradas e afetam a distribuição dos nêutrons espalhados. Já a radiação eletromagnética permite a determinação ou de trocas de energia (região de microondas até luz visível) ou de trocas de quantidade de movimento (raios X) como o sistema atômico.

Outra característica importante do ENL é o tempo de interação, ou seja, o tempo que o nêutron permanece na região de interação, que é de 10^{-13} a 10^{-11} seg; portanto o nêutron pode sentir todos os fenômenos de flutuação e relaxação com tempos característicos nesse intervalo.

A interação nêutron-núcleo é caracterizada por uma amplitude de espalhamento, que é uma propriedade nuclear e portanto pode ser diferente para diferentes isótopos e pode variar com o "spin" do núcleo alvo. O espalhamento de nêutrons lentos por um sistema de núcleos idênticos sem "spin" é coerente, pois é possível ocorrer interferência entre as ondas espalhadas, analogamente ao que ocorre no espalhamento por radiação eletromagnética. Entretanto, a presença de uma mistura isotópica no sistema ou de interações de

pendentes do "spin" dão origem a um processo chamado espalhamento incoerente, onde cada núcleo espalha independentemente e não são observados efeitos de interferência. Esses dois tipos de espalhamento são basicamente diferentes, dando informações sobre propriedades diferentes do sistema atômico. As contribuições relativas de espalhamento coerente e incoerente podem ser estimadas a partir das amplitudes de espalhamento nuclear.

O ENL permite seleção de efeitos devidos a certos núcleos, pelas diferenças entre as amplitudes de espalhamento nucleares. Assim, em compostos contendo hidrogênio, que é um espalhador essencialmente incoerente com seção de choque pelo menos uma ordem de grandeza maior que para os demais elementos, o ENL é essencialmente espalhamento incoerente pelos átomos de hidrogênio.

O ENL pode ser elástico ou inelástico. O espalhamento elástico corresponde ao comportamento do sistema independente do tempo, enquanto o espalhamento inelástico está relacionado com o comportamento dependente do tempo. O primeiro traduz a posição média dos átomos enquanto o segundo se refere a movimentos e vibrações dos átomos. No caso de sólidos, em geral o espalhamento elástico é do tipo função delta; quando ocorre difusão, seja translacional ou rotacional, o pico elástico torna-se alargado, e o espalhamento é dito quase-elástico.

O intervalo de observação com nêutrons lentos atualmente vai de 0 a 3000 cm^{-1} , porém com nêutrons frios (comprimento de onda $> 4 \text{ \AA}$) e equipamento convencional o limite superior cai para $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$: o fator de população de Boltzman limita as observações a transferências de energia menores que $\sim 100 \text{ meV}$, para amostras na temperatura ambiente, quando o espalhamento inelástico dá-se com ganho de energia pelo nêutron. O ENL não abrange a região de altas frequências das vibrações moleculares, que podem ser melhor estudadas pela espectroscopia ótica, mas oferece possibilidade de pesquisa original na região de muito baixa frequência, alcançada também pelo infravermelho distante e por micro-ondas. Esses movimentos de baixa frequência são ne-

cessários ao entendimento das propriedades de transporte dos líquidos e sólidos.

Devido às características diversas das várias técnicas espectroscópicas, diferentes tipos de medidas dão antes resultados complementares e não informações idênticas. Os métodos espectroscópicos óticos têm as seguintes vantagens: relativa simplicidade de equipamento, pequeno tamanho das amostras, resolução melhor, possibilidade de contribuir também na região de frequências mais altas. O ENL deve complementar as demais técnicas, e ser utilizado em problemas específicos para os quais seja mais apropriado.

Uma vantagem importante do ENL é fornecer informações sobre as relações de dispersão $\omega(\vec{q})$ que relacionam a frequência ω e o vetor de onda \vec{q} dos fonons em cristais, enquanto as medidas óticas dão valores correspondentes a $q = 0$. O espalhamento coerente de nêutrons permite a obtenção direta das relações de dispersão; o espalhamento incoerente está relacionado com a densidade de estados do sistema, o espectro de frequências, com contribuição de todos os vetores de onda. No espalhamento incoerente aparecem picos largos, que são projeções das curvas de dispersão no eixo $q = 0$; somente se os ramos de fonons em estudo tiverem dispersão nula o espalhamento incoerente de nêutrons dará, em princípio, o mesmo tipo de informação que a espectroscopia ótica.

As frequências que aparecem no espectro fundamental infra-vermelho ou Raman são aquelas correspondentes a movimentos envolvendo flutuações de momento de dipolo ou polarizabilidade. As medidas óticas são governadas por regras de seleção dependentes da simetria, enquanto no ENL não existem regras desse tipo. Em cristais, por exemplo, somente modos óticos transversais se acoplam com a radiação eletro-magnética. A ausência de regras de seleção no ENL é em parte uma vantagem, mas ao mesmo tempo dificulta a interpretação dos resultados; como todas as frequências são ativas, o espectro resulta geralmente numa banda contínua.

O ENL, coerente e incoerente, em líquidos simples é muito útil na pesquisa de vibrações e pseudo-fonons no estado líquido, sendo possível a determinação de um espectro de frequências generalizado, em analogia aos sólidos cristalinos. Movimentos translacionais em líquidos (difusão) prestam-se ao estudo com nêutrons, uma vez que eles praticamente não são detetados por espalhamento Raman ou absorção IR.

Um problema particularmente apropriado ao estudo com nêutrons é o das rotações moleculares, principalmente as rotações restritas, tanto da molécula toda como as rotações internas de uma parte da molécula (Mi 54) (Li 59) (Sy 64) (Wo 67).

As barreiras que restringem o movimento de rotação interna provêm de um balanceamento entre as várias atrações e repulsões eletrostáticas dos elétrons e núcleos (Wi 68). Ainda que seja possível estabelecer um tratamento baseado na teoria dos orbitais moleculares, como o que foi feito para o caso da rotação interna no etano (Pi 63), que conduziu a resultados concordes com os observados experimentalmente, a teoria não atingiu o ponto de poder prever diferenças de uma molécula para outra e não dá estimativas dos limites de erro para os valores calculados. As barreiras para rotação interna são fatores importantes na determinação da estabilidade e conformação de moléculas, polímeros e proteínas. Daí a importância de se coletar valores experimentais de barreiras para procurar regularidades empíricas.

Vários mecanismos podem estar envolvidos no potencial que restringe rotações totais da molécula. Admite-se (Er 66) que essa restrição em líquidos é predominantemente causada pelas interações eletrostáticas entre dipolos moleculares, e que a interação de um dipolo molecular com o dipolo de seus vizinhos pode ser descrita em termos do acoplamento do momento de dipolo molecular com um campo elétrico local que representa o efeito resultante da presença dos vizinhos próximos. Essa explicação aplica-se também ao estado cristalino molecular.

Pode-se estudar o problema da rotação restrita de duas maneiras diferentes: por um lado pode-se detetar diretamente a frequência das oscilações torsionais correspondentes a níveis de energia dentro do poço de potencial, através de técnicas espectroscópicas. Por outro lado podem ser estudados os fenômenos de relaxação oriundos dos saltos ou reorientações moleculares. O ENL se presta aos dois tipos de estudo.

Em alguns casos IR e Raman foram usados para determinar as frequências das oscilações torsionais devidas à rotação interna. Entretanto, essas oscilações são geralmente inativas. Movimentos libracionais de grupos metil não podem em geral ser observados por IR ou Raman no estado sólido mesmo que sua observação seja permitida por regras de seleção. Esses movimentos induzem uma variação muito pequena no momento de dipolo e na polarizabilidade e espera-se que a absorção ou espalhamento correspondente seja muito pequena. Além disso, esses movimentos são de bem baixa frequência ($< 600 \text{ cm}^{-1}$) e portanto só podem ser atingidos no infra-vermelho distante ou com micro-ondas.

O método mais preciso de determinar essas frequências torsionais é a espectroscopia de micro-ondas, mas seu uso é limitado a moléculas polares não muito grandes no estado gasoso (Wi 68). O ENL é, assim, a técnica mais apropriada para determinação de oscilações torsionais nos estados líquido e sólido, principalmente de grupos hidrogenados, como CH_3 , NH_4 , etc.

Para derivar a altura da barreira de potencial a partir das frequências torsionais é necessário admitir-se uma forma para o potencial. A altura da barreira derivada a partir da frequência é sensivelmente relacionada à forma da barreira, e pode ter pouca relação com a barreira verdadeira se a forma funcional escolhida não for correta (Ha 69).

Medidas termodinâmicas de entropia na fase gasosa e calor específico na fase sólida também podem ser utilizadas no estudo da rotação interna, sendo dos métodos mais utilizados na determinação de barreiras (Wu 63). O primeiro método aplica-se melhor na determinação de barreiras relativamente elevadas ($> 3 \text{ kcal/mol}$), tendo geralmente erros da ordem de 1 kcal/mol . O

segundo método é mais preciso, principalmente na determinação de barreiras menores. Estas medidas também levam a um valor de barreira admitindo uma certa forma funcional para o potencial restringindo a rotação interna.

No estudo dos processos de relaxação decorrentes de saltos de moléculas ou grupos moleculares em torno de um ou mais eixos moleculares, é essencial considerar-se a escala de tempo da experiência. A frequência desses saltos ou reorientações cresce com a temperatura e usualmente admite-se que esses movimentos são controlados por um processo de ativação.

Para núcleos com "spin", NMR é geralmente o método mais sensível para a detecção da rotação desses núcleos no estado sólido, e a determinação de barreiras restringindo essas rotações, através do estreitamento da largura das linhas de ressonância em função da temperatura (Ri 69). Medidas dos tempos de relaxação "spin"-rede também dão a frequência com que ocorrem as reorientações. O método de NMR não faz hipóteses quanto à forma da barreira. Admite, porém, que um processo clássico de reorientação ativada determina o comportamento do tempo de relaxação em função da temperatura. A barreira determinada por NMR é aproximadamente uma medida da diferença média de energia entre o primeiro nível torsional e os níveis de rotação livre acima da barreira. O tempo característico de NMR é de 10^{-9} seg. Isso faz com que só possam ser detetadas barreiras maiores que 1 kcal/mol; movimentos restritos por barreiras menores parecerão livres nessas medidas. Métodos de ultra-som e relaxação dielétrica dão informações numa escala de tempo ainda maior.

O espalhamento incoerente de nêutrons é particularmente apropriado para investigação de processos de saltos em sólidos e líquidos, tanto de caráter translacional como rotacional. Tempo de relaxação da ordem de 10^{-12} seg podem ser detetados a partir do alargamento da linha elástica.

As técnicas de IR e Raman, com tempos de interação comparáveis com ENL, foram recentemente (Go 66) utilizadas para extrair funções de relaxação rotacionais, através de transformadas de Fourier de bandas vibracionais. Essas funções também aparecem no ENL. Entretanto, a utilização desse método

ainda é bastante incipiente.

Vemos portanto que os problemas específicos mais apropriados ao estudo por ENL são os modos externos em sólidos e líquidos e as translações e rotações moleculares, em particular as oscilações torsionais e as reorientações. Em compostos moleculares o ENL observa uma mistura dos movimentos do centro de massa e dos movimentos internos relativos ao centro de massa.

Diferentes arranjos experimentais devem ser utilizados, conforme o tipo de experiência a ser efetuado. Medidas de espalhamento coerente para obtenção de relações de dispersão e estudo da dinâmica de redes cristalinas exigem monocristais de tamanho grande, equipamento sofisticado e fluxos de nêutrons relativamente altos. Medidas do espalhamento incoerente devido ao hidrogênio em compostos moleculares têm a vantagem de poderem ser efetuadas em reatores de baixo fluxo e com equipamento mais simples. Grande parte dos resultados de espectrometria molecular com nêutrons foram obtidos com o tipo mais convencional de espectrometro (Bo 68).

O ENL como técnica de espectrometria implica em medidas diferenciais em ângulo e energia do espalhamento da amostra. Entretanto, algumas informações podem também ser obtidas através da análise da seção de choque de espalhamento integral como função do comprimento de onda do nêutron e da temperatura da amostra. Como as medidas integrais de transmissão são bastante simples, elas podem ser efetuadas como complementação das medidas de espalhamento diferencial.

I.2 - MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS DESTA TESE

A linha de pesquisa adotada inicialmente pelo grupo de pesquisa do IEA do qual a autora faz parte foi o estudo da dinâmica de substâncias hidrogenadas, através do espalhamento incoerente pelos átomos de hidrogênio, com a construção e instalação de um espectrometro de tempo de voo com filtro

de berílio de tipo convencional (He 67) (Am 68) (Ro 70).

Nossa participação em pesquisas utilizando nêutrons lentos incluiu o estudo do espalhamento pelo n-propanol no estado líquido, no intervalo de temperatura de -120°C a $+50^{\circ}\text{C}$, feito durante estágio na Suécia (La 66a), e medidas efetuadas no IEA: além de medidas de seção de choque total de materiais não hidrogenados (Zi 67) (Vi 67) (Ro 67) foi estudada por seção de choque total a dinâmica do hidrogênio na água, polietileno e numa série de compostos metílicos (He 69) e ainda numa série de alcôois (Ro 72a); foi estudado a seguir o espalhamento diferencial do metanol na temperatura ambiente (Ro 72).

O tert-butanol $(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$ foi escolhido pela autora para dar continuidade às pesquisas desenvolvidas no reator R-1 de São Paulo nesse campo por apresentar várias características interessantes:

- 1) - Rotação interna dos grupos CH_3 , restrita por barreira tripla, sobre a qual são existem informações de medidas termodinâmicas na fase gasosa (Be 63). O fato do tert-butanol conter H praticamente só nos grupos CH_3 é uma vantagem, pois facilita a interpretação dos resultados.
- 2) - Ponto de fusão em 25°C e existência de uma transição de fase de primeira ordem em aproximadamente 13°C , ocorrendo em temperaturas de fácil acesso, o que permitia medidas nas duas fases sólidas e no estado líquido sem necessidade de equipamento especial.

No Apêndice A são apresentadas as características e propriedades que pudemos coletar na literatura sobre as transições de fase e de estado.

- 3) - Foi classificado por Timmermans (Ti 61) como um composto globular.

Os compostos orgânicos globulares despertaram interesse considerável desde o trabalho de Timmermans (Ti 38) devido às suas propriedades físicas peculiares. Essas moléculas tem forma quase esférica, resul

tante ou de simetria molecular ou de rotação da molécula em torno de seu centro de massa. No estado sólido ocorrem transições de uma fase cristalina estável a baixa temperatura, com pouca simetria (cristal II) para uma fase de alta simetria, usualmente cúbica ou hexagonal (cristal I) e com um certo grau de plasticidade. Essa última propriedade levou ao nome de cristais plásticos. Os compostos globulares tem alto ponto de fusão e a entropia de fusão é muito pequena, geralmente menor que 5 cal / °mol, conforme convenção adotada por Timmermans.

O comportamento pouco usual dos cristais plásticos foi explicado (PC 61) (MS 66) como sendo resultante de desordem orientacional e de rotação das moléculas em torno de suas posições na rede. Embora o que ocorra realmente seja uma pequena resistência às reorientações moleculares, e só muito raramente rotação livre, a fase plástica é algumas vezes chamada fase rotacional, e a transição no estado sólido é dita rotacional.

Compostos globulares têm sido estudados recentemente por ENL (Bec 63, Gr 69, St 69, Le 69, Le 72, Da 72); uma análise do problema de rotações cooperativas na fase plástica foi feita por Egelstaff (Eg 70).

- 4) - É um líquido associado, tendo sido determinada por NMR (Fe 66) a existência de trimeros cíclicos. Existem evidências de associação até na fase gasosa (Be 63).

A quebra e formação das ligações hidrogênio desempenham papel preponderante nos processos que ocorrem na temperatura ambiente, pois essa ligação é caracterizada (Pa 60) (Pi 60) por uma energia relativamente pequena, da ordem de algumas kcal/mol. Ainda que a associação seja uma complexidade a mais, o grau de associação e as características dos polímeros são problemas de grande interesse, sobre o qual o ENL pode dar informações.

Em vista dessas características, decidimos investigar por ENL as transições de fase e de estado do tert-butanol, com o objetivo de verificar as possíveis alterações dinâmicas e o comportamento das reorientações moleculares e do movimento de rotação interna dos grupos CH_3 .

Medidas da distribuição angular e energética dos nêutrons espalhados e medidas de transmissão pelo tert-butanol, no intervalo de temperatura de 0°C a 40°C , foram feitas paralelamente, visando uma complementação das informações obtidas.

Nesta tese apresentamos no Capítulo II um resumo da teoria do ENL por sistemas atômicos, dando ênfase ao espalhamento incoerente por sólidos e líquidos moleculares. Julgamos útil fazer um apanhado geral unindo os vários aspectos e as várias maneiras pelos quais o problema já foi estudado, pois grande parte da informação pertinente é encontrada apenas em artigos de revistas e simpósios. Devido à complexidade do problema, não é possível derivar fórmulas de seção de choque a partir de primeiros princípios; assim, são bastante usados modelos simplificados, de caráter fenomenológico.

A descrição e as características dos equipamentos experimentais utilizados, bem como o procedimento experimental e o tratamento inicial dos dados são apresentados no Capítulo III.

A análise e discussão dos resultados de transmissão e espalhamento é feita no Capítulo IV. A ênfase da análise está na obtenção de um espectro de frequências generalizado a partir do espalhamento inelástico, na identificação dos movimentos responsáveis pelas diferentes regiões do espectro e na análise do alargamento da linha quase-elástica em termos dos processos de difusão e de relaxação moleculares, bem como na correlação das várias informações obtidas.

No Capítulo V enfatizamos as conclusões a que pudemos chegar, realçamos as contribuições desta tese e damos perspectivas futuras de pesquisa no campo.

CAPÍTULO II

INTERAÇÕES DE NÊUTRONS LENTOS COM SISTEMAS ATÔMICOS

II. 1 - ESPALHAMENTO DE NÊUTRONS LENTOS POR UM NÚCLEO

O espalhamento elástico de uma partícula por um potencial de curto alcance é definido pela amplitude de espalhamento $f(\theta, \phi)$ que determina a forma assintótica da função de onda da partícula (Ma 54 e Sc 55). As seções de choque de absorção e de espalhamento são funções da amplitude de espalhamento. Na primeira aproximação de Born, a amplitude de espalhamento é dada essencialmente pela transformada de Fourier do potencial espalhador.

No caso de nêutrons lentos as forças de interação com um núcleo podem ser consideradas estáticas e centrais; o potencial de interação depende somente da distância entre o nêutron e o núcleo e da orientação mútua de seus "spins". Vejamos primeiramente o caso de núcleos de "spin" zero.

É conveniente expandir a função de onda em autofunções do momento angular. Para nêutrons lentos, com comprimento de onda muito maior que o alcance de interação, apenas partículas com momento angular $\ell = 0$ interagem com o núcleo. Portanto, o espalhamento de nêutrons lentos não polarizados é isotrópico e a amplitude de espalhamento $f(\theta, \phi) \equiv f$ do núcleo alvo varia apenas com a energia E_n do nêutron.

A amplitude f é complexa, mas no caso de absorção nula torna-se real no limite de baixas energias. Definimos como comprimento de espalhamento o valor $a = - \lim_{E_n \rightarrow 0} f \equiv$ constante que representa o raio de uma esfera rígida equivalente. Mesmo nos casos em que a absorção é importante, ainda assim $\text{Im } f \ll |f|$, (Tu 65), e, se estivermos interessados apenas no espalhamento, poderemos considerar "a" uma constante real.

A determinação de "a" através da função de onda na superfície do núcleo é um problema de teoria nuclear envolvendo interações de muitos corpos entre o nêutron e os núclídeos que compõem o núcleo (Bl 52). A amplitude de espalhamento na energia zero pode ser positiva ou negativa, dependendo da onda espalhada estar respectivamente defasada de 180° ou em fase com a onda incidente, conforme seja dominante o espalhamento potencial ou de ressonância. A amplitude não varia de forma regular com Z ou A, porém ela pode ser determinada experimentalmente e já é conhecida e tabelada para todos os materiais e grande número de isótopo (Ba 62).

A primeira aproximação de Born não é válida no cálculo da amplitude de espalhamento para nêutrons lentos, uma vez que a energia de interação é muito maior que a energia do nêutron e a função de onda no interior do núcleo é totalmente diferente da onda plana incidente. Entretanto, Fermi (Fe 36) mostrou que a primeira aproximação de Born é aplicável ao cálculo da seção de choque de espalhamento de nêutrons lentos por um sistema atômico, desde que a amplitude de espalhamento na energia zero seja conhecida experimentalmente. Isto é possível porque o volume total do núcleo, onde a função de onda do nêutron difere da onda plana incidente, é desprezível comparado ao volume do sistema atômico. Assim, Fermi propôs que se representasse o espalhamento de nêutrons lentos por um sistema atômico por um potencial do tipo função delta, escolhendo-se a constante de proporcionalidade de maneira que o valor de "a" calculado na primeira aproximação de Born, para espalhamento elástico, concorde com o valor experimental conhecido. Resulta o chamado "pseudopotencial de Fermi".

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{\mu} a \delta(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b \delta(\vec{r}), \quad (\text{II.1})$$

onde

a é o comprimento (ou amplitude) de espalhamento para núcleo livre.

b é o comprimento (ou amplitude) de espalhamento para núcleo ligado.

m é a massa do nêutron.

M é a massa do núcleo alvo.

μ é a massa reduzida do sistema = $\frac{m M}{m+M}$.

A precisão da utilização do pseudo-potencial de Fermi na primeira aproximação de Born foi avaliada por vários autores, resultando ser de 0,3% para nêutrons de energia menor que 0,4 eV (Er 66).

A amplitude de espalhamento, que depende dos parâmetros do núcleo composto, só tem uma definição única no caso do alvo ter "spin" nulo. Se o núcleo espalhador tem "spin" I, ele combina com o nêutron, de "spin" 1/2, para formar um dos dois núcleos compostos $I \pm 1/2$; amplitudes de espalhamento diferentes, a_+ e a_- , estão associadas com cada um desses dois núcleos compostos possíveis.

Para poder-se escrever a interação nêutron-núcleo na forma de um único operador de espaço e "spin", a amplitude de espalhamento passa a ser um operador, operando nas funções de onda de "spin" do núcleo e do nêutron. Halpern e Johnson analisaram esse problema (Ha 39) e mostraram que resultam dois tipos diferentes de espalhamento, desde que o feixe de nêutrons não seja polarizado. Num tipo de espalhamento, o coerente, a onda espalhada tem a mesma função de "spin" da onda incidente, e portanto a onda incidente e espalhada se somam. Nesse tipo de espalhamento pode haver interferência entre os espalhamentos por átomos vizinhos e iguais. Esse espalhamento é descrito por uma amplitude coerente

$$a_{\text{coh}} = \omega_+ a_+ + \omega_- a_-$$

onde ω_+ e ω_- são os pesos efetivos associados aos dois estados nucleares possíveis

$$\omega_+ = \frac{I + 1}{2I + 1} \quad \omega_- = \frac{I}{2I + 1}$$

A amplitude total de espalhamento é dada por

$a^2 = \omega_+ (a_+)^2 + \omega_- (a_-)^2 = a_{\text{coh}}^2 + a_{\text{inc}}^2$. No espalhamento incoerente não há superposição de ondas; a amplitude incoerente é dada por $(a_{\text{inc}})^2 = \omega_+ \omega_- (a_+ - a_-)^2$.

Como a_+ e a_- podem ter sinais opostos, é possível um núcleo não ter espalhamento coerente algum. Isto é quase o que ocorre com o hidrogênio, pois os estados tripleto e singleto do dêuteron têm amplitudes de espalhamento positiva e negativa, respectivamente. A seção de choque coerente do H é de apenas 2 barns, enquanto a total é de 81,5 barns, cerca de uma ordem de grandeza maior que as dos demais elementos (átomo ligado).

No caso de termos um elemento químico com vários isótopos, as amplitudes de espalhamento diferem para cada isótopo, surgindo portanto incoerência isotópica. Genericamente teremos

$$a_{\text{coh}} = \langle a \rangle \quad \text{e} \quad (a_{\text{inc}})^2 = \langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2,$$

onde o símbolo $\langle \rangle$ denota média, levando em conta as abundâncias de "spin" e isotópica.

II.2 - ESPALHAMENTO DE NÊUTRONS LENTOS POR UM SISTEMA MONOATÔMICO

II.2.1 - Funções de Correlação

Quando um nêutron lento interage com um sistema de átomos quimicamente ligados, ele pode transferir parte de sua energia cinética na excitação de graus de liberdade do sistema atômico (isto é, do movimento relativo dos átomos) ou, ao contrário, aumentar sua energia às expensas da energia cinética dos átomos.

Assim, um nêutron incidente com vetor de onda \vec{k}_0 passa a ter um vetor de onda \vec{k} após o espalhamento; temos $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ sendo λ o comprimento de onda do nêutron. Nesse processo há uma troca de quantidade de movimento $\hbar\vec{Q}$

e de energia $\hbar\omega$, definidas como

$$\vec{Q} = \vec{K}_0 - \vec{K} \quad \omega = \frac{\hbar}{2m} (K_0^2 - K^2) \quad (\text{II.2})$$

As seções de choque de espalhamento inelástico podem ser calculadas na primeira aproximação de Born, desde que se use o pseudo-potencial de Fermi. O potencial de interação de um nêutron com um sistema de átomos é a soma dos potenciais de interação com os átomos individuais. Para um sistema de N átomos, cada um de coordenada \vec{R}_i , o potencial de interação com um nêutron pode ser escrito

$$V(\vec{r}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^N b_i \delta(\vec{r} - \vec{R}_i)$$

Os processos de espalhamento inelástico nos quais o estado do alvo muda com a colisão podem ser estudados pela teoria estacionária, a partir do conjunto completo de auto-funções e auto-valores da hamiltoniana que descreve o sistema alvo (representação de Schrodinger). Essa é a maneira convencional de analisar resultados de espectroscopia, focalizando a atenção nos níveis de energia do sistema. Nessa formulação de auto-funções obtêm-se (Ho 54, Eg 65, Tu 65, Bo 68)

$$\frac{d^2\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega dE} = \frac{K}{K_0} (b_{\text{coh}})^2 \sum_{n, n_0} p(n_0) \frac{1}{N} \left| \sum_{i=1}^N \langle n | e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_i} | n_0 \rangle \right|^2 \delta(E_{n_0} - E_n + \hbar\omega) \quad (\text{II.3})$$

$$\frac{d^2\sigma_{\text{inc}}}{d\Omega dE} = \frac{K}{K_0} (b_{\text{inc}})^2 \sum_{n, n_0} p(n_0) \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \langle n | e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_i} | n_0 \rangle \right|^2 \delta(E_{n_0} - E_n + \hbar\omega)$$

onde n_0 é o estado inicial do alvo, de probabilidade de ocupação $p(n_0)$ e n é o estado final.

Na fórmula para a parte coerente do espalhamento, os elementos de matriz correspondentes ao espalhamento pelos vários átomos são somados e depois elevados ao quadrado. Isto significa que as ondas espalhadas pelos vários átomos interferem. A seção de choque incoerente, ao contrário, tem a forma de uma soma de seções de choque de espalhamento de todos os átomos.

Esta formulação é usada quando conhecemos os auto-estados do sistema, principalmente no estudo de fônons em cristais, ou quando o espectro inelástico apresenta picos bem definidos que podem ser interpretados diretamente como níveis de energia do sistema alvo.

Entretanto, no estudo de sistemas complexos cuja dinâmica exata não é conhecida, ou no caso do espectro inelástico resultar numa banda contínua, é mais conveniente focalizar o comportamento temporal do sistema passando para a representação de Heisenberg. Isto foi feito por Van Hove (Ho 54), que mostrou que a seção de choque de espalhamento duplamente diferencial é sempre expressa em termos de uma função de correlação espaço-tempo convenientemente generalizada. Outra vantagem da representação de Heisenberg é a possibilidade de serem feitas analogias clássicas.

Van Hove deu ênfase ao fato das seções de choque dividirem-se em dois termos multiplicativos: um que contém as características da partícula e do potencial espalhador e outro que contém as características dinâmicas do sistema espalhador:

$$\frac{d^2\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega d\omega} = \frac{K}{K_0} (b_{\text{coh}})^2 S(\vec{Q}, \omega)$$

$$\frac{d^2\sigma_{\text{inc}}}{d\Omega d\omega} = \frac{K}{K_0} (b_{\text{inc}})^2 S_s(\vec{Q}, \omega)$$
(II.4)

As funções $S(\vec{Q}, \omega)$ e $S_s(\vec{Q}, \omega)$ são chamadas, respectivamente, lei de espalhamento coerente e incoerente. Elas são determinadas unicamente pelas propriedades dinâmicas do sistema espalhador, dependendo apenas da quantidade de movimento e da energia trocadas entre o nêutron e o sistema.

As funções de distribuição de pares ou funções de correlação espaço-tempo de Van Hove são definidas como transformadas duplas de Fourier da lei de espalhamento

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int e^{i(\vec{Q} \cdot \vec{r} - \omega t)} G(\vec{r}, t) d\vec{r} dt \quad (II.5)$$

$$S_s(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int e^{i(\vec{Q} \cdot \vec{r} - \omega t)} G_s(\vec{r}, t) d\vec{r} dt$$

Uma quantidade útil, usada frequentemente em conexão com discussões da lei de espalhamento, é a função intermediária correspondente à transformada espacial das funções de correlação. As leis de espalhamento são, portanto, as transformadas no tempo das funções intermediárias.

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-i\omega t} I(\vec{Q}, t) dt \quad (II.6)$$

$$S_s(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-i\omega t} I_s(\vec{Q}, t) dt$$

As funções intermediárias podem ser calculadas diretamente, sem necessidade das funções de correlação espaço-tempo, através de

$$I(\vec{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N \langle \exp \left[i \vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t) \right] \exp \left[-i \vec{Q} \cdot \vec{R}_i(0) \right] \rangle \quad (II.7)$$

$$I_s(\vec{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \exp \left[i \vec{Q} \cdot \vec{R}_i(t) \right] \exp \left[-i \vec{Q} \cdot \vec{R}_i(0) \right] \rangle$$

onde o símbolo $\langle A \rangle$ significa a média estatística do valor esperado =

$$\sum_n P(n) \langle n | A | n \rangle$$

As funções de correlação de pares são dadas por

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \int d\vec{r}' \delta(\vec{r} + \vec{R}_i(0) - \vec{r}') \delta(\vec{r}' - \vec{R}_j(t)) \right\rangle \quad (II.8)$$

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}' \delta(\vec{r} + \vec{R}_i(0) - \vec{r}') \delta(\vec{r}' - \vec{R}_i(t)) \right\rangle$$

As funções δ são operadores; elas devem ser entendidas como operadores de integrais de Fourier. As funções de correlação podem ser expressas também em termos da densidade microscópica $\delta(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{R}_i(t))$.

As funções de correlação são complexas, mas têm simetria hermitiana, o que assegura ser a lei de espalhamento uma função real. A parte imaginária de $G(\vec{r}, t)$ reflete propriedades quânticas do sistema. No limite clássico $G(\vec{r}, t)$ dá a densidade média de átomos no ponto \vec{r} no instante t , existindo um átomo na origem no instante zero. Isto é, dá a correlação nas posições de dois átomos em instantes diferentes.

$$G(\vec{r}, t) = G_s(\vec{r}, t) + G_d(\vec{r}, t)$$

A função de auto correlação $G_s(\vec{r}, t)$ no limite clássico determina a probabilidade de uma partícula, que estava na origem no instante zero, estar no ponto \vec{r} no instante t .

A função $G_d(\vec{r}, t)$ descreve a correlação de pares de partículas distintas. Para $t = 0$ todos os operadores comutam e resulta

$$G_s(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}) \quad \text{e} \quad G_d(\vec{r}, 0) = g(\vec{r})$$

onde $g(\vec{r})$ é a função de correlação de pares convencional.

$G(\vec{r}, 0)$ está relacionada com a seção de choque de espalhamento $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ na chamada aproximação estática; a transformada de Fourier da função estática de distribuição de pares $g(\vec{r})$ dá a intensidade do espalhamento por raios X.

As funções de correlação e as leis de espalhamento estão ligadas por transformadas de Fourier. A variável \vec{r} (distância nas funções de correlação) corresponde a variável \vec{Q} (transferência de quantidade de movimento na lei de espalhamento). A variável t (tempo) corresponde ω (transferência de energia). O comportamento da função original para argumentos pequenos determina os momentos da transformada de Fourier, isto é, o comportamento da transformada para argumentos grandes, e vice-versa. Assim, $G(\vec{r}, \infty)$ está relacionada com o espalhamento estritamente elástico.

Consideremos o caso limite $t \rightarrow \infty$ em sistemas de grande número de partículas. Para sistemas ordenados, como cristais, a função $G(\vec{r}, t)$ é periódica no espaço (ordem a longo alcance) e assim permanece para $t \rightarrow \infty$. Para

sistemas homogêneos $G(\vec{r}, \infty) = \rho$ (densidade do sistema). Para um sistema homogêneo $G_S(\vec{r}, \infty) \rightarrow 0$, enquanto nos sólidos cristalinos e amorfos, desprezando a difusão dos átomos, $G_S(\vec{r}, \infty) \neq 0$.

É a diferença entre G e seu valor assintótico que representa a correlação entre pares de partículas. A separação de G num valor assintótico e num termo de correlação tem um significado simples no espalhamento, sendo equivalente a $S(\vec{Q}, \omega) = \text{termo elástico} + \text{termo inelástico}$.

A presença de uma partícula no tempo $t = 0$ no ponto $\vec{r} = 0$ perturba o movimento do resto das partículas, e esse distúrbio é representado por G . O tamanho e a duração desse distúrbio são caracterizados por um alcance de correlação R_0 e um tempo de relaxação T_0 , que determinam as ordens de grandeza das transferências médias de quantidade de movimento \hbar/R_0 e de energia \hbar/T_0 , nos processos de espalhamento que são apreciavelmente afetados pelas propriedades coletivas do sistema. A variação temporal de G afeta o espalhamento total e a distribuição angular somente para uma partícula que permaneça pelo menos um tempo T_0 no alcance de correlação R_0 .

Estabelecer princípios básicos de existência de R_0 e T_0 e depois calcular G em termos de forças intermoleculares são problemas difíceis de Mecânica Estatística, possíveis de resolver apenas em casos particulares, por exemplo gases e cristais. Também a determinação experimental de G , através da transformada dupla de S é bastante difícil, pois seria necessário conhecermos $S(\vec{Q}, \omega)$ para todo o espaço de \vec{Q} e ω , o que é experimentalmente muito difícil. Geralmente, temos acesso apenas a uma certa área no espaço de \vec{Q} e ω .

II.2.2 - Condição de Balanço Detalhado e Relações de Momento

Quando o sistema espalhador está em equilíbrio térmico numa temperatura T , a chamada condição de balanço detalhado deve ser satisfeita, tanto para a parte coerente como incoerente da lei de espalhamento. Esta condição relaciona as seções de choque para ganho e perda de energia através de um fator de população.

$$S(-\vec{Q}, -\omega) = \exp \left[-\frac{\hbar\omega}{kT} \right] S(\vec{Q}, \omega) \quad (\text{II.9})$$

Schofield (Sc 60) mostrou que a condição de balanço detalhado implica numa relação definida entre as partes real e imaginária das funções de correlação de Van Hove. A parte imaginária de $G(\vec{r}, t)$ está ligada à mudança na densidade do sistema induzida pela partícula incidente. Essa relação entre as partes real e imaginária é de tipo bastante conhecido nas teorias de processos irreversíveis, recebendo o nome de "teorema de flutuação e dissipação", desempenhando papel essencial nos cálculos de teoria de transporte. Esse teorema relaciona as flutuações de uma quantidade física de um sistema em equilíbrio com um processo de dissipação que pode ser realizado quando o sistema é sujeito a uma força externa que o leva fora de equilíbrio (Ku 65).

Schofield notou que essa condição impõe que a função $\tilde{G}(\vec{r}, t) = G(\vec{r}, t + \frac{i\hbar}{2kT})$ seja real e par em t . Assim, foi sugerida a introdução de um tempo complexo, que leva a uma função de correlação \tilde{G} e a uma lei de espalhamento \tilde{S} simetrizadas, que já contém em si a condição de balanço detalhado.

$$\left\{ \tilde{S}(\vec{Q}, \omega) = \exp \left[-\frac{\hbar\omega}{2kT} \right] S(\vec{Q}, \omega) \right. \quad (\text{II.10})$$

Ainda que a forma detalhada de $S(\vec{Q}, \omega)$ não possa ser facilmente calculada existem certas relações gerais, chamadas "relações de momento", que devem ser satisfeitos e que são uma consequência matemática direta do fato de $S(\vec{Q}, \omega)$ ser a transformada de Fourier de $I(\vec{Q}, t)$. Tanto para a parte coerente como incoerente vale

$$S_n(\vec{Q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^n S(\vec{Q}, \omega) d\omega = (-i)^n I^{(n)}(\vec{Q}, 0)$$

onde $I^{(n)}$ representa a derivada de ordem n em relação ao tempo e $S_n(\vec{Q})$ o momento de ordem n .

De maneira geral, o cálculo dos momentos corresponde a uma expansão da função intermediária $I(\vec{Q}, t)$ em potências de t . Os momentos de or -

dem mais baixa podem ser calculados exatamente, como foi visto por Placzek (Pl 52). Para $n=1$ resulta a chamada "regra da soma"; o primeiro momento independente da estrutura e da dinâmica do sistema espalhador e é o mesmo para as partes coerente e incoerente

$$s_1(\vec{Q}) = \frac{\hbar Q^2}{2M}$$

onde M é a massa do átomo espalhador.

Os momentos de ordem mais alta foram estudados também por de Gennes (Ge 59) e por Rahman (Ra 62). É interessante notar que os momentos de ordem mais baixa dependem apenas de quantidades mensuráveis e não contêm informações sobre os movimentos atômicos. O potencial interatômico de dois corpos aparece só no 4º momento classicamente e no 3º quânticamente.

Das relações existentes entre o 2º e o 4º momentos, pode-se concluir (Si 68) que para valores muito grandes de \vec{Q} , $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ é uma função gaussiana de ω , ou seja, o modelo do gás perfeito é uma boa aproximação. Para valores pequenos de \vec{Q} , $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ cai bem mais lentamente que uma gaussiana, aproximando-se bastante de uma distribuição lorentziana.

As formulações mais atuais das seções de choque e leis de espalhamento foram determinadas em grande parte pelos esforços de se levar em conta, de maneira apropriada, tanto a condição de balanço detalhado como os momentos de ordem mais baixa. Portanto, essas relações são um teste da consistência interna de qualquer teoria ou modelo da dinâmica de um sistema atômico.

Se a função de correlação for calculada pela mecânica clássica, de acordo com seu sentido físico, ela será real. Vários modelos foram elaborados desta maneira. Entretanto, se calcularmos a lei de espalhamento usando uma função de correlação real, ela não satisfará nem a condição de balanço detalhado, nem a regra da soma. Como é muito mais simples calcular $G_{c1}(\vec{r}, t)$, Schofield (Sc 60) propôs a aproximação semi-clássica, em que os efeitos quânticos são considerados através de $G_{semc1}(\vec{r}, t) = G_{c1}(\vec{r}, t + \frac{i\hbar}{2kT})$, ou seja, iden

tificamos a função clássica real com \tilde{G} que é também real, passando para um tempo complexo. Esta definição assegura a condição de balanço detalhado e dá uma função de correlação correta em 1ª ordem em \hbar .

Para resolver o mesmo problema, Egelstaff (Eg 61) introduziu o conceito de "tempo y ", que é um quantidade que se torna real quando se faz a substituição de Schofield. Define-se

$$y^2 = t^2 - i \frac{\hbar t}{kT}$$

Expandindo a função intermediária em potências pares de y , as relações de momento serão satisfeitas impondo-se valores para os coeficientes dessa expansão, que são números reais. Egelstaff utilizou esse método principalmente no estudo de efeitos de interferência, presentes no espalhamento coerente. Para valores grandes de t , $t \gg \frac{\hbar}{kT}$, quando efeitos quânticos são desprezíveis, o tempo y confunde-se com o tempo t .

II.3 - ESPALHAMENTO INCOERENTE EM LÍQUIDOS - APROXIMAÇÃO GAUSSIANA

Para $t \rightarrow \infty$, $G_S(\vec{r}, t)$ e $I_S(\vec{Q}, t)$ tendem a zero, exceto no caso de um sólido, quando tendem para um limite finito. Como consequência disso, para sólidos $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ tem uma singularidade tipo $\delta(\omega)$. Num líquido, onde a difusão não pode ser desprezada, nós não temos nenhum espalhamento elástico no sentido que existe para os sólidos. O que existe é um pico pronunciado com uma largura finita em torno da energia incidente. A largura deste chamado pico "quase-elástico" depende sensivelmente da maneira como as funções G_S e I_S tendem a zero para $|t| \rightarrow \infty$. Por outro lado, o espalhamento inelástico, para grandes transferências de energia, vai depender das propriedades dessas funções para tempos pequenos.

Na maioria dos cálculos de espalhamento incoerente, hipóteses simplificadoras foram feitas para a função de correlação $G_S(\vec{r}, t)$. Vineyard (Vi 58) notou em seu primeiro trabalho sobre espalhamento em líquidos que em muitos dos modelos ideais, que podiam ser tratados exatamente, $G_S(\vec{r}, t)$ é uma

gaussiana no espaço. É o que ocorre para um sólido harmônico, para um gás ideal e para uma partícula que se difunde de acordo com a equação de difusão simples ou com a equação de Langevin. Ele propõe então o uso de uma forma gaussiana, também, em casos mais gerais. A chamada aproximação gaussiana admite.

$$G_s(\vec{r}, t) = \left[4 \pi \rho(t) \right]^{-3/2} \exp \left[\frac{-r^2}{4\rho(t)} \right] \quad (\text{II.11})$$

onde $\rho(t)$ é uma função largura desconhecida.

Tanto num gás como num cristal $\rho(t)$ para tempos pequenos varia com t^2 ; este é o limite correto para qualquer sistema, uma vez que em intervalos de tempo muito pequenos todo tipo de movimento produz deslocamentos em linha reta. Esse comportamento deve também verificar-se para líquidos; para tempos grandes deve ocorrer difusão num líquido e portanto $\rho(t)$ deve variar linearmente com t . O comportamento para tempos intermediários é desconhecido e o grande problema é determiná-lo.

Na aproximação gaussiana a função intermediária é dada por

$$I_s(\vec{Q}, t) = \exp \left[-Q^2 \rho(t) \right] \quad (\text{II.12})$$

Os primeiros modelos desenvolvidos sobre dinâmica atômica tratavam o problema classicamente, resultando uma função largura real; como já foi visto no item anterior, isto pode ser corrigido identificando-se a função real com \tilde{G} , o que equivale a passar para um tempo complexo.

No estudo da dinâmica de líquidos é muitas vezes mais simples considerar a correlação de velocidades em vez de deslocamentos (Ge 59), (Sc 61). Para um sistema clássico em equilíbrio térmico vale

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle u^2(t) \rangle = 2 \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle$$

onde $\langle u^2(t) \rangle$ é o deslocamento quadrático médio. Na aproximação gaussiana a função largura é dada classicamente por

$$\rho(t) = \frac{1}{6} \langle u^2(t) \rangle \quad (\text{II.13})$$

Rahman (Ra 62) mostrou que a função intermediária de espalhamento pode ser expressa quânticamente em termos da função de correlação de velocidades:

$$I_s(\vec{Q}, t) = \exp \left[-\gamma_1(t) Q^2 + \gamma_2(t) Q^4 + \dots \right]$$

Os coeficientes desta expansão estão relacionados respectivamente com as funções de correlação de duas velocidades, quatro velocidades, etc... Vemos, portanto, que a aproximação gaussiana equivale a desprezar termos proporcionais a Q^4 , Q^6 , etc, no desenvolvimento da função intermediária de espalhamento.

A função largura $\bar{\rho}$ é complexa; num meio isotrópico ela é relacionada com a função de autocorrelação de velocidades através de

$$\gamma_1(t) = -\frac{i\hbar t}{2M} + \frac{1}{3} \int_0^t (t - t_1) \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle_T dt_1$$

Levando em conta a condição de balanço detalhado introduzimos a função simetrizada, $\tilde{I}(\vec{Q}, t) = I(\vec{Q}, t + \frac{i\hbar}{2kT})$ que será real. Na aproximação gaussiana $\tilde{I}(\vec{Q}, t) = \exp \left[-Q^2 \rho(t) \right]$, onde $\rho(t) = \gamma_1(t + \frac{i\hbar}{2kT})$.

As partes real e imaginária da função de autocorrelação de velocidades estão também relacionadas entre si; a parte real pode ser substituída pelo seu análogo clássico. Resulta

$$\rho(t) = \frac{\hbar^2}{8MkT} + \frac{1}{3} \int_0^t (t - t_1) \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t_1) \rangle_{c1} dt_1$$

Na aproximação gaussiana, o problema de calcular a seção de choque incoerente reduz-se ao cálculo clássico da função de autocorrelação de velocidades do sistema.

Um ponto importante é estimar a contribuição não-gaussiana (Sc 61, Si 63, Si 68, Ra 64, Ni 66). Sabemos que a aproximação gaussiana para um

líquido é válida tanto para tempos pequenos como para tempos grandes, e que somente para tempos intermediários surgem componentes não gaussianas. Entretanto, devido ao caráter quase aleatório dos movimentos de um átomo num líquido é de se esperar que todos os $\gamma_n(t)$ para $n > 1$ sejam pequenos e que a aproximação gaussiana seja satisfatória. Rahman (Ra 64), fazendo uma simulação com computador, encontrou que a contribuição não gaussiana ocorre entre 2 e 6×10^{-12} seg e que é desprezível para $t > 10^{-11}$ seg. Resultados experimentais (Po 62) mostraram que o termo Q^4 é de apenas alguns por cento e que a componente não gaussiana não deve exceder nunca 10%.

II.4 - ESPECTRO DE FREQUÊNCIAS GENERALIZADO

Na aproximação gaussiana, é muito útil e conveniente trabalhar com a distribuição de frequências da função de autocorrelação de velocidade, o chamado "espectro de frequências generalizado" proposto por Egels-taff (Eg 61), (Eg 62), (Si 63), (Ra 62).

Define-se dois espectros de frequências $p(\omega)$ e $Z(\omega)$, essencialmente como as transformadas de Fourier respectivamente da parte real e imaginária da função de autocorrelação de velocidades:

$$\text{Im } \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle_T = \frac{3M}{2M} \int_0^{\infty} \omega Z(\omega) \text{ sen } (\omega t) d\omega \quad (\text{II.14})$$

$$\text{Re } \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle_T = \frac{3kT}{M} \int_0^{\infty} p(\omega) \text{ cos } (\omega t) d\omega$$

Essas duas funções estão relacionadas pelo teorema de flutuação e dispersão através de

$$p(\omega) = \frac{\hbar\omega}{2kT} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) Z(\omega) \quad (\text{II.15})$$

A função $Z(\omega)$ é normalizada, ou seja,

$$\int_0^{\infty} Z(\omega) d\omega = 1$$

Se utilizarmos essas definições veremos que $\gamma_1(t)$ obtido em função de $Z(\omega)$ será idêntico à expressão para um sólido harmônico (Sj 58). O sistema é caracterizado, portanto, por um espectro de frequências $Z(\omega)$, que no caso de um sólido harmônico coincide com a distribuição de frequências dos modos normais de vibração.

Lembrando que o coeficiente de auto-difusão é dado por (Ma 68)

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \text{Re} \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle_T dt,$$

resulta $Z(0) = \frac{2MD}{\pi kT}$.

O espectro $Z(\omega)$ é uma função real e positiva que começa com um valor definido pelo coeficiente de auto-difusão e varia com ω^2 para ω pequeno. Para um sólido harmônico $Z(\omega) \propto \omega^2$ para baixas frequências e, portanto, não ocorre difusão.

Espera-se que um líquido se comporte como um sólido para movimentos de alta frequência, enquanto nos movimentos de baixa frequência a difusão é essencial. Se existir um vale pronunciado separando o pico difusivo da parte vibracional, a área sob os picos dará uma indicação do número relativo de graus de liberdade que correspondem aos dois tipos de movimentos.

O espectro de frequências generalizado está relacionado diretamente com a lei de espalhamento, através da relação (Eg 62) (Si 63)

$$Z(\omega) = \frac{4M}{\hbar\omega} \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \omega^2 \lim_{Q \rightarrow 0} \frac{\tilde{S}_s(\vec{Q}, \omega)}{Q^2} \quad (\text{II.16})$$

Esta relação é exata. Em princípio, pode-se determinar o espectro de frequências generalizado se conhecermos a lei de espalhamento incoerente para valores pequenos de \vec{Q} . Resultado análogo existe para a seção de choque incoerente para troca de um fônon em cristais cúbicos com um átomo por célula unitária, dada por (Eg 65).

$$S_s^{(1)}(\vec{Q}, \omega) = e^{-2W} \left[\frac{\hbar^2 Q^2}{4M} \frac{\exp(\hbar\omega/2kT)}{(\hbar\omega) \sinh(\hbar\omega/2kT)} Z(\omega) \right] \quad (\text{II.17})$$

Neste caso $Z(\omega)$ é o espectro de frequências convencional dos modos normais de vibração da rede. O limite para $Q \rightarrow 0$ é substituído por um fator de Debye-Waller, que traduz a dependência com Q^2 :

$$2W = \rho(0) Q^2 = \frac{1}{6} \langle r^2 \rangle Q^2,$$

onde $\langle r^2 \rangle$ é o desvio médio quadrático de um núcleo de sua posição de equilíbrio.

O fator de Debye-Waller, na verdade, é também função do espectro de frequências:

$$2W = \frac{\hbar^2 Q^2}{2M} \int_0^\infty d\omega (\hbar\omega)^{-1} Z(\omega) \coth(\hbar\omega/2kT) \quad (\text{II.18})$$

No caso de admitirmos um espectro de frequências de Debye, o fator $2W$ será função da temperatura de Debye do cristal.

Entretanto, esse fator não impede a determinação experimental do espectro de frequências, pois ele também pode ser determinado experimentalmente observando-se a variação de intensidade com Q^2 .

Vemos portanto que o espectro de frequências generalizado $Z(\omega)$ é a função que contém toda informação sobre o sistema espalhador relativa à seção de choque incoerente. Por um lado, essa função, ou parte dela, pode ser obtida de medidas com nêutrons, e por outro lado, uma vez conhecida, pode-se determinar a lei de espalhamento do sistema e a seção de choque para nêutrons. Existem programas de computador, de interesse para física de reatores, que calculam todas as propriedades de moderadores, a partir do espectro de frequências.

Se o sistema espalhador não tem macroscopicamente direções preferenciais (líquido, policristal), a lei de espalhamento não depende da direção de \vec{Q} . Informação completa sobre as seções de choque está contida na função de dois argumentos $S(Q^2, \omega)$. Egelstaff (Eg 63) prefere neste caso usar uma lei de espalhamento adimensional $S(\alpha, \beta)$ definida como

$$S(\alpha, \beta) = \frac{kT}{\hbar} \tilde{S}(\vec{Q}, \omega), \quad (II.19)$$

sendo

$$\alpha = \frac{\hbar^2 Q^2}{2MkT} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{\hbar\omega}{kT}.$$

Resulta um espectro de frequências, também adimensional e normalizado, dado por

$$Z(\beta) = \frac{\sinh(\beta/2)}{\beta/2} p(\beta), \quad \text{sendo} \quad p(\beta) = \beta^2 \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{S(\alpha, \beta)}{\alpha}. \quad (II.20)$$

$$\text{Temos} \quad Z(0) = \frac{2D}{\pi}.$$

Egelstaff (Eg 61 e Eg 63) discute os métodos experimentais de obtenção do espectro de frequência generalizado e analisa resultados obtidos para a água. O método sugerido consiste em colocar em gráfico

$$\ln \left[\frac{S(\alpha, \beta)}{\alpha} \right]$$

como função de α para cada valor de β e fazer uma extrapolação linear para a origem. Os valores $(S/\alpha)_0$ extrapolados diferem de 10% - 20% dos valores medidos para os α menores. Isto equivale a considerarmos a dependência com α através de um fator de Debye Waller que é função de β .

Uma característica dos resultados é o rápido crescimento de $(S/\alpha)_0$ para $\beta \rightarrow 0$, devido ao processo de difusão. O alargamento da linha quase-elástica devido ao processo de difusão é determinado por $Z(\omega)$ para frequências bem baixas. Entretanto, não é aconselhável o uso da técnica de extrapolação para interpretação do alargamento da linha quase-elástica, tanto pela influência da resolução experimental nesta região, como pela variação de $(S/\alpha)_0$ com $1/\beta^2$, que tornam qualquer extrapolação para $\beta \rightarrow 0$ extremamente difícil.

Assim, o alargamento da linha quase-elástica, e sua variação com Q^2 , devem ser interpretados de acordo com modelos específicos sobre a dinâmica do espalhador. Entretanto, a parte inelástica deve ser sempre analisa

da em termos do espectro de frequências (Eg 65a).

II.5 - MODELOS DE DINÂMICA DE LÍQUIDOS. ALARGAMENTO DA LINHA QUASE-ELÁSTICA

Experimentalmente verificou-se em muitos casos que o espectro espalhado incoerentemente divide-se intuitivamente num pico quase-elástico e num "back-ground" inelástico, e que o pico quase-elástico aparece mais claramente quanto menor a transferência de quantidade de movimento.

Devido a esse fato, ao discutir o comportamento difusivo dos átomos é usual dividir-se a função intermediária I_S em dois fatores, um dependendo do comportamento para tempos pequenos e outros dependendo do comportamento para tempos longos. Na aproximação gaussiana esta idéia corresponde a dividir a função largura numa parte de natureza mais ou menos cristalina, tipo sólido, e numa parte difusiva

$$\rho(t) = \rho_B(t) + \rho_D(t)$$

Vários modelos sobre a dinâmica dos líquidos foram desenvolvidos visando a obtenção de $\rho_D(t)$ ou mesmo da largura total. Artigos gerais sobre esse assunto são encontrados em (Sj 65), (Vi 69), (La 65) e (La 68a).

II.5.1 - Modelo da Difusão Simples

Antes que qualquer experiência detalhada fosse realizada, Vineyard (Vi 58) propôs o uso da equação de difusão macroscópica para $G_S(\vec{r}, t)$, seguindo a interpretação clássica da função de autocorrelação. Resulta $\rho(t) = D |t|$, sendo D o coeficiente macroscópico de auto-difusão. A lei de espalhamento é uma distribuição lotentziana de área unitária e de largura total em energia (Hu 60) (La 61).

$$\Gamma = 2\sqrt{D} Q^2 \quad (II.21)$$

Esta função largura não apresenta o comportamento correto pa-

ra tempos pequenos, e isto foi corrigido usando-se a equação de Langevin ao invés da de difusão. Foi também feita a correção para o fato de G_s ser real, introduzindo-se o tempo y . As expressões corrigidas dão essencialmente os mesmos resultados numéricos; a diferença só se torna significativa para frequências altas, não sendo alterada a largura do pico quase-elástico.

Entretanto os resultados experimentais (Hu 60) (La 61) mostraram que a largura observada não concordava com a prevista e a intensidade do pico quase-elástico apresentava uma variação com Q^2 que o modelo não prediz.

II.5.2 - Modelo da Difusão por Salto

Brockhouse (Br 58) fez alguns cálculos supondo difusão por saltos, tipo sólido, o que levava a um alargamento constante da linha quase-elástica. Como os resultados experimentais da água não concordaram com nenhum dos modelos extremos, Brockhouse concluiu que a difusão ocorre por uma variedade de processos.

Singwi e Sjölander (Si 60) desenvolveram o modelo da difusão por saltos; esse modelo considera os átomos fixos aos vizinhos durante parte do tempo, com movimentos oscilatórios como num sólido, e parte do tempo com movimentos difusivos. Dois tempos característicos entram no modelo, o tempo médio τ_0 durante o qual o átomo vibra e o tempo médio τ_1 de difusão. Se $\tau_1 \ll \tau_0$ o processo torna-se essencialmente o de difusão por saltos. Essencialmente as mesmas idéias foram também consideradas em (Ch 61). Oskotskii (Os 63) modificou esse modelo permitindo que o centro de vibração se difundisse continuamente, e introduz dessa maneira uma combinação da difusão contínua e por saltos.

De modo geral a lei de espalhamento é da forma

$$S_s(\vec{Q}, \omega) = \frac{\exp(-2W)}{\pi} \frac{\Delta(Q)}{\omega^2 + [\Delta(Q)]^2} \quad (\text{II.22})$$

Nestes modelos a intensidade \bar{I} é governada por um fator de Debye Waller para o movimento oscilatório. A lei de espalhamento tem uma distribuição lorentziana, cuja largura total $\Gamma = 2\hbar \Delta(Q)$ é função dos parâmetros do modelo. Para valores grandes de Q^2 a largura é $2\hbar/\tau_0$, independente de Q .

Ainda que as conclusões principais obtidas a partir do modelo sejam verificadas experimentalmente, ele tem certamente validade limitada. O tempo τ_0 deveria decrescer para temperaturas crescentes e isto deveria levar a uma concordância melhor com o modelo de difusão simples para altas temperaturas, o que não parece ser genericamente válido para líquidos (Eg 62a). Larson (La 63) encontra uma variação desse tipo com a temperatura ao analisar o glicerol e outros líquidos hidrogenados moleculares.

Entretanto, firmou-se a idéia da existência de um tempo de atraso para difusão, como um intervalo de tempo antes de iniciar-se o processo de difusão, e de tal ordem de grandeza que pode ser "visto" por nêutrons lentos.

II.5.3 - Modelo Globular

Egelstaff e Schofield (Eg 62) sugeriram para a função largura uma função da forma

$$\rho(t) = D \left[(y^2 + c^2)^{1/2} - c \right]$$

onde c é o tempo de atraso e está ligado ao número de graus de liberdade associados ao processo de difusão.

Egelstaff desenvolveu um modelo de difusão globular, baseado na idéia de movimento browniano mas encarando a difusão como um fenômeno cooperativo. Supondo que átomos vizinhos estão estreitamente correlacionados em seu movimento de maneira a eliminar todos os parâmetros, ele admite que um certo número de átomos rigidamente ligados movem-se com movimento browniano. A equação de Langevin descreve o movimento desses "glôbulos" que tem uma massa efetiva M^* . Nesta hipótese.

$$c = \frac{M^* D}{kT}$$

$$\text{O raio do gl\u00f3bulo ser\u00e1 } r = a \left(\frac{3}{4\pi} \frac{c}{D} \frac{kT}{M} \right)^{1/3}$$

Por \u00e9ste modelo a largura do pico quase-el\u00e1stico d\u00e1 informa\u00e7\u00f5es sobre o tamanho dos gl\u00f3bulos, ou seja, sobre uma dist\u00e2ncia de correla\u00e7\u00e3o m\u00e9dia. Se \u00e9sse raio do gl\u00f3bulo n\u00e3o varia sensivelmente com a temperatura, a largura do pico quase-el\u00e1stico difere mais do resultado esperado para difus\u00e3o simples em altas temperaturas; esse resultado \u00e9 justamente o oposto do obtido com o modelo de difus\u00e3o por saltos. Este modelo \u00e9, de certa forma, o extremo oposto do modelo de difus\u00e3o por saltos, onde \u00e1tomos individuais sofrem r\u00e1pidas mudan\u00e7as de posi\u00e7\u00e3o sem arrastar outras part\u00edculas. Os dois modelos predizem larguras da mesma ordem, e somente a varia\u00e7\u00e3o oposta com a temperatura pode servir como m\u00e9todo experimental para distinguir entre \u00e9les.

Os resultados experimentais em metais l\u00edquidos parecem mostrar \u00e9sse tipo de comportamento, de onde Egelstaff conclui que nesses casos a difus\u00e3o cont\u00ednua \u00e9 o processo dominante. Egelstaff considera, ainda, a possibilidade de combinar a difus\u00e3o cont\u00ednua e por saltos, e analisa nesses termos os resultados obtidos para a \u00e1gua.

II.5.4 - Modelo Estoc\u00e1stico

Um modelo de certa forma mais avan\u00e7ada que os discutidos at\u00e9 agora \u00e9 o modelo estoc\u00e1stico (Ra 62), baseado tamb\u00e9m na id\u00e9ia de movimento browniano.

Neste modelo sup\u00f5e-se que modos amortecidos de alta frequ\u00eancia existem nos l\u00edquidos como nos s\u00f3lidos, no intervalo de frequ\u00eancias $\omega' < \omega < \omega_D$; ω_D \u00e9 determinado por uma temperatura de Debye; abaixo de ω' sup\u00f5e-se que n\u00e3o h\u00e1 for\u00e7a de restaura\u00e7\u00e3o e os modos derivam para difus\u00e3o. Cada \u00e1tomo move-se independentemente na "cave" dos vizinhos. Isto \u00e9 fisicamente equivalente a dizer que o tempo de retardamento para in\u00edcio da difus\u00e3o \u00e9

$$\frac{MD}{kT} \left(\frac{\omega_D}{\omega'} \right)^3.$$

A função de auto-correlação de velocidade e, portanto, também a função largura, predita pelo modelo estocástico, consiste na soma de dois termos, um correspondendo ao movimento de difusão e outro ao espalhamento inelástico. O modelo estocástico e o globular, apesar de partirem de hipóteses diferentes, são na verdade idênticos; os parâmetros dos dois modelos estão interligados.

II.5.5 - Modelo do Oscilador Itinerante

Outro modelo apresentado por Sears (Se 65), modificado depois (Dam 68) de maneira a satisfazer o teorema de flutuação e dispersão, propõe que um átomo se difunde continuamente ao mesmo tempo que realiza vibrações em torno de um centro móvel. Este modelo prediz um espectro de frequência que inclui todos os movimentos atômicos, difusivos e vibracionais, mas contém vários parâmetros arbitrários. Resultados obtidos com líquidos simples, como o argônio líquido, foram analisados de acordo com ele.

II.5.6 - Modelo de Interpolação

Sabe-se através de estudos do estado líquido (Bo 68) que para tempos curtos ($< 5 \times 10^{-13}$ seg) o movimento de um átomo num líquido é de tipo oscilatório, como num sólido, enquanto que para tempos longos ($> 2 \times 10^{-12}$ seg) o movimento torna-se difusivo. O modelo de interpolação (De 68) satisfaz esses dois casos extremos e não contém parâmetros arbitrários.

A hipótese física do modelo é de que os efeitos dos vizinhos num líquido podem ser representados por um potencial externo que varia com o tempo. Inicialmente o átomo vibra num poço de potencial, mas depois as forças de restauração decaem; para tempos longos o potencial origina uma força de fricção tal que o átomo se difunde.

Ao contrário de outros modelos que também tentam combinar movimentos tipo sólido com difusão, deve-se notar que neste modelo tanto o movimento oscilatório como difusivo são consequências de um mesmo potencial ;

os dois tipos de comportamento são governados pela forma do potencial e pela maneira como ele decai.

Supondo que o potencial é parabólico e com uma relaxação exponencial, a frequência de oscilação característica ω_0 e o tempo de relaxação τ_0 determinam todas as propriedades dinâmicas do átomo. Entretanto, esses dois parâmetros não são ajustáveis, mas são determinados respectivamente pela força quadrática média sobre o átomo, definida em termos do potencial de interação de dois corpos do sistema, e pelo coeficiente de auto-difusão do sistema.

$$\text{Temos} \quad \tau_0 = \frac{M}{kT} \frac{1}{\omega_0^2 D}$$

Este modelo dá os comportamentos assintóticos corretos e fornece expressões analíticas para a largura $\rho(t)$ e para o espectro de frequências $Z(\omega)$. Este modelo foi usado com sucesso para analisar resultados obtidos em líquidos simples, como argônio, sódio e chumbo.

II.5.7 - Modelos Levando em Conta Rotações Moleculares

Em todos os modelos desenvolvidos até 1966, sobre o espalhamento quase-elástico em líquidos, supôs-se que o movimento do centro de gravidade desempenhava o papel principal, não sendo levados em conta efeitos de rotações da molécula em torno do centro de gravidade. Esses modelos são, portanto, mais realísticos para líquidos simples monoatômicos.

Entretanto, trabalhos em vários líquidos hidrogenados (La 63) e (La 64) mostraram forte evidência experimental de que, nesse caso, o movimento dos prótons em relação ao centro de massa da molécula contribui significativamente para o espalhamento quase-elástico. O nêutron observa uma mistura dos movimentos protônicos e moleculares. O efeito dos movimentos de orientação e rotação moleculares é muito importante no intervalo de tempo das observações com nêutrons e deve ser incluído em qualquer teoria ou modelo que pretenda explicar o espalhamento quase-elástico em líquidos moleculares hidrogenados.

No modelo de Larsson-Bergstedt (L-B) (La 66) o movimento do próton é descrito como a convolução do movimento do próton em relação ao centro de massa e do movimento do próprio centro de massa. Nesse modelo a função de auto-correlação G_s é determinada através do método desenvolvido por Singwi e Sjölander, supondo-se que dois tipos de movimentos ocorrem num líquido:

1) Movimento do próton dentro da molécula

Durante um tempo médio τ_0 , os prótons vibram em relação ao centro de gravidade. No fim desse período, o próton salta uma certa distância λ durante um curto tempo τ_1 . A origem desse salto podeira ser devida a rotações restritas, como por exemplo a de um grupo CH_3 dentro de uma cadeia de carbono. Esses períodos vibracional e de salto ocorreriam repetidamente.

2) Movimento do centro de gravidade da molécula

A molécula está instantaneamente ligada a seus vizinhos. Após um certo tempo τ'_0 supõe-se que a configuração em torno da molécula muda profundamente e a molécula como um todo move-se durante um tempo τ'_1 . No tempo τ'_0 o centro de massa vibra e no tempo τ'_1 executa difusão simples.

O movimento do próton será uma superposição dos dois movimentos independentes assim definidos. A forma geral da seção de choque quase-elástica é bastante complexa. São possíveis, entretanto, grandes simplificações desde que sejam feitas hipóteses quanto às grandezas relativas dos 4 tempos de relaxação envolvidos.

Somente casos onde $\tau_0 \gg \tau_1$ foram considerados no modelo de L-B, o que significa que as rotações devem ser restritas, de maneira a existirem "saltos rotacionais". Foram considerados quatro casos particulares, em que a seção de choque resulta lorentziana e o modelo prediz uma quantidade observável, a largura total do pico quase-elástico em função de Q^2 . Esse modelo foi usado satisfatoriamente para interpretar resultados obtidos no n-propanol e pentano (La 66a).

O modelo de L-B foi estendido (Gr 67) de maneira a incluir dois casos onde a condição $\tau_0 \gg \tau_1$ não é satisfeita, permitindo assim rotações moleculares livres. Resultados obtidos para o ciclohexano, ciclopentano e metil-ciclohexano foram analisados dessa forma.

O modelo de L-B foi posteriormente modificado (La 68), de maneira a explicar resultados obtidos com o glicerol. A principal diferença está em considerar a molécula como uma linha que sofre pequenas mudanças de direção no espaço; durante τ_0 a posição de quase-equilíbrio do próton sofre uma difusão rotacional, caracterizada por um coeficiente D_p . O salto do próton pode ser entendido seja como uma grande e súbita mudança de orientação da linha molecular, seja como uma rotação parcial resultando em formas isoméricas. Foram analisados dois casos em que a seção de choque resulta lorentziana.

Fazendo uma análise desses modelos, verificamos que todos os casos considerados podem ser englobados num resultado único, de utilidade prática na análise do alargamento da linha quase-elástica. A largura total, para valores grandes e pequenos de Q^2 , tende respectivamente a

$$\frac{\Gamma}{Q \rightarrow \infty} \rightarrow 2 \mathcal{H} \left[\left(D + \frac{2}{3} D_p \right) Q^2 + \frac{1}{\tau_{ij}} \right] \quad (\text{II.23})$$

sendo $\tau_{ij}^{-1} = \tau_i^{-1} + \tau_j'^{-1}$

$i = 0$ ou 1 conforme seja dominante o tempo τ_0 ou τ_1

$j = 0$ ou 1 conforme seja dominante o tempo τ_0' ou τ_1' .

$$\frac{\Gamma}{Q \rightarrow 0} \rightarrow 2 \mathcal{H} \left(D + \frac{2}{3} D_p + D_m \right) Q^2$$

onde D_m envolve os deslocamentos $\langle r_i^2 \rangle$, $\langle r_e^2 \rangle$ e $\langle \ell^2 \rangle$ correspondentes às vibrações do próton, do centro de gravidade e ao salto do próton, bem como os vários tempos de relaxação envolvidos.

A condição $Q \rightarrow \infty$ já é verificada para $Q^2 \sim 1,5 \text{ \AA}^{-2}$.

A intensidade do pico quase-elástico é governada por um fator de Debye-Waller que inclui contribuições dos movimentos do próton e do centro de massa da molécula.

Essas fórmulas indicam que no caso de um sólido pode haver alargamento devido às rotações moleculares. O último modelo desenvolvido por Larsson (La 71) envolve um formalismo específico para compostos moleculares, que veremos a seguir, e será mencionado posteriormente.

II.6 - ESPALHAMENTO DE NÊUTRONS LENTOS POR MOLÉCULAS

II.6.1 - Considerações Iniciais

Existem dois procedimentos para se estudar o espalhamento de nêutrons lentos por moléculas.

No primeiro, sólidos moleculares são tratados formalmente como cristais. Fermi (Fe 36) deu o primeiro tratamento do espalhamento de nêutrons lentos por núcleos ligados, considerando o caso onde o núcleo ligado (em particular um próton) podia efetuar apenas vibrações isotrópicas como um oscilador harmônico. Essa situação só ocorre, aproximadamente, no caso de hidretos metálicos.

Cristais moleculares podem ser estudados teoricamente, seguindo o tratamento de dinâmica de redes, em função das constantes de força do sistema (Ja 68) (Bo 68) (Ve 70). Entretanto, o procedimento de tratar sistemas moleculares como policristais envolve um problema computacional formidável de vários átomos por célula unitária e simetria de rede complicada. Com poucas exceções (por exemplo, polietileno e hexametileno tetramina), uma análise completa dos modos normais, incluindo a determinação da distribuição de frequências, não foi tentada para sólidos moleculares.

O segundo procedimento, mais extensivamente utilizado, trata a molécula como uma unidade dinâmica independente, e é o que veremos a seguir.

O formalismo para estudo do espalhamento de nêutrons lentos por moléculas é desenvolvido em termos da função intermediária de espalhamento, definida de acordo com as fórmulas já vistas. A coordenada do i -ésimo núcleo da molécula pode ser representada por

$$\vec{R}_i = \vec{R}_0 + \vec{d}_i + \vec{u}_i \quad ,$$

onde \vec{R}_0 é a coordenada do centro da gravidade da molécula,
 \vec{d}_i é a posição de equilíbrio do núcleo,
 \vec{u}_i é o deslocamento da posição de equilíbrio.

Esses três vetores estão associados, respectivamente, com os movimentos translacionais, rotacionais, e vibracionais da molécula. A hipótese fundamental de todos os tratamentos existentes é de que esses três tipos de movimentos são dinamicamente independentes. Ao desprezarmos o acoplamento entre translações e rotações estamos fazendo uma aproximação drástica, que constitui uma fonte de erro de grandeza essencialmente desconhecida. Dentro dessa aproximação resulta para a parte incoerente

$$I_s(\vec{Q}, t) = \sum_{i=1}^n I_i(\vec{Q}, t) = \sum_{i=1}^n (I_T \ I_R \ I_V)_i \quad (\text{II.24})$$

sendo n o número de átomos da molécula.

Vários formalismos foram desenvolvidos a partir de hipóteses específicas sobre os três tipos de movimento. Para a maioria das moléculas somente o estado fundamental vibracional está populado e a energia dos nêutrons não é suficiente para excitar estados vibracionais. Assim, só é necessário considerar vibrações do ponto zero, o que equivale apenas a introduzir fatores de Debye Waller nas expressões.

O primeiro tratamento geral do espalhamento de nêutrons por moléculas foi feito por Zemach e Glauber (Ze 56). A parte translacional é calculada no caso de uma molécula isolada, desprezando-se as interações interatômicas, obtendo-se a expressão para o gás livre como um fator na seção de choque. A parte vibracional é tratada de forma análoga à de cristais. A par-

te rotacional considera a molécula como um rotor rígido clássico, e o ponto espalhador movendo-se na superfície de uma esfera, o que é válido para moléculas lineares ou esfericamente simétricas. Zemach-Glauber fizeram uma expansão em potências de t (aproximação para tempos de colisão pequenos) de validade bastante limitada.

Krieger e Nelkin (Kr 57)(K-N), utilizando o formalismo de Zemach-Glauber, desenvolveram uma teoria que dá fórmulas compactas para as seções de choque diferencial e total, que podem ser utilizadas para qualquer tipo de molécula. As vibrações são tratadas quânticamente, mas admite-se que as moléculas estão no estado fundamental. Translações e rotações são tratadas classicamente, em termos do conceito do tensor de massa de Sachs Teller (Sa 41). Os efeitos de translação e rotação são substituídos pela translação de uma massa modificada. As aproximações feitas limitam a região de validade da teoria a energias do nêutron muito maiores que a separação dos níveis rotacionais e ao mesmo tempo menores que as energias vibracionais. Uma análise das condições de validade da teoria de K-N pode ser encontrada em (Ko 63).

O problema de um rotor livre pode ser tratado quânticamente de maneira exata (Vo 59) (Vo 60) (Ra 61) (Gr 61)(Gr 62) (Gr 63) resultando uma função intermediária não gaussiana. As expressões quânticas exatas para rotores livres contêm um número de somatórias muito grande, que tornam os cálculos muito trabalhosos e demorados, a não ser no caso de moléculas esfericamente simétricas. A teoria de Griffing trata as partes translacional e vibracional de maneira análoga à K-N, mas considera a estrutura quântica dos graus de liberdade rotacionais, no caso de moléculas esféricas.

O espalhamento de nêutrons em gases é bastante bem entendido em termos dessas teorias; mesmo a teoria de K-N é satisfatória, dentro de seus limites de validade, para transferências de momento grandes e energia incidente alta, tanto para explicar resultados de seção de choque total (H_2 , CH_4 , C_2H_4 , NH_3 e H_2O) como diferencial (CH_4 e propano). A teoria de Griffing vale, inclusive, para nêutrons de energia mais baixa. Entretanto, existe um

desvio significativo das predições teóricas, provavelmente localizado na região quase-elástica. Recentemente (Ja 68), este problema foi analisado, pela introdução de um potencial intermolecular no cálculo da parte translacional; a correção obtida é importante somente para baixas transferências de energia e quantidade de movimento.

Como as teorias de K-N e Griffing não levam em conta as interações intermoleculares, elas dificilmente podem ser aplicadas a estados condensados da matéria. Para líquidos não associados ou mesmo alguns cristais moleculares de rotação livre ou muito pouco restritas, os resultados experimentais de seção de choque total podem ser explicados por essa teoria. Na verdade, uma concordância com K-N tem sido utilizada como comprovação da liberdade de rotação. Entretanto, essas teorias não levam a uma concordância com a seção de choque diferencial nem no caso de moléculas girando livremente, como é o caso do metano líquido.

Nelkin (Ne 60) modificou a teoria de K-N, substituindo a rotação das moléculas por oscilador torsional, de modo a explicar os resultados de seção de choque total da água; seu modelo, entretanto, não dá uma descrição adequada da seção de choque diferencial. Outros modelos para moléculas específicas foram desenvolvidas baseados no formalismo de Zemach-Glauber; por exemplo, Leung (Le 67, Le 68) calcula a seção de choque total de sais de amônia.

Uma formulação mais geral do problema de espalhamento de nêutrons lentos por sólidos e líquidos moleculares exige um estudo mais aprofundado da contribuição rotacional.

O problema das rotações moleculares foi atacado quase simultaneamente por Sears (Se 66, Se 67) e por Erickson (Er 66), mas por dois ângulos bastante diversos e que veremos a seguir.

Os métodos que foram desenvolvidos para avaliar a função intermediária I_R correspondem aos casos extremos de rotações livres e oscilações

torsionais em pequenos ângulos, sendo o último mais relevante ao problema das forças intermoleculares. Do ponto de vista de espectroscopia molecular, o uso de qualquer descrição de rotações livres anula o propósito original de estudar as forças intermoleculares. Um estudo significativo dos movimentos rotacionais em sólidos e líquidos deve envolver explicitamente em consideração as forças dependentes da orientação. Até o momento somente foram tentadas análises indiretas ou muito cruas dos resultados com nêutrons. Obviamente existe muito mais informação sobre os processos de reorientação molecular nos espectros observados, mas não podem ser extraídas sem um tratamento mais quantitativo e fundamental.

II.6.2 - Rotações Moleculares

Em contraste com formalismos anteriores (Van Hove, Zemack-Glauber), Erickson (Er 66) leva em conta a meia vida finita dos estados quânticos do sistema, associando larguras finitas aos níveis de energia, baseando-se na "damping theory" (Ak 65). Entretanto, o problema de rotações moleculares é estudado no limite de largura zero, que recai no formalismo convencional de Zemach-Glauber; isto é justificado pelo fato do espectro rotacional de moléculas ser geralmente do tipo "banda" e não do tipo "linhas".

A rotação interna, principalmente em meios condensados, interage com a rotação da molécula como um todo. As hamiltonianas podem ser divididas numa parte de rotação da molécula como um todo, uma parte de rotação torsional interna e num acoplamento entre as duas. Uma vez que a separação não é completa, a não ser no caso de uma molécula simétrica, a equação de Schrödinger não pode ser resolvida exatamente e aplica-se a teoria de perturbação. No caso de barreira alta, aplicável quando a separação dos níveis de energia torsionais são grandes comparados com as separações dos níveis de rotação total, os termos cruzados entre o momento angular total e o interno representam a perturbação. No caso de barreira baixa, resolve-se o problema do rotor livre e a barreira é tratada como perturbação.

Erickson estuda os casos de rotação interna livre a bastante restrita em presença de rotação total livre ou restrita. Para rotação interna livre em presença de rotação total livre não se esperam picos inelásticos adicionais resolvidos; entretanto a forma do espectro vai ser diferente da que ocorreria para moléculas rígidas.

Para rotação livre e rotação interna restrita a função intermediária para o oscilador torsional resulta da mesma forma que para um sistema de osciladores vibracionais; entretanto, a dependência é com a diferença entre as projeções inicial e final do momento angular total no eixo de rotação interna. Isto representa uma regra de seleção rotacional fraca pela qual o nêutron "vê" o movimento torsional como fortemente acoplado à rotação total em torno desse eixo. Rotação total restrita ocorre quando existem apreciáveis forças intermoleculares dependentes da orientação. O grau de liberdade para rotação interna pode, ou não, ser significativamente afetado pela proximidade de outras moléculas. Admite-se que o efeito da proximidade de outras moléculas sobre a rotação interna seja apenas o de mudar a altura da barreira para rotação interna.

Para os cálculos efetivos e comparação com resultados experimentais Erickson utiliza uma aproximação semi-clássica: as contribuições de rotação total são tratadas de acordo com K-N e o acoplamento entre rotação interna e total é desprezado. A comparação com resultados experimentais para o etano gasoso (σ diferencial) e para o dimetil acetileno líquido (σ total e diferencial), no caso de rotação total livre, e para o metanol líquido (σ diferencial), no caso de rotação total restrita, mostra uma concordância razoável tanto na relação de intensidades elástica-inelástica como na dependência angular. Porém, mesmo na aproximação semi-clássica necessita-se um conhecimento completo da estrutura molecular, o que torna o cálculo possível de ser feito somente em casos especiais. No caso de seção de choque total, o resultado semi-clássico é análogo ao de K-N, porém a massa efetiva considerando a contribuição de rotação interna é menor, resultando uma concordância bem me-

lhor com a experiência.

Ainda que os resultados quantitativos dessa teoria não possam ser facilmente calculados, várias observações de caráter qualitativo são feitas por Erickson, bastante relevantes para o entendimento do espalhamento de nêutrons por níveis rotacionais. Assim, ele observa que a presença de um grupo girando livremente leva ao mesmo espalhamento rotacional inelástico em moléculas diferentes, desde que o fator de redução, que relaciona o momento de inércia do rotor e da molécula em relação ao eixo de rotação interna, não varie muito. Isso dá apoio teórico ao que faz Janik (Ja 64) ao comparar liberdade de rotação de vários compostos contendo CH_3 .

No caso de seção de choque total, a não ser que o estado rotacional interno ou o estado rotacional total em torno do eixo de rotação interno mude durante o espalhamento, a seção de choque total será a mesma que para uma molécula rígida girando livremente. Entretanto, se uma ou ambas transições ocorrem, a seção de choque total será menor, pois existe neste caso um fator multiplicativo menor que um. Desta maneira, pode-se entender qualitativamente a técnica empírica utilizada por Rush (Ru 60-65) e que será discutida na seção II.10; para uma dada troca de momento angular esse fator será menor para barreiras menores, de modo que a inclinação da curva $\sigma_T \times \lambda$ crescerá para barreiras decrescentes.

II.6.3 - Expansão em Ondas Parciais

Sears (Se 66) analisou inicialmente o espalhamento de nêutrons lentos por um sistema de moléculas homonucleares diatômicas, com rotação livre. A função de espalhamento rotacional resulta ser uma série infinita na qual cada termo corresponde a uma transição rotacional definida de uma única molécula. Entretanto, esta série é lentamente convergente nas moléculas mais pesadas, devido ao grande número de transições rotacionais.

Os termos dessa série são rearranjados por Sears, de maneira a obter-se uma expansão de ondas parciais em termos do momento angular transfe

rido ao sistema no processo de espalhamento. Os termos rotacionais para cada onda são, então, calculados no limite clássico. A expansão em ondas parciais é rapidamente convergente se $Qd \ll 1$, sendo d a distância do átomo ao centro de gravidade da molécula, e \bar{e} , portanto, satisfatória para nêutrons frios. Portanto, esta aproximação clássica difere essencialmente da feita por Krieger-Nelkin, que é aplicável apenas para energias incidentes altas, tais que $Qd \gg 1$. Essa aproximação clássica difere muito pouco, quantitativamente, dos cálculos quânticos exatos (alguns por cento no máximo).

A seguir, Sears (Se 66) estuda ainda o espalhamento de nêutrons por moléculas homonucleares diatômicas, mas agora com rotação restrita. O estudo é feito na aproximação de restrição pequena, o que significa que são desprezadas as correlações entre movimentos rotacionais e translacionais e, também, entre movimentos rotacionais de moléculas diferentes.

Tratando o movimento rotacional classicamente, introduz-se a função clássica $G(\Omega_0, \Omega, t)$ definida como a probabilidade da direção da molécula ser Ω no instante t , sendo Ω_0 no instante zero. Esta função de distribuição de orientação é o análogo rotacional da função de auto-correlação de pares de Van Hove para movimentos translacionais. A função de espalhamento rotacional será dada em termos dessa função de distribuição de orientações.

Uma expansão da função $G(\Omega_0, \Omega, t)$ em termos de harmônicos esféricos leva a uma expressão para a seção de choque, que é formalmente idêntica à expansão em ondas parciais obtida para rotações livres. Os coeficientes da expansão da distribuição de orientações são funções de relaxação $F_\ell(t)$ que caracterizam a rotação restrita.

Gordon (Go 65), (Go 66) (Go 68) mostrou que os espectros de bandas vibracionais Raman e infravermelha podem ser analisados por métodos de Fourier, de maneira a obter-se funções de relaxação que caracterizam as rotações moleculares no estado líquido.

Sears (Se 67) mostrou que as funções de relaxação rotacionais

de Gordon são as mesmas que aparecem nos cálculos de seção de choque para nêutrons frios. O método de expansão em ondas parciais, desenvolvido inicialmente para moléculas homonucleares diatômicas, é estendido nesse mesmo trabalho para moléculas poliatômicas, sendo analisado em particular o caso do metano. Para moléculas lineares ou de simetria de topo, o movimento rotacional pode ser suposto isotrópico, resultando uma expansão em ondas parciais análoga à obtida no caso de moléculas homonucleares diatômicas.

No caso do H ser o único espalhador resulta

$$I_{\text{rot}}(\vec{Q}, t) = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) j_{\ell}^2(Qd) f_{\ell}(t) \quad , \quad (\text{II.25})$$

onde j_{ℓ} é a função de Bessel e $f_{\ell}(t)$ é uma função complexa que pode ser aproximada para

$$f_{\ell}(t + i \hbar/2 kT) = F_{\ell}(t)$$

sendo $F_{\ell}(t)$ as funções de relaxação clássicas dadas por

$$F_{\ell}(t) = (2\ell + 1) \langle P_{\ell} \left[\cos \theta(t) \right] P_{\ell} \left[\cos \theta(0) \right] \rangle \quad (\text{II.26})$$

P_{ℓ} é um polinômio de Legendre e $\theta(t)$ é a orientação da molécula em relação a um eixo fixo. O espalhamento $\ell = 0$ corresponde a um termo $\delta(\omega)$, pois o centro de gravidade da molécula não se move, não havendo mudança nos estados rotacionais.

A função $F_1(t)$ pode ser obtida experimentalmente, pois é a transformada de Fourier de uma banda vibracional infravermelha. A função $F_2(t)$ é a transformada de Fourier de uma banda vibracional Raman.

As funções de relaxação rotacionais foram calculados nos casos limites de rotação livre, para moléculas esféricas, lineares e simétricas (Bo 68), e de difusão rotacional. O modelo mais simples para rotações restritas é o da difusão rotacional, no qual a função de distribuição de orientações satisfaz uma equação de difusão macroscópica, de coeficiente D_r , usada para descrever o movimento rotacional restrito de macromoléculas em for -

mas de barra, em solventes líquidos (Ta 61). Esse modelo foi usado para descrever rotações restritas em líquidos, sem justificção rigorosa, por exemplo, na teoria de NMR em líquidos moleculares (Ab 61)

$$\frac{D_r}{D} \sim \frac{3}{4a^2}$$

sendo a o raio da esfera molecular. As funções de correlação no caso de moléculas esféricas assumem valores sempre positivos, enquanto que para moléculas lineares podem assumir valores negativos.

Os resultados obtidos por Gordon, para o metano, mostram que as funções de relaxação seguem o modelo de rotação livre até $0,2 \times 10^{-12}$ seg. Para $t \rightarrow \infty$ elas decaem exponencialmente, como seria de esperar pelo modelo de difusão rotacional, porém o coeficiente da exponencial não concorda com os coeficientes de difusão para o metano.

O comportamento do pico quase-elástico pode ser entendido quando as seções de choque são divididas nas suas componentes de ondas parciais. No caso de difusão rotacional, a seção de choque s_0 tem singularidade de tipo $\delta(\omega)$ para $\ell = 0$. Portanto, os termos com $\ell \neq 0$ não dão contribuição ao pico quase-elástico. A intensidade da onda s_ℓ é governada pelo fator $j_0^2(Qd)$, que decresce com Q . Essa função de Bessel desempenha o papel de um fator de Debye-Waller rotacional e é responsável pelo desaparecimento do pico quase-elástico para ângulos de espalhamento grandes. Para moléculas com rotação livre, nenhum dos $F_\ell(t)$ tende a zero para $t \rightarrow \infty$, e, portanto, todas as seções de choque parciais têm singularidades $\delta(\omega)$. Assim, todas as ondas parciais contribuem para a formação do pico quase-elástico, que é, portanto, bem definido mesmo no ângulo de espalhamento de 90° .

Assim, independentemente da existência de uma estrutura rotacional no espectro inelástico, a ausência do pico quase-elástico em 90° pode ser considerada como uma evidência de que a rotação não é livre.

Sears (Se 67) compara resultados experimentais obtidos para o metano com cálculos utilizando as funções F_1 e F_2 obtidas experimentalmente por Gordon. A parte translacional, relativa ao movimento do centro de massa, é considerada pelo modelo do oscilador itinerante de Sears. A curva teórica, entretanto, subestima o espalhamento inelástico de maneira acentuada, concluindo-se que uma fração substancial do espalhamento inelástico é devida ao movimento vibracional do centro de massa, que deve ter sido impropriamente considerado pelo modelo do oscilador itinerante.

II.6.4 - Aproximação Gaussiana para Rotações

Da equação de expansão em ondas parciais vê-se claramente que $I_{\text{rot}}(Q, t)$ não é uma função gaussiana de t .

Agrawal (Ag 67) (Ag 68) (Ag 69) usando a representação em série da função de Bessel rearranja essa equação, mostrando que na aproximação gaussiana a seção de choque é dada unicamente em função de $F_1(t)$

$$I_R(\vec{Q}, t) = \exp \left[- Q^2 \rho_r(t) \right] \left[1 + \sum_{\ell=2}^{\infty} a_{\ell}(t) (Qd)^{2\ell} \right], \quad (\text{II.27})$$

sendo $\rho_r(t) = \frac{d^2}{3} \left[1 - F_1(t) \right]$

e os coeficientes $a_{\ell}(t)$ estão relacionados com $F_{\ell}(t)$. Temos

$$a_2(t) = - \frac{1}{18} \left[- \frac{1}{5} + \frac{4}{5} F_1(t) - F_1^2(t) + \frac{2}{5} F_2(t) \right].$$

Portanto, se ignorarmos a somatória, teremos o análogo rotacional da aproximação gaussiana. A largura $\rho_r(t)$ é determinada somente por $F_1(t)$, que é chamada função de correlação de dipolos, porque ocorre na teoria de absorção infravermelha, sendo dada por

$$F_1(t) = \frac{\langle \vec{d}(t) \cdot \vec{d}(0) \rangle}{d^2}$$

Essa função descreve a correlação de um eixo molecular em

$t = 0$ consigo mesmo, num tempo t posterior. A sua dependência temporal é governada pelos processos de reorientação molecular característicos do sistema.

Em geral espera-se que $F_1(t)$ tenha comportamento de rotação livre para tempos pequenos e que para tempos longos ocorra um tipo de difusão rotacional. Para tempos intermediários, quando os efeitos de torques intermoleculares são mais importantes, o comportamento de $F_1(t)$ é desconhecido. Se admitirmos que as reorientações num líquido ocorrem como uma série de pequenos deslocamentos angulares, usando a formulação de Langevin obtem-se $F_1(t)$ como função de uma constante de fricção rotacional ζ e do momento de inércia I da molécula. Este resultado reduz-se à rotação livre para $\zeta t < 1$ e à difusão rotacional para $\zeta t > 1$. A constante de fricção está ligada com a constante de difusão rotacional D_r e com o torque médio quadrático.

A aproximação gaussiana foi aplicada também no caso dos gases metano e amônia (Ag 68), onde um cálculo quântico exato pode ser feito. A aproximação gaussiana introduz um erro de apenas 5%; incluindo-se o termo não gaussiano $\lambda = 2$, os resultados clássicos diferem de apenas 1% do cálculo quântico exato, na temperatura ambiente.

Espera-se que a aproximação gaussiana seja ainda melhor no caso de sólidos e líquidos. Efeitos não gaussianos devem ser significativos apenas para $t^* = t(T/I)^{1/2}$ no intervalo de 1 a 3. Os coeficientes não gaussianos aproximam-se de valores finitos, embora pequenos, para tempos longos.

Agrawal (Ag 69) consegue uma concordância melhor que a de Sears para o metano líquido, utilizando a aproximação gaussiana, com termos de correção não gaussianos e o modelo de interpolação para explicar os movimentos do centro de massa.

A grande vantagem da aproximação gaussiana é podermos definir um espectro de frequências rotacional, que permite uma análise dos resultados de espalhamento incoerente mesmo sem uma teoria dinâmica das reorientações moleculares.

II.7 - ESPECTRO DE FREQUÊNCIAS MOLECULAR

Como já mencionamos existem dois métodos para analisar o espectro de nêutrons em líquidos e sólidos moleculares. O primeiro baseia-se no tratamento de sólidos por dinâmica de redes. O segundo trata a molécula inteira como uma unidade dinâmica. Nos dois casos o espalhamento de nêutrons resulta depender de uma distribuição de frequência efetiva.

No caso de cristais cúbicos com um átomo por célula unitária, a seção de choque incoerente para troca de um fônons é determinada pela distribuição de frequências dos fônons, $Z(\omega)$.

Para sólidos policristalinos não cúbicos (Bo 68), o espectro de nêutron é determinado por uma função $Z_{ef}(\omega)$ que difere fundamentalmente da função de distribuição de fônons. Enquanto $Z(\omega)$ pode ser definida em termos da relação de dispersão do cristal, $Z_{ef}(\omega)$ envolve, também, os vetores de polarização dos modos normais de vibração. Essa função pode ser encarada como uma distribuição de frequências efetivas, que determina o espalhamento de nêutrons e pode ser obtida a partir dele.

No caso de espalhamento coerente, a seção de choque é proporcional ao produto escalar de \vec{Q} pelo vetor de polarização. Esse efeito representa, num certo sentido, uma regra de seleção que pode ser controlada externamente. Escolhendo-se a direção de \vec{Q} pode-se maximizar o espalhamento dos ramos longitudinais e suprimir toda interação com os modos transversais.

No espalhamento incoerente, todos os ramos contribuem. Mesmo assim, no caso de uma amostra orientada, as vibrações longitudinais ou transversais em relação à orientação da amostra podem ser acentuadas escolhendo-se \vec{Q} perpendicular ou paralelo à direção de orientação. Esse tipo de efeito foi observado em medidas com polietileno (Bo 68).

Para uma substância policristalina com mais de um átomo por célula unitária, a seção de choque incoerente para um fônons é a soma de termos dados pela distribuição de frequências efetiva para cada átomo, pesados

com o inverso da massa do átomo. Essa distribuição efetiva é essencialmente dada pelo espectro de frequências do cristal modulado pelo quadrado da amplitude do deslocamento do átomo da posição de equilíbrio (Ja 68) (Ha 71):

$$Z_{ef}(\omega) = Z(\omega) \langle c(\omega)^2 \rangle$$

O fator $c(\omega)$ depende das vibrações translacionais, rotacionais e internas. Devido a esse fator, alguns modos não podem ser observados, enquanto outros são fortemente ampliados.

Se considerarmos apenas a contribuição do hidrogênio, que é dominante no espalhamento por moléculas, a seção de choque é proporcional a Z_H , a distribuição de frequências efetiva para um átomo de hidrogênio. Se os hidrogênios da célula unitária não são dinamicamente equivalentes, Z_H difere de um hidrogênio para outro.

Devido à pequena massa do hidrogênio, os modos nos quais ele se move sozinho tem amplitudes de vibração grandes, e portanto têm um espalhamento intensificado. Como foi observado em artigo recente sobre cristais aromáticos (Ha 71), as vibrações que movem fortemente os átomos de hidrogênio são mais intensas, enquanto outras vibrações esqueléticas da molécula podem parecer fracamente ou mesmo desaparecer.

As librações moleculares (oscilações torsionais) contribuem fortemente para o espalhamento porque os ramos de fônons têm pouca dispersão, e portanto frequências bem definidas, e devido à grande amplitude de espalhamento do hidrogênio associada.

Na aproximação harmônica de um fonon, o espalhamento incoerente inelástico para um cristal molecular divide-se em duas partes, uma devida aos fônons da rede e outra puramente molecular (Re 69) (Ha 71). Em casos favoráveis essas contribuições estão bem separadas no espectro. Na região de baixa transferência de energia (até $150 - 200 \text{ cm}^{-1}$) teríamos o espectro de densidade dos modos da rede, incluindo os modos translacionais e libracionais da molécula toda, e acima teríamos os modos puramente moleculares. En -

tretanto, pode ocorrer sobreposição dessas duas regiões, dificultando a interpretação dos resultados obtidos com nêutrons.

As funções $Z_{ef}(\omega)$ e $Z(\omega)$ apresentam as mesmas singularidades; as intensidades relativas das várias partes do espectro é que podem variar significativamente nas duas distribuições.

Hahn (Ha 65) estudou a dinâmica de um cristal molecular supondo que os movimentos térmicos do cristal podem ser decompostos em termos de oscilações translacionais do centro de massa e rotacionais (librações) em torno deste. Supondo que essas librações são harmônicas, no caso de cristal cúbico, ele chega a uma fórmula que descreve a seção de choque incoerente para troca de um fônon em termos de dois espectros de frequência, um translacional e outro rotacional. A parte rotacional, porém, entra com um fator de engrandecimento $\frac{3M}{2mN}$, sendo N o número de átomos de massa m que participam da libração.

Analisando o caso particular do gelo, Prask (Pr 68) considera rotações restritas no limite de oscilações torsionais e chega a um resultado análogo. Uma massa rotacional M_r , função do momento de inércia I da molécula, pode ser definida de tal forma que o espalhamento de nêutrons seja dado por uma distribuição efetiva

$$Z_{ef}(\omega) = Z_T(\omega) + \frac{M}{M_r} Z_r(\omega) \quad (\text{II.28})$$

onde as distribuições translacional e vibracional tem ambas normalização unitária e $M_r \approx \frac{3I}{2d^2}$. Para uma molécula linear $M_r \approx \frac{3}{2} \frac{mM}{M-m}$ e para o caso de N hidrogênios isotropicamente distribuídos na superfície de uma esfera $M_r \approx Nm$.

Este resultado significa que os modos translacional e libracional não influenciam o espectro de nêutrons da mesma forma; o espalhamento de nêutrons é mais sensível às rotações.

Agrawal (Ag 69) estende o problema, mostrando que dentro da aproximação gaussiana pode-se usar os resultados experimentais com nêutrons para extrair uma distribuição de frequências efetiva em sólidos e líquidos mo

leculares. A distribuição de frequências é composta de contribuições vibracionais, translacionais e rotacionais, e o problema é quais os seus pesos relativos. Supondo movimentos independentes

$$z(\omega) = z_V(\omega) + z_T(\omega) + z_R(\omega) \quad .$$

A condição que deve ser obedecida é do tipo

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{M} + \frac{1}{M_r} + \frac{1}{M_v} \quad , \quad \text{sendo}$$

m a massa do próton

M_r a massa rotacional efetiva, que depende da simetria molecular

M_v a massa vibracional efetiva

M a massa da molécula.

A distribuição efetiva é dada por

$$z_{ef}(\omega) = z_T(\omega) + \frac{M}{M_r} z_R(\omega) + \frac{M}{M_v} z_V(\omega) \quad ,$$

sendo normalizada para $\frac{M}{m}$. Geralmente despreza-se a contribuição vibracional.

Também Agrawal chega à relação $M_r \approx \frac{3I}{2d^2}$, para moléculas esféricas. Entretanto o valor da massa rotacional efetiva é bastante difícil de ser avaliado exatamente. No caso do metano, o valor calculado é $M_r = 4m$, enquanto resultados de infravermelho indicam $M_r = 5m$.

A quantidade de maior interesse físico é a distribuição de frequências termodinâmica $Z(\omega)$, que considera igual número de graus de liberdade translacionais e rotacionais. Assim, precisamos de um conhecimento "a priori" de uma das funções z_T ou z_R . Alternativamente, em condições favoráveis, pode-se admitir que z_T e z_R contribuem para regiões distintas em $Z(\omega)$. Este método foi utilizado na análise do gelo (Pr 68), tendo sido calculado o calor específico a volume constante em função da temperatura a partir do espectro de frequências medido com nêutrons. Propriedades termodinâmicas da água foram também estudadas a partir do espectro de frequências obtido com nêu -

II.8 - INTERPRETAÇÃO DIRETA DE PICOS NO ESPALHAMENTO INELÁSTICO

A interpretação do espalhamento inelástico em termos de um espectro de frequência é bastante geral e deve ser o procedimento adotado na análise dos resultados obtidos com nêutrons.

Em alguns casos, porém, os picos observados no espectro inelástico, que correspondem a máximos na densidade de estados do sistema, podem ser interpretados diretamente como modos normais do cristal, de dispersão muito pequena, ou como níveis de energia moleculares. Se a curva de dispersão de um modo ótico for quase constante, isto significa que existe muito pouco acoplamento intermolecular (Ha 68).

Movimentos vibracionais internos ou externos de moléculas individuais, ou grupos de átomos da molécula, podem ser considerados como fônons com dispersão zero, ou seja, com uma relação de dispersão $\omega(\vec{q})$ constante, independente do vetor de onda \vec{q} do fonon. Nesse caso, a posição do pico fornece diretamente a energia da excitação considerada, e não representa o resultado acidental de uma composição de distribuições de frequências ou bandas superpostas. Esse tipo de interpretação é análogo ao método convencional de interpretar espectros óticos (Raman, infravermelho), baseado na identificação de níveis de energia.

Dessa maneira, podem ser interpretados picos devidos a vibrações de baixa frequência e a oscilações torsionais, correspondentes ao caso extremo de rotações restritas.

Quando as frequências dos picos concordam com resultados de Raman e infravermelho, e quando a largura dos picos é da ordem da resolução, é possível dar um limite superior para a dispersão dos modos moleculares.

Devido às características, já vistas no item anterior, e devido ao intervalo de transferências de energia observado, que para nêutrons frios vai até $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$, o espalhamento de nêutrons é particularmente sensível a modos de rotações restritas da molécula toda, e de grupos moleculares,

como CH_3 , que não são observados facilmente por outros métodos.

Os resultados obtidos com nêutrons podem ser, nesse caso, analisados em termos do tratamento geral de rotações restritas opostas por uma barreira de potencial. No APÊNDICE B apresentamos resumidamente os tratamentos para alguns modelos de potencial, para análise de librações da molécula toda e de grupos CH_3 dentro da molécula. Mostramos como, em geral, a frequência de uma oscilação torsionais permite determinar a barreira de potencial que restringe o movimento de rotação.

Resultados obtidos com nêutrons têm sido analisados segundo essas linhas, para obtenção da barreira de potencial (Ru 66) (Ru 67) (Gr 68).

II.9 - MODELOS PARA DINÂMICA MOLECULAR

A interpretação de resultados de espalhamento de nêutrons por moléculas teve grande impulso a partir do formalismo de Sears para rotações moleculares e da possibilidade de obtenção de um espectro de frequências molecular na aproximação gaussiana. Baseados nesses resultados, alguns modelos recentes sobre dinâmica molecular foram desenvolvidos para análise do pico quase-elástico e serão considerados a seguir.

II.9.1 - Rotação Cooperativa de Moléculas Esféricas

O problema da rotação de moléculas em sistemas condensados se para-se em duas partes: os modos libracionais de frequência relativamente alta, observados no espalhamento inelástico, e a difusão rotacional em baixa frequência.

Egelstaff (Eg 70) mostrou que a comparação entre resultados obtidos com nêutrons, que dão informações sobre a rotação de uma única molécula, e outros métodos que medem a rotação média de um grupo de moléculas como por exemplo o espalhamento de luz depolarizada, pode esclarecer até que pon-

to a difusão rotacional é um fenômeno cooperativo.

Se as moléculas girassem independentemente, os tempos de relaxação deduzidos pelos dois métodos seriam iguais. Entretanto, um comportamento rotacional cooperativo leva a tempos de relaxação diferentes para os dois processos.

A medida do espalhamento de nêutrons permite obter a largura ($2\Delta\omega$) do pico quase-elástico, que inclui informações sobre vários F_{ℓ} . Os resultados de espalhamento por luz, que dão $F_2(t)$, permitem calcular as funções F_{ℓ} e portanto prever $\Delta\omega$. A comparação dos valores previstos e medidos permite testar a hipótese de rotação de uma única molécula usada para interpretar o espalhamento por luz.

Para podermos chegar a uma estimativa de $\Delta\omega$ é necessário admitir um modelo para a difusão rotacional. O modelo considera uma molécula numa posição da rede de um cristal, sem levar em conta a possibilidade de difusão translacional. A partir de um instante inicial, durante um tempo τ ocorrem modos de período curto (oscilações torsionais, pequenos saltos angulares, rotação livre, etc.). Esses modos produzem uma certa distribuição nos pontos de intersecção de um eixo molecular com a esfera unitária centrada na posição da rede. Como essa distribuição não é ao acaso, uma análise por harmônicos esféricos dará funções $F_{\ell}(t)$ que extrapolam para valores não nulos. Um passo difusivo ϵ é definido como o movimento angular resultante no período τ .

Depois desse tempo τ , as forças entre as moléculas no cristal vão fazer com que uma dada molécula esqueça seus movimentos anteriores. Esse tempo pode corresponder a um (ou vários) saltos ao acaso do eixo molecular, ou a uma mudança ao acaso da velocidade angular, causada pela soma accidental dos movimentos moleculares cooperativos. O movimento para tempos grandes é causado pela repetição ao acaso dos modos em vários períodos

$$t = n \tau, \quad n \rightarrow \infty$$

No limite $t \rightarrow \infty$, a distribuição dos pontos na esfera unitária é uniforme e todas as funções $\ell \neq 0$ se aproximam de zero.

São considerados três casos possíveis para a difusão rotacional:

- 1) - difusão simples, na qual o deslocamento angular resultante em τ inclui vários deslocamentos angulares menores ao acaso

$$(\Delta\omega)_\ell = 2 \ell (\ell + 1) D_r \quad (\text{II.29})$$

sendo $D_r = \langle \epsilon^2 \rangle / 6\tau$ o coeficiente de difusão rotacional.

- 2) - difusão por saltos, na qual o eixo molecular tem uma direção média fixa durante τ e depois salta instantaneamente para uma nova direção

$$(\Delta\omega)_\ell \approx \frac{\ell(\ell + 1)D_r}{1 + \ell(\ell + 1)D_r\tau} \quad (\text{II.30})$$

- 3) - difusão livre, na qual a direção do eixo molecular está girando livremente durante τ , e depois pula instantaneamente para uma nova direção

$$(\Delta\omega)_\ell \approx \frac{\ell(\ell + 1)D_r}{\left[1 + \ell(\ell + 1)D_r\tau\right]^{1/2}}$$

Para $1/\tau \gg D_r$ os modelos são todos equivalentes ao da difusão simples. Quando $1/\tau \ll D_r$ os modelos divergem, sendo os modelos 1 e 2 os casos extremos. A difusão por saltos tende no limite para

$$\Delta\omega = 1/\tau$$

Vemos portanto que os modelos para difusão rotacional dão resultados análogos aos desenvolvimentos no item II.5 para difusão translacional.

Esse tipo de análise foi aplicado à fase de cristal plástico do composto globular ciclohexana, para o qual existiam resultados obtidos com nêutrons e com espalhamento por luz. Estes últimos permitiram a determinação de D_r e τ ; com esses valores pode-se fazer uma estimativa dos resultados es-

perados com nêutrons. Chega-se à conclusão de que existe uma diferença de aproximadamente uma ordem de grandeza entre os resultados, tanto pelo modelo de difusão simples como por saltos; o alargamento do pico elástico é cerca de 10 vezes maior que o esperado.

Conclui-se que o mecanismo cooperativo é importante para interpretar os resultados por espalhamento de luz. A diferença observada implica que ocorrem dez tempos de relaxação individuais durante o tempo de relaxação para um agregado molecular. Assim, uma dada molécula toma parte em várias mudanças de orientação antes de perder a memória sobre a orientação média de seus vizinhos.

Esse resultado não é inesperado, uma vez que cálculos do volume ocupado por uma molécula em rotação mostraram que o espaço existente é insuficiente para as moléculas girarem independentemente. Através dessa comparação foi inferido que as rotações na fase cristalina plástica devem envolver comportamento cooperativo.

II.9.2 - Modêlo de Larsson

Larsson (La 71) fez uma síntese da formulação geral teórica do espalhamento de nêutrons por movimentos rotacionais dada por Sears e dos seus modelos anteriores, mencionados no ítem II.5.7. Nesse trabalho são discutidas medidas com boa e má resolução, sendo mostrado que, conforme a resolução, contribuições de natureza essencialmente diferentes estão englobadas no pico quase-elástico aparente.

Admite-se nesse modêlo a existência de dois tipos de movimentos:

- translação do centro de gravidade da molécula, que permanece vibrando por um tempo τ_0' e depois sofre difusão simples por um tempo τ_1' .
- movimento em relação ao centro de massa, caracterizado por oscilações torsionais durante um tempo τ_0 , em que o eixo molecular permanece em média na

mesma direção, e reorientações rotacionais durante um tempo τ_1 .

Essas reorientações podem ser de dois tipos: rotação livre (Caso I) e difusão rotacional (caso II). Se o tempo τ_1 for muito pequeno, a rotação livre reduz-se a um salto rotacional de comprimento $\Omega\tau_1 r$, sendo $\Omega = (kT/I)^{1/2}$; este caso coincide com o modelo de difusão por saltos considerado no item anterior.

As grandezas relativas dos tempos τ_0' e τ_1' definem o estado de agregação das moléculas. Para $\tau_0' \gg \tau_1'$ temos um sólido (tipo A) e para $\tau_1' \gg \tau_0'$ temos um líquido (tipo B).

Larsson faz uma análise dos casos IA, IIA, IB e IIB, chegando às fórmulas de seção de choque duplamente diferencial. Os casos I e II dão origem ao mesmo pico quase-elástico, diferido apenas na parte "inelástica" (contribuições $\ell \neq 0$).

As expressões se simplificam quando τ_0 ou τ_1 são dominantes, resultando funções lorentzianas. As larguras para os casos limites de $Q \rightarrow 0$ e $Q \rightarrow \infty$ são dadas essencialmente pelas mesmas fórmulas do item II.5.7, porém sem levar em conta a parte rotacional, ou seja, colocando $D_p = 0$.

O movimento rotacional produz uma contribuição inelástica, que pode estar concentrada bem próxima do pico quase-elástico. Tanto para rotação livre como para difusão rotacional o espalhamento inelástico consiste de uma série de termos começando com $\ell = 1$. Foi considerada apenas a contribuição $\ell = 1$, que é a dominante.

No caso de rotação livre, o termo $\ell = 1$ descreve uma maxwelliana de cada lado de $\omega = 0$, e a separação entre os máximos é 2Ω . Para difusão rotacional, o termo $\ell = 1$ corresponde a uma lorentziana de largura total $2(1/\tau_1 + 2D_r)$, sendo D_r o coeficiente de difusão rotacional. A área dessa contribuição inelástica é determinada por $\tau_1/(\tau_0 + \tau_1)$.

Essas contribuições inelásticas só podem ser separadas do verdadeiro pico quase-elástico quando as larguras forem suficientemente distin-

tas. Se a largura do espectro incidente for ~ 1 meV, caracterizando má resolução, as duas componentes também não podem ser separadas. Nesse caso observa-se apenas um pico alargado, cuja largura é determinada por uma soma ponderada dos dois picos.

No limite $Q \rightarrow 0$ as medidas com boa e má resolução dão o mesmo resultado, pois a área do pico inelástico tende a zero, enquanto a área do pico quase-elástico tende a um

$$\Gamma_{Q \rightarrow 0} = 2M \left[D + \frac{\langle r_R^2 \rangle + \langle r_T^2 \rangle + 2r^2}{6(\tau_0 + \tau_1)} \right] Q^2 \quad (\text{II.32})$$

No limite $Q \rightarrow \infty$ a largura pode ser determinada apenas pelo termo inelástico, dependendo de se ter $\tau_1 > \tau_0$.

A intensidade do pico quase-elástico aparente para medidas com má resolução é determinado por um fator de Debye-Waller que inclui contribuições das vibrações e rotações do centro de massa, bem como eventualmente de rotações internas da molécula

$$I \propto \frac{\tau_0 \exp(-2W_R) + \tau_1}{\tau_0 + \tau_1} \exp(-2W_T)$$

No caso de líquidos associados as moléculas não estão livres para girar e as mudanças orientacionais devem ser saltos rotacionais. Nesse caso a análise dos resultados obtidos com má resolução, feita de acordo com os modelos mencionados no item II.5.7 ainda deve dar resultados razoáveis. O termo para rotação livre degenera numa distribuição cuja largura define um salto rotacional médio $\ell = r\Omega \tau_1$.

II.10 - SEÇÃO DE CHOQUE TOTAL E LIBERDADE ROTACIONAL

Informações sobre a dinâmica rotacional são obtidas mais diretamente a partir de medidas diferenciais, mas a medida da seção de choque de

espalhamento total, σ_s , também fornece informações valiosas.

σ_s em função do comprimento de onda do nêutron torna-se uma reta na região de baixa energia (4-10 Å), e sua inclinação parece estar diretamente relacionada com a altura da barreira que impede a rotação. De acordo com essa idéia pode-se obter uma curva de calibração empírica relacionando barreiras com inclinação, usando-se barreiras conhecidas por outros métodos (Ru 60-66).

Admitindo-se que os modos rotacionais possam ser descritos por um oscilador harmônico, para nêutrons de baixa energia a contribuição dominante vem de processos nos quais o nêutron ganha energia como resultado da de-excitação de um modo torsional. Essa transição 0→1 corresponde ao processo de aniquilação de um fônon. Como primeira aproximação, usando-se um espectro de Debye para descrever o modo torsional, obtem-se (Bo 68):

$$\sigma_{0 \rightarrow 1} \sim \frac{m}{M} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \left(\frac{T}{E_i} \right)^{1/2}$$

onde M é a massa do oscilador.

Como a temperatura de Debye θ_D dá uma medida da barreira rotacional, quanto maior a restrição menor a inclinação.

Os resultados qualitativos discutidos no ítem II.6.2 sobre rotações moleculares também apoiam esse método de correlação empírica.

A correlação entre barreiras e inclinação de σ_s é também discutida em (Ha 68). A inclinação é característica da estrutura de níveis de energia do material espalhador. A correlação entre inclinação da reta σ_s x λ e altura da barreira para rotação são razoáveis se as formas das barreiras foram iguais para os vários casos. A inclinação depende, não diretamente da altura da barreira, mas dos estados de energia abaixo da barreira disponíveis para o processo de ganho de energia pelo nêutron, que são determinadas pela altura e forma da barreira.

Investigações da dinâmica rotacional de íons de NH_4 em sólidos através dessa correlação foram efetuadas por Rush (Ru 60-66).

A liberdade rotacional do grupo metil em líquidos e sólidos foi investigada de uma maneira análoga à dos compostos de amônia. A mesma curva de calibração obtida para o NH_4 foi utilizada para o grupo metil, tendo em vista a similaridade das massas rotacionais dos grupos amônia e metil, e o fato da inclinação ser a mesma tanto para o NH_4 como para CH_3 girando livremente.

Uma curva de calibração para a liberdade rotacional do grupo metil em líquidos foi posteriormente obtida (He 68).

Como foi visto por Leung (Le 67) (Le 68) a inclinação da reta $\sigma_s \times T$ para λ fixo também pode ser correlacionada com alturas de barreiras para rotações internas. Além disso a medida de σ_s em função da temperatura dá informações valiosas sobre mudanças de estado e transições de fase.

Uma medida de σ_s reflete todas as trocas de energia entre o nêutron e o sistema espalhador. Entretanto, como o movimento rotacional entra com um fator de engrandecimento em relação ao movimento do centro de massa, o nêutron é mais sensível às rotações que aos movimentos translacionais. Quando comparamos rotações da molécula toda com rotações de grupos moleculares, estes dão a contribuição dominante, por terem uma massa rotacional menor.

Entretanto, ainda que as rotações internas dêem a contribuição dominante para a seção de choque inelástica, devemos ter cuidado ao analisar liberdade rotacional de grupos hidrogenados numa molécula, principalmente no estado líquido, quando os movimentos da molécula como um todo não são desprezíveis.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

As mais importantes fontes de nêutrons lentos são os reatores nucleares, que fornecem uma distribuição maxwelliana de nêutrons térmicos (Hu 53), abrangendo um intervalo de energia de 10^{-4} eV até 1 eV. A utilização desses nêutrons exige em geral o emprego de espectrômetros para selecionar ou analisar os nêutrons pelas suas energias; esses aparelhos baseiam-se sempre em três princípios de operação fundamentais: difração seletiva de nêutrons em cristais, análise por tempo de voo e seleção mecânica de velocidades.

As propriedades óticas da difração de nêutrons em cristais (Ba 62) podem ser resumidas na chamada "relação (ou lei) de Bragg". Quando um feixe colimado de nêutrons incide sobre um conjunto de planos cristalinos paralelos, de distância interplanar d , num ângulo de incidência θ , sã serão refletidos os nêutrons de comprimento de onda λ satisfazendo a relação

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad , \quad \text{com } n = 1, 2, 3, \text{ etc.}$$

Na verdade esta é uma condição de máxima interferência construtiva no espalhamento coerente elástico pelos vários átomos do cristal, na direção de reflexão.

Utilizando reflexão de nêutrons em monocristais pode-se retirar, de um feixe polienergético, um feixe de nêutrons monoenergéticos numa direção definida com relação ao feixe inicial. Este é o princípio de operação de um espectrômetro de cristal (Bo 53), que é um monocromador. O intervalo de operação deste tipo de monocromador vai depender da estrutura do cristal escolhido.

Os policristais podem ser utilizados como filtros de nêutrons: retiram de um feixe incidente os nêutrons com comprimento de onda abaixo de um certo limite $\lambda_m = 2 d_m$, sendo d_m a maior distância interplanar da rede cristalina, deixando passar os demais na própria direção de incidência (Hu 53).

Nas técnicas de tempo de voo são produzidos pulsos de nêutrons que percorrem uma distância fixa da fonte dos pulsos até um detetor; sistemas eletrônicos são usados para contar o número de nêutrons que atinge o detetor em intervalos de tempo sucessivos após o instante de formação do pulso. A técnica de tempo de voo fornece uma análise em energia do feixe de nêutrons, mas não uma monocromação: cada pulso contém em geral nêutrons de várias velocidades. No caso de termos fontes contínuas de nêutrons, esta técnica exige a utilização de um interruptor mecânico que transforme o feixe contínuo em um feixe pulsado. O aparelho mais comumente usado para esse fim é o chamado "chopper" (ou obturador), que é essencialmente um colimador rotativo (Fe 47)(Ho61). Os "choppers" para nêutrons lentos utilizam sempre o cádmio como material absorvedor, devido à grande ressonância apresentada pelo $^{113}_{48}\text{Cd}$ em 0,178 eV; uma espessura de 1 mm de Cd é suficiente para capturar praticamente todos os nêutrons com energia abaixo de 0,25 eV.

Nas técnicas de seleção mecânica de velocidades, nêutrons de uma estreita faixa de velocidades conseguem passar por um rotor, ou sistema de rotores, enquanto nêutrons de outras velocidades não são transmitidos (Du 35) (Da 53). A utilização de rotores especialmente projetados permite unir a seleção mecânica de velocidades à técnica de análise por tempo de voo (Eg 61) (Eg 65).

Os vários tipos de espectrômetros que operam na região de nêutrons térmicos e sub-térmicos utilizam sempre um desses princípios de operação, ou uma combinação deles. A técnica de tempo de voo, que analisa em energia o espalhamento num ângulo fixo e tem resolução angular ruim, é a mais prática e conveniente para estudo do espalhamento incoerente, que é pouco sensível ao ângulo de espalhamento.

Nesta tese foram utilizados um espectrômetro de tempo de voo para medidas da distribuição em ângulo e energia dos nêutrons espalhados, e um espectrômetro de cristal para medidas de transmissão.

III.2 - ESPECTRÔMETRO DE TEMPO DE VOO DO IEA

Nosso espectrômetro, construído no IEA, é de tipo bastante convencional, apropriado ao estudo do espalhamento incoerente em reatores de baixo fluxo.

O arranjo experimental, mostrado na figura III.1, já foi descrito anteriormente (Ro 70). Esse arranjo consta de um sistema de obtenção do feixe incidente, da amostra espalhadora e de um sistema de análise por tempo de voo do feixe espalhado. Faremos a seguir a descrição de cada uma dessas partes e daremos as características operacionais mais importantes do espectrômetro.

III.2.1 - Sistema de Obtenção do Feixe Incidente

A fonte de nêutrons utilizada é o reator IEAR-1 de urânio enriquecido, tipo piscina, refrigerado e moderado com água leve, operando numa potência de 2Mw. O fluxo térmico máximo no caroço do reator é de aproximadamente 2×10^{13} n/cm².s.

Não é efetuada uma monocromatização do feixe incidente, mas é utilizado o chamado "espectro de nêutrons frios", produzido por um filtro de

berílio policristalino, que deixa passar apenas os nêutrons do espectro térmico maxwelliano com comprimento de onda maior que $3,96 \text{ \AA}$, ou seja, energia inferior a $5,2 \text{ meV}$. A energia média desse espectro de nêutrons frios é $3,5 \text{ meV}$ (La 63), com uma largura de 2 meV ($\sim 1 \text{ \AA}$). O espalhamento inelástico dá-se com ganho de energia pelos nêutrons.

O berílio é, entre os possíveis filtros de nêutrons, um dos que apresenta as melhores características: baixa seção de choque de absorção e de espalhamento incoerente. Resfriando-se o berílio à temperatura do nitrogênio líquido, consegue-se uma redução considerável na seção de choque de espalhamento inelástico. Após o degrau em $3,96 \text{ \AA}$, a seção de choque total passa de $0,45 \text{ barns}$ na temperatura de 300°K para $0,045 \text{ barns}$ em 100°K .

Além do filtro de Be para nêutrons térmicos, é usado também, como filtro para reduzir a alta radiação gama, um monocristal de chumbo crescido no ITA (Les 68); colocado na direção (111) o monocristal de chumbo é praticamente transparente a nêutrons com $\lambda > 3 \text{ \AA}$.

O espectrômetro está instalado junto ao canal de irradiação nº 3, que é um canal radial de $8''$ de diâmetro e $2,67$ metros de comprimento. No interior desse canal está colocado um tubo de alumínio, que contém colimadores e o criostato com os filtros de Be e Pb; esse tubo é evacuado a uma pressão de aproximadamente 10^{-5} mm Hg por meio de um sistema de alto vácuo, com bomba de difusão refrigerada a água.

Dentro do tubo de alumínio, a aproximadamente 1 metro do fundo, estão colocados três colimadores, dois de ferro e um de chumbo, cada um deles com 30 cm de comprimento, e construídos de tal modo que se tem na saída do último colimador um feixe de nêutrons com uma seção reta circular de 8 cm de diâmetro.

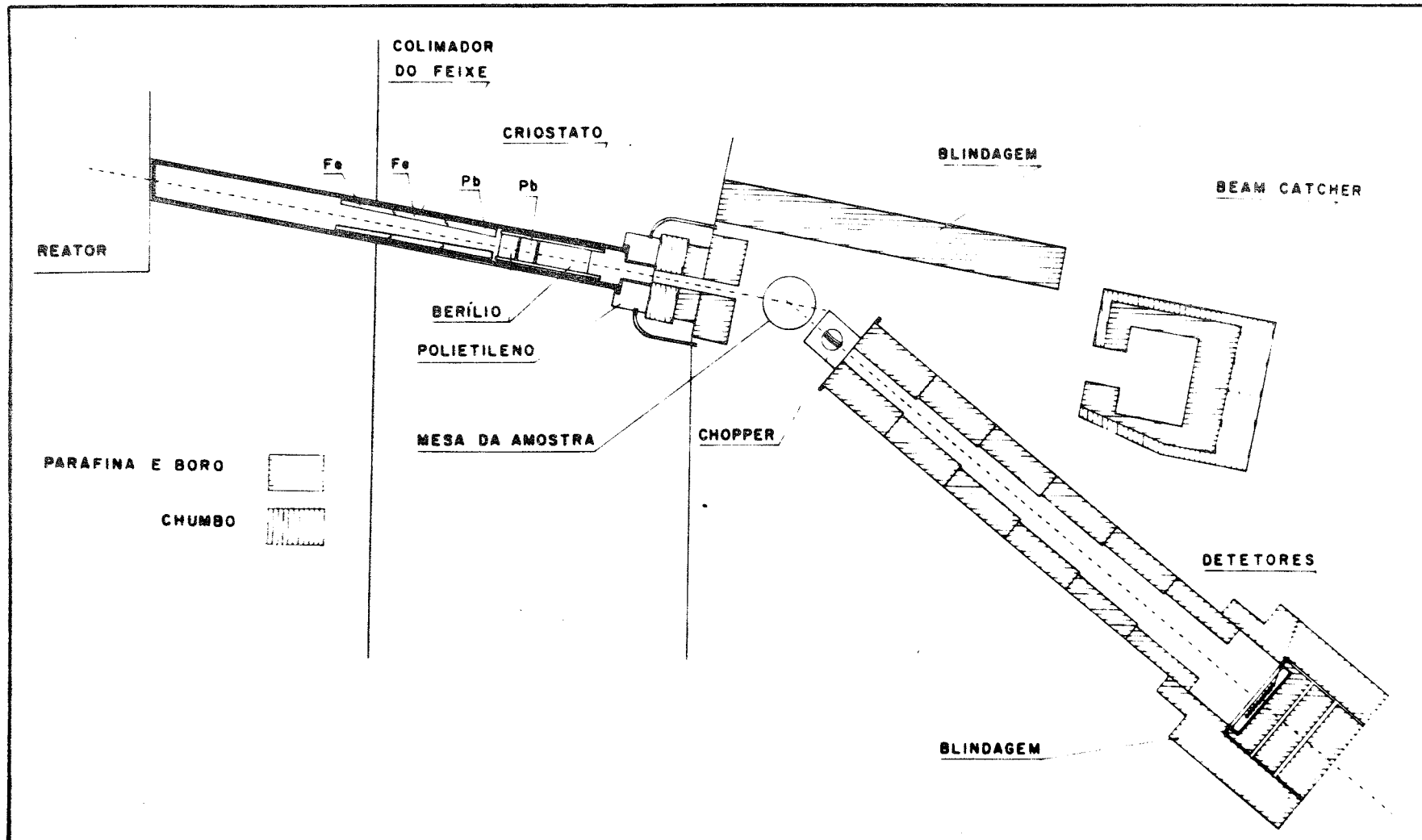


Fig. III.1 - Espectrômetro de tempo de voo - filtro de berílio.

Em seguida vem o cristato, visto na figura III.2, com o conjunto de filtros, sendo 10 cm de Be, 10 cm de Pb mais 30 cm de Be, de forma cilíndrica, com 12 cm de diâmetro. A espessura dos filtros foi escolhida a partir de medidas do fluxo de nêutrons térmicos e rápidos e de raios gama no canal. Para a escolha da espessura do filtro de Be procurou-se também tornar desprezível a influência do penúltimo degrau de Bragg, de seção de choque mais alta.

O criostato é de aço inoxidável, revestido externamente com cádmio e termina a 10 cm da saída do canal de irradiação. Parte da radiação espalhada pelos filtros é absorvida pela própria blindagem do reator.

A entrada de nitrogênio líquido no criostato é controlada automaticamente por meio de um circuito de controle de nível; em regime de equilíbrio o consumo de nitrogênio é de 1 litro/hora.

Devido ao pouco espaço disponível dentro do canal de irradiação, o reservatório de N líquido do criostato é pequeno, o que faz com que o sistema demore cerca de 30 horas para entrar em equilíbrio. Por essa razão o sistema funciona em regime permanente; como proteção contra frequentes quedas de força e falta de água tivemos de instalar um controle automático que desliga o sistema de refrigeração e alto vácuo quando diminui a pressão da água, ou quando há uma queda de força que se prolonga por mais de 1 min., o que ocorre quando a emergência não entra em funcionamento automaticamente.

Na saída do tubo de irradiação existem mais dois colimadores, um de parafina e boro revestido de cádmio com 10 cm de comprimento e uma abertura retangular de 4,5 cm por 9 cm e outro só de cádmio, com 95 cm de comprimento e uma seção reta de 4 cm por 8 cm. Esses dois últimos colimadores de finem o feixe de nêutrons frios que incide na amostra.

Para evitar que a radiação, devida principalmente aos raios gama e aos nêutrons rápidos, chegue à área externa do reator, são colocadas na saída do canal de irradiação, ao redor dos colimadores definidores do feixe, blindagens de polietileno, chumbo e parafina com boro.

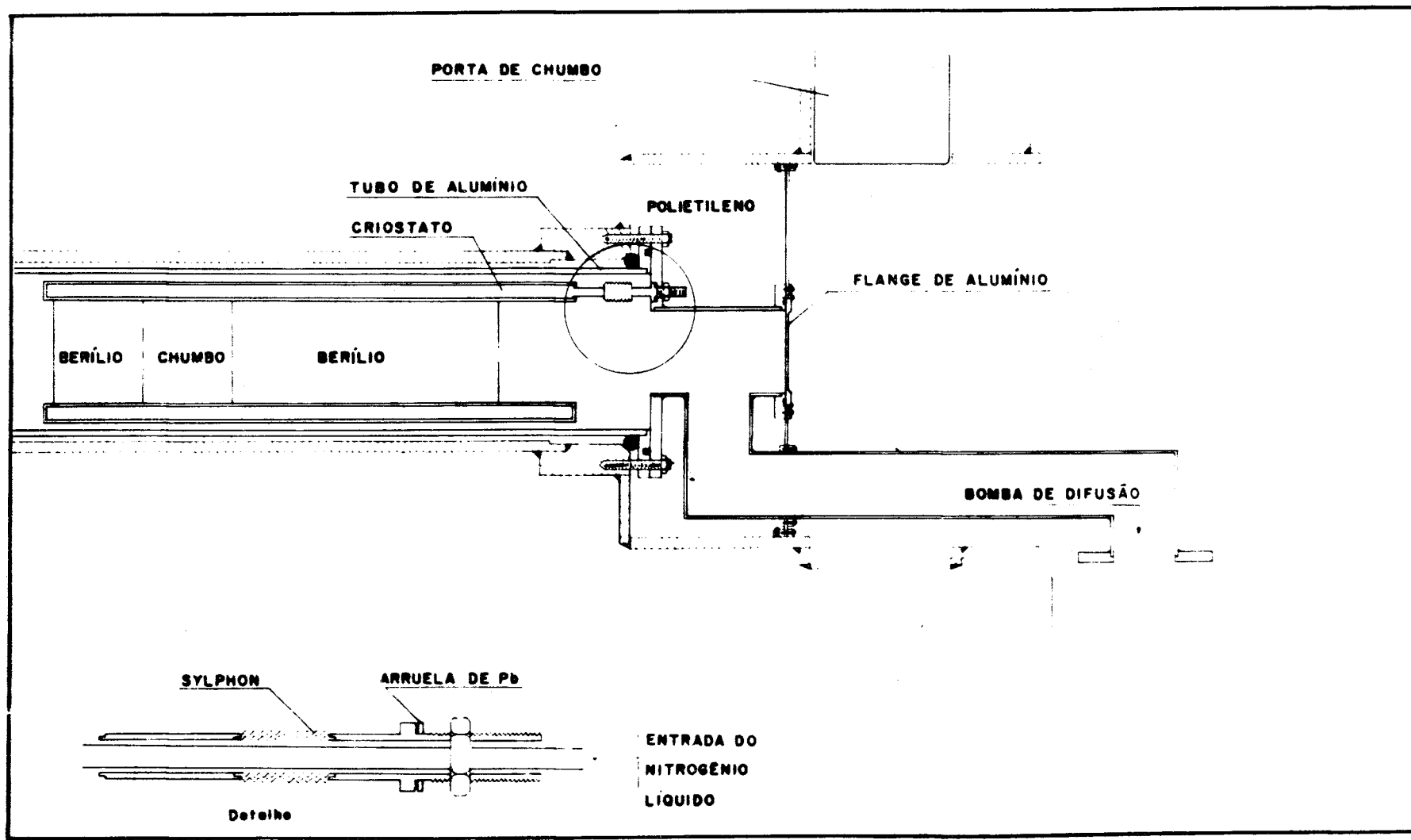


Fig. III.2 - Criostato com filtros de berílio e chumbo.

A monitoração do feixe incidente é feita por um pequeno detector BF_3 , colocado junto à saída do último colimador; a eletrônica desse canal de contagens é convencional. A monitoração é bastante importante, uma vez que a intensidade do feixe de nêutrons frios é muito sensível tanto à temperatura dos filtros como a qualquer deslocamento do pico da maxwelliana.

III.2.2 - Amostra Espalhadora

A amostra em estudo é colocada numa mesa sustentada por um eixo vertical que corre sobre trilhos, colocados na direção do feixe emergente do reator. Dessa forma a distância da amostra à saída do canal de irradiação pode ser alterada. Toda a estrutura do espectrômetro de tempo de voo gira em torno desse eixo vertical. A mesa da amostra tem dois graus de liberdade: rotação e translação vertical.

A amostra, liquefeita, é colocada num porta-amostra de alumínio por meio de uma seringa hipodérmica. O porta-amostra utilizado inicialmente (Ro 70) apresentou deformação nas paredes, resultando uma transmissão de 75% para nêutrons de 4Å , o que não é conveniente devido ao problema de espalhamento múltiplo. Foi construído novo porta-amostra, mais rígrado, com um pino de alumínio no centro para garantir uma espessura de 0,2 mm de amostra. Esse recipiente tem 12 cm de diâmetro e a espessura total das paredes de alumínio é 2,5 mm. A transmissão para nêutrons de 4Å é de 90%, o que garante ser desprezível o efeito devido ao espalhamento múltiplo (La 61) (Kot 63) (Gr 67).

O porta-amostra é colocado de maneira a formar um ângulo de 45° com o feixe incidente e numa geometria de transmissão. Dessa forma é atenuado o efeito de variação na área efetiva da amostra com o ângulo de espalhamento.

A região nas proximidades da amostra é circundada por placas de cádmio, a menos de duas janelas nas direções de incidência e de espalhamento.

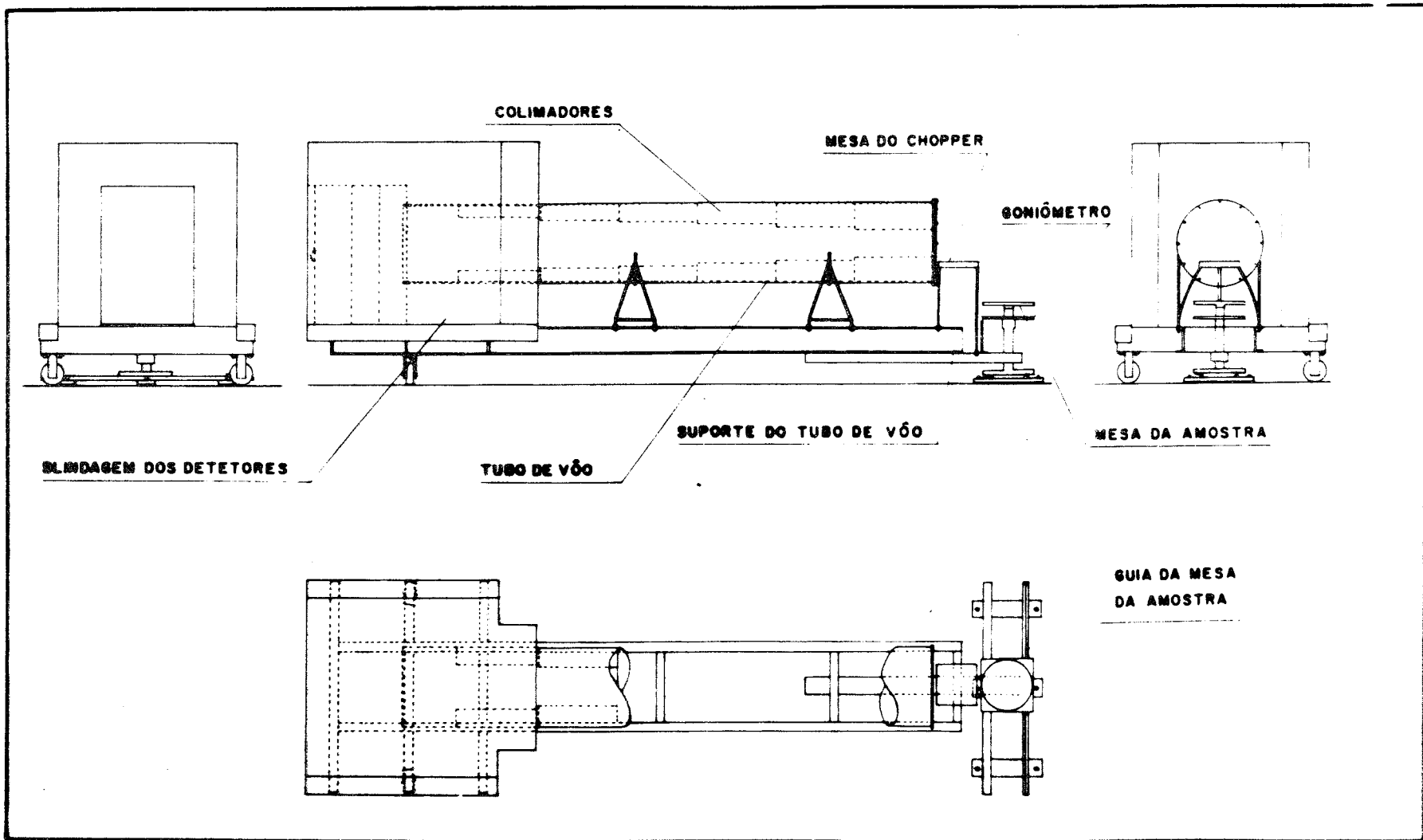


Fig. III.3 - Mesa da amostra e tubo de v \tilde{a} o.

O aquecimento da amostra a 35° foi obtido com uma lâmpada de alta potência. Para variação da temperatura da amostra no intervalo de 8°C a temperatura ambiente foi instalada uma cabana de ar condicionado em volta da amostra. O termostato do aparelho de ar condicionado foi substituído por um termostato de precisão, que mantém a temperatura dentro de 2°C .

III.2.3 - Sistema de Análise do Feixe Espalhado.

O espectrômetro de tempo de voo do IEA utiliza um "chopper" de placas ligeiramente curvas para pulsar o feixe contínuo. Um "pick-up" magnético envia um sinal cada vez que um pulso de nêutrons é formado no centro do "chopper"; esse sinal determina o zero da escala de tempo, disparando uma analisador multicanal de tempo que seleciona os pulsos de nêutrons detectados após uma distância de voo de alguns metros.

As características do espectrômetro de tempo de voo do IEA, quando num arranjo de feixe direto para medidas de seção de choque total por transmissão, foram exaustivamente analisadas (He 67) (Am 68) (He 69) (Am 69) (Ro 70) (Vi 70). No arranjo diferencial o espectrômetro está colocado numa estrutura rígida de ferro. Essa estrutura pode girar em torno do eixo vertical que sustenta a mesa da amostra, possibilitando medidas de espalhamento em ângulos de 20° a 90° . Fixo no eixo vertical têm-se um goniômetro que indica o ângulo de espalhamento.

O obturador mecânico (chopper), o tubo de voo e o banco de detectores são sustentados por essa estrutura de ferro, como mostra a figura III.3.

O "chopper" foi construído nas oficinas do IEA, segundo desenhos gentilmente fornecidos pelo Prof. Dr. K.E. Larsson, da AB Atomenergi, Suécia. A teoria básica de funcionamento do "chopper" foi descrita em detail (La 59). Os parâmetros de construção do "chopper" foram escolhidos levando-se em conta a condição geral de que os nêutrons de um pulso atinjam o detector antes do "chopper" abrir novamente, para uma distância de voo máxima de

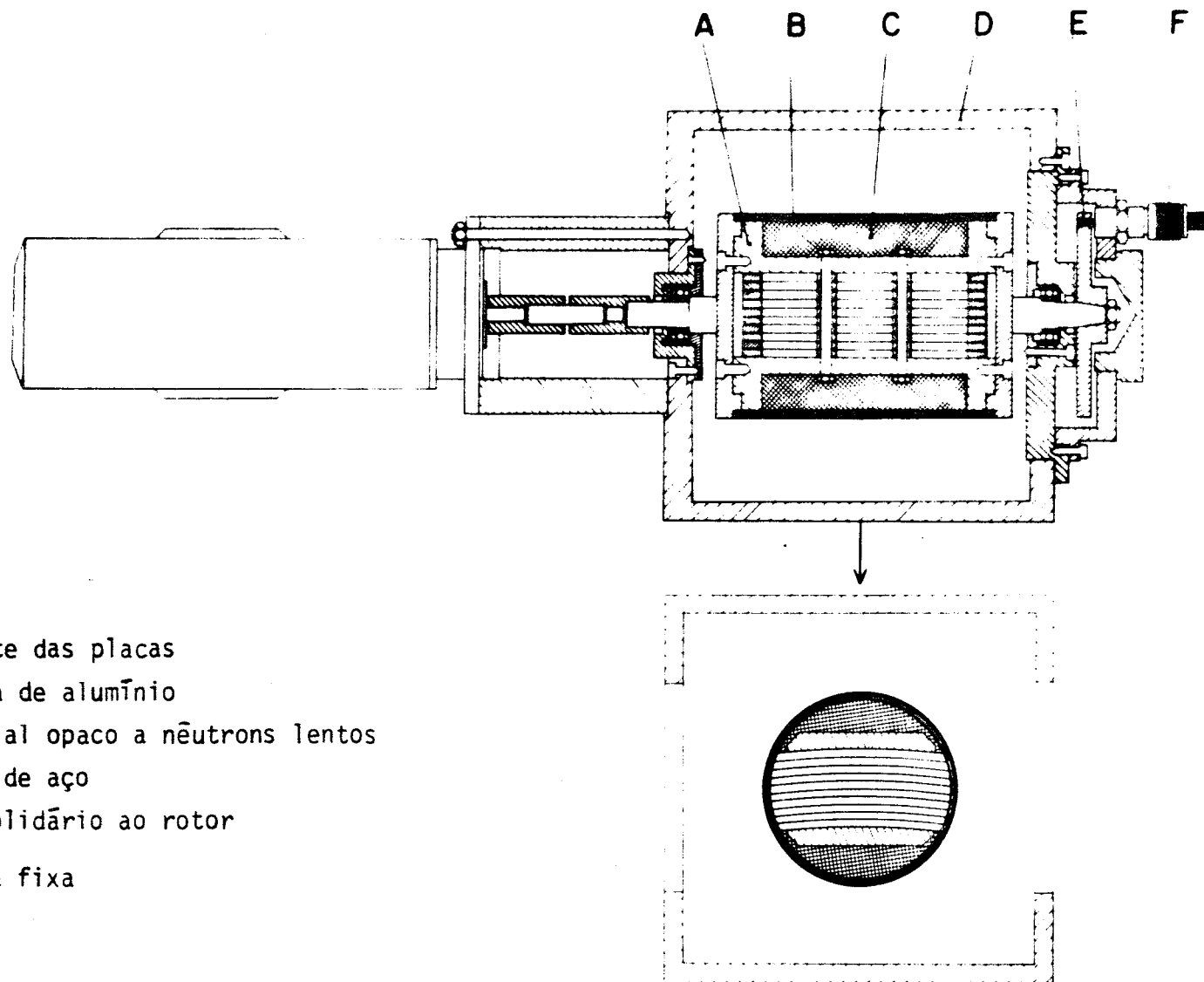


Fig. III.4 - "Chopper" para nêutrons lentos com placas curvas.

3 metros, e impondo-se ainda que a função de transmissão do aparelho apresente uma região quase plana em torno de 2 \AA , com o "chopper" numa velocidade de rotação de 12700 rpm.

O aparelho, que aparece na figura III.4, consiste essencialmente de um rotor cilíndrico, de paredes de alumínio com 0,9 cm de espessura, 5 cm de raio e 14 cm de comprimento. No interior do cilindro estão contidas nove placas curvas de aço inoxidável de 0,5 mm de espessura, cadmiadas em ambas as faces, com 4,5 cm de largura, 11,0 cm de comprimento e raio de curvatura nominal 74,5 cm. As placas são separadas umas das outras por espaçadores de alumínio, formando dez fendas curvas de espessura 0,397 cm. O volume restante do cilindro é preenchido com uma mistura em partes aproximadamente iguais de B_4C e araldite, formando a parte opaca a nêutrons.

O rotor, depois de balanceado, foi colocado sobre dois mancais, numa caixa de ferro de paredes razoavelmente espessas, com duas aberturas de 4,5 cm x 11 cm para entrada e saída do feixe de nêutrons. O eixo de rotação do "chopper" encontra-se na posição vertical.

Um motor elétrico universal, rigidamente fixado na caixa de sustentação do rotor e ligado por acoplamento elástico ao eixo do rotor, pode girar o "chopper" até 15.000 rpm. A velocidade normal de operação é de 13.000 rpm.

Uma bobina magnética, fixa na caixa de sustentação do rotor, é energizada por um pequeno ímã permanente localizado num disco de alumínio ligado ao eixo do rotor, fornecendo um sinal a cada rotação do "chopper". A posição da bobina fixa pode ser ajustada manualmente, de maneira que o ímã rotativo passe em frente da bobina no momento exato em que um pulso de nêutrons se forme no centro do "chopper", definindo o instante zero dos nêutrons. Esta calibração da escala de tempo é feita medindo-se o tempo de voo de nêutrons de velocidade bem conhecida, como aqueles correspondentes aos degraus de Bragg de amostras policristalinas (Am 69).

A distância total de voo dos nêutrons é de 3,15 m. Logo após o "chopper" vem o tubo de voo de 48 cm de diâmetro, evacuado a uma pressão de aproximadamente 100 μ para reduzir a perda de intensidade de nêutrons devido ao espalhamento no ar. Uma série de colimadores construídos com uma mistura de parafina e boro e revestidos com cádmio são colocados no interior do tubo de voo, tendo internamente a forma de um tronco de pirâmide de base retangular. A função desses colimadores é definir a trajetória de voo dos nêutrons e reduzir a intensidade da radiação de fundo no interior do tubo de voo.

Os nêutrons, após percorrerem a distância de voo, são detetados por um banco de oito detetores de He-3, cada um de 1" de diâmetro, 12" de comprimento e uma pressão de gás de 2 atmosferas. Os detetores são colocados verticalmente um ao lado do outro, na saída do tubo de voo. Ao redor do banco de detetores existe uma blindagem grande de parafina com boro para reduzir a intensidade da radiação de fundo. A eletrônica de contagem dos nêutrons é convencional.

A análise do tempo de voo dos nêutrons é feita por um analisador multicanal TMC de 1024 canais. As características de operação do analisador foram testadas experimentalmente (He 67) para garantir uma conversão correta do número de canal para tempo de voo. Larguras de canal de 0,25 μ seg a 64 μ seg podem ser utilizadas, sendo de 16 μ seg o tempo morto do analisador. Normalmente são utilizados 256 canais de 16 μ seg de largura. A saída de dados pode ser por impressora ou por perfuradora de fita, sendo depois feita conversão para cartões perfurados.

O analisador não é disparado diretamente pelo sinal da bobina magnética, que não satisfaz às características requeridas para o pulso de disparo do analisador TMC, além de apresentar uma variação indesejável com a velocidade do "chopper". É usado um circuito formador de pulsos (He 67), projetado especialmente para essa finalidade, acionado pelo sinal da bobina. O sinal de saída do formador de pulsos é utilizado tanto para disparar o analisador multicanal como para controlar a velocidade do "chopper" dentro de 0,5%,

através de um circuito especial (Wo 69).

III.2.4 - Transmissão do "Chopper" e Resolução Teórica do Espectrómetro

A transmissão do "chopper" é uma função $T(t,v)$ da velocidade do nêutron e do instante em que o nêutron passa pelo centro da fenda. O estudo dessa função de transmissão foi feito em detalhe **para o caso de um "chopper" cilíndrico** de raios r , com placas curvas formando fendas de largura $2d$ e raio de curvatura R_0 , girando com uma velocidade angular ω (Ma 59) (La 59). A transmissão é máxima para nêutrons de velocidade $v_0 = 2\omega R_0$.

Num sistema de referência rigidamente ligado ao cilindro rotativo, sendo a trajetória dos nêutrons de velocidade v_0 paralela às placas do "chopper", o estudo da dependência temporal de $T(t,v)$ reduz-se ao estudo da transmissão $T(\alpha,v)$ do "chopper" em função do ângulo de incidência α entre a trajetória do nêutron e as placas do "chopper", ou seja, em função do ângulo de rotação do "chopper" (La 59).

A transmissão do "chopper" como função do comprimento de onda λ do nêutron e da velocidade angular ω do "chopper" é obtida pela integração (La 59) (Ma 59) da função de transmissão $T(t,v)$ com relação ao tempo, ou da função $T(\alpha,v)$ em relação ao ângulo α , e substituindo-se v por $h/m\lambda$, onde h é a constante de Planck e m a massa do nêutron. Resulta:

$$T(\omega, \lambda) = \begin{cases} \frac{d}{r} \left[1 - \frac{2}{3} \left(\frac{r^2}{d} \frac{m}{h} \right)^2 (\omega \Delta \lambda)^2 \right] & \text{para } 0 \leq \omega \Delta \lambda \leq \frac{d}{2r^2} \frac{h}{m} \\ \frac{8}{3} \sqrt{2d \frac{m}{h} (\omega \Delta \lambda)} - 4r \frac{m}{h} (\omega \Delta \lambda) + \frac{2}{3} \left(\frac{m}{h} \right)^2 \frac{r^3}{d} (\omega \Delta \lambda)^2 & \text{para } \frac{h}{m} \frac{d}{2r^2} \leq \omega \Delta \lambda \leq \frac{h}{m} \frac{2d}{r} \end{cases}$$

$$\text{com } \Delta \lambda = |\lambda - \lambda_0| \quad \text{para o pulso de } 0^\circ \quad \text{e}$$

$$\Delta \lambda = |\lambda - \lambda_0| \quad \text{para o pulso de } 180^\circ,$$

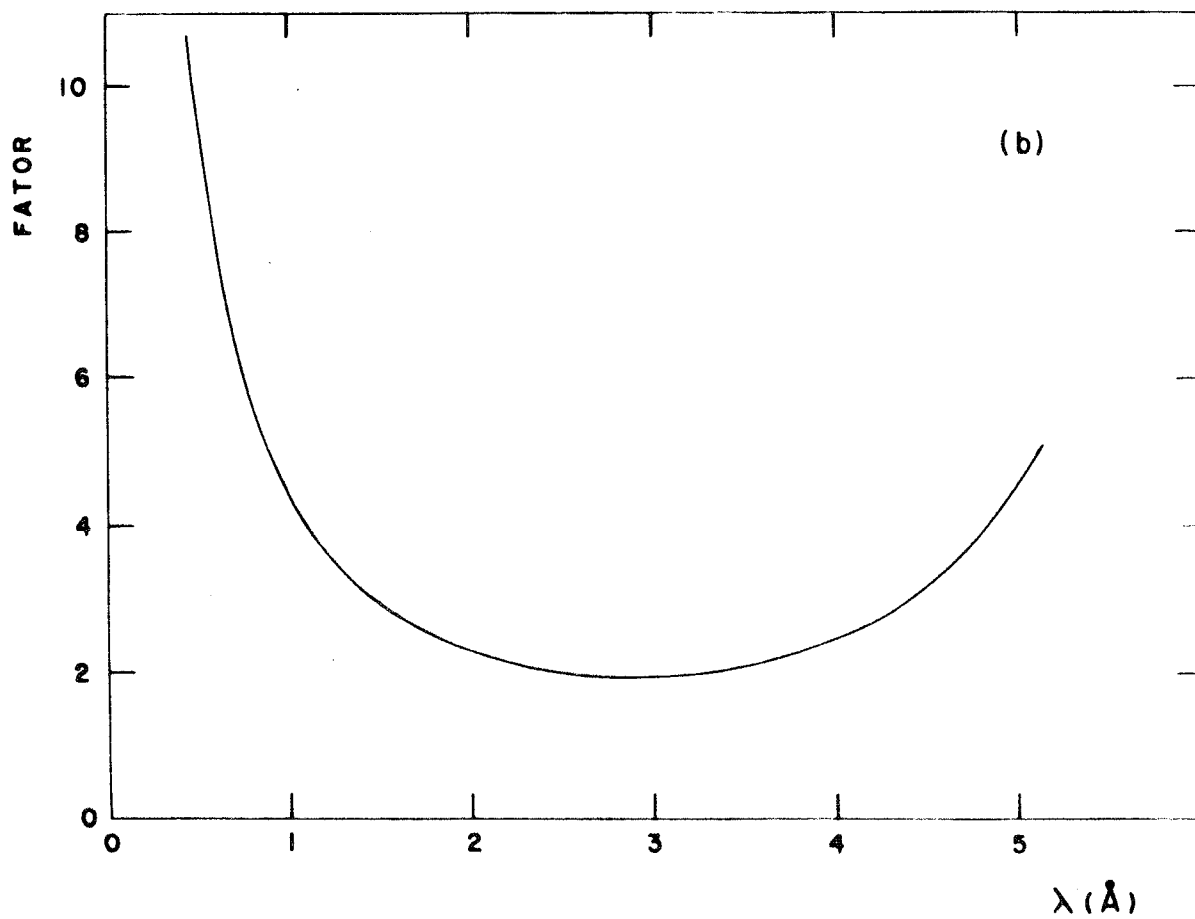
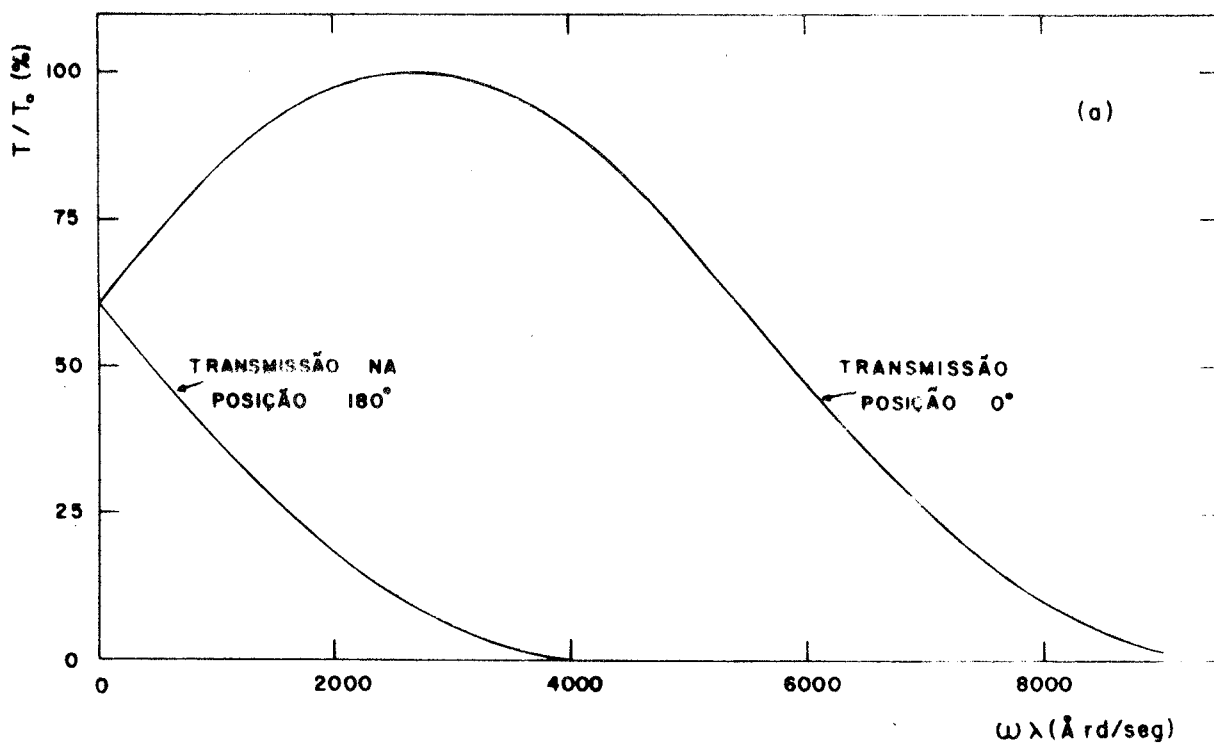


Fig. III.5 - (a) - Função de transmissão do "chopper".

(b) - Fator de correção multiplicativo total, incluindo a transmissão do "chopper", o espalhamento no ar e a eficiência dos detetores.

sendo λ_0 o comprimento de onda de máxima transmissão, correspondente a v_0 .

Como a transmissão do "chopper" é função do produto $(\omega\lambda)$, ela pode ser determinada experimentalmente fixando-se uma das duas variáveis e estudando a intensidade transmitida como função da outra. Isso foi feito no arranjo de feixe direto (He 67) (Am 68). A partir do valor da abscissa correspondente ao máximo observado, $\omega\lambda = 2700 \text{ \AA} \text{ rd/seg}$, determinou-se o raio de curvatura efetivo das placas $R_0 = 73,3 \text{ cm}$. Esse resultado apresenta um desvio de 1,6% com relação ao valor nominal do projeto.

Deve ser usado para o raio r do "chopper" o comprimento médio das placas realmente vistas pelo feixe de nêutrons incidente no obturador. No arranjo diferencial $\bar{r} = 4,8 \text{ cm}$ (La 59) e na figura III.5 (a) aparece a função de transmissão do "chopper" para esse valor de \bar{r} e para $2d = 0,4 \text{ cm}$ e $R_0 = 73 \text{ cm}$.

Para o estudo da resolução do espectrômetro de tempo de voo, diferentes contribuições precisam ser consideradas. A mais importante é a largura em tempo do pulso de nêutrons que o "chopper" origina, que dá uma imprecisão no instante de formação do pulso. Para o estudo dessa contribuição, δt_ω , podemos nos restringir a nêutrons de velocidade v_0 , para os quais a função de transmissão $T(\alpha, v_0)$ é um triângulo de base $2d/r$ (La 59).

A geometria essencial do espectrômetro é determinada por uma fonte emissora de comprimento $2D_1$ localizada a uma distância L_1 do centro do "chopper" e por um detetor de comprimento $2D_2$ localizado a uma distância L_2 do centro do "chopper". À medida que o "chopper" gira, suas fendas varrem a fonte emissora e o detetor; a colimação do feixe, ou abertura angular do pulso de nêutrons, é determinada pela abertura angular do "chopper", $2d/r$, e pelo menor dentre os ângulos $2D_1/L_1$ e $2D_2/L_2$, que será denotado $2D/L$.

Admitindo-se um fluxo de nêutrons constante sobre a superfície emissora efetiva e uma eficiência constante sobre a superfície detetora efetiva, a intensidade transmitida pelo "chopper" e detetada é dada pela con-

volução da função de transmissão triangular com uma função retangular. A forma analítica dessa intensidade transmitida, que é a função de resolução do espectrômetro expressa em função do ângulo de rotação do "chopper", depende das larguras relativas do triângulo e do retângulo. Larsson (La 59) deduziu os resultados para $d/r \leq 2D/L$. Neste laboratório (He 67) (Am 68) (Am 69) foi feita a análise para o caso $2D/L \leq d/r$, que ocorria no arranjo de feixe direto.

No arranjo diferencial, estamos no caso mais comum $d/r \leq 2D/L \leq 2d/r$, em que a transmissão máxima varia entre 0,75 e 1 e a resolução pode ser expressa aproximadamente por uma função gaussiana cuja largura na meia altura é (La 59):

$$\Gamma_{1/2} = \frac{2D}{L} + \frac{2d}{r} - 2 \sqrt{\left(\frac{d}{r}\right)^2 - \left(\frac{d}{r} - \frac{D}{L}\right)^2}$$

e, portanto, varia no intervalo $2d/r \geq \Gamma_{1/2} \geq (3 - \sqrt{3})d/r$.

$$\text{Numa escala de tempo, obtemos: } \delta t_{\omega} = \frac{\Gamma_{1/2}}{\omega}$$

Devemos levar em conta ainda duas contribuições para a resolução total do espectrômetro: uma devida à imprecisão na distância de voo, pois o detetor tem uma espessura finita, e outra dada pela largura de canal δt_c do analisador de tempo.

A imprecisão devida à largura de canal tem uma distribuição retangular; admitimos que a incerteza na distância de voo tem também uma distribuição retangular, de largura ℓ/v , onde ℓ é a espessura efetiva do detetor para nêutrons de velocidade v .

Para podermos somar as três contribuições da resolução, aproximamos as duas funções retangulares para gaussianas de mesmo máximo e mesma área. Dessa maneira, a resolução total do espectrômetro será uma função gaussiana, de meia largura

$$\delta t = \sqrt{(\delta t_{\omega})^2 + 0,8825 \left[\left(\frac{\ell}{v}\right)^2 + (\delta t_c)^2 \right]}$$

Nas condições normais de operação do espectrômetro no arranjo diferencial, a colimação é determinada pela superfície detetora, sendo

$$\frac{2D}{L} = \frac{20,3}{315} = 0,0644.$$

Resulta $\Gamma_{1/2} = 0,0664.$

Para $\omega = 1361 \text{ rd/seg (13.000 rpm),}$

$$l = \pi/4 \times 2,34 = 1,84 \text{ cm}$$

$$\delta t_c = 16 \text{ } \mu\text{seg e}$$

$$\lambda = 3,965 \text{ \AA}$$

obtemos

$$\delta t \approx 54 \text{ } \mu\text{seg}$$

Para nêutrons de 1 \AA obtemos $\delta t = 51 \text{ } \mu\text{seg}.$

A resolução em tempo esperada do espectrômetro de tempo de voo é portanto de 1,7% para nêutrons de 4 \AA , chegando a 6,4% para nêutrons de 1 \AA .

III.2.5 - Resolução Experimental e Calibração do Espectrômetro

Pode-se calibrar e determinar experimentalmente a resolução de espectrômetros para nêutrons lentos através de medidas da transmissão de substâncias policristalinas, como Be, Fe, grafite, que apresentam degraus de Bragg característicos. A partir da curva medida do degrau, alargada pela resolução, traçam-se duas retas, uma pela parte inferior e outra pela parte superior do degrau. A reta tangente à curva no seu ponto de inflexão intersepta as duas retas que definem o degrau nos pontos F_1 e F_2 , como é visto na figura III.6. Como foi estudado em detalhe (Am 68) (Am 69), a meia altura do degrau, ou seja, a abscissa correspondente ao valor $\frac{1}{2} (F_1 + F_2)$ pode ser utilizada para a calibração da escala de tempo de voo, dentro de 0,2% de erro. Por outro lado, a largura do degrau, definida como a diferença entre as abscissas correspondentes aos pontos F_1 e F_2 , é $1,0645 \delta t$, onde δt é a largura na meia altura da função de resolução gaussiana.

No arranjo de feixe direto (He 67) (Am 68) foi medida a transmissão do ferro policristalino na região do último degrau de Bragg, relativo ao conjunto de planos (110) e correspondente a nêutrons de $4,046 \text{ \AA}$, para várias velocidades de rotação do "chopper". Dessa forma foi possível verificar o comportamento da resolução com a velocidade do "chopper", que concordou com a previsão teórica, bem como efetuar uma calibração independente da rotação do "chopper".

No arranjo diferencial, em que um filtro espesso de Be refrigerado é usado na obtenção do feixe de nêutrons frios, o espectro transmitido pode ser aproximado por uma função degrau. Neste caso, a calibração e a resolução podem ser obtidas pela medida desse espectro.

Como a medida do feixe direto não pode ser efetuada facilmente, a calibração e determinação experimental da resolução foram feitas medindo-se o espectro dos nêutrons espalhados por uma amostra metálica de vanádio. O vanádio é usualmente escolhido por apresentar um espalhamento totalmente incoerente, e por ter um espalhamento quase-elástico desprezível.

A figura III.6 mostra o espectro de nêutrons espalhados pelo vanádio num ângulo de espalhamento de $21,5^\circ$. Obtêm-se para a resolução experimental $\delta t_{\text{exp}} = 54 \pm 4 \text{ \mu seg}$, o que concorda perfeitamente com o valor calculado teoricamente no item anterior.

No caso de medidas diferenciais, é muito importante termos certeza da forma da função resolução, devido à análise do alargamento da linha quase-elástica. Assim, na figura III.6 vemos também o resultado da convolução feita de acordo com o que foi discutido em (Am 69) do degrau linear com uma resolução gaussiana de largura 54 \mu seg , apresentando uma concordância razoável.

Quanto à calibração do "chopper", se houver um defasamento angular $\Delta\phi$ entre a posição da bobina e do imã no instante da formação do pulso no centro do "chopper", o sinal de disparo é enviado com uma diferença de tempo $\Delta t_1 = \Delta\phi/\omega$. É possível chegarmos à condição $\Delta\phi = 0$ através de ajustes su-

cessivos da posição da bobina.

Porém, o tempo de voo medido não concorda exatamente com o valor calculado, mesmo quando o degrau não varia mais de posição com a velocidade do "chopper" (He 67) (Am 69). Observa-se um deslocamento fixo Δt_2 , que é independente de ω , mas que varia com a distância entre a bobina e o disco onde o imã rotativo está colocado.

Como nas medidas de espalhamento é utilizada uma velocidade fixa para o "chopper" (~ 13000 rpm), não é necessário obter-se um ajuste rigoroso da posição da bobina. Basta que o deslocamento Δt_1 não seja sensível a desvios de 1% em ω .

Nessas condições a calibração através da medida do vanádio permite a determinação experimental do atraso $\Delta t = \Delta t_1 + \Delta t_2$, que entra como uma correção constante na conversão do número de canal N para tempo de voo t do nêutron, através da relação (He 67):

$$t = (N - 0,5) \delta t_c - 15 + \Delta t$$

válida para larguras de canal $\delta t_c \leq 16 \mu\text{seg}$.

O comprimento de onda λ (em Å) de um nêutron com um tempo de voo t (em μseg) numa distância l (em metros) é dado por

$$\lambda = \frac{t}{252,83 l}$$

III.2.6 - Correções do Espectro Medido

Diversas correções devem ser aplicadas às contagens armazenadas em cada canal do analisador.

Em medidas de espalhamento inelástico, a correção para o tempo morto do analisador, que foi estudada em detalhe (He 67) para as medidas de transmissão, é desprezível, devido à baixa razão de contagens.

A primeira correção a ser feita é a subtração do espectro devido ao espalhamento pelo porta-amostra e à radiação de fundo. Esse espectro

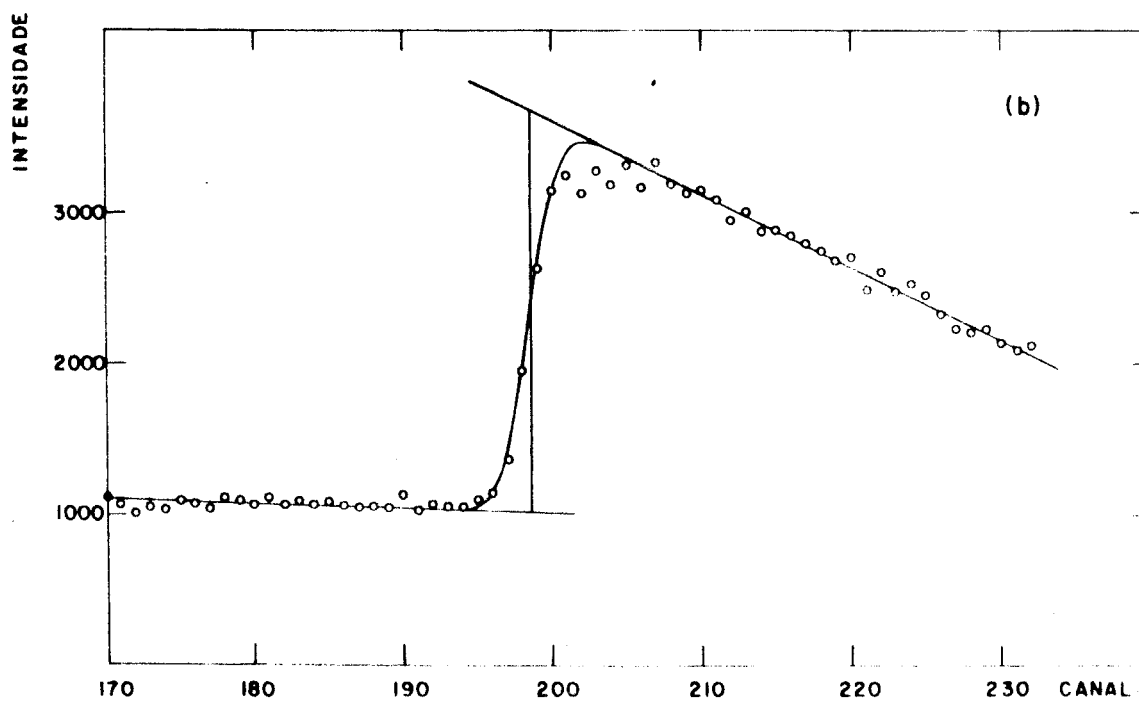
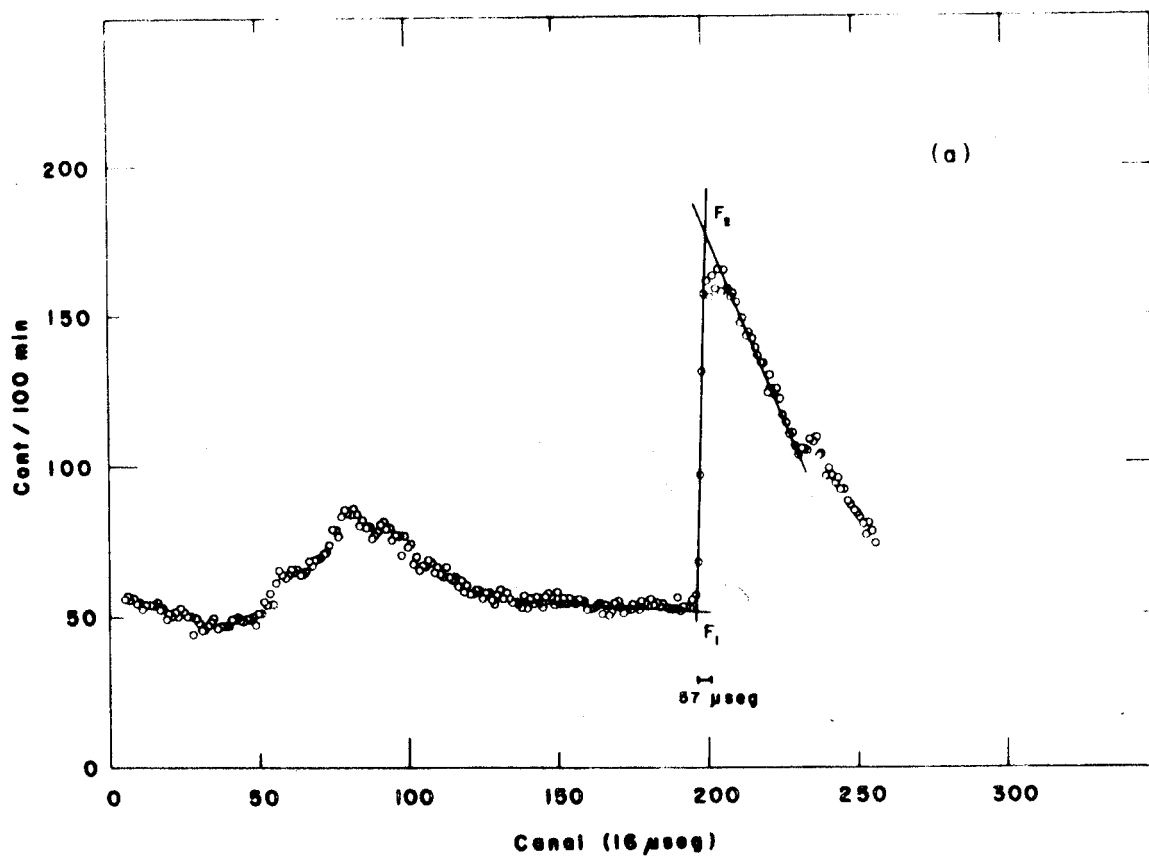


Fig. III.6 - Espectro de nêutrons espalhados pelo vanádio em $21,5^{\circ}$.

(a) - Espectro total, sendo indicadas as retas que definem a largura do degrau.

(b) - Pico elástico, com o degrau e a curva de convolução com a resolução teórica.

de "back-ground" (BG) tem duas componentes; a contribuição dependente do tempo é devida aos nêutrons lentos espalhados pelo porta-amostra de alumínio e também aos nêutrons rápidos e da região de ressonância, que passam através das placas de cádmio, como se o rotor contivesse apenas uma grande abertura total. A contribuição independente do tempo é devida à radiação de fundo do ambiente, que acaba atingindo os detetores apesar das blindagens.

Tanto a parte independente do tempo como a contribuição dependente do tempo devida aos nêutrons mais rápidos pode ser função da própria presença da amostra espalhadora.

Para obtermos uma estimativa o mais exata possível desse espectro, são efetuadas quatro medidas: espectro espalhado pelo porta-amostra cheio (A), espectro espalhado pelo porta-amostra vazio (PA) e ainda essas duas medidas colocando-se uma fôlha de cádmio na saída do "chopper".

O espectro de "back-ground" é estimado através dessas medidas, normalizadas para uma mesma contagem de monitor, ou seja

$$BG = PA + (A + Cd) - (PA + Cd)$$

Podemos verificar que a estimativa foi correta se chegarmos a um espectro corrigido ($A - BG$) com intensidade praticamente nula nos primeiros 35 canais, devido à queda de intensidade com o fator de população dos níveis de energia.

No arranjo de feixe direto, a contribuição de nêutrons rápidos no BG era bastante grande, aparecendo nitidamente os picos correspondentes às posições de 0° e 180° do "chopper" (He 67). No arranjo diferencial ela é praticamente desprezível, como é visto na figura III.7, onde aparecem as três medidas de "back-ground" para um ângulo de espalhamento de 50° . Não aparecem picos bem definidos nas medidas com cádmio, mas existe uma diferença de nível entre os dois espectros, pois a presença da amostra espalhadora influi bastante no nível da radiação de fundo.

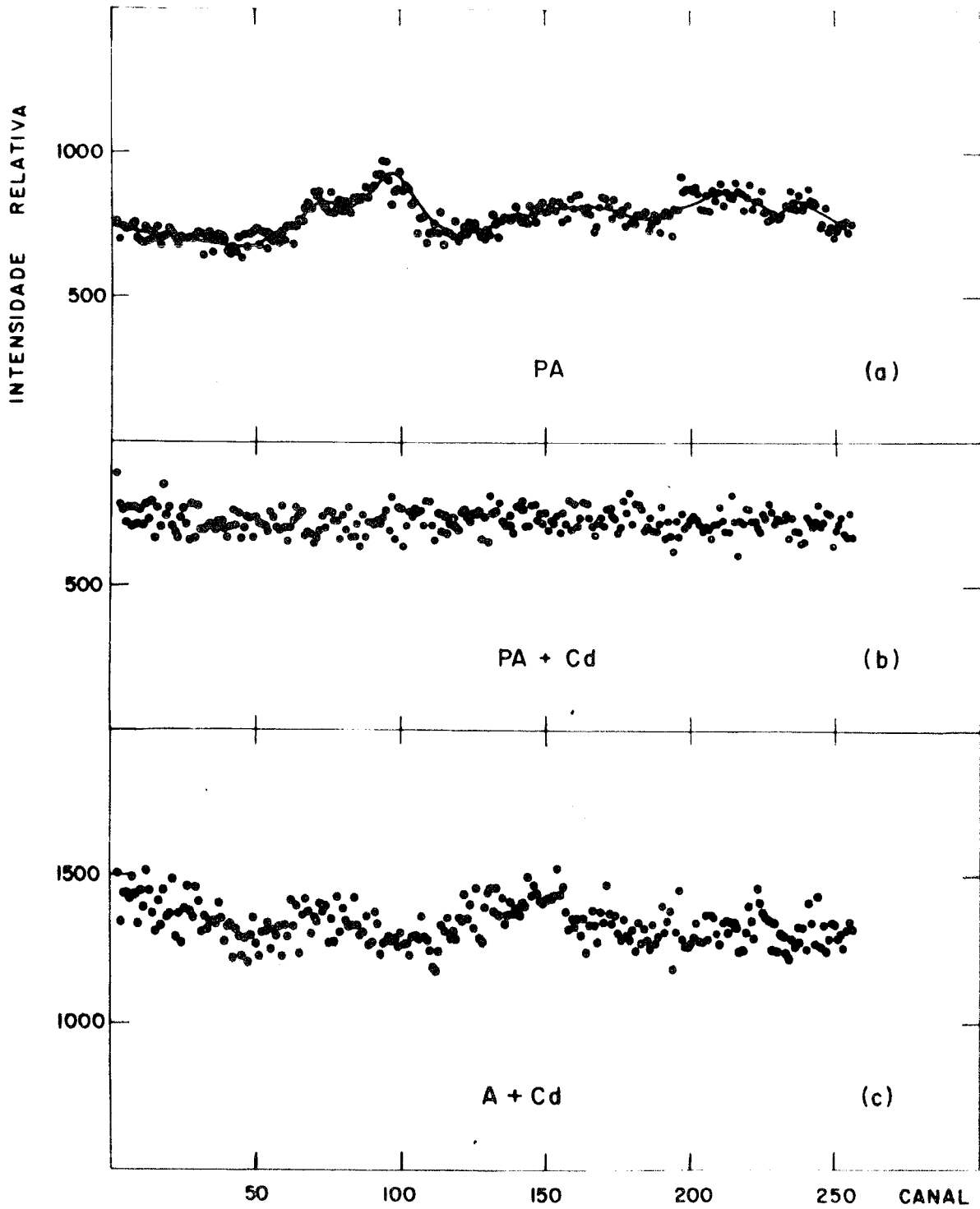


Fig. III.7 - Medidas de "back-ground" no ângulo de 50°

- (a) - Porta-amostra vazio.
- (b) - Porta-amostra com cãdmio.
- (c) - Amostra com cãdmio.

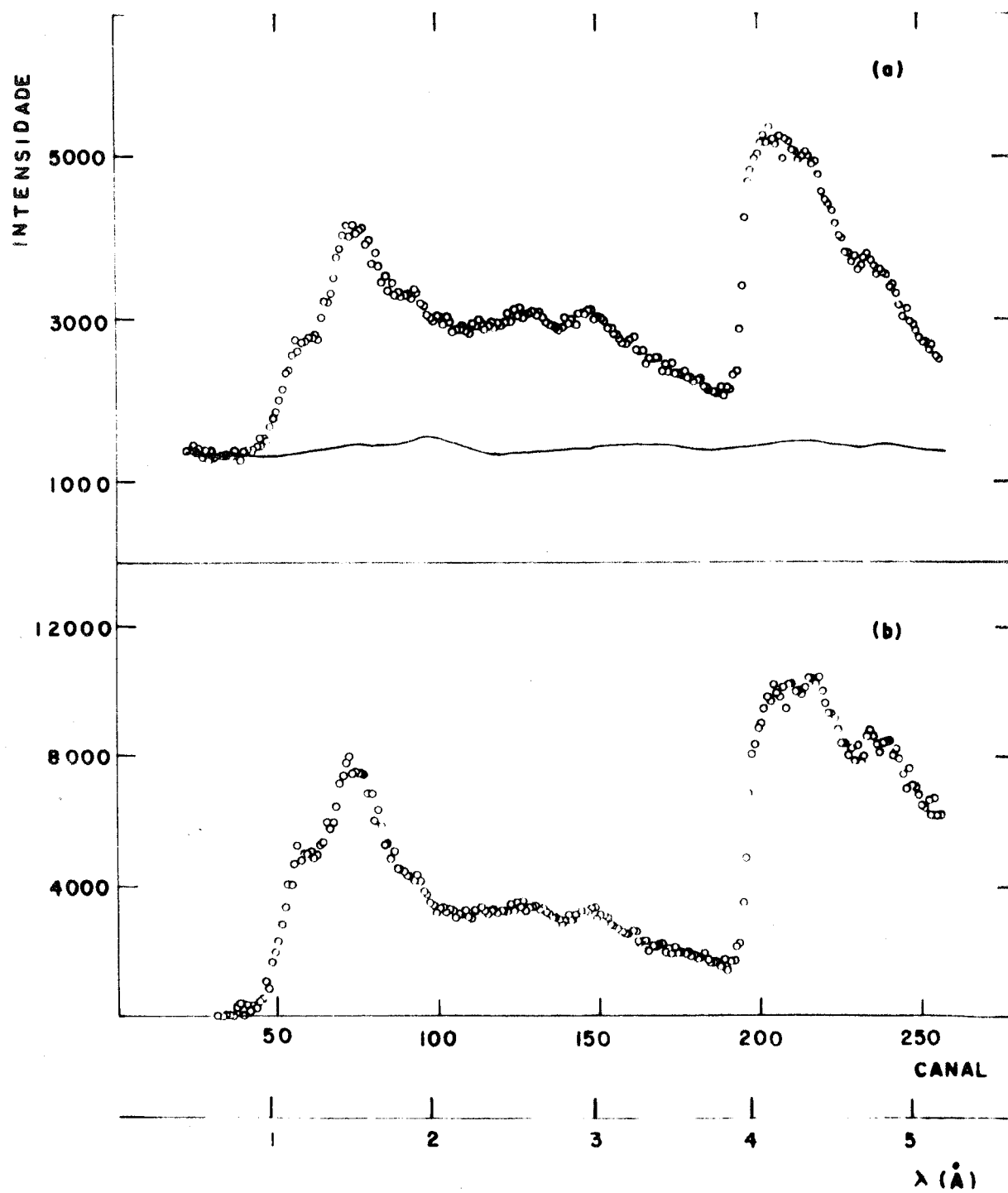


Fig. III.8 - Exemplo de resultado obtido no ângulo de 50° .

(a) - Espectro medido e curva de "back-ground".

(b) - Espectro corrigido.

Assim, o espectro de "back-ground" a ser retirado da medida de interesse consta de uma curva devida ao espectro dos nêutrons espalhados pelo porta-amostra de alumínio, normalizada para a mesma contagem do monitor, acrescida de uma constante.

Na figura III.8 (a) vemos um exemplo de espectro medido, com a curva de "back-ground" estimada da maneira descrita acima.

Depois de retirado o "back-ground", o espectro deve ainda ser corrigido para a função de transmissão do "chopper", espalhamento no ar e eficiência dos detectores; todas essas correções dependem da energia do nêutron.

Não é feita correção para o espalhamento no alumínio atravessado pelo feixe; esse efeito, se por um lado é pequeno, por outro é bastante difícil de ser calculado corretamente, devido às descontinuidades (degraus de Bragg) na seção de choque do alumínio.

O fator de correção multiplicativo total aparece na figura III.5(b). Podemos notar que as regiões para $\lambda < 1 \text{ \AA}$ e $\lambda > 4,8 \text{ \AA}$ são fortemente influenciadas por esse fator.

Na figura III.8(b) vemos o espectro depois de corrigido.

Quando se analisa um espectro, é bom lembrar de pequenos efeitos que não foram levados em conta nas correções efetuadas. Assim, para o "chopper" a 13000 rpm, há uma pequena superposição do pulso de 360° para os canais de 0 a 60. Além disso, existe sempre uma contribuição devida ao pulso de 180° que ocorre a partir do canal 208 para 13000 rpm.

III.2.7 - Espectro de Nêutrons Frios

O espectro de nêutrons frios que emerge do reator e incide na amostra foi medido colocando-se o "chopper" na posição da amostra, com um detector a uma distância de 1,5 metros na direção do feixe.

O espectro obtido, corrigido para os efeitos mencionados no ítem anterior, aparece na figura III.9. Vê-se nitidamente os degraus devidos aos planos (111) do alumínio em 4,66 Å e do chumbo em 5,7 Å. O degrau dos planos (200) do alumínio e (110) do ferro, em 4,05 Å, é responsável pela pequena corcova no degrau de berílio. A intensidade residual abaixo do degrau é devida ao penúltimo degrau de Bragg do berílio.

Um problema importante, associado à análise do alargamento da linha quase-elástica, é a definição de uma forma analítica para o espectro incidente na amostra. O espectro ideal seria $\phi(E) \propto E dE$, com um degrau abrupto em 3,96 Å; o espectro corrigido teria portanto um comportamento $\phi(\lambda) \propto \lambda^{-5} d\lambda$. Vemos na figura III.9 uma comparação desse espectro ideal com o espectro medido. Ainda que em linhas gerais o comportamento seja do mesmo tipo, o que indica que esse espectro ideal pode ser adotado para estudo do espalhamento inelástico, a concordância não é suficientemente boa para estudo do espalhamento quase-elástico.

Na figura III.10(a) aparece o espectro espalhado pelo vanádio em 21,5⁰, já corrigido. Fizemos a convolução do espectro incidente com uma função de resolução gaussiana de largura 54 μ s, admitindo um espectro $E dE$ e um espectro $\phi(E) = C^{te}$, o que resultaria numa distribuição $\phi(\lambda) \propto \lambda^{-3} d\lambda$.

Vemos que o segundo apresenta uma queda muito mais próxima do resultado obtido, porém com um excesso de intensidade no pico; a redução de intensidade é devida ao degrau em 4,05 Å. Tentamos então o ajuste com um espectro apresentando dois degraus, e a melhor concordância, vista na figura III.10(b), foi obtida com um espectro

$$\phi(E) = \begin{cases} 1 & \text{para } E \leq 5 \text{ meV} \\ 0,85 & \text{para } 5 \leq E < 5,2 \text{ meV} \\ 0 & \text{para } E > 5,2 \text{ meV} \end{cases}$$

Para efeitos de análise do alargamento da linha quase-elástica será adotada essa forma para o espectro de nêutrons frios incidente na a-

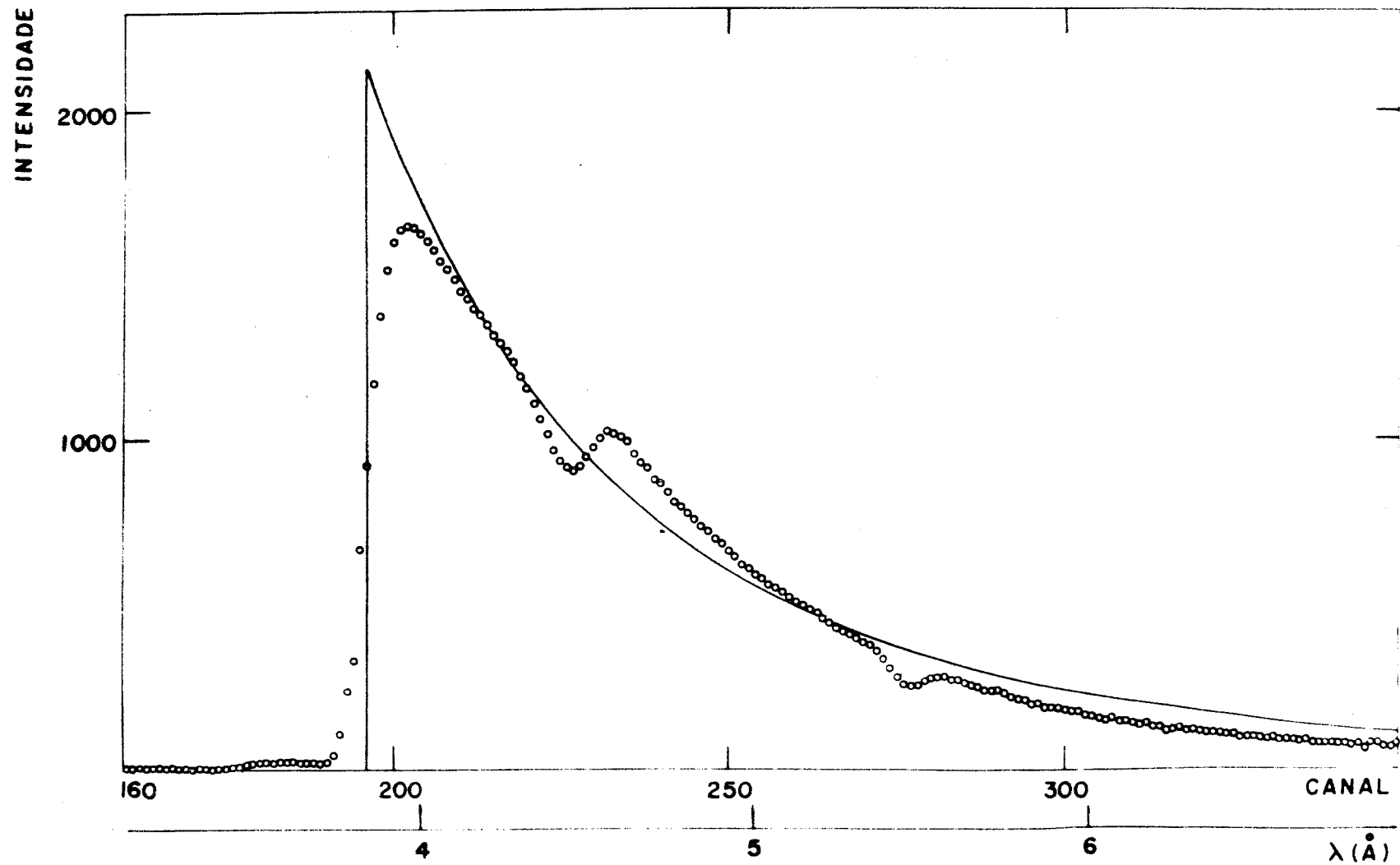


Fig. III.9 - Espectro de nêutrons frios que atinge a amostra.

A curva contínua corresponde ao espectro ideal EdE.

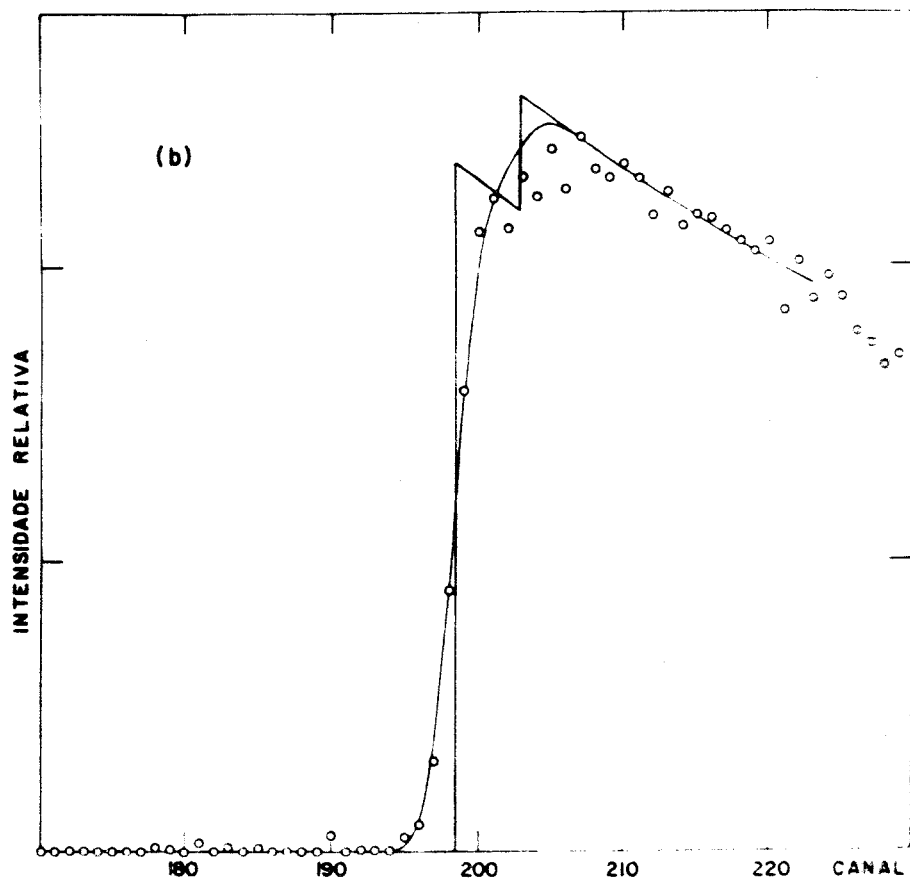
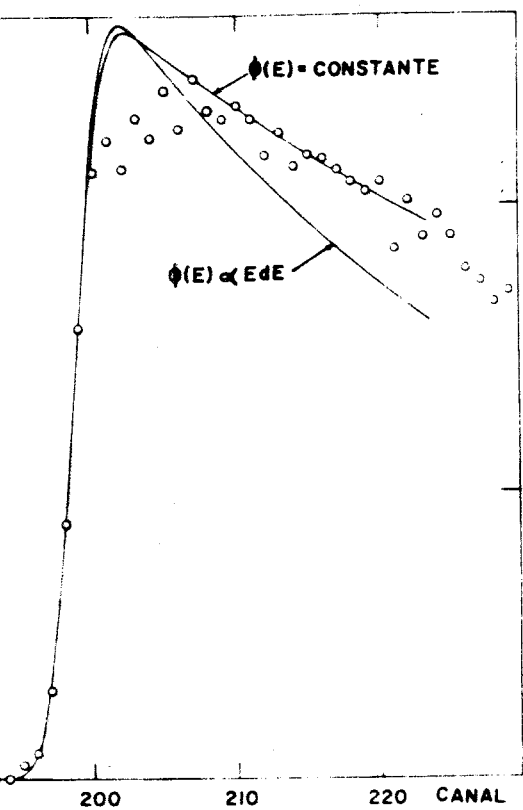


Fig. III.10 - Pico elástico espalhado pelo vanádio em $21,5^\circ$, já corrigido.

- (a) - Curva teórica de convolução com um único degrau.
- (b) - Curva teórica de convolução com dois degraus.

III.3 - ESPECTRÔMETRO DE CRISTAL DO IEA

III.3.1 - Descrição do Arranjo Experimental

O espectrômetro de cristal foi construído nas oficinas do IEA em 1959, sendo de um modo geral análogo àqueles descritos na literatura (Hu 50) (Bo 53). Sua descrição foi feita em (Fu 70).

O espectrômetro estava localizado junto à saída do canal de irradiação radial nº 10, conforme esquema geral da figura III.11. Após atravessar o primeiro colimador, situado no canal de irradiação, o feixe de nêutrons emergentes incide sobre um monocristal. O feixe de nêutrons difratado pelo cristal, ou feixe refletido, é transmitido pela amostra, atravessa o segundo colimador e é recolhido por um detetor BF_3 . As diferentes energias dos nêutrons são obtidas variando o ângulo do cristal em relação à direção do feixe incidente.

O aparelho é constituído por um eixo vertical de aço sobre um pedestal maciço, no qual estão assentados a mesa de apoio do cristal e o braço onde se apoiam a amostra, o segundo colimador, o detetor de 1" de diâmetro e 20" de comprimento ativo e sua blindagem de parafina com boro.

O sistema de ajuste do cristal possui seis graus de liberdade. O braço e a mesa podem ser movimentados independentemente ou engrenados na relação 2:1, de modo a manter a relação de Bragg, isto é, quando o ângulo de Bragg é θ , o ângulo do braço é 2θ , a fim de que o feixe refletido pelo cristal sempre atinja o detetor. Os movimentos são comandados a distância por um sistema de controle de servomecanismo, e os ângulos podem ser lidos em uma escala vernier com a precisão de 0,01 grau.

Um pequeno detetor BF_3 de 1/2" de diâmetro, colocado junto à saída do 1º colimador, é utilizado como monitor. Os tempos de contagem para o detetor principal são condicionados a uma contagem predeterminada do canal de monitoração, eliminando-se dessa forma qualquer efeito de flutuação na potência do reator. A eletrônica de contagem é convencional e utiliza equipa -

mento Ridl.

A resolução do espectrômetro é dada por

$$\Delta\lambda = 2d \cos\theta \Delta\theta$$

sendo d a distância interplanar dos planos refletoras e $\Delta\theta$ a resolução angular, determinada pelos dois colimadores e pela estrutura de mosaico do cristal monocromador utilizado (Fu 70).

III.3.2 - Cristal Monocromador e Filtros

Um problema importante que aparece na utilização de um espectrômetro de cristal é a contaminação de ordens superiores, correspondendo a $n = 2, 3$, etc na relação de Bragg. Dessa forma, além do comprimento de onda λ desejado, existem no feixe refletido contribuições de $\lambda/2$, $\lambda/3$, etc.

A operação do espectrômetro de cristal no lado dos comprimentos de onda maiores, ou energias menores, do que o pico do espectro maxwelliano, requer cuidados especiais na escolha de cristais monocromadores adequados e utilização de filtros eficientes para a eliminação da contaminação de ordens superiores. Com o espectrômetro de cristal, sem se lançar mão de nenhum recurso especial, pode-se efetuar corretamente medidas no intervalo de $0,3 \text{ \AA}$ a $1,2 \text{ \AA}$. Em estudo detalhado (Fu 70) foi verificado que a combinação de um filtro de quartzo com a utilização das reflexões dos planos (111) de um monocristal de germânio, para o qual a reflexão de 2ª ordem é proibida, permite estender o intervalo de operação do aparelho até $0,01 \text{ eV}$ ($\approx 3 \text{ \AA}$).

Entretanto, para as medidas de transmissão desta tese, precisávamos de nêutrons com $\lambda > 4 \text{ \AA}$. Para isso foi feito inicialmente um estudo de cristais e filtros que pudessem garantir a operação do espectrômetro nessa região de comprimentos de onda.

Após estudos da mica como possível monocromador, foi escolhido um cristal de magnetita, que é preferível por ter reflexão de segunda ordem proibida. Estabelecemos, através da medida da seção de choque total do

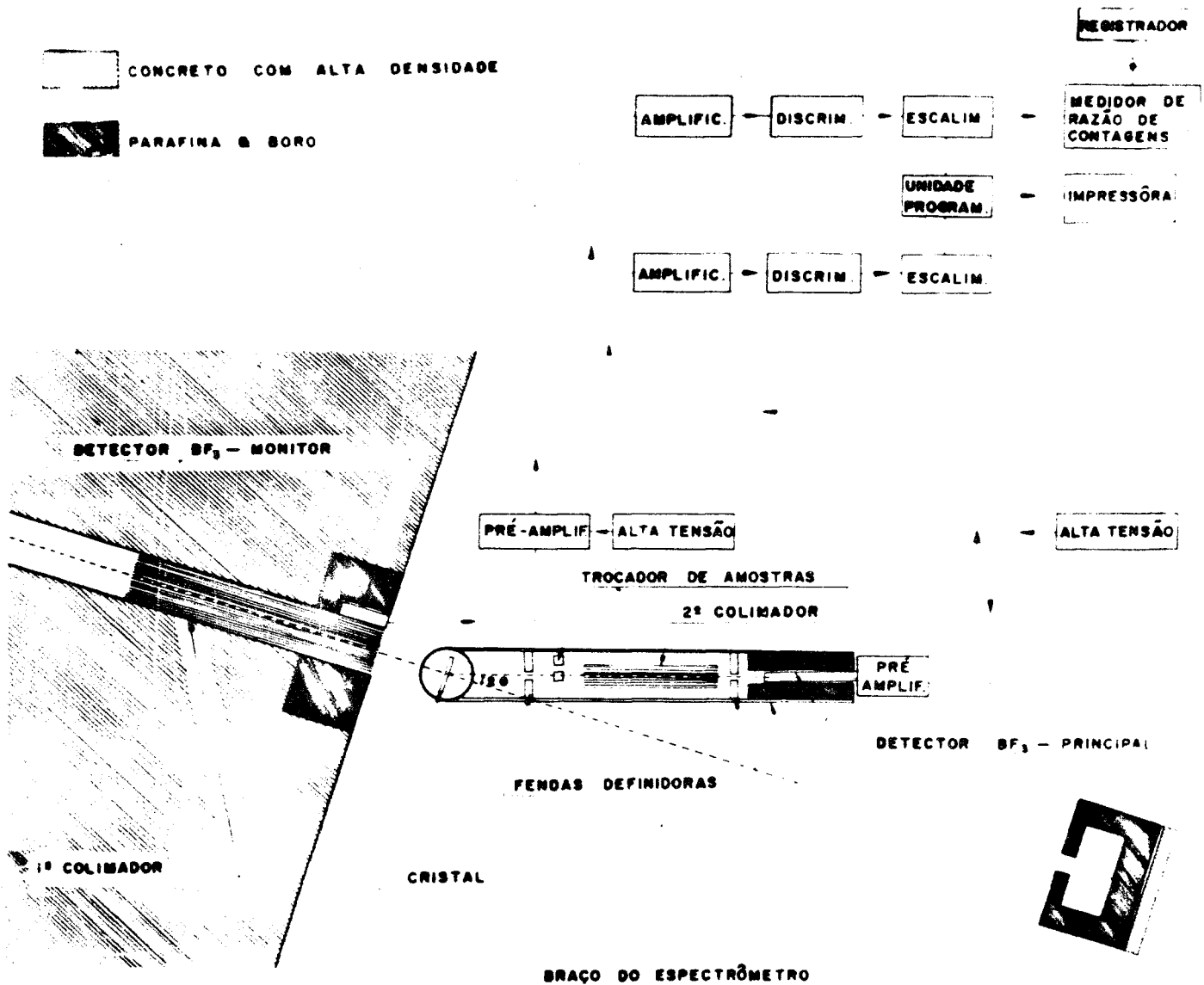


Fig. III.11 - Diagrama do espectrômetro de cristal.

ouro, os arranjos de filtros a serem utilizados com o cristal de magnetita . Na região de 4 \AA a $6,5 \text{ \AA}$, é suficiente, apenas um filtro de berílio polí - cristalino de 10 cm. Na região acima de $6,5 \text{ \AA}$ precisa ser acrescentado um fil - tro de chumbo de 20 cm. Os filtros são colocados no tubo de irradiação, após o 1º colimador.

Foram também efetuadas medidas de seção de choque total da água, para testar a boa geometria do sistema, bem como a espessura livre do porta-amostra utilizado.

Com a geometria e o cristal monocromador de magnetita utiliza - dos, a resolução angular é $\Delta\theta = 4,85 \times 10^{-3}$ rd, correspondendo a uma resolu - ção $\Delta\lambda = 0,04 \text{ \AA}$ para o ângulo de Bragg de $38,5^\circ$, correspondente a $\lambda = 6,013 \text{ \AA}$. Assim, a resolução para nêutrons de 6 \AA é de 0,7%.

III.3.3. - Medida da Seção de Choque por Transmissão

Ao fazermos incidir um feixe colimado de nêutrons perpendicu - larmente à superfície plana de uma amostra a transmissão, definida como a ra - zão entre o fluxo transmitido e o fluxo incidente (ou entre a intensidade transmitida e a incidente), será dada por (Hu 53).

$$T = \exp (- N \times \sigma_T) \quad ,$$

sendo N o número de átomos (ou moléculas) com cm^3 da amostra, x a sua es - pessura e σ_T a seção de choque total microscópica do átomo (ou molécula).

Portanto, a seção de choque total pode ser obtida experimen - talmente observando-se a atenuação do feixe de nêutrons ao atravessar a amos - tra.

Nessas medidas da transmissão da amostra, registram-se as ra - zões de contagem obtidas sem a amostra (RD) e com a amostra (RA) no feixe , bem como as radiações de fundo correspondentes (RBD e RBA), obtidas interpon - do-se uma placa de cádmio no feixe. A transmissão será

$$T = \frac{RA - RBA}{RD - RBD}$$

As amostras líquidas são colocadas num recipiente cilíndrico; a medida RD é feita utilizando-se um porta-amostra vazio.

O número de átomos (ou moléculas) por cm^3 é dado por

$$N = \frac{N_0 \rho}{A}$$

sendo N_0 o número de Avogadro, A a massa atômica (ou molecular) da amostra e ρ sua densidade.

A espessura da amostra deve ser escolhida de forma a ter-se uma transmissão no intervalo e^{-1} — e^{-2} , para maior precisão na determinação da seção de choque total (Sh 48):

A incerteza no valor de $n = Nx$, devido à imprecisão na medida da espessura do líquido no porta-amostra, é reduzida determinando-se a es pes su ra através da medida da transmissão dos nêutrons na água, cuja seção de choque total é bem conhecida. Dessa forma, foi determinado o valor 2,533 mm para a espessura de amostra no recipiente de alumínio utilizado nas medidas.

A correção para o tempo morto do equipamento eletrônico é des pre z ível, devido à baixa razão de contagem na região $\lambda > 4 \text{ \AA}$.

Os erros estatísticos na transmissão e na seção de choque são calculados por propagação de erros; o desvio padrão numa dada contagem é estimado pela raiz quadrada da contagem, desde que se admita uma distribuição de Poisson, o que é usualmente feito.

Para obtenção de temperaturas no intervalo de 0° a 40°C foram instaladas uma cabana de ar condicionado para refrigeração e uma lâmpada para aquecimento da amostra. O aparelho de ar condicionado e a lâmpada eram comandados por um controlador de temperatura Speedomax, acionado por termopares colocados na parte externa do porta-amostra de alumínio.

A partir da seção de choque total da molécula pode-se determi nar a seção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio, σ_H .

Admitindo-se um comportamento proporcional a λ para as seções de choque de absorção de todos os elementos constituintes da molécula, e uma seção de choque de espalhamento constante para todos os núcleos da molécula, excetuando-se o hidrogênio, os valores tabelados no relatório BNL-325 (Hu 58) para a energia térmica permitem determinar a parcela a ser subtraída da seção de choque total. Dividindo-se o restante pelo número de átomos de hidrogênio na molécula, obtém-se o valor de σ_H , que corresponde a uma seção de choque de espalhamento média por átomo de hidrogênio.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS: ANÁLISE E DISCUSSÃO

IV. 1 - MEDIDAS DE TRANSMISSÃO DO tert-BUTANOL

IV.1.1 - σ_H em função do comprimento de onda do nêutron

Foram feitas medidas de transmissão variando o comprimento de onda do nêutron no intervalo entre 3,5 Å e 7,5 Å, nas temperaturas de 13°C e 35°C, de acordo com o que foi discutido no item III.4, para determinação do coeficiente angular da reta $\sigma_H \times \lambda$ nos estados sólidos (fase II) e líquido.

Foram utilizadas amostras comerciais prô-análise (Merck) com pureza de 99% e contaminação máxima de água de 0,1%.

Na figura IV.1 (a) são apresentados os resultados de $n\sigma = \ln(T^{-1})$. São indicados os erros estatísticos, que não são desprezíveis para $\lambda > 6,2$ Å, quando é utilizado o filtro de chumbo, o que diminui bastante a intensidade do feixe de nêutrons monoenergéticos. Nessa região consegue-se medir apenas um ponto por dia.

Verifica-se que existe uma diferença definida entre os resultados nas fases sólida e líquida.

Para determinar a seção de choque total, e a seção de

choque de espalhamento por átomo hidrogênio, σ_H , necessita-se do valor de n , número de átomos por barn da amostra, que depende da densidade do material.

Na figura IV.1 (b) é apresentada a densidade do tert-butanol de acordo com medidas de dilatométrica (Ne 68). Antes de localizarmos essa referência, determinamos a densidade na fase líquida, utilizando um picnometro comercial, obtendo resultados similares.

Na fase líquida e na fase sólida como cristal I a determinação de n não apresenta maiores dificuldades. Entretanto, não podemos ter certeza de que após a transição de fase, para cristal II, a espessura total livre seja preenchida integralmente. Poderia ocorrer uma contração de volume com formação de espaço livre ao longo das paredes do porta-amostra, de tal forma que o valor de n para as duas fases permanecesse praticamente o mesmo. Devido a essa incerteza, a determinação de σ_H na fase sólida foi feita admitindo-se alternadamente a densidade da fase I e da fase II.

Na figura IV.2 são apresentadas as curvas de σ_H para o estado líquido e os dois extremos para o estado sólido. Através do programa MQPD, da biblioteca do CPD, foram determinados por mínimos quadrados as retas por esses pontos. Para testar a linearidade, foram feitos vários ajustes eliminando-se sucessivamente os pontos iniciais, para comprimentos de onda menores.

Na fase líquida os valores dos parâmetros obtidos para os vários conjuntos de pontos foram similares, chegando-se a

$$a = 47 \pm 1 \text{ barn} \qquad b = 8,6 \pm 0,2 \qquad b/\text{\AA}$$

Na fase sólida nota-se uma tendência de diminuição de b com aumento de λ , mostrando que na região de 4 \AA a 5 \AA ocorre uma curvatura e ainda não foi atingida a linearidade. Foi adotado o ajuste na região $\lambda > 5 \text{\AA}$, que leva aos valores

$$\text{para a densidade do cristal I} \quad \left\{ \begin{array}{l} a = 51 \pm 1 \text{ barn} \\ b = 5,8 \pm 0,2 \text{ b/\AA} \end{array} \right.$$

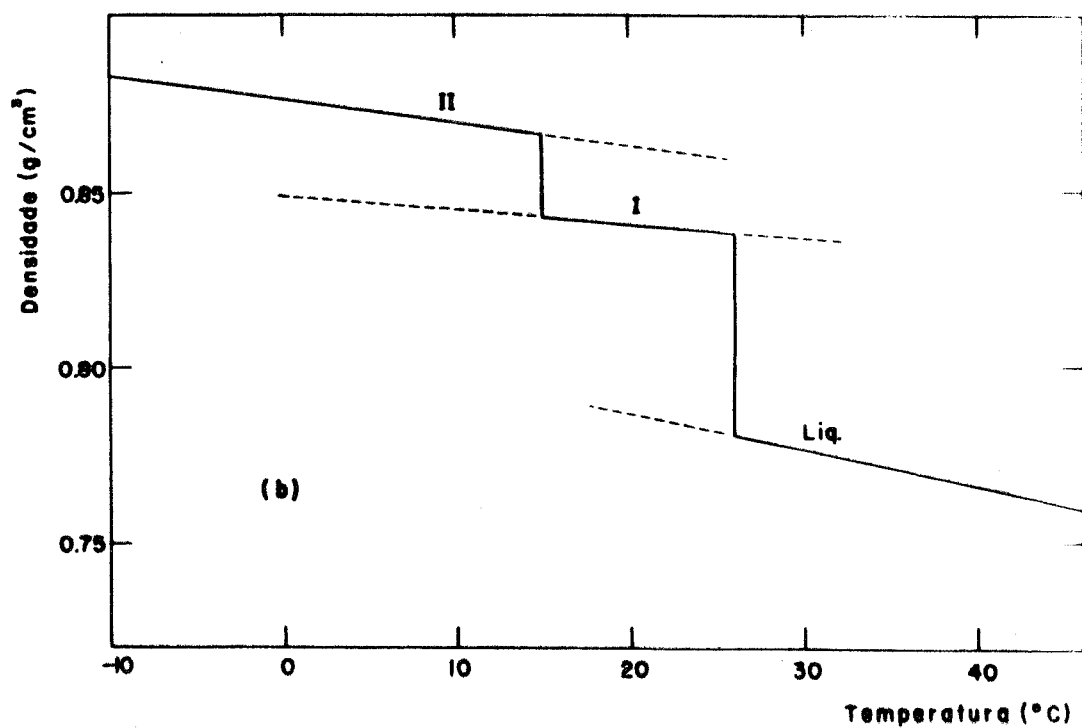
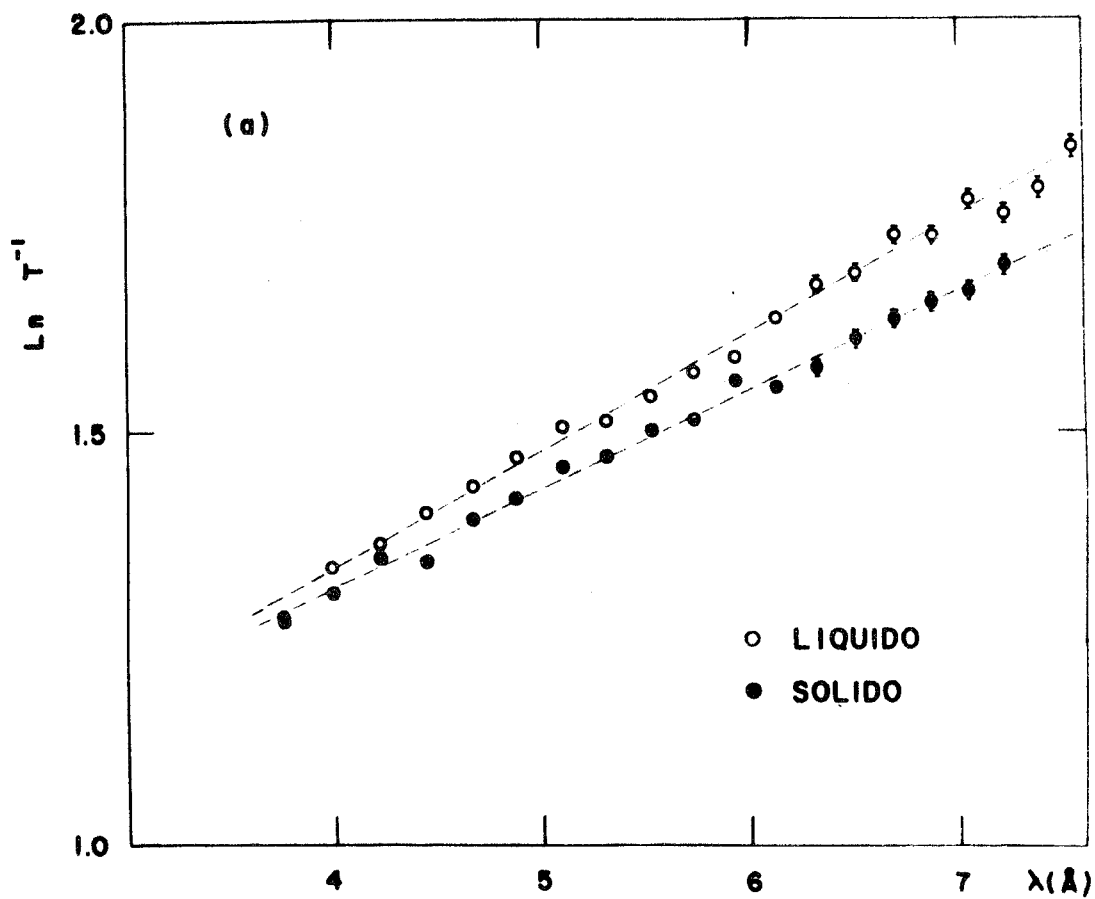


Fig. IV.1 - (a) Medidas de $n\sigma = \ln(T^{-1})$ em função do comprimento de onda do nêutron.

(b) Densidade do tert-butanol

para a densidade do cristal II $\left\{ \begin{array}{l} a = 50 \pm 2 \text{ b} \\ b = 5,6 \pm 0,3 \text{ b/\AA} \end{array} \right.$

Devido à pequena diferença entre os dois extremos, podemos adotar os valores médios para a fase sólida.

Existem duas curvas de calibração na literatura relacionando a inclinação de σ_H com a barreira que restringe a rotação interna, como foi discutido no ítem II.10: uma obtida por Rush (Ru 62) através do estudo do movimento de íons NH_4 em sais de amônia e outra obtida por Herdade (He 69) para grupos metílicos em líquidos não associados.

A inclinação depende de certa forma do intervalo de comprimento de onda considerado, uma vez que a linearidade só é atingida assintoticamente. Verificamos entretanto que nos trabalhos de Rush e Herdade inclinações da ordem das obtidas para o tert-butanol são atingidas para $\lambda > 5\text{\AA}$; portanto, o fato de nossas medidas irem só até $7,5 \text{\AA}$ não deve influenciar apreciavelmente os resultados.

Na tabela IV.1 são apresentadas as estimativas de barreiras obtidas por essas duas curvas de calibração, para as fases sólida e líquida do tert-butanol.

TABELA IV.1

Estimativas de barreiras para rotação interna

	Inclinação (b/Å)	V(kcal/mol) (Ru 62)	V(kcal/mol) (He 68)
Líquido	$8,6 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,2$
Sólido	$5,7 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,5$	$4,9 \pm 0,3$

Como a utilização de qualquer dessas curvas de calibração no caso do tert-butanol está sujeita a muitas ressalvas, vamos discutir essas estimativas para podermos atribuir-lhes algum significado.

As curvas de calibração de Rush e Herdade diferem quanto ao comportamento para barreiras pequenas, próximas ao limite de barreira ze-

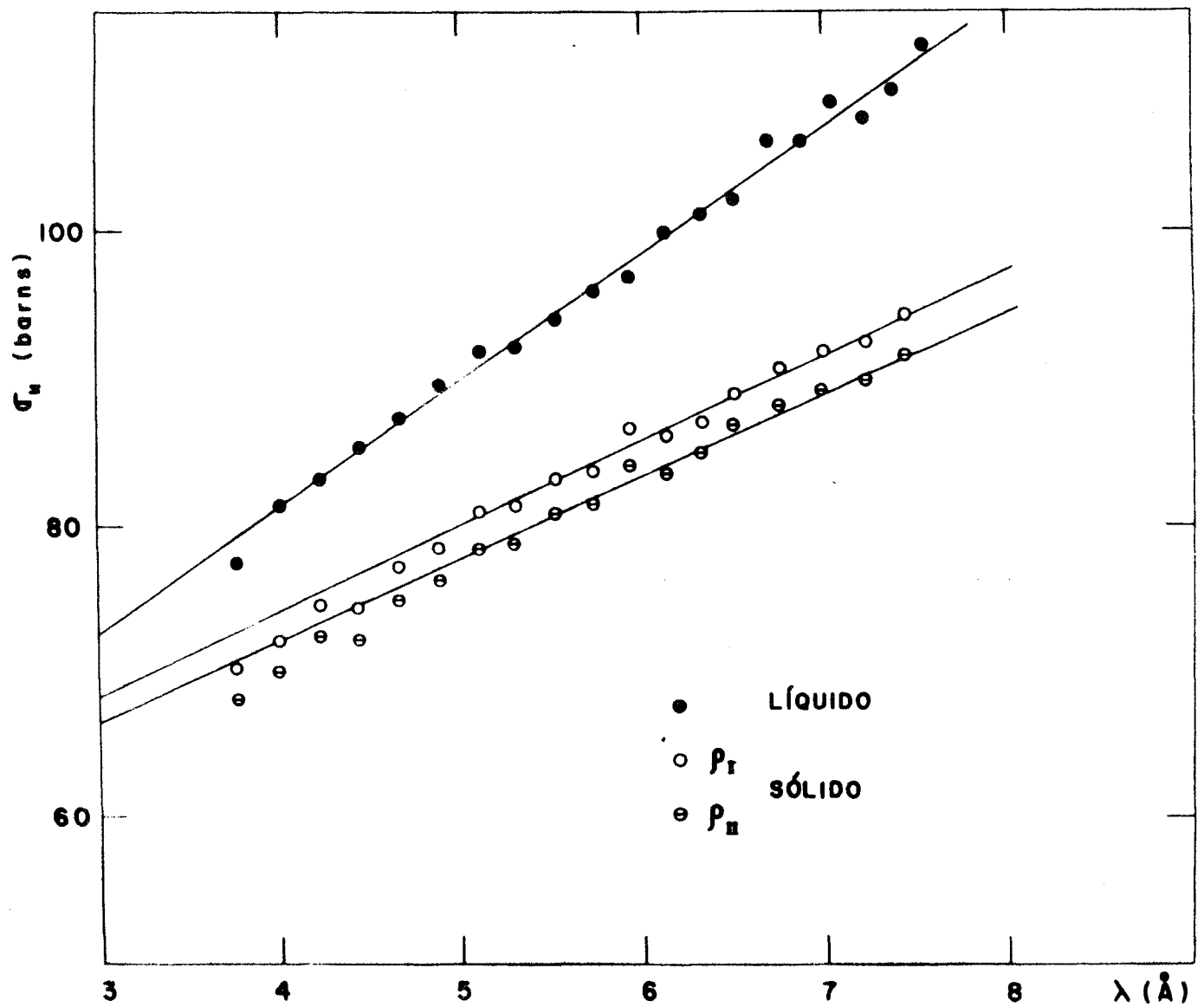


Fig. IV.2 - Seção de choque por átomo de hidrogênio em função do comprimento de onda do nêutron. No estado sólido o ajuste das retas refere-se aos pontos para $\lambda > 5$ Å.

ro, quando a primeira atinge o valor $14,5 \text{ b/\AA}$ e a segunda o valor $12,7 \text{ b/\AA}$. Na região acima de 1 kcal/mol , a curva de Herdade dá resultados que superam os de Rush por aproximadamente 1 kcal/mol .

A discrepância próxima do limite de barreira zero pode não ser muito significativa, pois o valor limite de Rush corresponde à inclinação obtida para o NH_3 gasoso ($15,5 \text{ b/\AA}$), subtraída a contribuição para os movimentos translacionais por um cálculo teórico pelo modelo de Krieger-Nelkin. Na verdade nenhum valor utilizado para calibração no estado sólido tem inclinação superior a 12 b/\AA . Por outro lado, a inclinação obtida para o CH_3I líquido próximo ao ponto de fusão, que é praticamente igual à do CH_4 gasoso ($15,4 \text{ b/\AA}$) (He 69), não segue a curva de calibração de Herdade.

Um cálculo baseado na teoria de K-N (Le 67) estima em 12 b/\AA a inclinação de um grupo CH_3 girando livremente no estado sólido. Herdade atribui a diferença de $0,7 \text{ b/\AA}$ entre essa estimativa e o valor limite de sua curva de calibração ao fato desta referir-se ao estado líquido.

Para o o-xileno líquido a curva de calibração de Rush estima a barreira em 1 kcal/mol , quando resultados termodinâmicos indicam uma barreira de $\sim 2 \text{ kcal/mol}$, utilizada na curva de calibração de Herdade. Resultados de espalhamento inelástico (Ru 65) confirmam este último valor para a barreira. Já medidas do hexametil benzeno na fase sólida (Ru 64) dão uma inclinação de $9,5 \pm 0,5 \text{ b/\AA}$, que pela curva de calibração de Rush indica uma barreira de $\sim 1 \text{ kcal/mol}$, em bom acôrdo com resultados obtidos por espalhamento inelástico (Ru 66).

Todas essas considerações parecem indicar que a diferença entre as duas curvas de calibração é motivada pelos movimentos da molécula toda na fase líquida e não por uma diferença significativa na forma das barreiras para rotação interna dos grupos CH_3 e NH_4 .

Dentro desse critério, a curva de calibração de Rush poderia ser utilizada para estimativas de barreiras para rotação interna na fa

se s \ddot{o} lida enquanto a de Herdade estimaria barreiras em l \ddot{i} quidos n \ddot{a} o associa-
dos.

Dessas considera \ddot{c} oes, julgamos poder optar pela estimati
va

$$V_0 = 3,8 \pm 0,5 \quad \text{kcal/mol}$$

para a barreira restringindo a rota \ddot{c} ao interna do grupo CH $_3$ no tert-butanol
s \ddot{o} lido.

Estamos cometendo um certo \ddot{e} rro ao estimarmos como V_0 a
barreira restringindo a rota \ddot{c} ao do grupo metil, pois na verdade temos 9 H nos
grupos CH $_3$ e um do grupo OH.

Resultados termodin \ddot{a} micos para o estado gasoso do tert-
butanol (Be 63) indicam barreiras de 3,8 kcal/mol para o grupo CH $_3$ e de
0,9 kcal/mol para o grupo OH, supondo rota \ddot{c} ao restrita "three-fold" para os
dois grupos. Teriamos portanto uma estimativa de 3,5 kcal/mol para a barrei-
ra m \ddot{e} dia no estado gasoso. Entretanto, \ddot{e} de se esperar que a barreira para o
grupo OH cres \ddot{c} a sensivelmente nos estados condensados, devido \ddot{a} associa \ddot{c} ao
que ocorre, havendo indica \ddot{c} oes de forma \ddot{c} ao de tr \ddot{i} meros c \ddot{i} clicos (Fe 66). Por
tanto \ddot{e} de se esperar no estado s \ddot{o} lido, no caso de n \ddot{a} o haver altera \ddot{c} ao da bar-
reira para o grupo CH $_3$, um valor m \ddot{e} dio mais pr \ddot{o} ximo de 3,8 kcal/mol.

A concord \ddot{a} ncia entre nossos resultados experimentais e es-
ta estimativa indica que a rota \ddot{c} ao interna do grupo metil n \ddot{a} o \ddot{e} sens \ddot{i} vel \ddot{a} s
transi \ddot{c} oes de fase e de estado, sendo portanto praticamente independente das
for \ddot{c} as intermoleculares.

Portanto, o acresc \ddot{i} mo da se \ddot{c} ao de choque na fase l \ddot{i} quida
deve ser atribu \ddot{i} do \ddot{a} s contribu \ddot{i} oes de movimentos translacionais e rotacionais
da mol \ddot{e} cula como um todo, e n \ddot{a} o a uma altera \ddot{c} ao na liberdade de movimento dos
grupos metil. Realmente, n \ddot{a} o teria sentido supormos no estado l \ddot{i} quido uma bar-
reira menor que no estado gasoso.

O desacordo entre o valor da barreira estimado pela cur-

va de calibração de Herdade para a fase líquida e a barreira real pode indicar uma contribuição maior devida aos movimentos da molécula toda no tert-butanol do que nos compostos considerados em (He 69). Entretanto, os movimentos translacionais num líquido associado, como é o tert-butanol, dificilmente seriam mais livres do que em compostos não associados. Como os movimentos rotacionais contribuem mais que os translacionais para o espalhamento de nêutrons, uma explicação possível seria que os movimentos rotacionais, ainda que restritos, da molécula toda fossem mais significativos no tert-butanol que nos compostos estudados em (He 69).

A inclinação obtida para a fase líquida do tert-butanol não está em desacordo com resultados obtidos neste laboratório (Ro 72a) para outros alcoóis, como é visto na tabela IV.2.

TABELA IV.2

Composto	Inclinação (b/Å)	
	(Ro 72a)	Este trabalho
Metanol	11,5 ± 0,1	
Etanol	8,7 ± 0,1	
n-propanol	7,7 ± 0,1	
iso-propanol	8,6 ± 0,1	
n-butanol	7,9 ± 0,1	
tert-butanol		8,6 ± 0,2
Etanodiol	4,8 ± 0,1	
Propanotriol	4,6 ± 0,1	

IV.1.2 - σ_H em função da temperatura da amostra

Foram feitas medidas de transmissão para nêutrons de 6,13 Å, no intervalo de temperatura de 0°C a 40°C, para estudo das transições de estado e de fase.

Foi escolhido o maior comprimento de onda possível de ser medido apenas com o filtro de berílio, de forma a termos intensidade suficiente para completarmos num dia uma série de medidas cobrindo todo o inter

valo de temperatura de interêsse.

Foram efetuadas 37 sêries de medidas independentes, sendo algumas por resfriamento; outras foram obtidas por aquecimento da amostra, após uma permanência de pelo menos uma hora no nitrogênio líquido ou num banho de água e gelo. Além disso, em algumas medidas foi trocada a amostra, enquanto outras vezes foi utilizada uma amostra que já permanecia por 24 horas no porta-amostra. Na tabela IV.3 vemos um esquema das várias condições experimentais das medidas.

TABELA IV.3

	Só resfriamento	Só aquecimento (N)	Resfriamento + aquecimento			Total
			N	gelo	nada	
A. nova	10	1	4	6	1	22
A. velha	5	7	2	1	-	15
	15	8	6	7	1	37
			14			

Na figura IV.3 são apresentados os resultados de $\ln(T^{-1})$ obtidos com amostra nova; aparecem as médias das medidas por resfriamento e por aquecimento da amostra, os dois resultados referentes às medidas do item anterior e três medidas individuais que deram valores por demais discrepantes para serem incluídos nas médias.

Os erros indicados são erros estatísticos, estimados como $\sqrt{2/CA}$, sendo CA a contagem total com amostra acumulada nas várias medidas efetuadas numa dada temperatura. Essa estimativa coincide com o cálculo feito por propagação de erros, uma vez que foram sempre acumuladas contagens praticamente iguais para o direto e a amostra (ver item III.4.3), e que a radiação de fundo é sensivelmente mais baixa. Na temperatura de 30°C, onde foi quase sempre feita uma medida, foi possível determinar o desvio padrão da distribuição de valores, resultando um desvio padrão para o valor médio prática

mente igual ao erro estatístico.

Os resultados indicaram que nas medidas de resfriamento em que foi utilizada uma amostra nova ocorria um degrau abrupto em 24°C . Nas medidas por aquecimento o comportamento foi o mesmo tanto para as amostras que permaneceram no gelo como no nitrogênio líquido. O degrau por aquecimento dava-se de forma mais suave, ocorrendo no intervalo $22-24^{\circ}\text{C}$, podendo ser caracterizado pela temperatura de 23°C .

Essa diferença de temperatura é real, pois um erro na medida tenderia a indicar temperaturas menores no processo de resfriamento e maiores no processo de aquecimento, uma vez que o termo-par estava situado na parte externa do porta-amostra.

Essa diferença pode ser devida a um fenômeno de "homophase premelting", como foi observado anteriormente no composto globular ciclohexana (Ta 68). Outra possível explicação seria uma eventual absorção de água no processo de aquecimento da amostra, que é bastante higroscópica.

A fim de verificar macroscopicamente as condições de mudança de estado, foram observadas visualmente as condições de solidificação do tert-butanol com o material puro e acrescentando-se pequenas porcentagens de água. O processo de solidificação mostrou algumas vezes "supercooling", com solidificação instantânea a uma temperatura mais baixa, ocorrendo depois subida de temperatura; outras vezes o processo foi mais lento, ocorrendo queda de temperatura à medida que a cristalização se propagava.

A adição de água leva a uma diminuição do ponto de solidificação, que ocorria por volta de 19°C para um acréscimo de 1% de água e de 13°C para 2% de água; com 3% de água a solidificação só ocorreu aos 5°C .

O fato do degrau em $\ln(T^{-1})$ ocorrer por resfriamento em 24°C , e não por volta de 25°C , pode ser em parte devido a erro na medida da temperatura, a "supercooling" da amostra ou ainda a uma pequena contaminação com água.

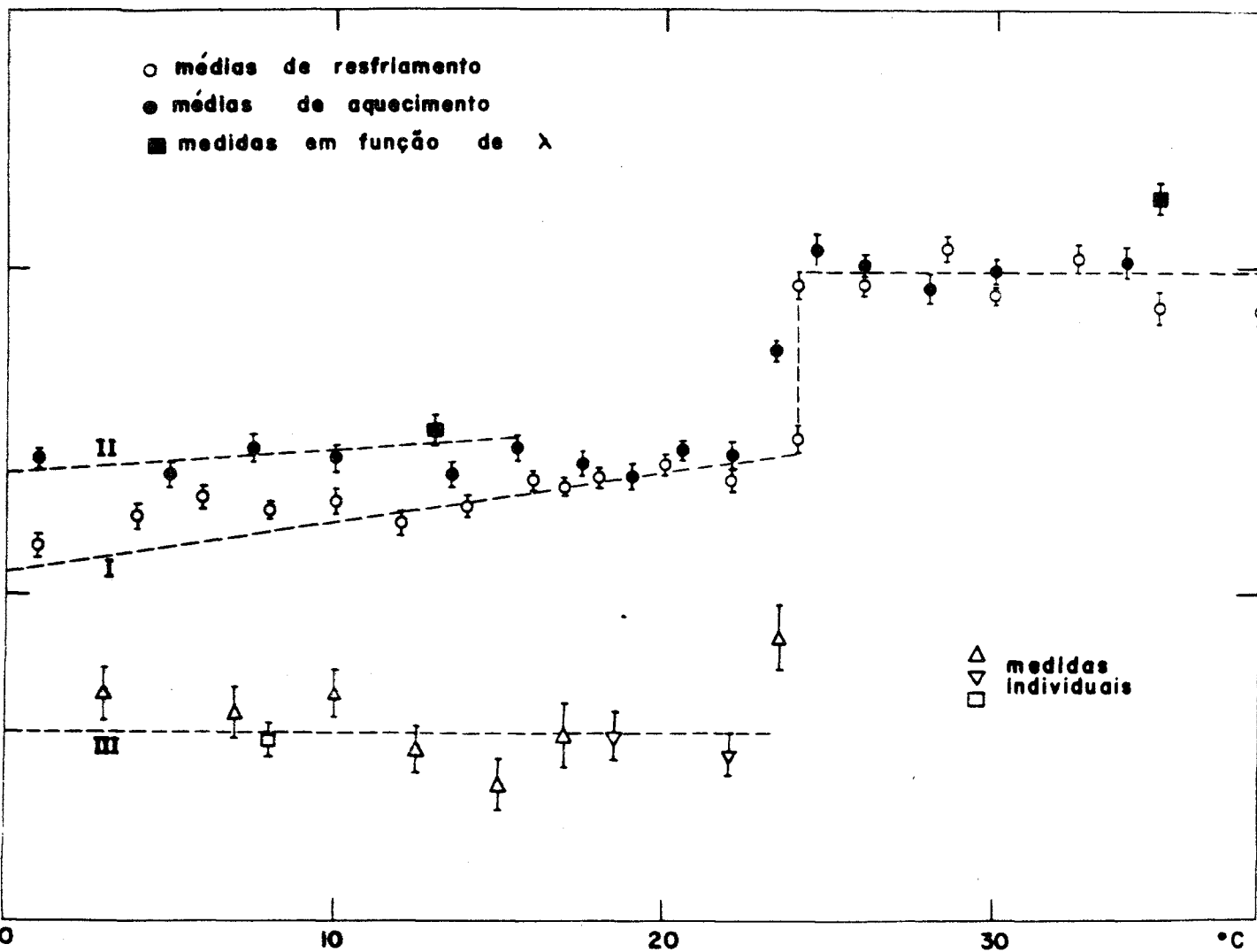


Fig. IV.3 - Medidas de $n\sigma = \ln(T^{-1})$ em função da temperatura da amostra.

As medidas efetuadas com amostra velha, que havia permanecido pelo menos 24 horas no porta-amostra, apresentaram sistematicamente um retardamento variável do degrau no processo de resfriamento e todas, sem exceção, deram no aquecimento valores de $\ln(T^{-1})$ no mesmo nível das medidas no estado líquido. Provavelmente esse efeito deve ser devido à absorção de água pela amostra, ainda que seja estranho que nenhuma vez no aquecimento tenha sido observado degrau, nem mesmo defasado. Isso pode ser atribuído à formação de compostos hidratados do tipo $(\text{CH}_3)_3\text{COH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na fase sólida (Si 46) com ponto de fusão sensivelmente mais baixo que o do tert-butanol.

As medidas efetuadas com amostra velha não foram consideradas para efeito de estudo das transições de fase.

Os resultados para $\ln(T^{-1})$ da figura IV.3 indicam claramente a mudança de estado, com um degrau de $\sim 3,5\%$. Já a transição de fase de primeira ordem no estado sólido é bem menos acentuada, podendo ser estabelecida como um degrau de $\sim 1,5\%$, porém não está excluída a possibilidade dos resultados no estado sólido poderem ser explicados por uma única reta.

A separação em dois ramos I e II foi provocada pela observação de que as flutuações nas várias medidas numa mesma temperatura tornaram-se sensivelmente maiores que o erro estatístico para temperaturas abaixo de 12°C no resfriamento e acima de 12°C no aquecimento. Não foi possível separar as medidas referentes às fases I e II, nem determinar as temperaturas de possível transição para cada série, porém os resultados mostraram uma flutuação entre as retas I e II, indicando a possibilidade desse degrau existir.

Em três séries de medidas foram obtidos resultados bastante diferentes, que podem indicar a existência de uma terceira fase cristalina, de difícil reprodutibilidade, já sugerida em medidas de calor específico (Oe 63) (Apêndice A). Um dos resultados refere-se a uma medida com uma amostra que havia permanecido por 24 horas como sólido numa temperatura de $\sim 20^\circ\text{C}$, e que não foi reaquecida; essas foram exatamente as condições em que uma das séries de medidas de calor específico originou a possível fase III. Os

outros dois resultados foram obtidos em séries de resfriamento de amostra nova, em que teria ocorrido num caso uma transição do tipo $liq \rightarrow III$ e no outro u ma transição $liq \rightarrow I \rightarrow III$.

A possibilidade dessas três medidas corresponderem realmente à fase II e as demais a uma única fase I foi rejeitada porque as medidas obtidas por aquecimento da amostra, depois desta ter permanecido por cerca de uma hora no nitrogênio líquido, o que garante ter sido atingida a fase II, de ram resultados no nível da reta II.

A hipótese dessas três medidas corresponderem ao cristal I e as demais ao cristal II também foi rejeitada, porque os resultados de calor específico (0e 63) indicam que o comportamento normal por resfriamento é $liq \rightarrow I$ e nunca $liq \rightarrow II$.

Para passarmos para seção de choque, precisamos da densi dade do material. Admitindo-se que a espessura total do porta-amostra é utili zada na fase de cristal I, a variação de 7,2% na densidade na mudança de esta do leva a uma variação de ~ 11% na seção de choque.

A variação de densidade de 2,8% na transição de fase limita o degrau em seção de choque na transição $II \rightarrow I$ aos valores + 1,3% ou -1,5%, conforme supunhamos que a espessura total do porta amostra tenha sido preen - chida ou que ocorra espaço vazio ao longo das paredes. Vemos que essa varia - ção é quase desprezível em vista dos erros estatísticos.

Esses resultados indicam que a transição mais importante do ponto de vista dinâmico é a transição sólido-líquido. Os movimentos do gru - po metil, principais responsáveis pelo espalhamento inelástico, não parecem so frer alteração ao longo das transições de fase e de estado. O degrau abrupto na seção de choque deve ser atribuído aos graus de liberdade para movimentos da molécula como um todo introduzidos na mudança de estado.

A fase III não possui medida de densidade. Entretanto o efeito de "envelhecimento de amostra" observado nas medidas de densidade (Ne

68) (Apêndice A), que levava a uma pequena contração de volume e a um deslocamento do ponto de transição, podem indicar realmente uma fase III, quando comparados com os resultados de calor específico (Oe 63), que não são mencionados em (Ne 68). Neste caso $\rho(\text{III}) \approx \rho(\text{I})$, o que levaria a uma seção de choque para a fase III com um degrau de $\sim 7\%$ em relação às fases I e II. Este resultado seria um pouco difícil de explicar, pois seria necessário admitir restrição de algum movimento nessa fase III.

IV.2 - MEDIDAS DIFERENCIAIS DO tert-BUTANOL

IV.2.1 - Espectros obtidos

Foram efetuadas medidas do espectro de neutrons espalhados pelo tert-butanol no estado líquido, numa temperatura de $\sim 30^\circ\text{C}$, para os ângulos de espalhamento de 30° , 40° , 50° , 60° e 70° . No estado sólido, na fase de cristal I, numa temperatura de $\sim 15^\circ\text{C}$, foram medidas duas séries num ângulo de 70° , três séries num ângulo de 50° e uma série a 30° .

Medidas da fase II foram feitas no ângulo de espalhamento de 50° , numa temperatura de $\sim 9^\circ\text{C}$; foram efetuadas seis séries de medidas independentes, variando as condições de obtenção da amostra, para garantir a obtenção da fase II. Algumas séries correspondem a uma refrigeração simples da amostra, enquanto em outras a amostra permaneceu por várias horas no nitrogênio líquido ou num banho de água com gelo, antes de serem iniciadas as medidas. Devido à baixa intensidade e ao ritmo de operação do reator (apenas 40 horas semanais), cada espectro leva em média de duas a três semanas para acumular uma estatística razoável de contagens.

Nas figuras IV.4-7 são apresentados alguns dos espectros obtidos, após terem sido corrigidos para os efeitos experimentais, conforme foi discutido no item III.2.6, porém sem terem sido normalizados. O programa TVCOR realiza todas as operações iniciais de tratamento dos dados. Vários pro

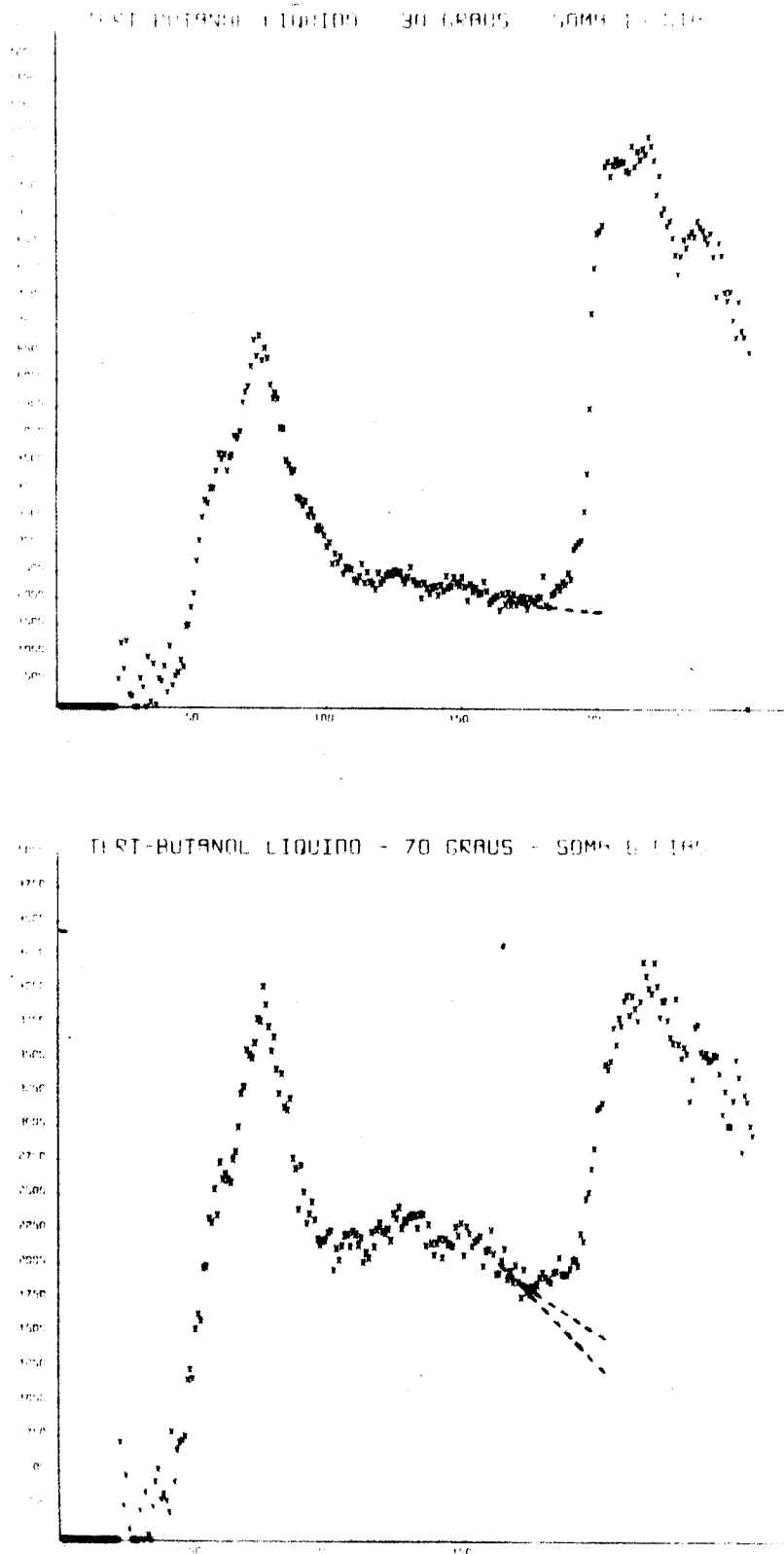


Fig. IV.4 - Distribuição dos nêutrons espalhados pelo tert-butanol líquido nos ângulos de 30° e 70° , em função do número de canal.

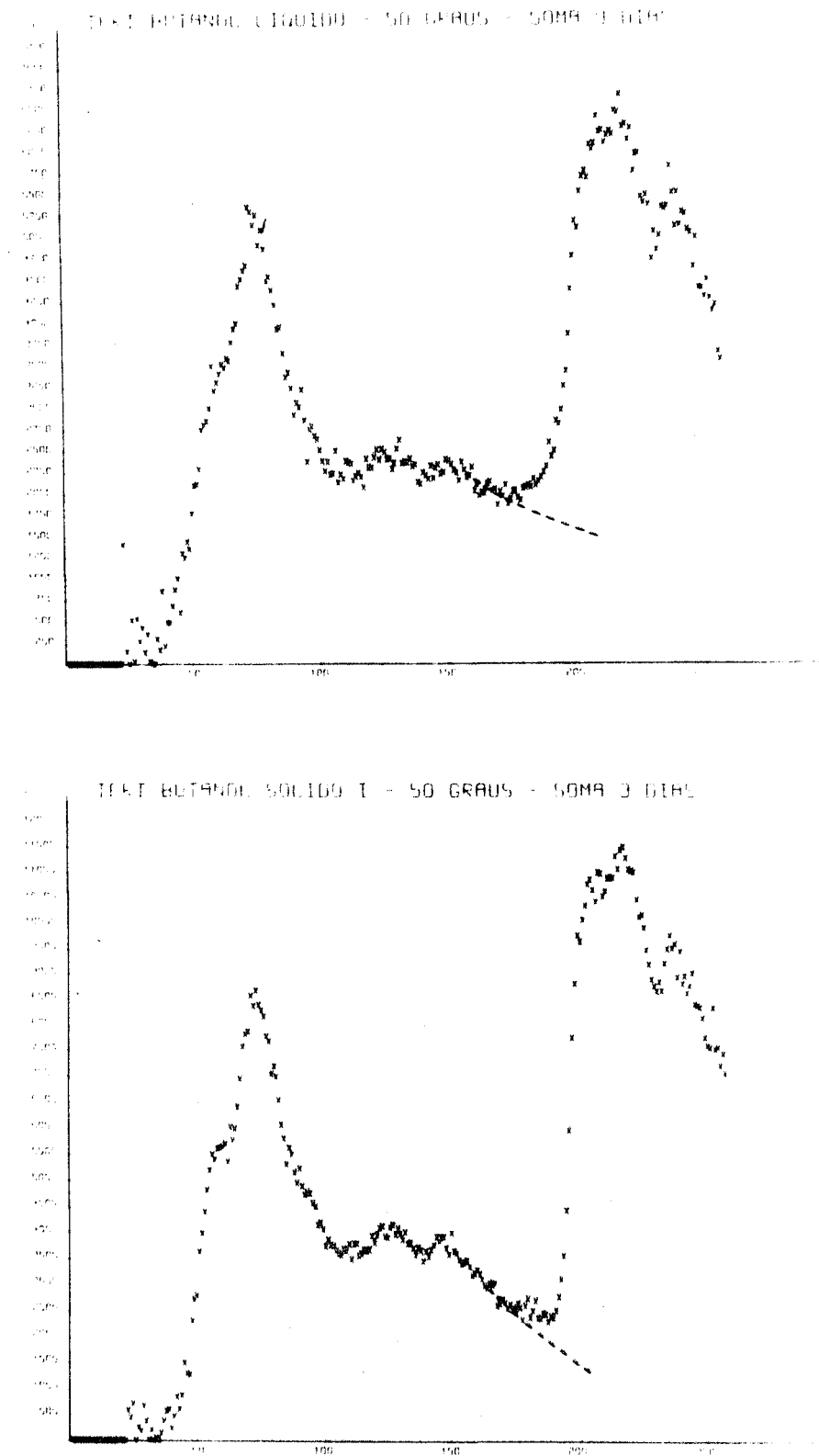


Fig. IV. 5 - Distribuição dos nêutrons espalhados pelo tert-butanol no ângulo de 50° nos estados líquido e sólido I, em função do número de canal.

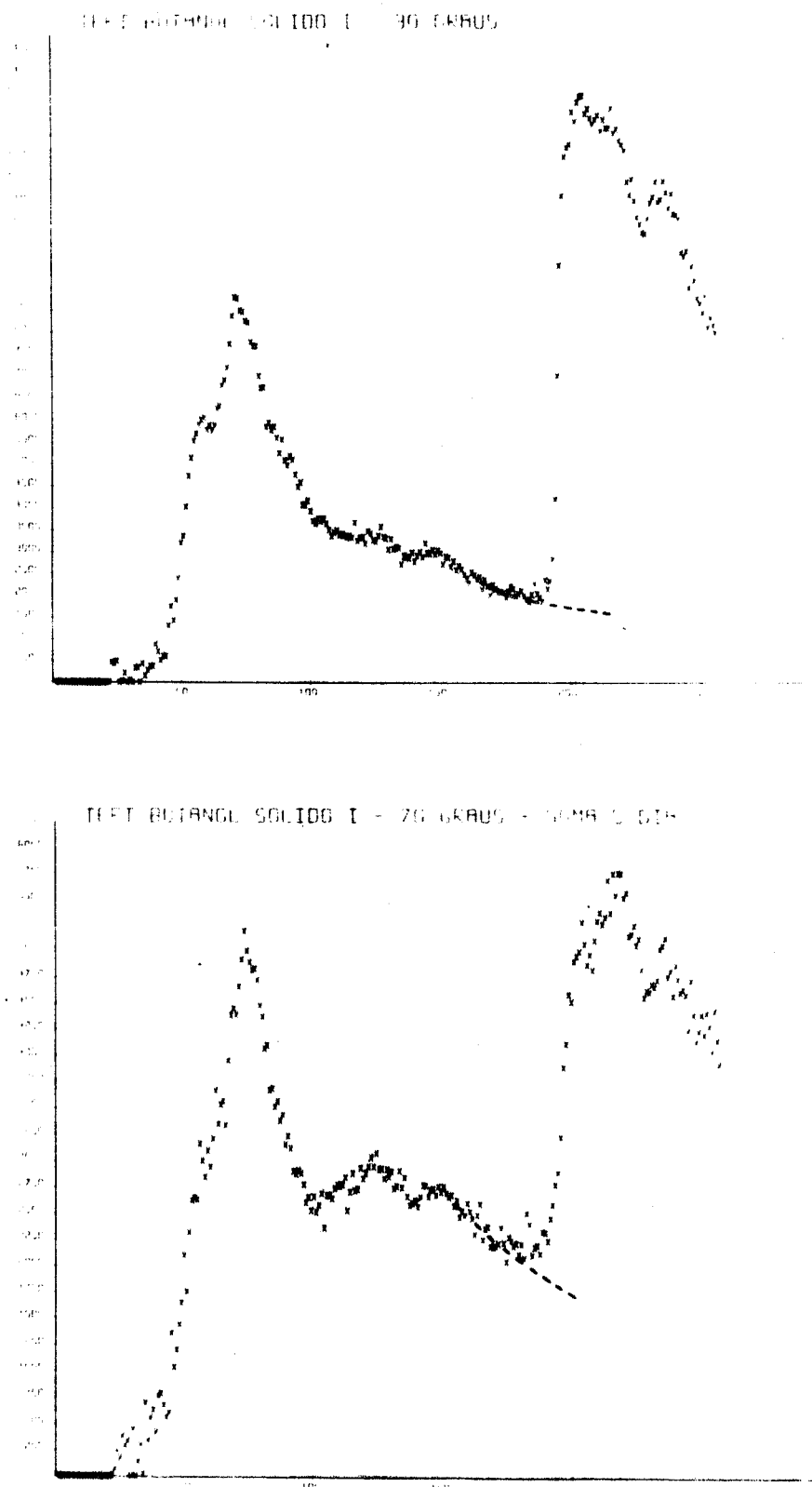


Fig. IV.6 - Distribuição dos nêutrons espalhados pelo tert-butanol sólido I nos ângulos de 30° e 70° , em função do número de canal.

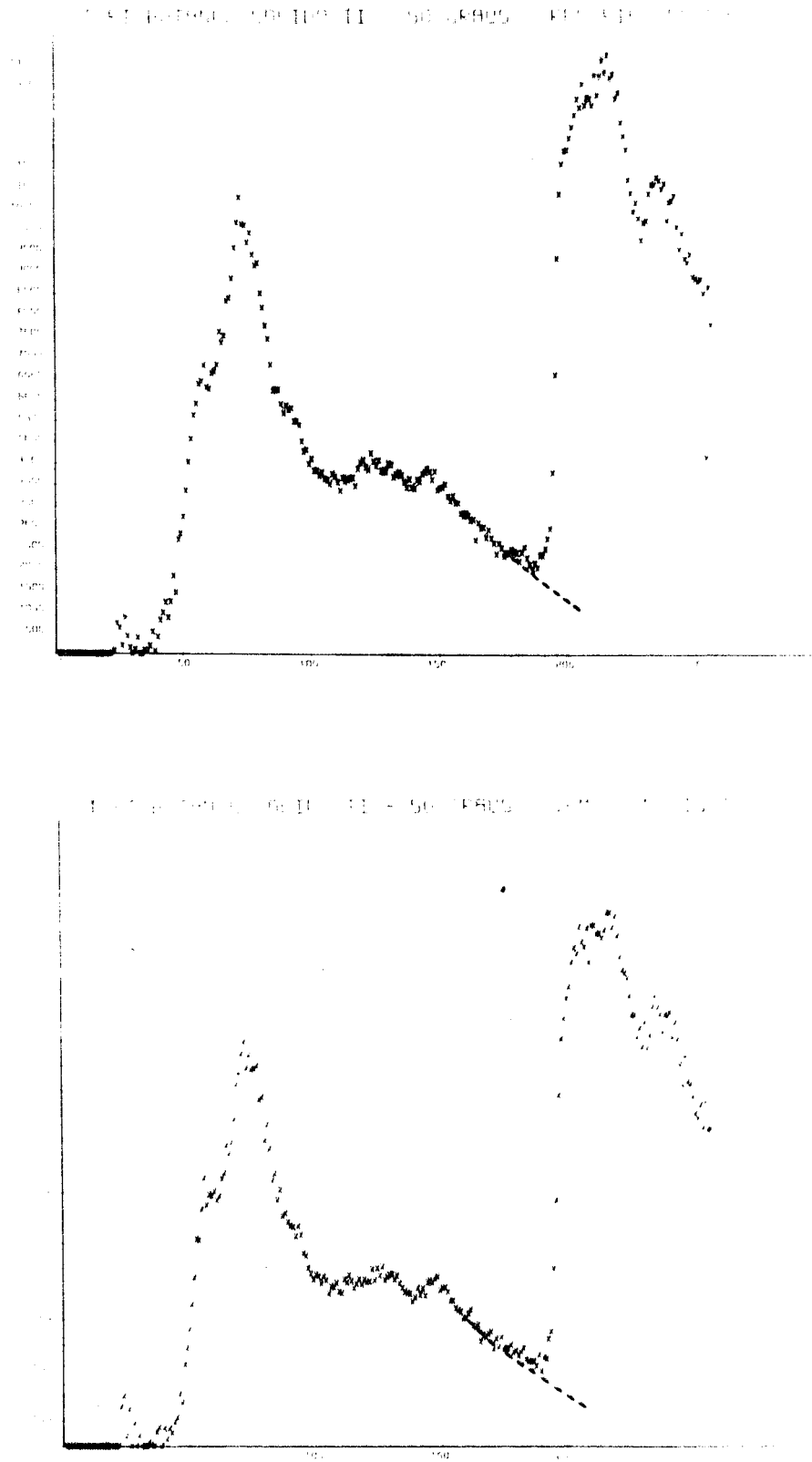


Fig. IV.7 - Distribuição dos nêutrons espalhados pelo tert-butanol sólido II no ângulo de 50°, em função do número de canal.

gramas GRAF foram desenvolvidos para obtenção dos gráficos pelo computador IBM-1620 do IEA.

Vemos que o espectro inelástico permanece essencialmente o mesmo nas três fases, havendo somente uma variação sensível para pequenas transferências de energia e no alargamento da linha quase-elástica. Em duas das medidas, numa das séries de cristal I a 70° e numa das séries de cristal II a 50° , foram obtidos dois picos que não aparecem nos demais espectros, e que serão analisados posteriormente.

A análise do espectro espalhado exige uma separação entre o espalhamento quase-elástico e o espalhamento inelástico. Usualmente essa separação é obtida extrapolando-se o espectro inelástico até a região do espalhamento quase-elástico. Outro método usado é o de estimar a contribuição inelástica pelo modelo de Krieger Nelkin. Entretanto, a experiência tem mostrado que, para líquidos hidrogenados, os erros cometidos em ambos os casos são praticamente os mesmos (Gr 67). No nosso caso, fizemos uma extrapolação simples, como aparece nas figuras (linha tracejada). Nos casos em que havia dúvida quanto à melhor extrapolação, foram utilizados dois valores extremos e foi feita a análise da curva quase-elástica em ambos os casos.

O espectro da fase líquida no ângulo de 60° foi obtido com o porta-amostra antigo (Ítem III.2.2.) e como espera-se uma influência apreciável de espalhamento múltiplo na região inelástica, essa medida foi utilizada apenas na análise do pico quase-elástico.

IV.2.2 - Espalhamento inelástico

Para análise inicial do espalhamento inelástico o programa TVCOR fornece a lei de espalhamento e um espectro de frequências inicial, supondo uma energia incidente de 3,5 meV. São considerados apenas os canais de 22 a 190, correspondendo a λ entre 0,5 Å e 3,8 Å.

Esse cálculo inicial corresponde essencialmente a passar

mos para uma distribuição linear em energia, através de

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \propto E^{-3/2} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dt} \quad (IV.1)$$

e a eliminarmos a dependência trivial com a temperatura e as transferências de energia e quantidade de movimento, chegando pelas equações II.16, 17, 19 e 20 a um espectro de frequência inicial.

$$\bar{Z}(\alpha, \beta) = \exp(-2W) z_{ef}(\beta) \quad (IV.2)$$

Nas figuras IV.8-12 são apresentados alguns desses espectros de frequência iniciais, nos quais ainda não foi feita normalização nem eliminada totalmente a dependência com o ângulo de espalhamento.

A partir dessas curvas, fizemos uma análise da posição e intensidade de seis acidentes do espectro \bar{Z} , apontados nas figuras: os dois primeiros picos, o vale separando as duas regiões, a corcova e os dois picos seguintes.

Na tabela IV.4 são apresentados os valores médios dessas posições para as três fases, bem como um erro estimado pelo desvio verificado nessas posições para as várias séries de medidas e os vários ângulos de espalhamento.

Esses valores podem ter erros sistemáticos pelo fato de ter sido considerada uma linha incidente monocromática, quando na verdade ocorre uma distribuição; outra fonte de erros, porém bem menor, é a calibração da escala de tempo de voo. Entretanto, a coincidência dos acidentes nas três fases pode ser estabelecida dentro de 2%.

Na tabela IV.5 são apresentados os valores obtidos por Raman e IR na região de baixa frequência ($<700 \text{ cm}^{-1}$) que pudemos coletar na literatura, para comparação com os nossos resultados.

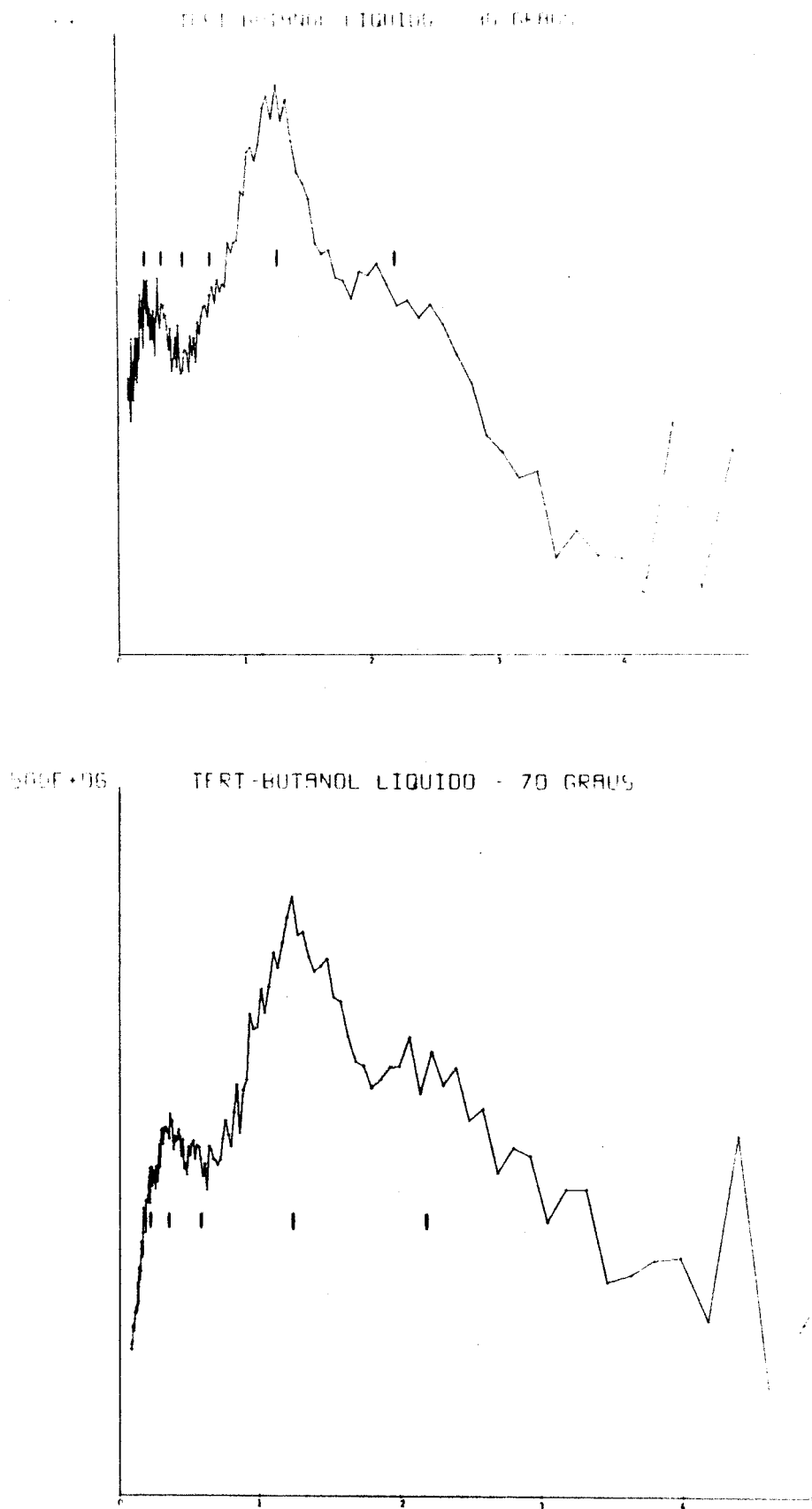


Fig. IV.8 - Espectro de frequências \bar{Z} em função de $\beta = \hbar\omega/kT$ para o estado líquido nos ângulos de 30° e 70° .

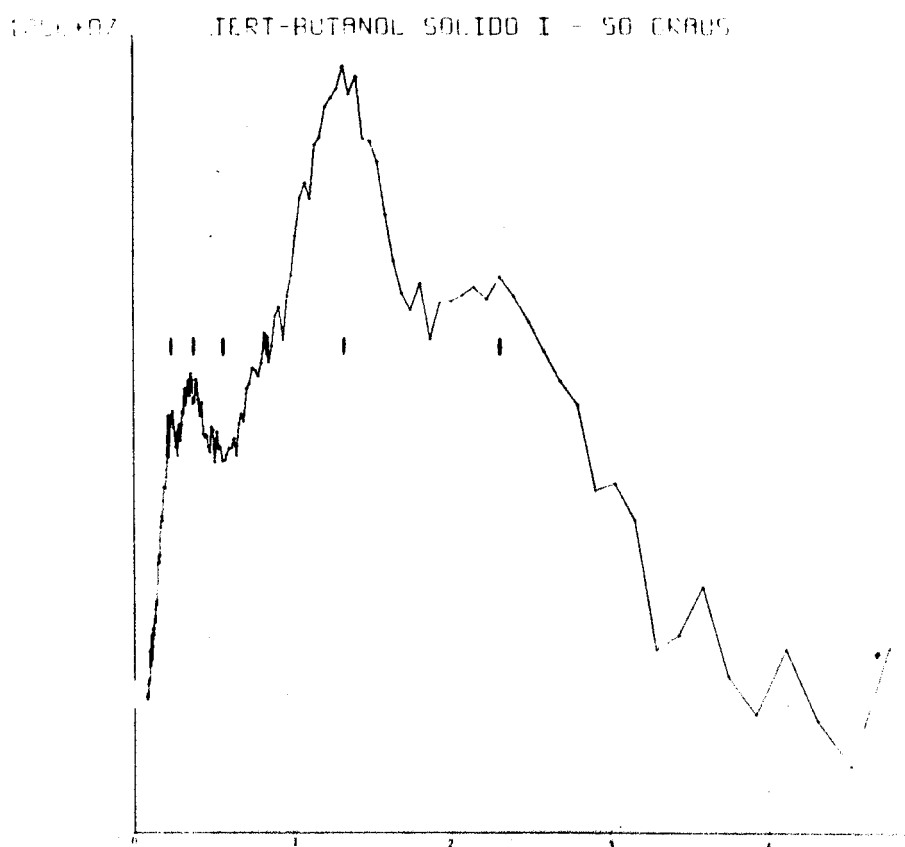
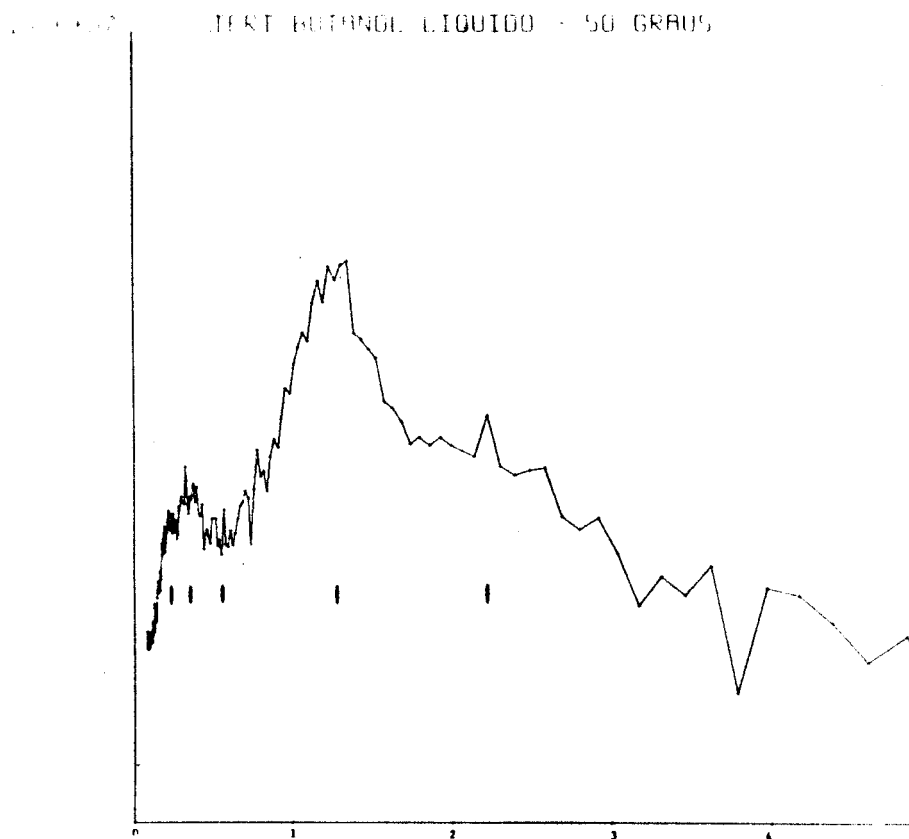


Fig. IV.9 - Espectro de frequências \bar{Z} em função de $\beta = \hbar\omega/kT$ no ângulo de 50° para o estados líquido e sólido I.

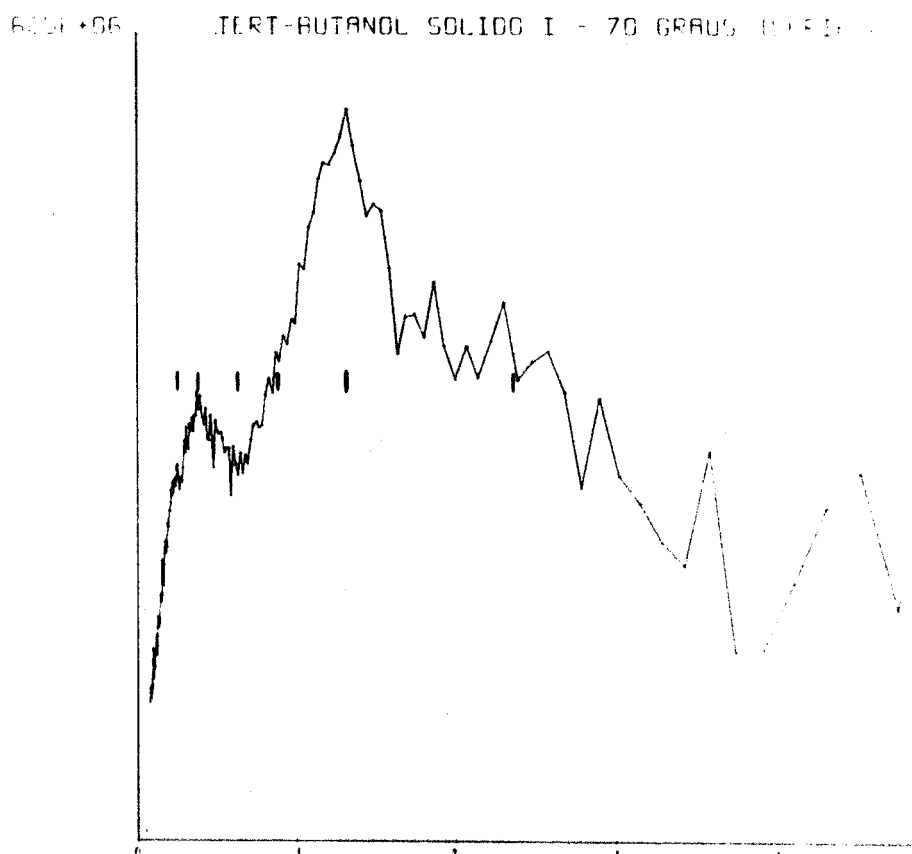
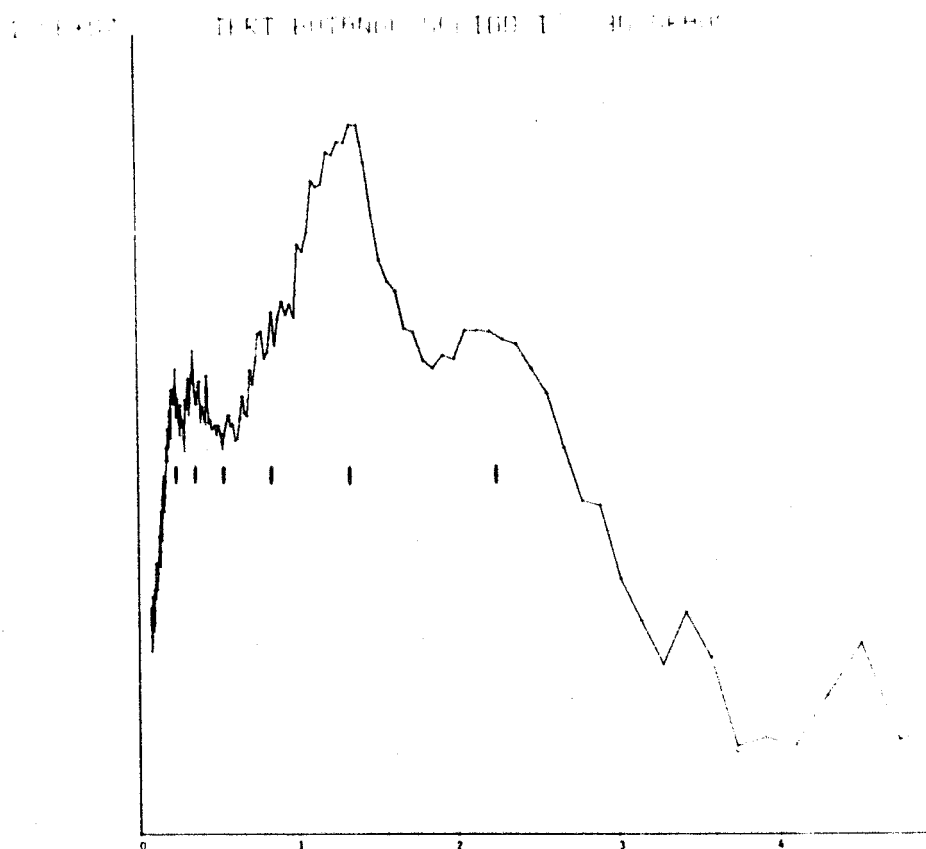


Fig. IV.10 - Espectro de frequências Z em função de $\beta = \hbar\omega/kT$ para o sólido I nos ângulos de 30° e 70° .

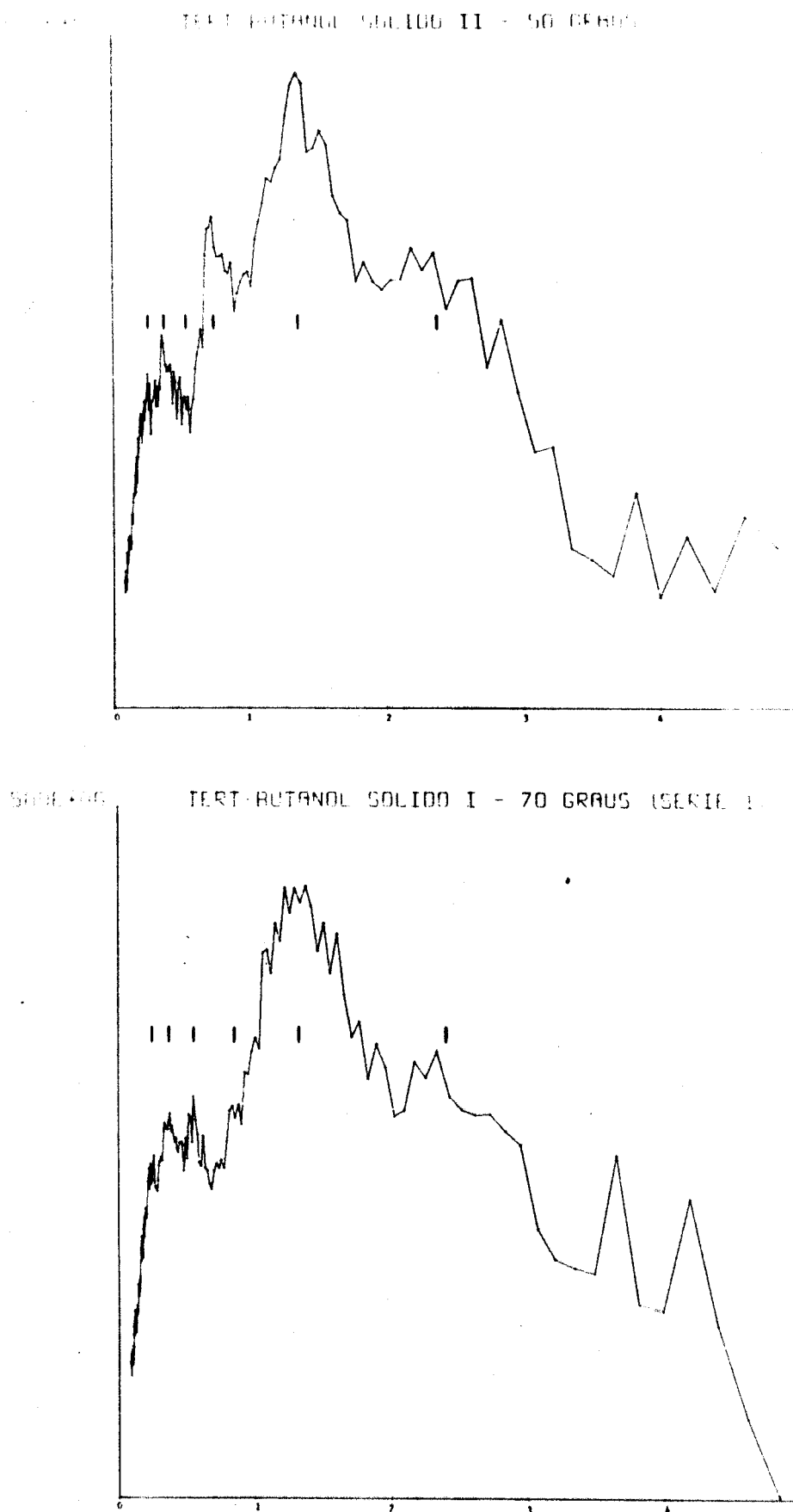


Fig. IV.11 - Espectro de frequências $\bar{\nu}$ em função de $\beta = h\nu/kT$ em duas séries de medidas no estado sólido em que aparecem picos anômalos.

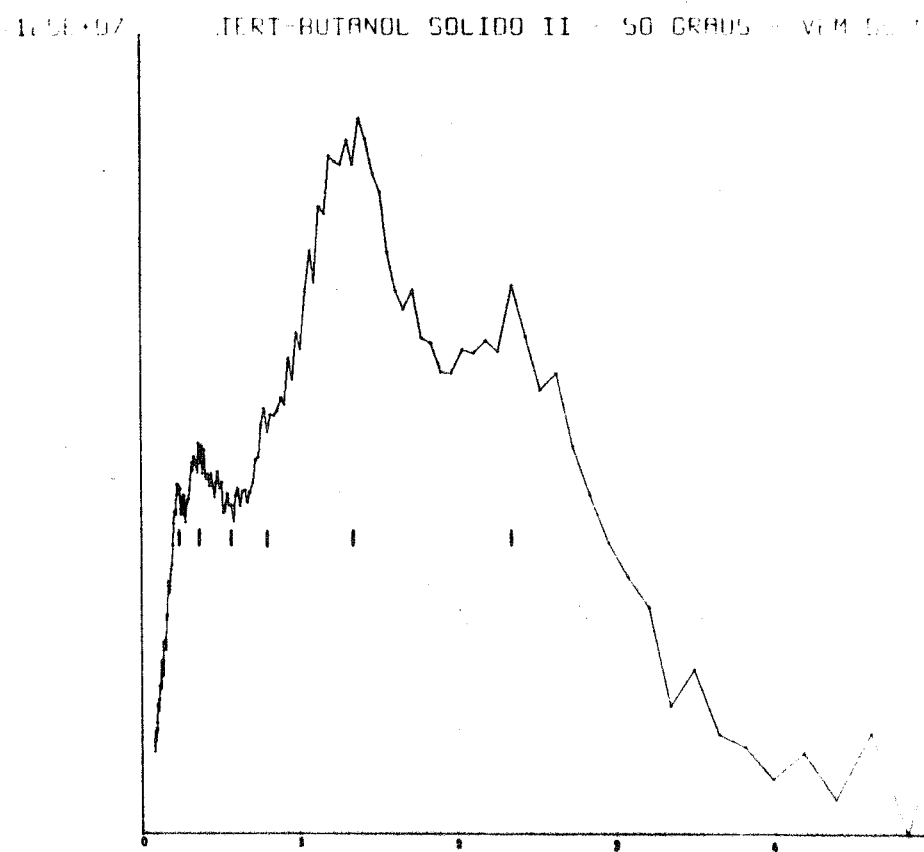
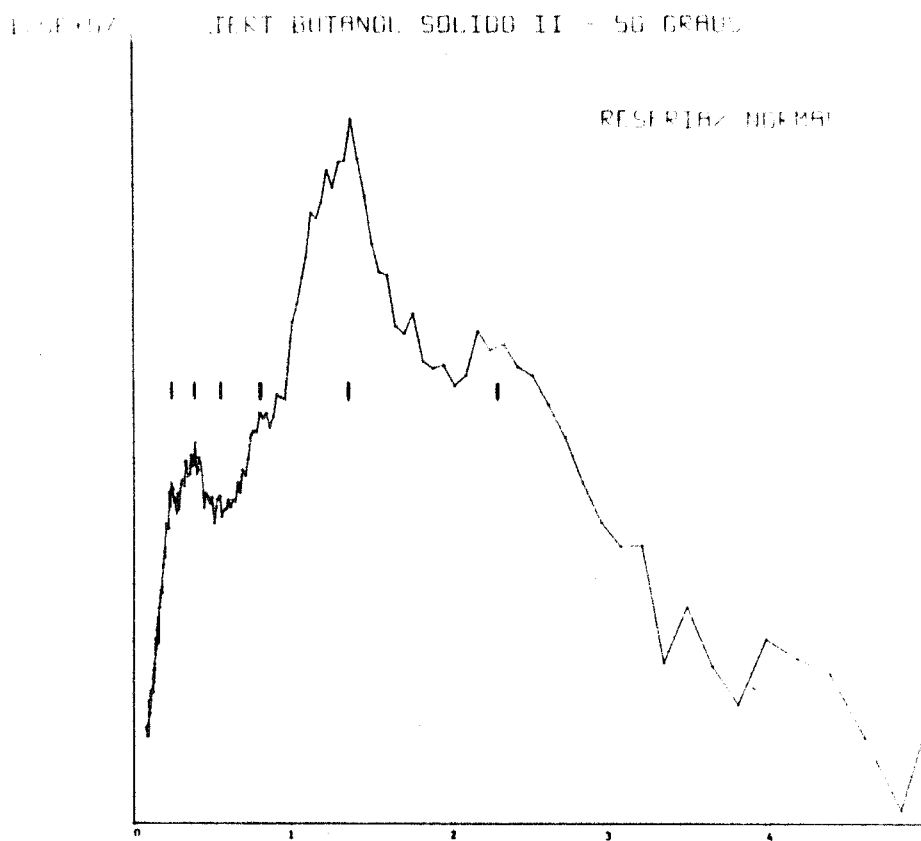


Fig. IV.12 - Espectro de frequências χ em função de $\beta = \hbar\omega/kT$ para o sólido II no ângulo de 50° .

TABELA IV.4

Posições dos acidentes no espectro \bar{z}

		Sólido II (meV)	Sólido I (meV)	Líquido (meV)
β_1	pico	6,0 ± 0,1	6,0 ± 0,1	6,0 ± 0,1
β_2	pico	9,3 ± 0,2	9,2 ± 0,2	9,3 ± 0,2
β_3	vale	14 ± 0,5	14 ± 0,5	14 ± 0,5
β_4	corcova	20 ± 0,5	21 ± 0,5	20 ± 0,5
β_5	pico	33 ± 1	33 ± 1	33 ± 1
β_6	pico	57 ± 1	58 ± 1	59 ± 1

TABELA IV.5

Resultados de Raman e IR para o tert-butanol

Líquido		Sólido		Classificação	Referência
cm ⁻¹	meV	cm ⁻¹	meV		
645	80			O-H "torsion"	(Be 63)
465	58			C-C-O "bend"	
424	53			C-C-C "bend"	
356	44			C-C-C "bend"	
344	43			C-C-C "bend"	
150	19	172(0°C) 21 210(-180°C) 26		"H bond Stretching"	(Lak66)

Dois dos espectros, figura IV.11, apresentaram comportamento irregular: numa das séries de cristal I a 70^o aparece um pico na posição β_3 , que nos demais espectros corresponde a um vale, e numa das séries de cristal II a 50^o surge um pico bem definido na posição β_4 , que nos demais espectros corresponde a uma corcova. Essas duas irregularidades ocorreram em medidas em que houve problemas de manutenção da temperatura da amostra, devido a quedas de força, e também problemas de monitoração. Por isso não temos base sufici-

ente para tentar associar algum dos picos à possível forma cristal III discutida no item IV.1.2. Em algumas séries o vale β_3 mostra uma ligeira tendência na direção de pico, porém nunca tão bem definido; a corcova β_4 é menos pronunciada no estado líquido.

O "H bond stretching" observado por IR na posição β_4 corresponde a um estiramento da ligação hidrogênio (Lak 66), ou seja, a um modo de vibração entre duas moléculas; nesse sentido pode ser encarado como um modo externo, apesar de não envolver movimento de toda a massa molecular.

A região de β_3 e β_4 corresponde assim a modos da rede cristalina, que podem ser dependentes da própria estrutura do cristal ou de alguma orientação preferencial macroscópica de cristalização.

Os modos externos relativos aos movimentos da molécula como um todo ocorrem portanto para $\hbar\omega < 20$ meV, enquanto para frequências mais altas temos os modos internos da molécula. Existe entretanto superposição desses dois tipos de movimento na região intermediária.

O pico β_5 , muito bem pronunciado, dominante no espectro com nêutrons e inexistente nas medidas óticas, deve ser associado à transição 1-0 dos movimentos torsionais do grupo CH_3 , à qual se sobrepõe a transição 2-1; o pico β_6 corresponde à transição 2-0 superposta aos movimentos esqueléticos da molécula. Vibrações características das estruturas $(\text{CH}_3)_3\text{C-R}$ são esperadas na região de 420 cm^{-1} (Be 54) (Su 47) (Si 49); entretanto esse tipo de movimento não deve contribuir preponderantemente para o espalhamento de nêutrons.

Na região de ~ 80 meV, onde é esperado um pico devido à torção do OH, a imprecisão devida à subtração do "back-ground" é muito grande e não permite uma análise mais detalhada.

O fato da posição dos acidentes na região dos modos externos não se alterar nas transições de fase e de estado indica que não ocorrem alterações drásticas nos potenciais de interação. Isso significa que deve haver forte manutenção da ordem a curto alcance no líquido associado; indica -

ções nessa direção foram também obtidas na análise das intensidades de linhas Raman (Pe 68).

IV.2.3 - Intensidades e Fatores de Debye-Waller

É previsto que a intensidade do pico quase-elástico seja função de fatores de DW de natureza diferente, correspondentes aos movimentos translacionais, rotacionais e internos da molécula, pesados de acordo com os tempos de relaxação envolvidos (itens II.5.7 e II.9.2). Essas contribuições $2W_T$, $2W_R$ e $2W_I$ são definidas a partir dos espectros de frequência respectivos Z_T , Z_R e Z_I , de acordo com a equação II.18.

Por outro lado, também é previsto que o espalhamento inelástico varie com um fator de DW. Parece-nos que, no caso de termos contribuições de natureza diversa em diferentes regiões de energia no espectro de frequências efetivo, o fator de DW para o espalhamento inelástico deve ser função da energia. Um fator de DW constante para todas as transferências de energia indicaria que movimentos da mesma origem seriam responsáveis por todo o espectro (caso de um espectro de Debye, por exemplo).

O fato do fator de DW que controla o espalhamento inelástico depender da energia já foi mencionado (Pr 68), porém não conhecemos nenhuma análise detalhada a respeito. Na maioria dos trabalhos, é estudada apenas a variação da intensidade do pico quase-elástico com Q^2 , enquanto o estudo do espalhamento inelástico é feito sem uma análise detalhada em função do ângulo de espalhamento. Procuramos neste trabalho extrair informações sobre a variação da intensidade com Q^2 para toda a região de energia.

No caso do espalhamento quase-elástico, foram adotados dois critérios: intensidade do canal 230, onde o efeito do alargamento da linha quase-elástica é desprezível, e fator de normalização utilizado na comparação da curva alargada com o resultado de computador, que corresponde a uma convolução de área unitária, como será discutido no item IV.5. Esses dois

Para a parte inelástica foi analisada a intensidade do espectro $\bar{Z}(\alpha, \beta)$, após normalização, para os seis valores de β mencionados no item anterior

Nas figuras IV.13 e 14 são apresentadas as retas obtidas dos gráficos semi-log em função de Q^2 para as medidas nos estados líquido e sólido I. Os índices 0, 1, ..., 6 referem-se respectivamente ao pico quase-elástico e às transferências de energia de 6, 9,3, 14, 20 e 33 meV. Ainda que os resultados experimentais, principalmente no estado líquido, indiquem um comportamento não linear de $\ln I$ com Q^2 , os erros são muito grandes para tentar interpretações mais refinadas e consideramos

$$I \propto \exp(-2W) = \exp(-a^2 Q^2)$$

Na tabela IV.6 são apresentados os valores de a^2 com estimativa de 20% de erro, e um erro mínimo de $0,01 \text{ \AA}^2$. Os erros nessas determinações são realmente grandes, pois não foi possível conseguir uma monitoração perfeita, sendo difícil obter boa estabilidade durante tempos tão longos, em que ocorrem interrupções diárias. Algumas vezes houve alteração na posição do monitor, tendo sido feita renormalização dos resultados a partir da razão máxima de contagem do monitor com refrigeração do filtro de berílio em equilíbrio. Nas medidas na fase II não foi possível conseguir uma monitoração de confiança, pois o detetor BF_3 e o equipamento eletrônico passaram a apresentar problemas constantes.

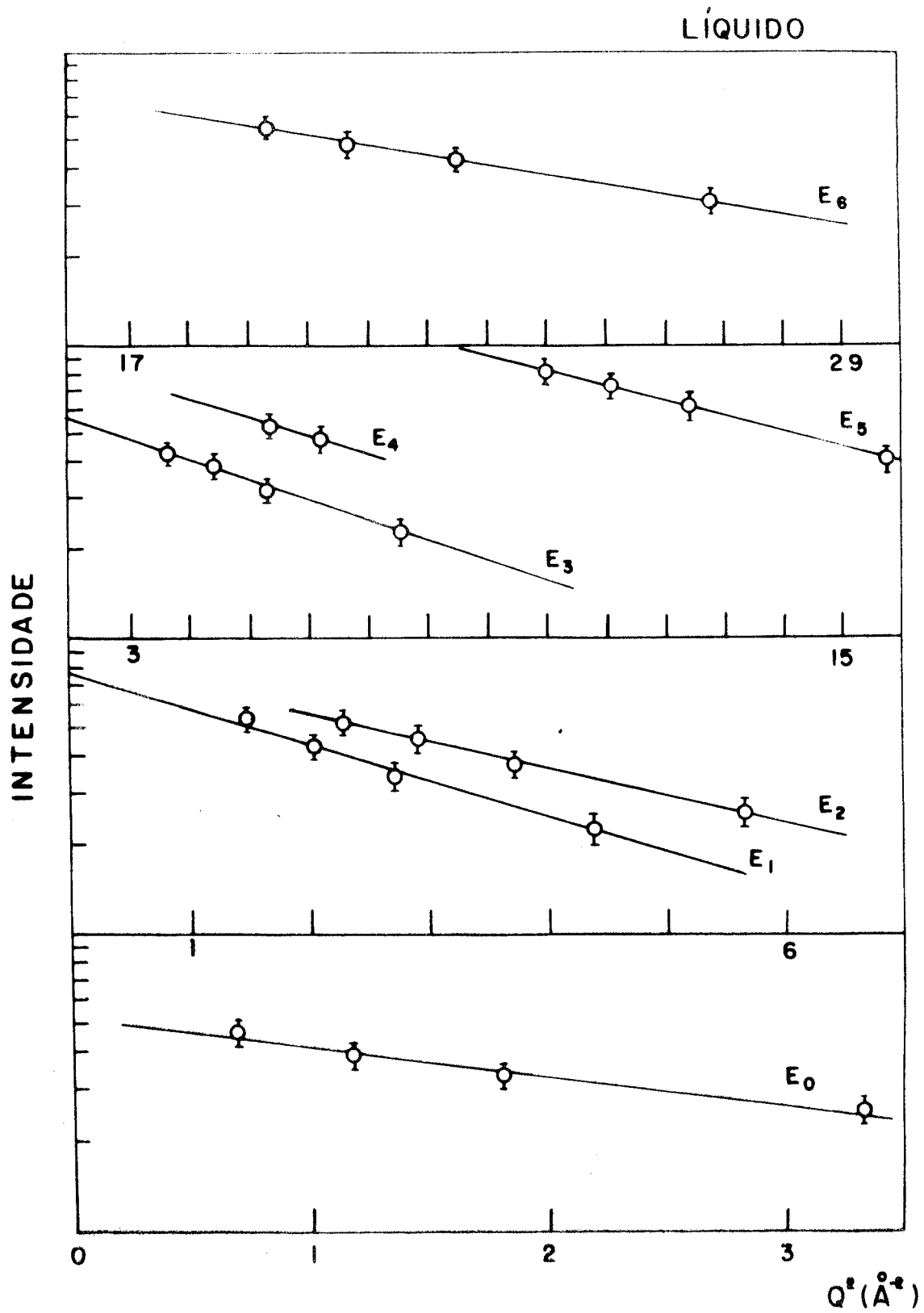


Fig. IV.13 - Intensidade do pico quase-elástico (E_0) e do espectro de frequência $\bar{\nu}$ para seis transferências de energia (E_1 - E_6) no estado líquido.

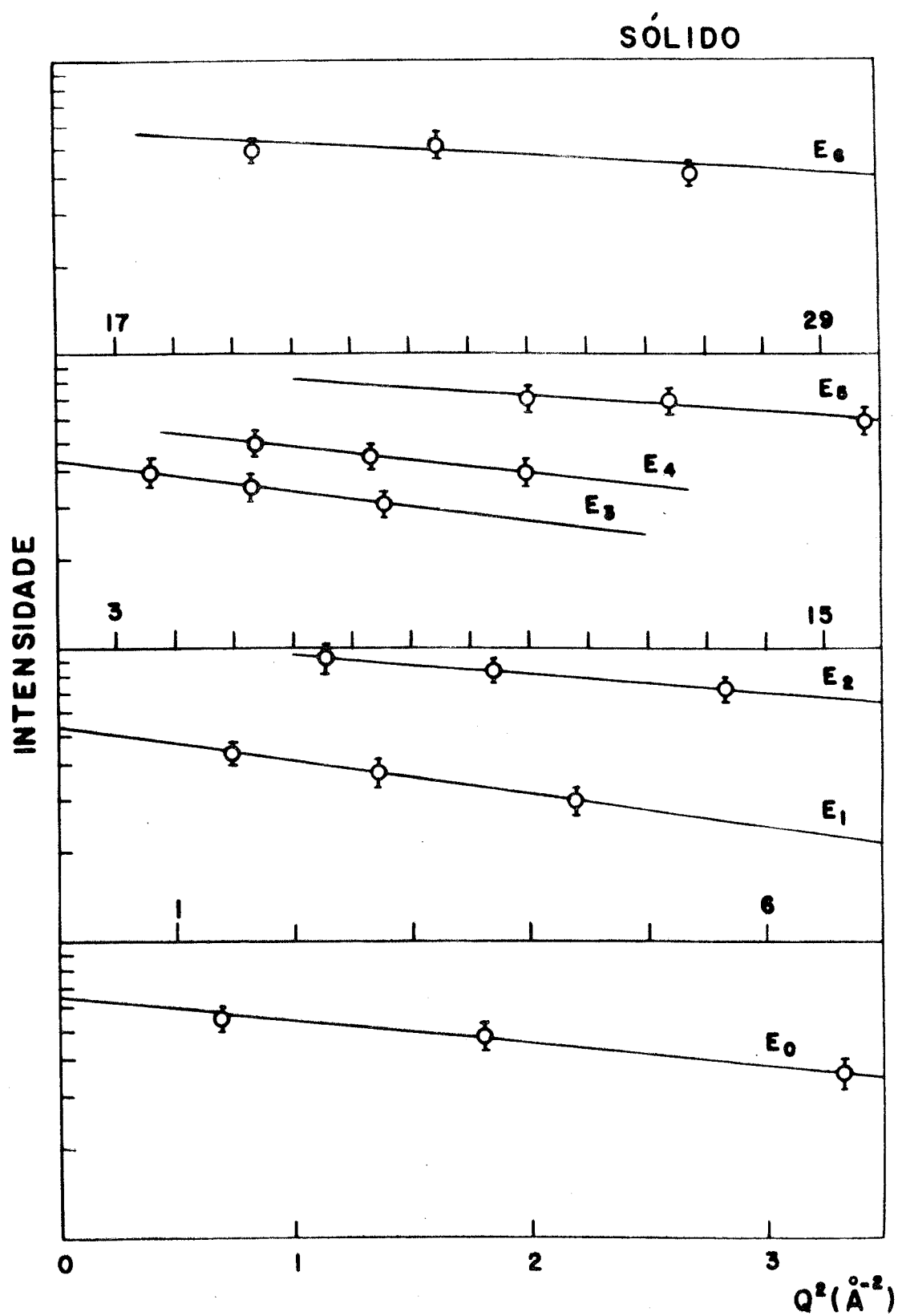


Fig. IV.14 - Intensidade do pico quase-elástico (E_0) e do espectro de frequências $\bar{\omega}$ para seis transferências de energia (E_1 - E_6) no estado sólido I.

TABELA IV.6
Valores de $a^2 = \frac{1}{6} \langle r^2 \rangle$

$\hbar\omega$ (meV)	Líquido (Å^2)	Sólido I (Å^2)
0	$0,26 \pm 0,05$	$0,18 \pm 0,04$
6	$0,31 \pm 0,06$	$0,13 \pm 0,03$
9,3	$0,21 \pm 0,04$	$0,07 \pm 0,015$
14	$0,16 \pm 0,03$	$0,06 \pm 0,01$
20	$0,14 \pm 0,03$	$0,05 \pm 0,01$
33	$0,12 \pm 0,025$	$0,03 \pm 0,01$
58	$0,08 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,01$

Na figura IV.15 são apresentados os valores de a^2 em função de $\hbar\omega$ para os estados líquido e sólido I. Apesar dos erros serem bastante grandes, o comportamento relativo para as várias energias está bem definido, assim como a diferença entre os estados líquido e sólido.

Os valores obtidos para o pico quase-elástico serão analisados no item IV.5. Os resultados para $\hbar\omega > 0$ indicam a existência de uma componente característica do estado líquido, que contribui em toda a região de energia, apesar dos movimentos introduzidos pela mudança de estado serem de baixa frequência. Esse resultado deve ser atribuído ao fato de, no estado líquido, o espalhamento inelástico não estar ligado ao espectro de frequências por um simples fator de DW, mas pela equação II.16. Essa contribuição, portanto, não pode ser explicada pela definição usual do fator de DW.

No estado sólido I notamos uma variação do fator de DW com a energia. Esse fator é dado pela equação II.17 que, no caso de uma função $\delta(E_r)$ resulta

$$2W = \frac{\hbar^2 Q^2}{2M E_r} \coth \frac{E_r}{2kT} \quad (IV.3)$$

Para um espectro de frequências de Debye o fator de DW es

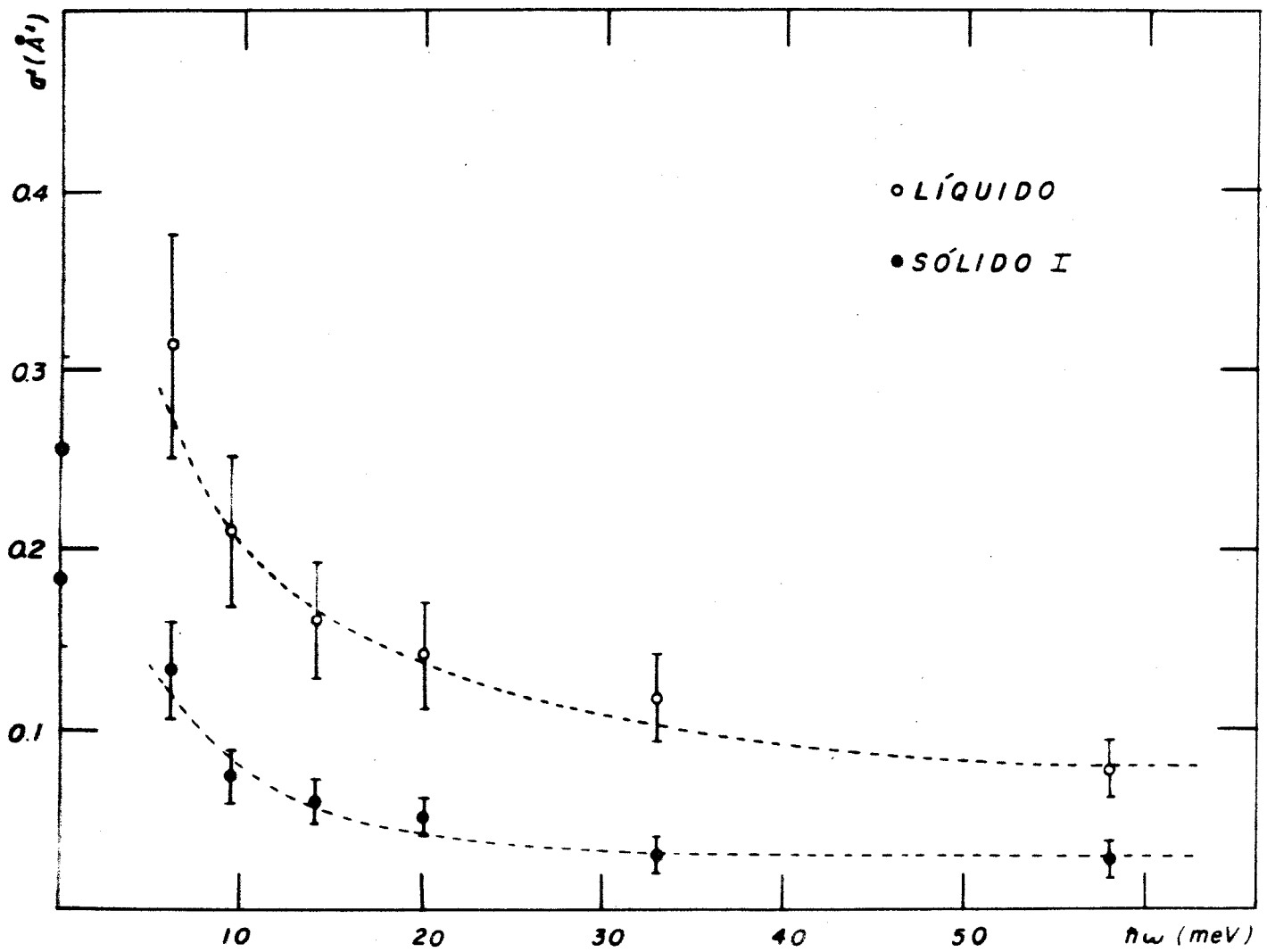


Fig. IV.15 - Valores de $a^2 = \frac{1}{6} \langle r^2 \rangle$ em função da transferência de energia.

tã ligado ã temperatura θ de Debye pela relaçaõ aproximada (Gr 67)

$$2W = \frac{3 M^2 T}{M k \theta^2} Q^2 \quad (IV.4)$$

No caso de termos uma freqüência bem definida $M\omega = k\theta$, ao invés de um espectro de Debye, desaparece o fator 3 da expressao, resultando uma forma simplificada da relaçaõ IV.3.

Analisando os valores de a^2 para o sólido I de acordo com essas expressões, verificamos que os resultados experimentais são em geral bem maiores que os esperados para movimentos translacionais da massa total da molécula. Essa análise será apresentada no ítem seguinte, depois de feita correção devida ao alargamento do espectro incidente, que altera a posição dos picos, principalmente para baixas freqüências.

IV.3 - ANÁLISE DO ESPECTRO DE FREQUÊNCIAS .

IV.3.1 - Análise das intensidades relativas dos acidentes do espectro

Ainda que os espectros não tenham as posições dos acidentes alteradas nas transições de fase e de estado, pode ocorrer uma variação da intensidade relativa entre as várias partes do espectro. Para poder analisar esse aspecto, fizemos um levantamento da razão das intensidades de cada acidente em relação ã intensidade de um deles, bem como das larguras dos picos, para cada ângulo de espalhamento e cada série de medidas. Escolhemos β_5 como padrão porque praticamente não deve sofrer alterações nas transições de fase e de estado.

Essa análise apresenta várias dificuldades: pequenos erros devidos ã estimativa do "background" ou ao fato de termos desprezado o espalhamento múltiplo, bem como efeitos de multifonons, podem influenciar a análise das intensidades. Julgamos entretanto interessante tentar essa nova li-

nha de análise, ainda que ela seja de caráter mais qualitativo que quantitativo, devido às imprecisões envolvidas.

A forma como essa razão varia com o ângulo de espalhamento pode ser predita pelos fatores de DW, e portanto esta é uma maneira de verificarmos as estimativas de a^2 de forma completamente independente dos monitores.

Na tabela IV.7 apresentamos as variações da razão $R_i(\theta) = Z(\theta, \beta_i) / \bar{Z}(\theta, \beta_5)$ entre os ângulos de espalhamento de 30° e 70° , estimadas a partir dos fatores de DW e experimentais. Não colocamos os limites de erro, difíceis de serem estimados, pois pretendemos fazer apenas uma análise qualitativa.

TABELA IV.7

Variação das intensidades relativas

β_i	$R_i(30^\circ) / R_i(70^\circ)$			
	L í q u í d o		S ó l í d o I	
	Estimado	Experimental	Estimado	Experimental
β_1	1,19	1,20	1,19	1,20
β_2	1,07	1,00	1,10	1,07
β_3	1,00	1,00	1,06	1,10
β_4	1,00	1,00	1,03	1,08
β_5	1	1	1	1
β_6	0,95	0,90	1,05	1,04

Os resultados dão um acordo qualitativo razoável, e portanto dão apoio as estimativas feitas para a^2 .

A análise do alargamento dos picos β_5 e $\beta_4 + \beta_5 + \beta_6$ mostrou pouquíssima variação, tanto com o ângulo de espalhamento como com as transições de fase e de estado. No sólido II existe mais intensidade entre β_2 e β_3 .

resultando um pico β_2 mais largo e um vale β_3 mais estreito.

As razões medidas num certo ângulo associadas ao fator de DW estimado, permitem chegarmos em cada ângulo às razões do espectro de frequências efetivo.

Na tabela IV.8 apresentamos as médias para os vários ângulos de espalhamento no estado líquido e sólido I. Para o cristal II é apresentada uma estimativa correspondendo a $a_{II}^2 = a_I^2$, que dá um limite superior para as razões.

TABELA IV.8

Razões $Z_{ef}(\beta_i)/Z_{ef}(\beta_5)$

β_i	Sólido II	Sólido I	Líquido
β_1	0,48	0,53 ± 0,03	0,33 ± 0,02
β_2	0,51	0,58 ± 0,02	0,36 ± 0,02
β_3	0,44	0,51 ± 0,02	0,33 ± 0,02
β_4	0,57	0,65 ± 0,02	0,46 ± 0,03
β_5	1	1	1
β_6	1,00	0,96 ± 0,05	1,1 ± 0,1

Os resultados mostram que a região $\beta_1 - \beta_4$ é bem menos pronunciada no estado líquido, sendo mais pronunciada no cristal I do que no cristal II.

Esses resultados podem ser entendidos admitindo-se que nessa região ocorre sobreposição de parcelas devidas às vibrações da rede cristalina e à rotação e translação das moléculas. No sólido I as vibrações são bem acentuadas; no sólido II a parte rotacional fornece uma contribuição maior, enquanto no estado líquido as vibrações da rede são atenuadas, embora o fato do líquido ser associado mantenha muita ordem a curto alcance. Não ocorre uma alteração drástica nos potenciais de interação, mas antes um amortecimento resultante da quebra da ordem a longo alcance. A contribuição rotacional introduzida na transição de fase deve ser menor que as alterações introduzidas na

transição de estado, que representa maior alteração da dinâmica do sistema.

IV.3.2 - Ajuste do Espectro de Freqüências como Soma de Gaussianas

Para verificar o efeito do espectro incidente não ser uma linha monocromática e também para ser possível uma análise mais exata do espalhamento inelástico, resolvemos fazer um ajuste do espectro de freqüências, de modo a obtermos uma forma que explica a distribuição de nêutrons espalhados pelo cristal II; tomamos como padrão uma série obtida após permanência da amostra no N líquido por várias horas.

Decidimos exprimir o espectro de freqüências $\bar{Z}(\alpha, \beta)$ como soma de gaussianas:

$$\bar{Z}(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^N A_i \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\beta - \beta_i}{\Gamma_i} \right)^2 \right]$$

Este tipo de problema não tem solução única, mas permite obtermos uma forma analítica de fácil manipulação, que pode ter significado físico para o caso de transições bem definidas.

O programa de computador MIXTO compara um espectro de freqüências dado como a soma de N gaussianas com o espectro de freqüências experimental, através de gráficos superpostos e pelo cálculo do desvio padrão entre as duas curvas, sendo dados de entrada os três parâmetros de cada gaussiana.

Tentamos inicialmente exprimir $\bar{Z}(\alpha, \beta)$ como soma de cinco gaussianas, correspondentes a $\beta_1, \beta_2, \beta_4, \beta_5$ e β_6 . Na figura IV.16 é apresentado em ajuste obtido após cerca de 10 tentativas.

Não tendo sido possível obter um bom ajuste dessa forma,

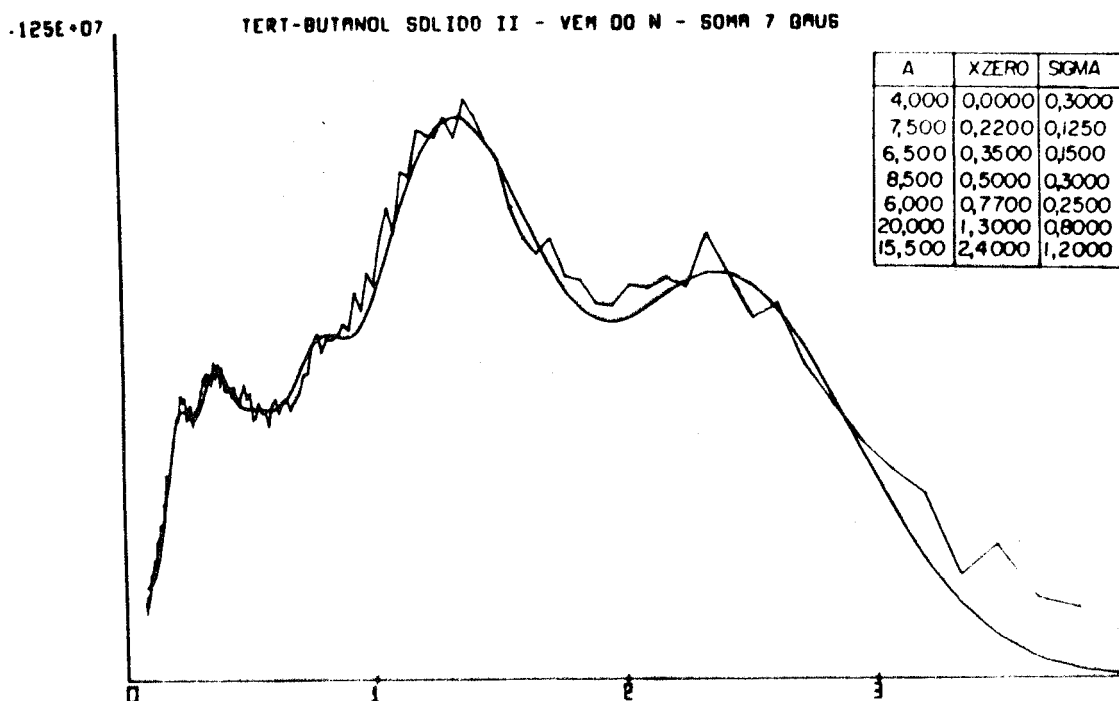
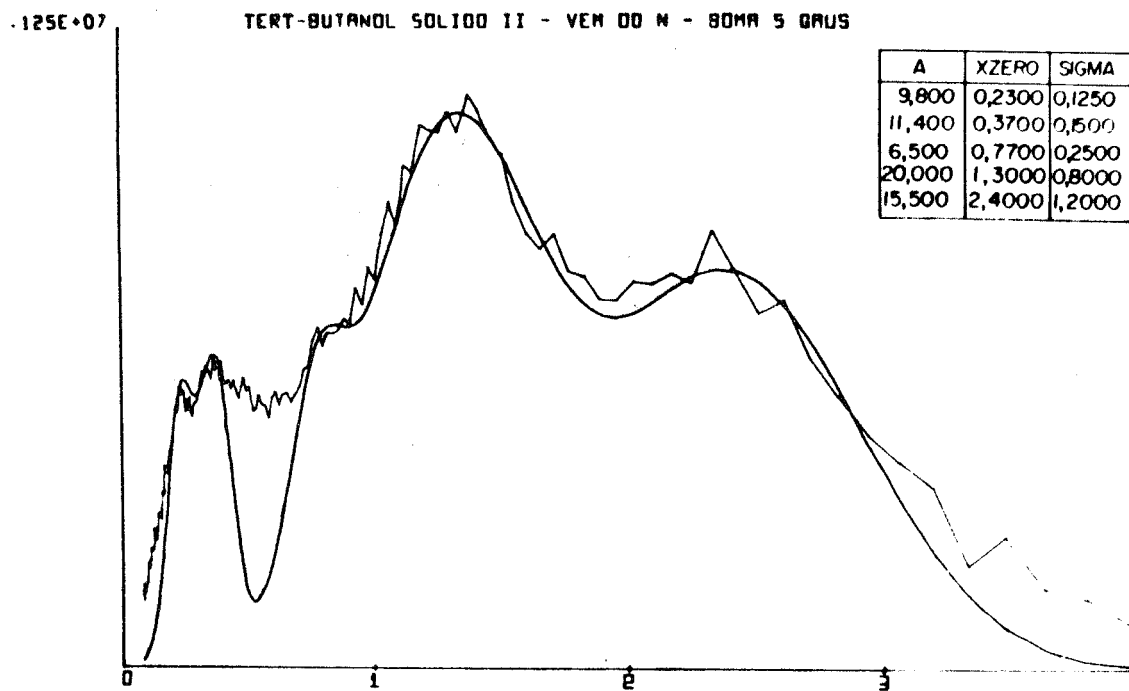


Fig. IV.16 - Ajuste do espectro de frequências $\tilde{\nu}$ em função de $\beta = \hbar\omega/kT$ como soma de 5 e 7 gaussianas. Medida no ângulo de 50° no estado sólido II.

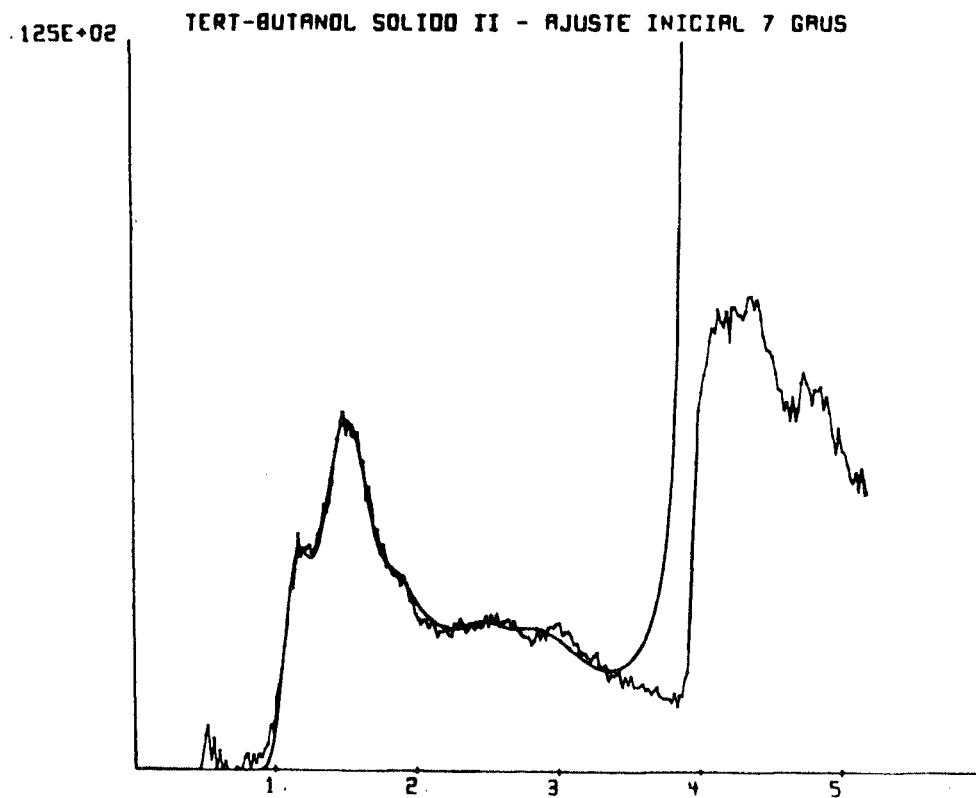
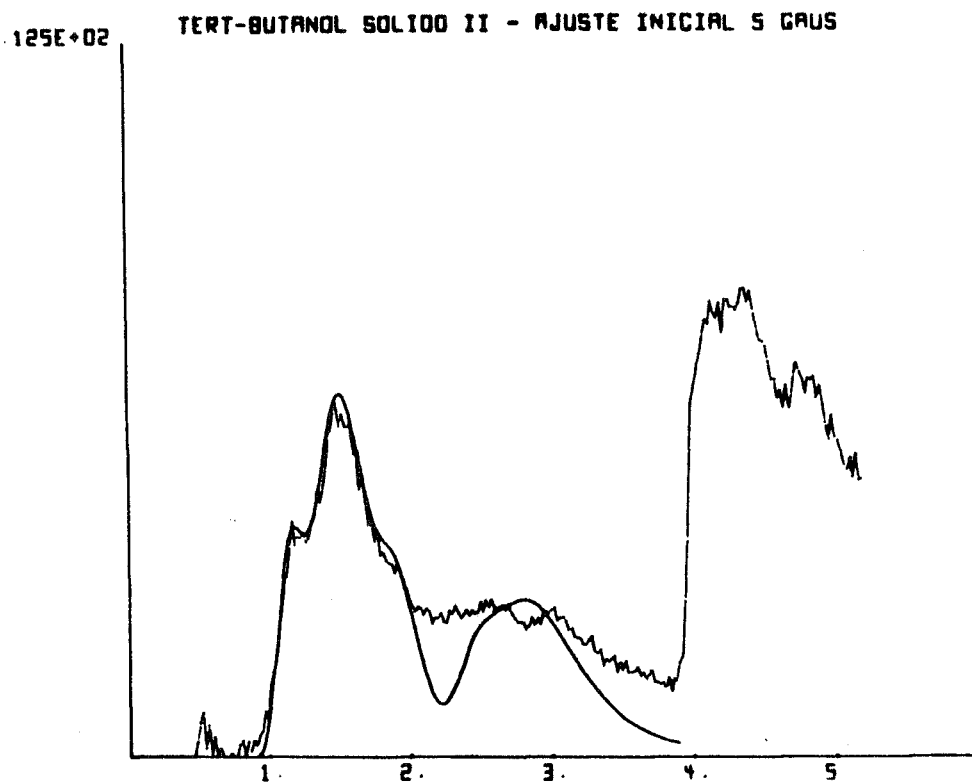


Fig. IV.17 - Distribuição de nêutrons espalhados no ângulo de 50° , no estado sólido II, comparada com a curva teórica para os ajustes com 5 e 7 gaussianas da Fig. IV.16. Na abcissa temos o comprimento de onda dos nêutrons em \AA .

incluimos mais uma gaussiana correspondente a β_3 ; foi acrescentado também uma gaussiana centrada em $\beta = 0$. O ajuste obtido com a soma de 7 gaussianas após cerca de 10 tentativas, é visto também na figura IV.16.

Nessa figura aparecem os parâmetros desses dois ajustes; os parâmetros β_i são comparados com as posições inicialmente assinaladas no espectro \bar{Z} na tabela IV.9. Vemos que ocorre um certo desvio, devido à sobreposição das várias gaussianas e conseqüente distorção da função soma.

TABELA IV.9

Posições dos acidentes de \bar{Z} em meV

β_i	Inicial	Ajuste com 5 gaussianas	Ajuste com 7 gaussianas
β_0	-	-	0
β_1	6,0	5,6	5,4
β_2	9,3	9,0	8,5
β_3	14	-	12,0
β_4	20	18,8	18,8
β_5	33	31,7	31,7
β_6	58	58,5	58,5

Para verificarmos o efeito da distribuição real incidente na amostra, foi desenvolvido o programa INTEL, para o computador IBM/360, que a partir de um espectro de frequências dado pela soma de N gaussianas, normaliza analiticamente esse espectro para a unidade, calcula a seção de choque diferencial $d\sigma(E, E_0, \theta)$, convolui com um espectro incidente do tipo $E dE$ e passa para uma distribuição em comprimento de onda $d\sigma(\lambda, \theta)$. Em seguida o programa PLOLAM compara graficamente esses resultados calculados com a distribuição experimental corrigida, passando de canal para comprimento de onda; o fator de normalização é arbitrário.

Na figura IV.17 são apresentados os resultados para os dois

ajustes de $\bar{Z}(\alpha, \beta)$ correspondentes a 5 e 7 gaussianas. Vemos que é realmente necessário admitirmos uma gaussiana em β_3 para explicar os resultados experimentais. Na região $\hbar\omega > 20$ meV, a influência do espectro incidente é bem pequena, e a análise do espectro de frequências inicial fornece resultados satisfatórios. Na região de baixa frequência, porém, ocorre bastante distorção; os parâmetros da gaussiana centrada na origem são críticos nas vizinhanças do pico elástico.

Fizemos um ajuste do espectro de frequências como soma de sete gaussianas, até ser obtido acordo razoável com a distribuição experimental; chamaremos $Z(\alpha, \beta)$ esse espectro desconvoluido.

O ajuste obtido, após cerca de 30 tentativas, é visto na figura IV.18; na figura IV.19 é apresentado o espectro de frequências $Z(\alpha, \beta)$ correspondente a esse ajuste, e na tabela IV.10 estão os parâmetros das sete gaussianas. Comparando as tabelas IV.9 e IV.10 vê-se que o efeito do alargamento do espectro incidente é uma distorção, de ~ 1 meV em frequências baixas. A sensibilidade dos parâmetros é de ~ 2%.

Essa função $Z(\alpha, \beta)$ contém ainda os efeitos da resolução do espectrômetro de tempo de voo, que cresce com $E^{3/2}$. Admitindo uma imprecisão no tempo de voo $\delta t = 52$ μ seg, resulta $\Delta E/E = 0,453 \sqrt{E}$. Os valores da resolução para as energias E_i estão também na tabela IV.10 para comparação com as larguras das gaussianas. O espectro incidente contribui com uma largura de ~ 2 meV.

Vemos que todos os picos apresentam alargamento intrínseco; nem as larguras das gaussianas nem as larguras aparentes na curva $Z(\alpha, \beta)$ podem ser explicadas unicamente pela resolução.

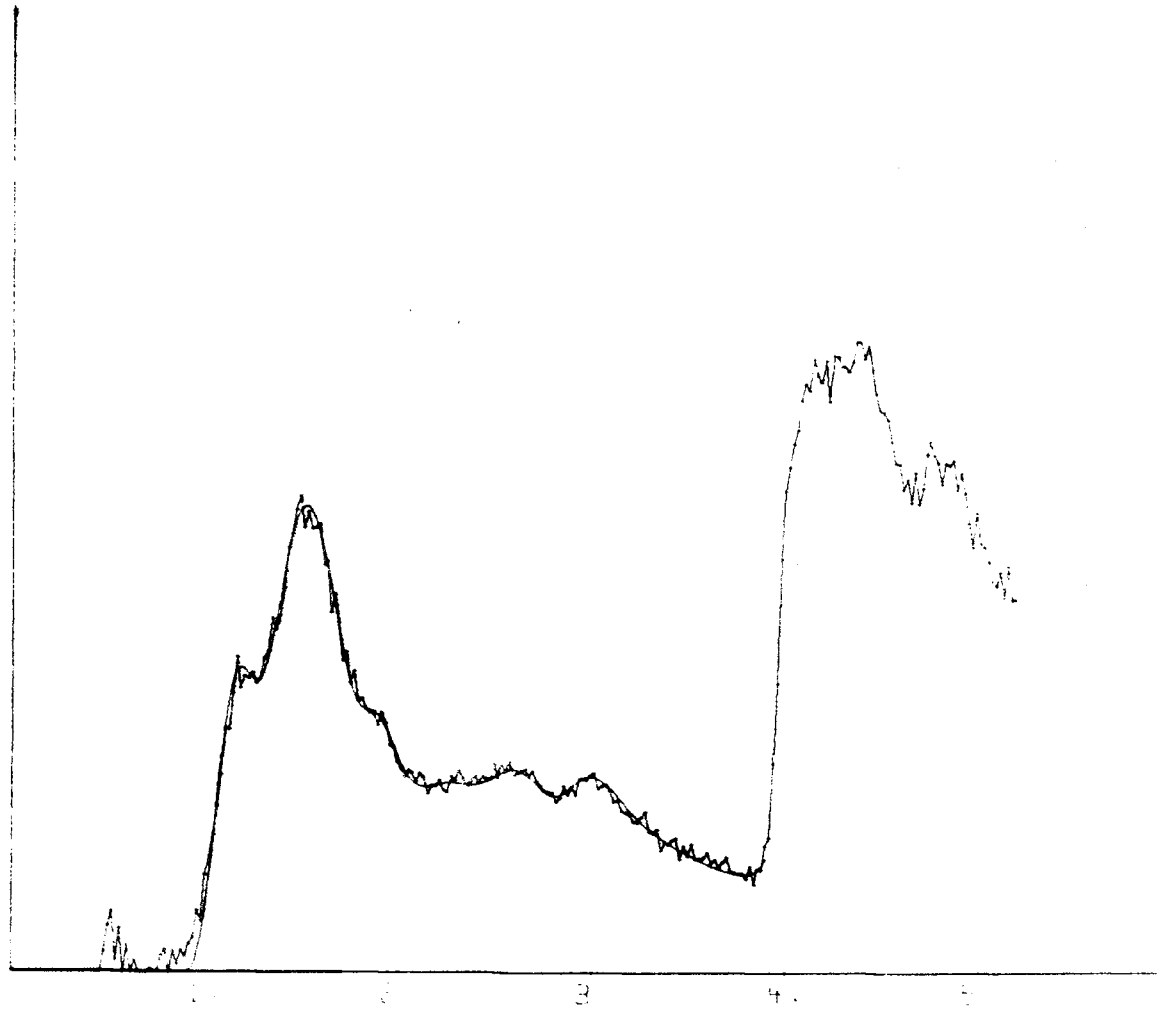


Fig. IV.18 - Distribuição de nêutrons espalhados no ângulo de 50° , no estado sólido II, comparado com o melhor ajuste obtido para o espectro de frequências Z como soma de 7 gaussianas. Na abcissa temos o comprimento de onda dos nêutrons em Å .

ESPECTRO Z (ALFA, BETA) FINAL - 7 GAUSSIANAS

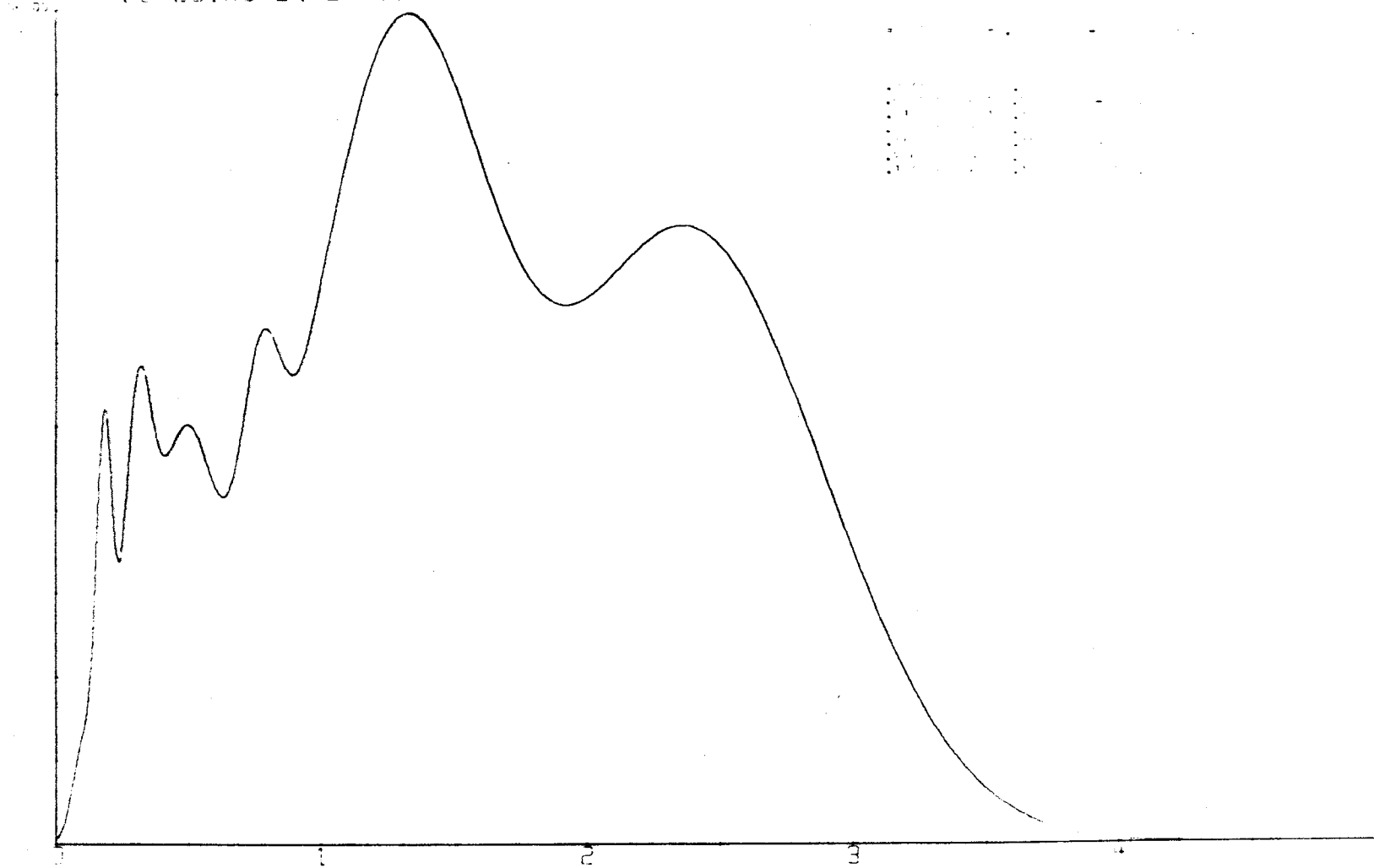


Fig. IV.19 - Espectro de frequências Z do hidrogênio no tert-butanol correspondente ao ajuste da fig. IV.18, em função de $\beta = \hbar\omega/kT$.

TABELA IV.10

Parâmetros das gaussianas de $Z(\alpha, \beta)$

A_i	E_i (meV)	E_i (cm^{-1})	Γ_i (meV)	Resolução (meV)
2,5	2,6	21	2,4	0,05
9,5	4,5	36	1,7	0,14
8,1	7,4	60	3,0	0,29
9,6	11,6	94	7,3	0,57
6,0	18,7	151	4,2	1,18
20,0	31,1	251	19,4	2,50
16,0	57,8	466	29,1	6,33

A curva $Z(\alpha, \beta)$ é uma solução física do problema, porém os parâmetros das gaussianas podem não ter significado físico.

Se admitirmos que o pico em 4,5 meV é torsional e os demais translacionais, podemos fazer uma estimativa para os valores a^2 do fator de DW. Usando $I \sim 2 \cdot 10^{-38} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ e um raio $d \sim 2,5 \text{ \AA}$, calculados a partir dos dados estruturais (Be 63)(Ke 67), a massa rotacional do tert-butanol é estimada como $M \sim 40 \text{ m}$. Teríamos portanto $a^2 \sim 0,13 \text{ \AA}^2$, em ótimo acordo com o valor experimental. Dentro dessa hipótese, o valor de $a^2 \sim 0,06 \text{ \AA}^2$ observado para as frequências intermediárias seria atribuído a um espectro tipo Debye com uma temperatura $\theta \sim 100^\circ \text{K}$ ($\sim 9 \text{ meV}$).

Entretanto uma separação rígida desse tipo está em desacordo com os resultados obtidos no item anterior para as mudanças nas intensidades relativas. Como provavelmente devem aparecer também termos devidos à interação entre rotação e translação, julgamos não ser possível fazer uma separação completa entre as contribuições vibracional e librional na região dos modos externos. Os valores de a^2 observados experimentalmente podem ser atribuídos a uma combinação das duas contribuições.

A partir do pico em 31 meV para a oscilação torsional do grupo CH_3 , podemos fazer uma estimativa da massa rotacional envolvida nesse movimento, admitindo que ele seja responsável pelo valor $a^2 = 0,03 \text{ \AA}^2$ que ocorre na região dos modos internos da molécula. Pela eq. IV.3 obtemos $M_r \approx 4,0m$. Esse valor é bem mais baixo que a massa efetiva rotacional calculada pela teoria de KN para o grupo CH_3 (Le 67), que é de $9m$, porém está de acordo com a estimativa feita utilizando uma distância de $1,09 \text{ \AA}$ para a ligação C-H (Be63).

IV.4 - ROTAÇÃO INTERNA DOS GRUPOS CH_3

IV.4.1 - Potencial restringido a rotação interna

De acordo com o que foi discutido no Apêndice B, os níveis torsionais permitem determinar a barreira de potencial que restringe a rotação interna, que no caso de grupos CH_3 tem a forma geral

$$V(\alpha) = \frac{V_1}{2} (1 + \cos 3\alpha) + V_2 \alpha^2$$

No caso de um único grupo CH_3 , os termos de ordem superior, que traduzem o desvio do potencial da forma cosseno, podem ser desprezados pois representam menos de 3% do potencial principal (Li 59) (Fa 63). No caso de termos vários grupos CH_3 esses termos representam a interação entre os grupos CH_3 , e podem não ser desprezíveis.

Considerando inicialmente apenas o termo principal, as transições observadas permitem a determinação de V_1 , utilizando o momento de inércia reduzido do grupo CH_3 no tert-butanol, que é de $5,145 \cdot 10^{-40} \text{ g.cm}^2$ (Be 63).

De acordo com as equações B. 7 e 8 e usando as tabelas para $S > 100$ (St 58) obtivemos para as duas transições em 31 meV e 58 meV, associando-as às transições $1A \rightarrow 0A$ e $2A \rightarrow 0A$:

$$1A \rightarrow 0A \quad \{ S = 115 \rightarrow V_1 = 4,0 \pm 0,2 \text{ kcal/mol} \}$$

$$2A \rightarrow 0A \quad \{ S = 108 \rightarrow V_1 = 3,8 \pm 0,2 \text{ kcal/mol} \}$$

Como o pico em 58 meV está numa região de pior resolução e fortemente afetada pelo fator de população, e ainda está superposto a vibrações esqueléticas da molécula que podem distorcer a posição do pico, e como os valores obtidos coincidem dentro do erro experimental, optamos pela estimativa feita para o pico em 31 meV, que corresponde a uma barreira de 174 meV. A partir do valor $S = 115$ determinamos então os níveis de energia esperados para esse poço de potencial, que são vistos na tabela IV.11 juntamente com os fatores de população de cada nível.

TABELA IV.11

Níveis de energia torsional dentro do poço

v	E (meV)	exp (-E/kT)
0	15,88	0,521
1	46,833	0,146
2	76,05	0,042
3	103,3	0,014
4	128,4	0,005
5	151	0,002
V_1	174	0,0008

Por esse esquema os sub-níveis A e E são praticamente indistinguíveis dentro do poço e esperamos uma transição $1 \rightarrow 0$ de 31 meV, $2 \rightarrow 1$ de 29 meV e $2 \rightarrow 0$ de 60 meV.

Se admitirmos que o resultado experimental de 58 meV é significativo, e que portanto ocorre uma compressão dos níveis torsionais, isto equivale a um termo $V_2 < 0$ (ver Apêndice B); entretanto, a precisão da medida não permite a determinação quantitativa desse termo.

O bom acôrdo entre o valor ($4,0 \pm 0,2$) kcal/mol obtido por nós e o resultado termodinâmico para a fase gasosa, que é de 3,8 kcal/mol (Be 63), assim como o fato de posição do pico manter-se inalterada nas transições de fase e de estado evidenciam que essa barreira é praticamente independente das forças intermoleculares.

A comparação do resultado para o tert-butanol com resultados obtidos por microondas (Li 58) para o $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ e o $(\text{CH}_3)_3\text{CF}$, respectivamente 3,9 e 4,3 kcal/mol, mostram que a barreira é fundamentalmente determinada pelas forças de interação do grupo $(\text{CH}_3)_3\text{C-}$. Somente quando o carbono é substituído por outro átomo, por exemplo fósforo, a barreira sofre decréscimo considerável.

A largura da gaussiana em β_5 é bem maior que a resolução experimental. Mesmo admitindo que a transição $1 \rightarrow 0$ esteja superposta a uma contribuição mais larga devida a outros movimentos da molécula, ainda assim a largura aparente do pico ($\sim 40\%$) é bem maior que a resolução.

Como a barreira é praticamente independente das forças intermoleculares, elas não podem ser responsáveis pelo alargamento observado; o acoplamento com a rotação total da molécula poderia causar um alargamento de no máximo 1 meV (Gr 68).

Nos compostos com três ou mais grupos metil que já foram estudados (Li 58) (Gr 68), o termo V_2 é sempre negativo; a diferença entre os sub-níveis A e E é da ordem de $\sim 20\%$ quando os grupos metil estão ligados a um C e de $\sim 10\%$ quando estão ligados a N ou P. Para o tert-butanol seria de esperar portanto uma separação de $\sim 20\%$.

Uma separação entre os sub-níveis dessa ordem, juntamente com a resolução, pode explicar a largura aparente do pico, mas não a largura da gaussiana.

Esse fato, ligado ao fato do pico em 58 meV ser tão proeminente ao espectro de frequências, indicam que os movimentos esqueléticos da molé

cula devem contribuir para a intensidade observada.

Um acomplamento entre os movimentos torsionais do grupo metil e os movimentos esqueléticos do grupo $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ - poderia ser também responsável por parte da largura observada.

IV.4.2. - Tempo de Relaxação para Rotação Interna

Para estudo do alargamento da linha quase-elástica é importante sabermos se a rotação interna dos grupos CH_3 contribui para o alargamento da linha quase-elástica.

Nas medidas com nêutrons, usualmente admite-se (Gr 67) (Le 69) (Da 72) que uma barreira para rotação interna de algumas kcal/mol leva a tempos de relaxação grandes demais para influírem no alargamento da linha quase-elástica.

Como no tert-butanol observamos um pequeno alargamento mesmo na fase II, pareceu-nos importante fazer uma estimativa do tempo de permanência do grupo CH_3 no estado torsional.

Ignorando inicialmente o efeito tunel, de acordo com a "rate equation" (Sy 64) (Gl 41), o número de transferências através de uma barreira V por unidade de tempo é estimado como

$$\frac{1}{\tau} = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{V}{kT}\right)$$

No caso de termos um potencial harmônico, sendo ν a frequência do oscilador, esse tempo de permanência no poço é estimado por (La 66a) (Gr 67)

$$\frac{1}{\tau} = \nu \exp\left(-\frac{V}{kT}\right)$$

Podemos interpretar essas fórmulas como o produto do número de assaltos à barreira por unidade de tempo pela probabilidade de ultrapassar a barreira, ou ainda como um processo clássico de reorientação ativada.

Calculamos os tempos esperados pelas duas expressões, resultando tempos característicos de $\sim 2 \times 10^{-10}$ seg para o estado sólido e $\sim 1 \times 10^{-10}$ seg para o estado líquido.

Se quisermos levar em conta o efeito tunel, devemos adicionar um tempo τ' dado pelo inverso da frequência com que ocorre o efeito tunel. Esse tempo pode ser estimado como (Po 55).

$$\frac{1}{\tau} = \bar{\nu} = \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^N \nu_i \exp \left[-\frac{\bar{E}_i}{kT} \right]$$

onde $Q = \sum_{i=1}^N \exp \left[-\frac{\bar{E}_i}{kT} \right]$ é a função de partição,

ν_i é a frequência de tunelamento do i -ésimo par de sub-níveis (A,E),

\bar{E}_i é a energia média do mesmo par.

Essa frequência ν_i de penetração da barreira é dada pela separação entre os sub-níveis A e E (Ey 44) (St 58), que ocorre devido ao fato da barreira ser finita.

Admitindo a barreira simples do item anterior, com $S = 115$ e $V_2 = 0$, calculamos esse tempo τ' , resultando os valores $0,75 \times 10^{-9}$ seg para o estado líquido e $1,1 \times 10^{-9}$ seg para o estado sólido. Julgamos que essa estimativa não seria drasticamente alterada pela inclusão de um termo $V_2 \neq 0$, pois este não implicaria numa mudança apreciável da altura da barreira; a separação considerável entre os sub-níveis que ocorre nesse caso é de outra origem, e existe mesmo que se despreze o efeito tunel (Li 58).

Podemos portanto estimar o tempo de permanência média do grupo CH_3 no nível torsional antes de ocorrer uma reorientação como sendo da ordem de 1×10^{-10} seg para o estado líquido e 2×10^{-10} seg para o estado sólido.

IV.5 - ESPALHAMENTO QUASE-ELÁSTICO NO tert-BUTANOLIV.5.1 - Convolução Dupla e Curva de Calibração

O estudo do alargamento da linha quase-elástica é usualmente feito admitindo-se que a seção de choque tenha forma lorenziana em energia (La 64). Pelo que foi visto nos itens II.2.2, II.5 e II.9, as considerações teóricas e os modelos dinâmicos dão apoio a essa hipótese. Somente quando a resolução é de $\sim 0,1$ meV, como ocorre em algumas medidas mais recentes (Da 68), pode-se entrar em maiores detalhes sobre a forma exata da curva, que pode ser na verdade a superposição de mais de uma lorenziana.

Para podermos extrair a largura dessa lorenziana a partir do alargamento observado no pico quase-elástico, desenvolvemos o programa "convolução dupla" para o computador IBM/360. Esse programa convolui uma função lorenziana em energia, de largura total $\Gamma = 2\Delta E$, com um espectro incidente $\phi(E)$; o resultado é por sua vez convoluido com uma resolução gaussiana em tempo, de acordo com as relações:

$$I(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\pi} \frac{\Delta E}{(\Delta E)^2 + (E - E_0)^2} \phi(E_0) dE_0$$

$$I(\lambda) = I(E) \frac{dE}{d\lambda}$$

$$I(t_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi} \Delta t} \exp \left[- \left(\frac{t - t_0}{\Delta t} \right)^2 \right] I(t) dt$$

O cuidado que tivemos de tomar para o cálculo numérico foi o de determinar a função $I(E)$ para valores de energia correspondentes a pontos equi-espçados em tempo.

Os resultados dessa convolução dupla, para uma série de valores de ΔE , são colocados em gráfico pelo programa CONV; extraímos de cada curva o alargamento total δt , correspondente à intersecção da tangente ao ponto de inflexão da curva com o eixo t e com o prolongamento da curva que descre-

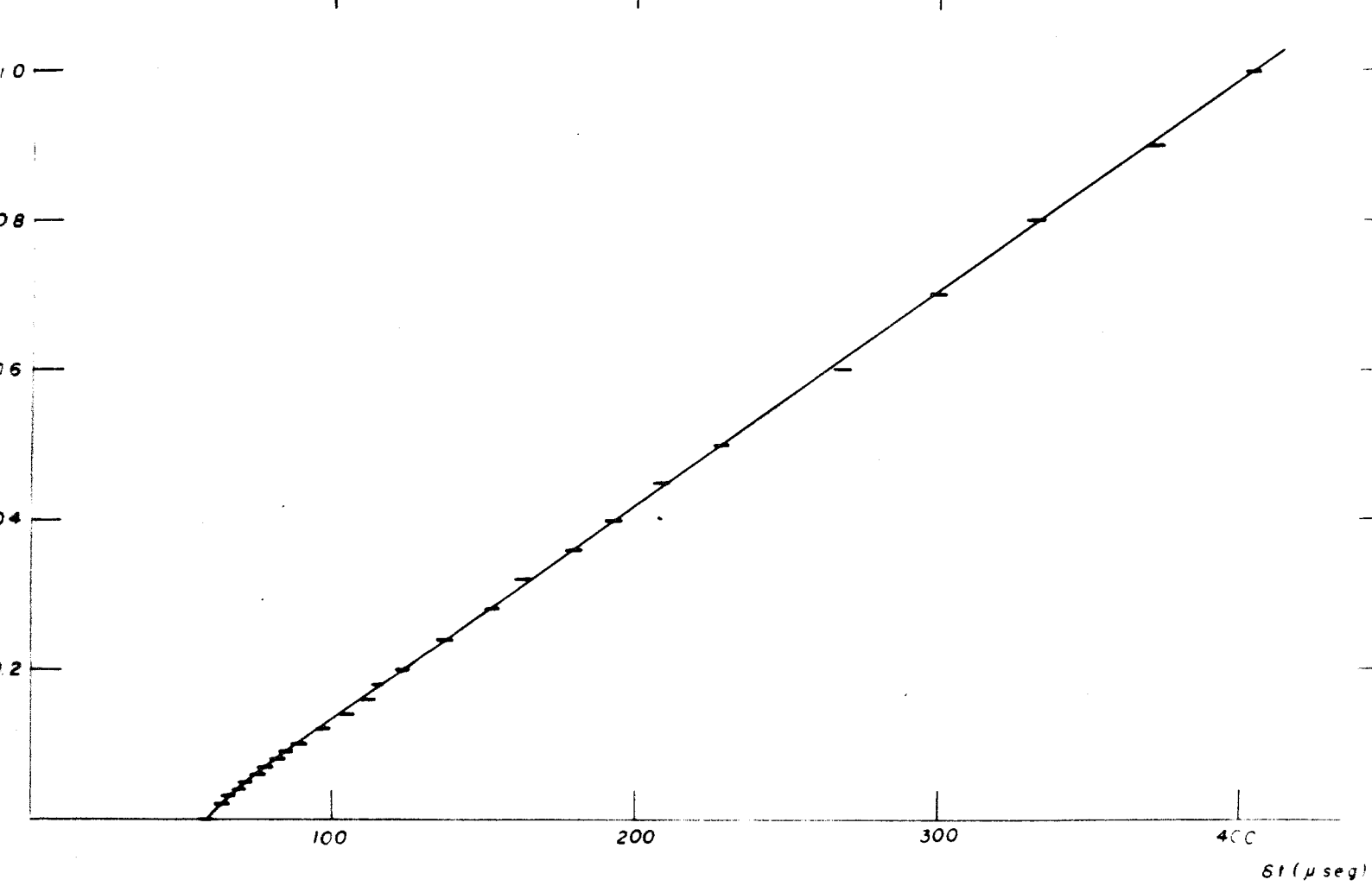


Fig. IV.20 - Curva de calibração relacionando a largura δt observada do pico quase-elástico com a largura $\Gamma = 2\Delta E$ da lorenziana.

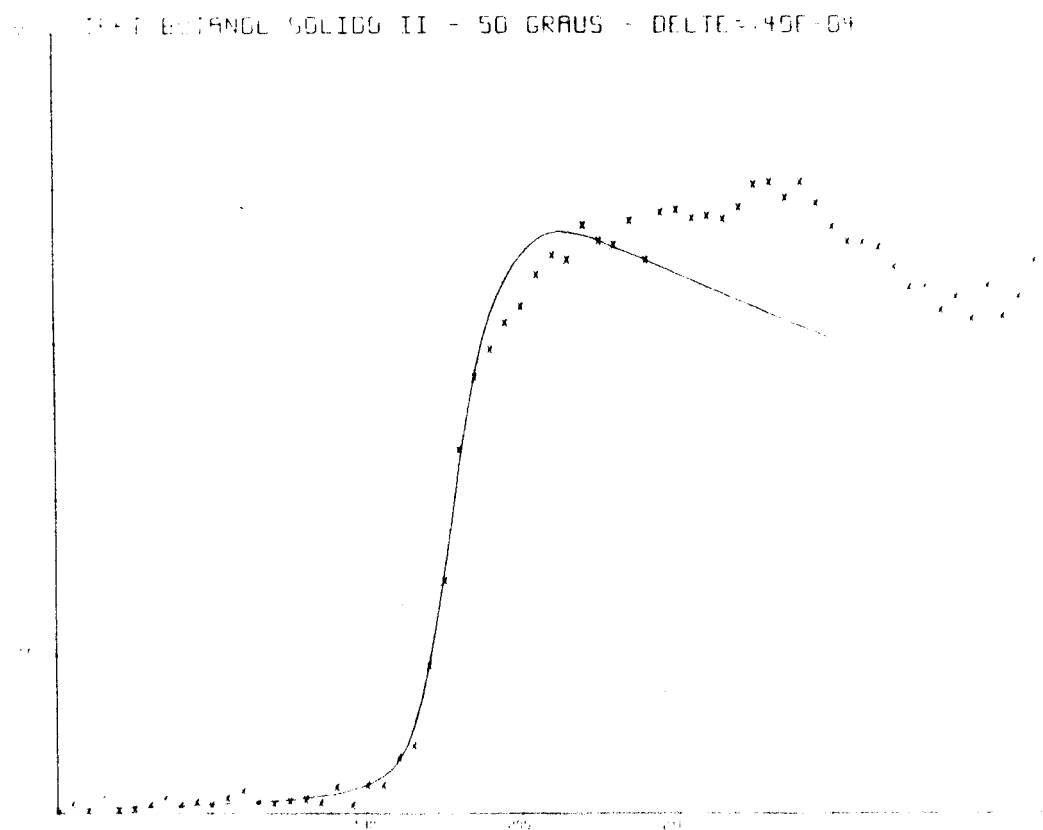
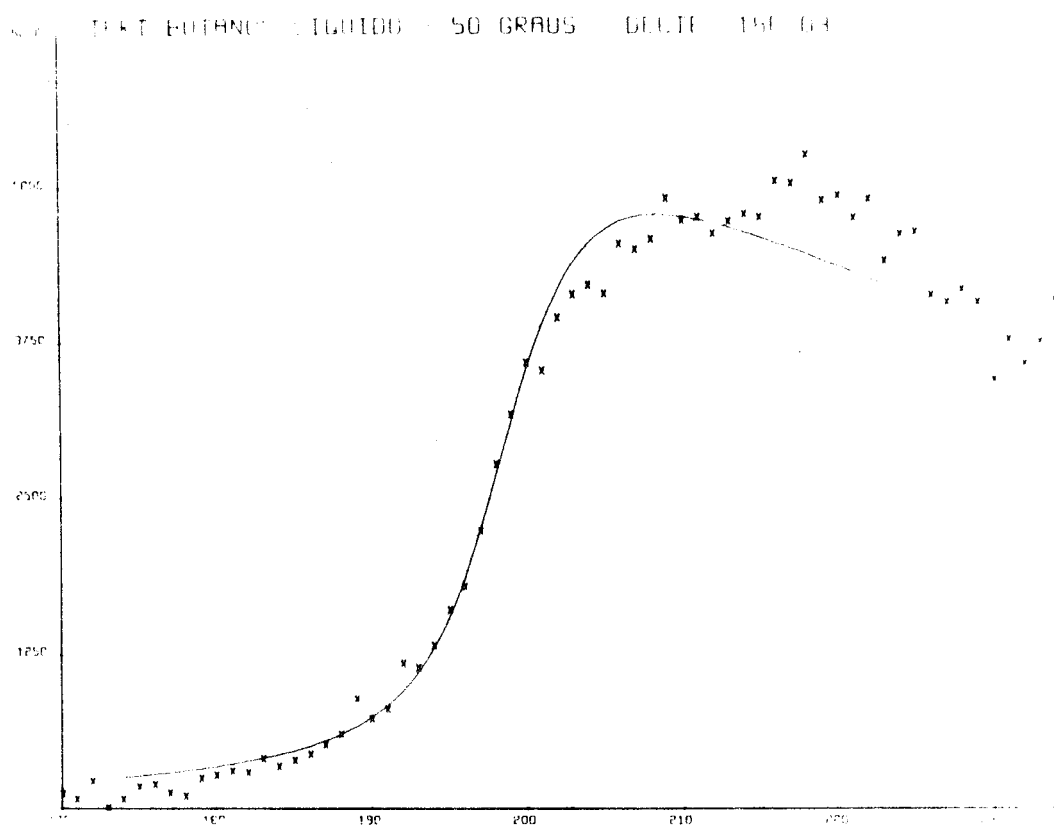


Fig. IV.21 - Comparação do pico quase-elástico com a curva de convolução teórica para medidas no ângulo de 50° nos estados líquido e sólido II. Na abcissa temos o número de canal.

ve o espectro não alargado.

Dessa forma pudemos obter uma curva de calibração que relaciona a largura desconhecida ΔE com a largura δt determinada experimentalmente. Essa curva de calibração é vista na figura IV.20 para a região de interesse nas medidas desta tese.

Para podermos ter uma idéia melhor da precisão dessa determinação, desenvolvemos também o programa COMP, que retira do pico quase-elástico corrigido um "back-ground" inelástico dado por uma reta e sobrepõem graficamente o resultado da convolução dupla; são parâmetros desse ajuste os coeficientes da reta, a constante de calibração experimental e o fator de normalização das duas curvas.

Na figura IV.21 são apresentadas duas dessas comparações, que foram feitas para todos os espectros medidos nesta tese. Em geral o valor ΔE que dá melhor ajuste concorda, dentro do erro, com a estimativa inicial feita através da curva de calibração. Vemos que a precisão da medida não permite discutir detalhes da forma de curva de seção de choque: uma única lorentziana é suficiente para explicar as curvas experimentais.

IV.5.2 - Análise do Alargamento da Linha Quase-Elástica

Na tabela IV.12 são apresentados os valores da meia largura ΔE obtidos para os vários espectros, pelo método descrito no item anterior. Os erros foram estimados a partir de imprecisão na determinação de δt , que decorre tanto da flutuação estatística como da estimativa do "back-ground" inelástico, e também da sensibilidade do ajuste das curvas. Na figura IV.22 esses valores aparecem em gráfico como função de Q^2 .

De acordo com as estimativas feitas no item IV.4.2 para os tempos de relaxação para rotação interna do grupo metil, esse movimento contribuiria com $\Delta E = \hbar/\tau \sim 0,003$ meV no estado sólido II e 0,007 meV no estado líquido. Podemos portanto, desprezar essa contribuição e admitir que o alargamento observado é devido apenas aos processos difusivos da molécula toda.

TABELA IV.12

Meia largura ΔE (meV) da lorentziana

θ	Q^2 (\AA^{-2})	Líquido	Sólido I	Sólido II
30°	0,678	0,06 ± 0,01	0,025 ± 0,01	-
40°	1,183	0,11 ± 0,02	-	-
50°	1,807	0,18 ± 0,03	0,08 ± 0,02	0,038 ± 0,005
60°	2,518	0,20 ± 0,03	-	-
70°	3,329	0,26 ± 0,04	0,13 ± 0,02	-

Como no estado sólido II foi obtido apenas um ponto experimental, não será tentada uma análise detalhada para esse caso. Esse alargamento deve ter, porém, o mesmo caracter do alargamento observado no estado sólido I.

Como foi discutido nos itens II.5 e II.9, a análise do alargamento da linha quase-elástica é bastante complexa e difícil, principalmente no caso de má resolução, como a nossa, em que é observada uma mistura de contribuições de natureza diversa.

Os valores obtidos para o espalhamento inelástico dão estimativas para $a^2 = a_R^2 + a_T^2 + a_I^2$ entre 0,22 \AA^2 e 0,16 \AA^2 , conforme haja ou não separação completa entre as contribuições rotacional e translacional no espalhamento inelástico. A imprecisão no valor de a_0^2 para o pico quase-elástico no estado sólido I não permite uma conclusão definitiva sobre a relação entre os tempos τ_0 e τ_1 (item II.9.2), mas é mais compatível com a hipótese $\tau_0 \gg \tau_1$. A diferença no valor de a_0^2 para os estados sólido e líquido pode ser explicada apenas pela variação trivial com a temperatura, dentro do erro experimental.

O coeficiente de auto-difusão translacional D determinado por Kessler (Ke 67) indica uma energia de ativação de 7,5 kcal/mol; a energia de ativação para quebra da ligação hidrogênio, responsável pela formação de trimeros cíclicos, é de 6,6 kcal/mol (Fe 66). O valor a 30°C é

$$D = (3,7 \pm 0,4) 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

o erro é devido à imprecisão na temperatura da amostra. O coeficiente de auto-difusão translacional na fase plástica deve ser desprezível (Le 72).

As medidas de Kessler permitiram também fazer estimativas dos tempos de relaxação translacional e rotacional no estado líquido, a partir de relações que ligam τ_T ao coeficiente de auto-difusão e τ_R à viscosidade η ; pela relação de Stokes-Einstein entre D e η resulta $\tau_T = 2,75 \tau_R$. Os valores estimados são (Ke 67):

$$\tau_R (298^\circ\text{K}) = 22,4 \times 10^{-12} \text{ seg}$$

$$\tau_R (353^\circ\text{K}) = 2,4 \times 10^{-12} \text{ seg}$$

Todos esses resultados indicam uma forte restrição aos movimentos translacional e rotacional, mesmo no estado líquido, em acordo com o comportamento tipo sólido que nossos resultados de espalhamento inelástico demonstraram.

Deveríamos portanto observar um comportamento de saturação do alargamento da linha quase-elástica, característico dos processos de difusão por saltos. Como o alargamento ΔE apresenta um comportamento quase-linear, característico dos processos de difusão simples, os processos difusivos devem ser vistos pelo nêutron dentro de seu tempo de interação.

Conforme a análise de Larsson (La 71), para $Qr < 1$ os resultados podem ser analisados de acordo com as fórmulas para $Q \rightarrow 0$. Para o tert-butanol $r \sim 2,51 \text{ \AA}$, calculado de acordo com dados estruturais (Be 63), o que significa que essa aproximação vale para $Q^2 < 0,16 \text{ \AA}^{-2}$. Podemos entretanto, tentativamente, determinar as inclinações das retas passando pela origem e pelo primeiro ponto experimental nos estados líquido e sólido I, que praticamente coincidem com a reta que explica todo o comportamento de $\Delta E \times Q^2$, como é visto na figura IV.22. Resulta

$$D_L = (13,4 \pm 1,3) 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

$$D_I = (5,8 \pm 1) 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

Esse coeficiente de difusão aparente D' é dado, segundo Larson, por

$$D' = D + \frac{a^2 + \frac{1}{3} r^2}{\tau_{ij}}$$

Admitindo $\tau_0 \gg \tau_1$ temos $\tau_{ij} = \tau_0$ no estado líquido e $\tau_{ij} = \tau_{00}$ no estado líquido tipo sólido. O coeficiente D' só contém D no estado líquido e quando $\tau_0' \sim \tau_0$; se ocorrer $\tau_0' \gg \tau_0$ desaparece o termo D e $\tau_{ij} = \tau_0$.

Utilizando os valores medidos de a^2 obtemos:

$$\begin{array}{l} \text{estado líquido} \\ \text{estado sólido I} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \tau_{00} = (2,4 \pm 0,4) 10^{-11} \text{seg ou} \\ \tau_{00} = (1,8 \pm 0,4) 10^{-11} \text{seg} \\ \tau_0 = (4,0 \pm 0,7) 10^{-11} \text{seg} \end{array} \right.$$

Como há indicações de $\tau_0' > \tau_0$, o valor τ_{00} é um limite superior de τ_0 . Podemos assim estimar para o estado líquido

$$\tau_0 = (2,0 \pm 0,5) 10^{-11} \text{seg.}$$

Esse valor está em bom acordo com os resultados de Kessler.

Entretanto, esse esquema de análise prediz uma saturação do alargamento da linha quase-elástica, que devia tender a W/τ_{ij} para Q grande, o que não se verifica. Tendo em vista a discussão do ítem II.9.2, essa incongruência pode ser explicada pela introdução de componentes rotacionais inelásticas para Q grande.

Podemos apenas notar que a diferença de inclinação para $Q^2 > 1,5 \text{ \AA}^{-2}$ nos estados líquido e sólido I é no máximo igual ao coeficiente de auto-difusão do líquido, mostrando que a mudança de comportamento para Q grande pode ser explicada apenas pela introdução do movimento translacional.

A curva $\Delta E \times Q^2$ para o sólido I pode ser comparada com modelos para difusão rotacional, considerando a somatória de todas as funções de relaxação, de acordo com o ítem II.9.1.

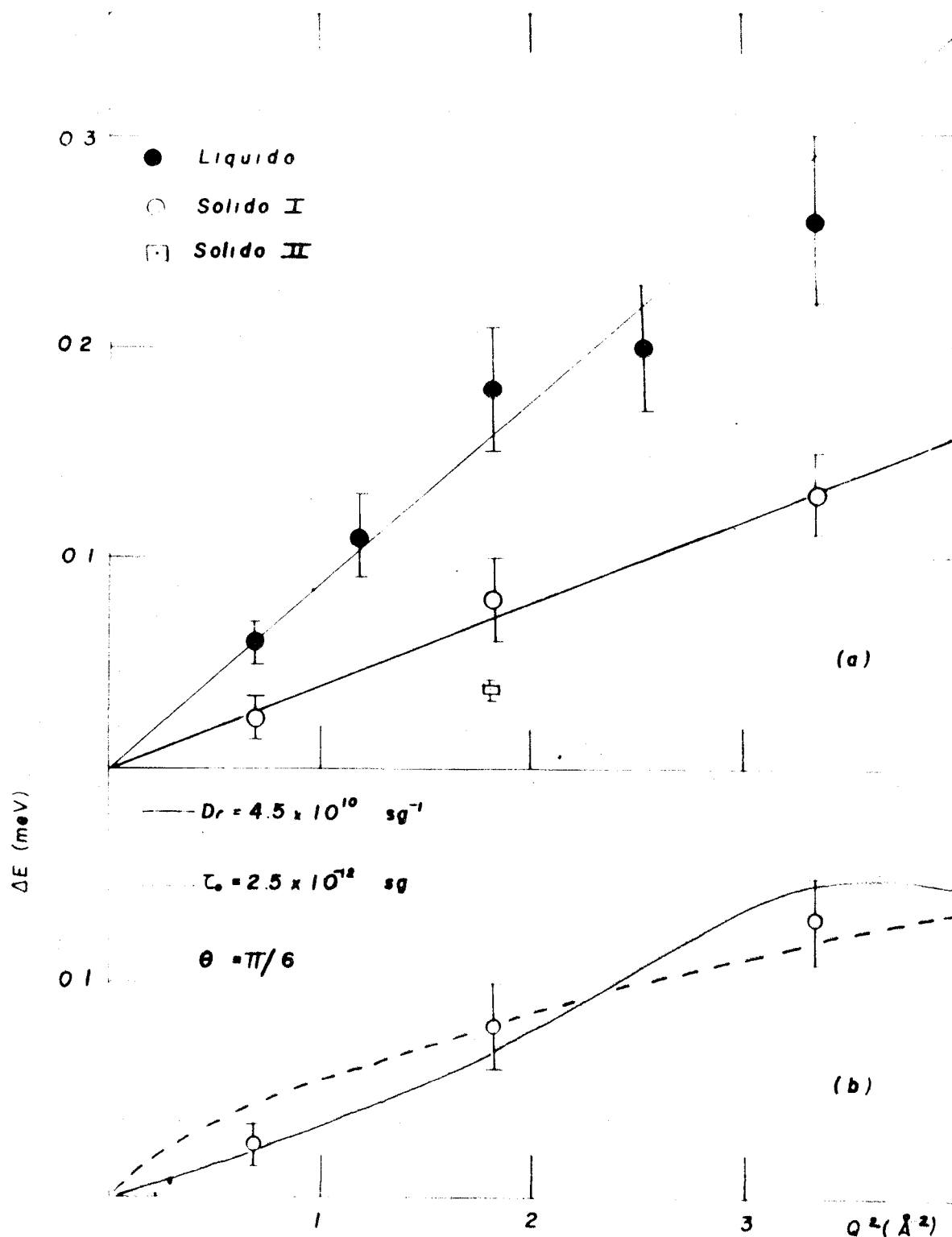


Fig. IV.22 - Meia-largura ΔE da lorenziana em função de Q^2 (\AA^{-2}).

- (a) - Medidas para os estados líquido, sólido I e sólido II.
 (b) - Medidas para o sólido I comparadas com modelos de difusão rotacional simples e por saltos.

Egelstaff (Eg 70) dá uma curva de $\Delta\omega/D_r$ como função de Q^2r^2 no caso de difusão rotacional simples. Temos $D_r = \langle \epsilon^2 \rangle / 6\tau$, sendo ϵ o deslocamento angular médio durante o tempo τ de relaxação.

Leadbetter (Le 72) dá uma curva de $\Delta\omega\tau$ como função de Q^2r^2 no caso de difusão rotacional por saltos, tendo como parâmetro o ângulo θ de um salto médio. São apresentadas curvas para $\theta = \pi/6, \pi/3, 2\pi/3$ e π ; $\Delta\omega$ só é sensível a θ para $\theta \leq 2\pi/3$.

Os dois modelos extremos coincidem para deslocamento angulares pequenos. Entretanto na difusão simples os deslocamentos ocorrem durante o tempo τ e na difusão por saltos ocorrem instantaneamente.

Na figura IV.22 vemos os melhores ajustes obtidos para ambos os modelos.

O modelo de difusão por saltos para $\theta = \pi/6$ leva a $\tau_0 = 2,5 \times 10^{-12}$ seg, que é uma ordem de grandeza maior que os resultados da análise anterior, e prediz um comportamento de saturação que os resultados experimentais não indicam. Valores menores de θ dariam um comportamento mais linear com Q^2 , mas levariam a tempos de relaxação ainda menores.

O modelo de difusão simples com $D_r = 4,5 \times 10^{10}$ seg⁻¹ explica razoavelmente os resultados. Porém esse coeficiente de difusão rotacional só é compatível com o tempo de relaxação dos resultados para $Q \rightarrow 0$ para valores muito grandes do deslocamento angular, $\epsilon \sim \pi$.

Os resultados obtidos da análise para $Q \rightarrow 0$ podem ser conciliados com esse alto coeficiente de difusão rotacional admitindo-se que ocorre difusão rotacional durante o tempo τ_0 , além dos processos de saltos instantâneos. Dessa forma a condição $\tau_0 \gg \tau_1$ pode ser compatível com a ausência de saturação nas medidas do alargamento da linha quase-elástica.

Larsson analisou esse caso num modelo (La 68), porém em seu último trabalho (La 71) dá argumentos contrários a essa possibilidade; é difícil imaginar um processo de difusão rotacional superposto a um estado de

oscilação torsional para a molécula toda.

Os resultados podem ser entendidos entretanto se admitirmos que a difusão rotacional é um fenômeno cooperativo, que envolve agregados de moléculas, por exemplo, os trimeros cíclicos associados, enquanto os movimentos rotacionais de cada molécula são do tipo torsional. Nesse caso o raio r para o movimento de difusão rotacional seria maior que o raio da molécula, e coeficientes de difusão rotacional menores poderiam explicar os alargamentos obtidos.

IV.6 - CARATER PLÁSTICO DO tert-BUTANOL

Em vista dos resultados obtidos por seção de choque total, espalhamento inelástico e espalhamento quase-elástico, podemos discutir o caráter plástico do tert-butanol na fase sólido I.

A baixa entropia de fusão associada ao alto ponto de fusão indicam um cristal plástico; entretanto, as transições observadas no estado sólido não podem ser consideradas altamente energéticas, tendo entropias bem menores que a de fusão. Medidas com raios X indicam formas cristalinas complexas, enquanto os cristais plásticos apresentam geralmente formas cúbica ou hexagonal.

Todas essas características indicam que o tert-butanol apresenta algum caráter plástico, mas que não se enquadra de forma completa nessa classificação.

Segundo Timmermans (Ti 61), o processo de fusão é uma superposição de dois efeitos diferentes, ambos resultantes de movimentos térmicos: as fronteiras do cristal se quebram e a substância liquefaz-se e as moléculas livres começam a girar em todas as direções dando em geral um líquido isotrópico. Entretanto, pode ocorrer que a liquefação e a isotropia não ocorram na mesma temperatura. Nos cristais líquidos a fluidez vem antes da iso -

tropia, que sō ocorre numa transiçāo posterior. Nos cristais plásticos, ao contrário, ocorre liberdade rotacional ainda no estado cristalino, devido à forma globular das moléculas; nesse caso a isotropia vem antes da fusão.

Entretanto, a idéia inicial da existência de rotaçāo livre nos cristais plásticos não resistiu a estudos mais detalhados; para vários compostos verificou-se que o espaço disponível no cristal não permite a rotaçāo livre das moléculas (Du 61). O que ocorre é uma liberdade orientacional considerável.

Considerações sobre volume disponível sugerem que a rotaçāo livre é altamente improvável não sō nos cristais plásticos, mas também nos líquidos, quando a molécula não é perfeitamente esférica (Ub 61). Aglomerados de moléculas mais ou menos paralelas devem estar presentes no líquido, ainda que a extensão e o grau de ordem seja insuficiente para levar a uma anisotropia ótica.

Assim, os movimentos rotacionais nos chamados "cristais plásticos" incluem toda uma gama de possibilidades, desde a rotaçāo bastante restrita até a rotaçāo livre.

Para o tert-butanol os resultados de espalhamento inelástico indicaram que realmente ocorre uma alteraçāo dinâmica, com introduçāo de uma componente rotacional no espectro de frequências, mas que essa alteraçāo é bastante pequena, não sendo detetável por medidas de seçāo de choque total. Como não houve variaçāo nas posições dos acidentes do espectro, essa alteraçāo rotacional não pode ser atribuída a uma mudançā numa barreira estática para rotaçāo restrita.

Os resultados do espalhamento quase-elástico evidenciam que, apesar de ocorrer um movimento rotacional detetável, inclusive no estado sólido II, esse movimento não pode ser explicado por um processo de reorientaçāo por saltos, como seria o caso de rotaçōes restritas com potencial constante, mas que é antes descrito por uma difusāo rotacional que deve envolver um comportamento cooperativo.

Ainda que em alguns cristais plásticos os resultados pudessem ser explicados por saltos entre posições de equilíbrio, o caráter cooperativo dessas reorientações na fase plástica, e a inadequação de se tratar o problema como rotação restrita por uma barreira constante foram evidenciados em vários trabalhos (Du 61) (St 61) (Ub 61) (Eg 70). Mesmo a rotação molecular no estado líquido (Ub 61) deve ser frequentemente um fenômeno cooperativo, explicando as energias de ativação altamente anômalas de processos como a viscosidade dos líquidos.

O fato de existir alargamento da linha elástica até na fase II do tert-butanol indica que o movimento rotacional já existe antes da transição de fase. Esse tipo de comportamento pode ser explicado (As 61) pelo fato do glóbulo ser quase-esférico, podendo girar sem perturbar fortemente os vizinhos. Depois que algumas moléculas começaram a girar, torna-se progressivamente mais fácil outras girarem, pois os potenciais de interação se enfraquecem devido à rotação dos vizinhos; à medida que a temperatura cresce, mais e mais energia térmica vai para a rotação molecular. Nesses compostos mais esféricos a transição rotacional começa na verdade em temperaturas bem abaixo da transição, resultando um acréscimo anormal no calor específico vários graus antes da transição ocorrer. Quando o glóbulo não é tão esférico, a rotação de algumas moléculas perturba e distorce de tal forma a estrutura cristalina que todas as moléculas passam a se reorientar ao mesmo tempo.

O tert-butanol apresenta um acréscimo na curva de calor específico, embora não tão acentuado como os que ocorrem em transições tipo λ de segunda ordem.

Como a molécula do tert-butanol não é perfeitamente esférica, e está ligada a seus vizinhos por pontes de hidrogênio, o fato de ocorrer alargamento na fase II é também uma evidência de que o glóbulo que se reorienta, e que pode ter um envelope quase esférico, é constituído por um grupo de moléculas associadas.

Outro ponto importante evidenciado pelo espalhamento inelástico é o caráter tipo sólido do tert-butanol no estado líquido, devendo haver forte manutenção da ordem a curto alcance.

A baixa entropia de fusão dos cristais plásticos é atribuída ao fato da contribuição devida ao aumento de liberdade rotacional ocorrer na transição de fase no estado sólido, que geralmente corresponde a uma variação de entropia da mesma ordem da que ocorre na fusão. Entretanto, uma baixa entropia de fusão pode ser também devida ao grau apreciável de ordem orientacional retido no estado líquido, principalmente por substâncias associadas (Po 61).

Resultados termodinâmicos recentes para o metanol (Ca 71), classificado também como composto globular, com uma transição no estado sólido em 157°K e várias características macroscópicas de cristais plásticos típicos, indicam entretanto que a entropia de fusão anormalmente pequena é consequência da ordem resultante da ligação hidrogênio no estado líquido.

A baixa entropia de fusão do tert-butanol deve ser também devida à manutenção de muita ordem orientacional no estado líquido. Isso vem confirmar que a liberdade rotacional que ocorre no estado sólido deve corresponder a movimentos dos aglomerados associados e não da molécula individual.

Dessa forma pode-se explicar a aparente discrepância sobre a natureza do pico em 4,5 meV analisada no item IV.3.2; esse pico seria devido a oscilações torsionais de uma molécula, enquanto a componente introduzida na mudança de estado, bem mais larga e indefinida, refere-se aos movimentos do grupo associado.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES GERAIS

O estudo da dinâmica do tert-butanol desenvolvido nesta tese permitiu a obtenção de várias informações, contidas nos itens a seguir.

- Medidas de seção de choque total:

Foi feita uma estimativa da barreira para rotação interna dos grupos CH_3 , que concordou com os resultados obtidos por espalhamento inelástico.

Verificamos que a alteração dinâmica mais acentuada ocorre na transição de estado.

Obtivemos confirmação da existência de uma terceira fase cristalina, proposta em medidas de calor específico (0e 63).

Em geral os resultados mostraram que medidas de σ_T constituem uma técnica complementar útil e que por ser mais rápida pode ser utilizada para decidir sobre a conveniência de se estudar um dado problema por espalhamento diferencial.

- Espectro de frequências extraído do espalhamento inelástico:

No espectro de frequências os modos externos ocorrem para transferências de energia menores que ~ 20 meV e os modos internos acima desse valor.

As mudanças de fase e de estado não alteram as posições dos picos, indicando que não ocorrem alterações drásticas nos potenciais de interação. Verificamos que os fatores de Debye-Waller que dominam a intensidade do espalhamento inelástico variam com a energia, conforme o tipo de movimento dominante em cada região, o que não tinha sido investigado anteriormente.

A análise das intensidades relativas ao espectro de frequências mostrou que a região dos modos externos é mais pronunciada no cristal I que no cristal II, e menos pronunciada no estado líquido.

O espectro de frequências efetivo do hidrogênio pôde ser expresso como soma de sete gaussianas; o efeito da largura da linha incidente foi corrigido através de ajuste do espectro de convolução aos resultados experimentais. O espectro final obtido apresenta picos em 4,5; 7,4; 12 ; 19; 31 e 58 meV.

Os modos externos incluem em estiramento da ligação hidrogênio em 19 meV, observado também por infravermelho (Lak 66) e um pico em 12 meV, que podem variar com a estrutura do cristal ou com alguma orientação preferencial macroscópica de cristalização. O pico em 9 meV deve ter caráter translacional enquanto o pico em 4,5 meV deve ser de caráter torsional.

O pico em 31 meV corresponde à transição $1 \rightarrow 0$ torsional dos grupos CH_3 , o que indica uma barreira de $(4,0 \pm 0,2)$ kcal/mol para o potencial cosseno triplo que restringe a rotação interna. Esse potencial é praticamente independente das forças intermoleculares e dado essencialmente pelas forças de interação do grupo $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$. A massa rotacional efetiva do grupo metil foi estimada em 4 uam. Os tempos de relaxação para rotação interna são da ordem de 10^{-10} seg.

- Alargamento do pico quase-elástico:

Os fatores de Debye-Waller indicam $\tau_0 \gg \tau_1$, ou seja, que o movimento rotacional é bastante restrito mesmo no estado líquido.

A análise pelo modelo de Larsson para pequenas transferências de quantidade de movimento leva a tempos de relaxação rotacionais de $(2,0 \pm 0,5)10^{-11}$ seg para o estado líquido e $(4,0 \pm 0,7)10^{-11}$ seg para o sólido I, em bom acordo com medidas de Kessler (Ke 67).

O comportamento para grandes transferências de quantidade de movimento, entretanto, não indica saturação do alargamento da linha quase-elástica, característica da difusão por saltos. Os resultados são melhor explicados pelo modelo de difusão rotacional simples, com um coeficiente de difusão rotacional de $(4,5 \pm 0,5)10^{10}$ seg⁻¹.

Esses resultados são compatíveis se admitirmos que a difusão rotacional ocorre para um grupo de moléculas associadas e que o movimento de uma molécula individual é torsional. Esse tipo de comportamento está de acordo também com os resultados do espalhamento inelástico.

- Carater plástico:

Os resultados indicam que o tert-butanol não apresenta carater plástico dominante, e que a pequena entropia de fusão é antes devida à forte manutenção de ordem no estado líquido, devido às ligações hidrogênio.

Entretanto, no estado sólido ocorre difusão rotacional cooperativa, envolvendo agregados associados.

Além dos resultados obtidos para o tert-butanol, outra contribuição desta tese é o apanhado geral da teoria do ENL por sólidos e líquidos moleculares, devido à sua utilidade para todos que trabalham no campo, reunindo informações que se encontram espalhadas em grande número de artigos especializados.

Outra contribuição está no desenvolvimento de métodos de análise e tratamento dos dados, inclusive vários programas de computador, que formam uma sistemática para todo o trabalho futuro do grupo de ENL do IEA nesse campo de pesquisa.

Adotamos o critério de expor os métodos de análise e tirarmos as conclusões passo a passo. Pudemos dessa forma ressaltar o caráter complementar das informações contidas nos resultados de seção de choque total, espalhamento inelástico e espalhamento quase-elástico, e a necessidade de coerência interna na análise para podermos chegar a conclusões válidas.

Parece-nos que a técnica de ENL deve desenvolver-se no sentido de explorar de forma mais quantitativa as informações contidas no espectro de frequências efetivo, em particular sobre os acoplamentos dos modos de vibração e a validade da aproximação harmônica, e também de obter a densidade de estados do sistema.

Trabalhos mais recentes com cristais moleculares (Ve 70)(Pa 72) seguem a direção de unir as duas formas tradicionais (investigação espectroscópica da molécula como unidade individual e estudo da dinâmica de cristais simples) através da introdução formal dos modos externos e modos internos, segundo o formalismo de Born-von-Kärman.

Quanto às nossas perspectivas de trabalho futuro, julgamos interessante continuar explorando o campo de transições de fase e rotações moleculares. Com a instalação de um criostato, cujo projeto foi desenvolvido paralelamente ao trabalho apresentado nesta tese, estamos em condições de ir até a temperatura do nitrogênio líquido.

Encontra-se em fase de construção um espectrômetro de três eixos, que consiste essencialmente de um cristal monocromador, de um sistema que permite a orientação exata da amostra em estudo e de outro cristal para análise do feixe espalhado. Esse tipo de aparelho permite o chamado "método de \vec{q} constante", que é o mais eficiente no estudo de relações de dispersão e dinâmica de redes cristalinas (Eg 65).

Até relativamente pouco tempo esse tipo de espectrômetro só podia ser instalado em reatores de alto fluxo; entretanto, com a comerciali-

zação de monocristais especiais de grafite pirolítica de alta refletividade, ele pode operar em reatores de fluxo médio como o nosso.

A utilização complementar dos três equipamentos, espectrômetro de 1 eixo para medidas de transmissão, espectrômetro de tempo de voo para estudo do espalhamento incoerente e espectrômetro de três eixos para estudo do espalhamento coerente, permite ampliar as pesquisas sobre problemas de dinâmica do estado sólido e de física molecular.

APÊNDICE ATRANSIÇÕES DE FASE E DE ESTADO DO tert-BUTANOL

As características e propriedades coletadas na literatura serão enumeradas a seguir.

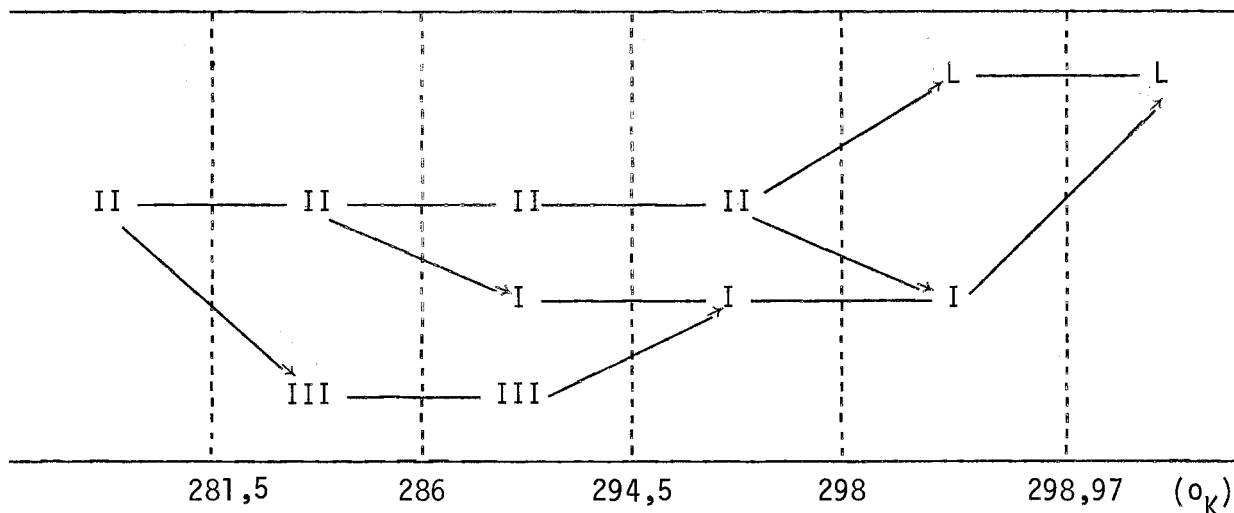
O ponto de fusão do tert-butanol é anormalmente alto para as séries de alcoois. Este fato foi explicado empiricamente (At 11) pela combinação de dois fatores: é o composto com a estrutura mais simétrica entre os isômeros e a forma mais ramificada de cadeia carbônica possível.

Foi notada uma inconsistência no ponto de fusão (At 11)(Ge 40) (Si 46), atribuída à existência de duas formas cristalinas, das quais a menos estável fundiria a $25,66^{\circ}\text{C}$ e a outra a 25°C . Quando o álcool é refrigerado, aparecem cristais tipo agulha, que entretanto desaparecem após um dia de permanência a 22°C , surgindo cristais tipo placa, que são provavelmente ortorrômbicos (At 11).

Medidas das propriedades termodinâmicas (Oe 63) e medidas dilatométricas (Ne 68) confirmam a existência de pelo menos uma transição de fase de primeira ordem no estado sólido.

As medidas termodinâmicas mostram a existência de duas fases cristalinas, com uma transição de primeira ordem em 13°C , e sugerem a existência de uma terceira fase, que talvez ocorra através de uma transição tipo

λ (Te 56) em $8,5^{\circ}\text{C}$. O esquema a seguir mostra as conclusões do estudo de 8 séries de medidas por aquecimento da amostra (Oe 63).



A forma cristal III proposta foi obtida também após permanência da amostra como cristal I durante uma noite; entretanto, essa forma não pôde ser reproduzida a vontade, pois a transformação $\text{II} \rightarrow \text{I}$ é o comportamento usual. No processo de resfriamento do líquido foi sempre obtido o cristal I, que posteriormente passava para cristal II.

A curva de calor específico obtida mostra um crescimento acentuado para o cristal II a partir de 200°K , e tenderia continuamente para a fase líquida; o cristal I tem calor específico bem mais baixo, num nível muito próximo dos resultados obtidos para o suposto cristal III.

A entropia de fusão é $5,36 \text{ cal}/^{\circ}\text{mol}$; as entropias das transições de fase são bem menores e portanto as transições não podem ser consideradas altamente energéticas. Medidas com raios X (Oe 63) indicaram duas formas cristalinas complexas, o que elimina a possibilidade de um cristal cúbico.

As medidas dilatométricas (Ne 68) evidenciam uma transição de fase de primeira ordem no estado sólido, produzindo-se entre $14,5^{\circ}\text{C}$ e 15°C por aquecimento. A transformação por resfriamento produz-se em geral com um retardamento de 3°C . Entretanto, se o cristal I permanecer por muitas horas numa temperatura superior a 20°C , pode ocorrer contração e modificação do contorno dos cristais, e a transição para a fase II só se dará numa temperatura bem inferior, com um retardamento de até 20°C .

As transições de fase são muitas vezes fortemente dependentes do tratamento térmico da amostra, como foi verificado no caso do metanol (Ca 71).

APÊNDICE BOSCILAÇÕES TORSIONAIS E BARREIRA PARA ROTAÇÃO

Vamos analisar inicialmente o caso de uma molécula girando num potencial

$$V(\alpha) = V_0 \cos \alpha \quad (\text{B.1})$$

onde α é o ângulo entre o eixo molecular e uma direção externa e V_0 é uma constante que caracteriza as interações entre a molécula e seus vizinhos.

No caso de potencial alto, a rotação se resume em oscilações torsionais. No limite de ângulos pequenos, válido para $V_0 \gg B$, sendo $B = (2I)^{-1}$ a constante rotacional, a frequência torsional é dada em primeira ordem por (Yi 63) (Pr 68).

$$E_{sn} = \left(\frac{V_0}{I}\right)^{1/2} (2s + |n| + 1) \quad (\text{B.2})$$

sendo I o momento de inércia da molécula

$$s = 0, 1, 2, \dots \quad \text{e} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Esse cálculo aproximado leva a uma concordância razoável com os resultados experimentais no caso da água.

Para um potencial do tipo

$$V = \frac{1}{2} V_0 (1 - \cos n \alpha), \quad (\text{B.3})$$

sendo n o número de vezes que o potencial passa por um máximo numa rotação completa, se admitirmos $kT \ll V_0$, as oscilações torsionais podem ser tratados como um oscilador harmônico de frequência (Wu 63)

$$\nu \approx n \left(\frac{V_0}{2I_r} \right)^{1/2} \quad (\text{B.4})$$

onde I_r é o momento reduzido de inércia do grupo em rotação.

Herschbach (Hb 59) deu um tratamento mais exato para a rotação restrita de um pião simétrico rígido ligado a uma moldura rígida, que pode ser completamente assimétrica.

Para um pião com simétrica "n-fold" o potencial restringindo a rotação pode ser expresso como uma série de Fourier

$$V(\alpha) = \frac{V_n}{2} (1 + \cos n \alpha) + \frac{V_{2n}}{2} (1 + \cos 2n \alpha) + \dots \quad (\text{B.5})$$

Admite-se usualmente que podemos reter apenas o primeiro termo, pois provavelmente (Li 59)

$$V_{2n} \leq 0,01 V_n$$

Se a barreira for suficientemente alta (alguma kcal/mol) a rotação reduz-se a oscilações torsionais. Quando o potencial $V(\alpha)$ é colocado na equação de onda para o movimento torsional, obtém-se a equação de Mathieu (Ko 40).

Como estamos particularmente interessados nas oscilações torsionais do grupo metil CH_3 , consideraremos barreira "three-fold", com $n = 3$ (Fa 61).

Os níveis de energia torsional seriam triplamente degenerados se não fosse pelo efeito tunel. Devido a esse efeito surgem dois sub-níveis, um dos quais é não degenerado (tipo A) e outro é duplamente degenerado (tipo E). O sub-nível A é alternadamente mais baixo e mais alto que o sub-nível E correspondente. A separação entre os sub-níveis torna-se maior à medida que os níveis se aproximam do topo da barreira e se tornam mais densos.

A separação entre os sub-níveis é uma medida direta da frequência com que os rotores penetram na barreira de potencial (St 58). Acima da barreira os níveis correspondem aos de um grupo metil girando livremente com uma constante rotacional $B \approx 5 \text{ cm}^{-1}$.

A energia torsional é dada por (Fa 62)

$$E_{v\sigma} = 2,25 F b_{v\sigma} \quad (\text{B.6})$$

sendo,

v = nº quântico torsional principal

σ = Índice designando A ou E

$b_{v\sigma}$ = auto-valor da equação de Mathieu

$F = \hbar^2/2r I_\alpha$

rI_α = momento reduzido de inércia para rotação restrita

A frequência da transição observada é

$$\Delta E_{v\sigma} = 2,25 F \Delta b_{v\sigma} \quad (\text{B.7})$$

Assim, se a frequência da transição é conhecida e existe informação estrutural suficiente para determinar-se F , $\Delta b_{v\sigma}$ pode ser calculado. Deste $\Delta b_{v\sigma}$ obtem-se um parâmetro adimensional S de uma tabela de soluções da equação de Mathieu, que pode ser encontrada em (Hb 59) - Apêndice D.

Nessa tabela encontramos coeficiente ω_i para vários valores de S e de v . Os auto valores são $b_{vA} = \sum_i \omega_i$

$$b_{vE} = \omega_0 - \frac{1}{2} \omega_1 - \frac{1}{2} \omega_2 + \omega_3 - \frac{1}{2} \omega_4 - \dots$$

Por tentativas sucessivas, chegamos a dois valores consecutivos de S para os quais os valores de $\Delta b_{v\sigma}$ calculados são respectivamente menor e maior que o experimental. O valor final de S é obtido então por interpolação.

As tabelas de Herschbach vão apenas até $S = 100$. Para $S > 100$ existem outras tabelas (St 58) que devem ser utilizadas da seguinte maneira

(Fa 62):

- 1) $S = \frac{16}{9} \alpha$
- 2) $b_{v\sigma} = \frac{4}{9}$ (valor da tabela) + $\frac{S}{2}$
- 3) os valores A_1 correspondem a v par e os valores A_2 são para v impar.

Uma vez obtido o parâmetro adimensional S , podemos determinar a altura da barreira através de

$$V_3 = 2,25 F S \quad (\text{B.8})$$

O problema nesse método é determinar quais os níveis torsionais envolvidos numa transição observada. Como os níveis A e E mais baixos têm praticamente a mesma energia, a transição $1 \rightarrow 0$ pode ser geralmente identificada como uma transição $A \rightarrow A$.

A precisão da aproximação feita, desprezando-se o termo V_6 no potencial, foi analisada em (Fa 63). A adição do termo V_6 não altera a altura da barreira "three-fold" V_3 , porque o termo V_6 não contribui nem ao máximo nem ao mínimo do potencial. O efeito desse termo é alterar a forma da barreira.

Um valor positivo de V_6 torna a barreira mais estreita e o máximo mais largo. Isso leva os níveis torsionais a serem mais espaçados. Um valor negativo de V_6 terá efeito contrário. Portanto, se a separação entre os níveis puder ser medida, pode-se deduzir a forma da barreira e V_6 .

Esse efeito foi estudado em vários compostos metálicos, resultando $V_6 \leq 0,03 V_3$, podendo ser positivo ou negativo. Portanto a aproximação feita é válida dentro de alguns por cento.

A teoria foi também desenvolvida para barreiras rotacionais de moléculas com dois e com três grupos metálicos (Li 58), com ênfase na análise de resultados obtidos com microondas.

Algumas mudanças na teoria de Herschbach são necessárias quan

do a molécula contém mais de um rotor ligado ao mesmo átomo. Nesse caso o potencial restringindo a rotação interna de um dos rotores vem de duas fontes: interação com a moldura e interação com os outros rotores. Essa última interação é muito menor que a primeira. Se a interação mútua dos rotores puder ser desprezada, os métodos e tabelas para o caso de um único pião podem ser usados.

No caso de três grupos metílicos existem três modos torsionais. Num deles todos os três grupos metílicos oscilam na mesma direção e em fase quando vistos do eixo de simetria (tipo A). Os outros dois níveis são de tipo E mutuamente degenerados (um rotor oscilando fora de fase em relação aos outros dois).

O modelo admite três piões simétricos ligados a uma moldura rígida com simetria C_{3v} , e despreza o efeito tunel de penetração de barreira.

O potencial resultante \bar{v} é do tipo

$$2V = K \sum_i \phi_i^2 + 2L \sum_{i>j} \phi_i \phi_j, \quad \text{com} \quad (B.9)$$

$$K = 9/2 (V_1 + V_2 + V_3) \quad \text{e} \quad L = 9/2 (V_4 + V_5)$$

Neste formalismo $V_1 \equiv V_3$ de Herschbach. Os demais termos referem-se à interação entre os três grupos metil, aparecendo funções cosseno em K e seno em L.

Se a constante L é interpretada como uma medida das forças entre os átomos de H em diferentes grupos CH_3 , um sinal negativo indica que a força resultante é repulsiva.

Na aproximação harmônica para oscilações torsionais de pequenos ângulos obtém-se:

$$\omega_a = \left[2 \Gamma_a (K + 2L) \right]^{1/2}, \quad \omega_e = \left[2 \Gamma_e (K - L) \right]^{1/2} \quad (B.10)$$

onde

$$\Gamma_a = \frac{H^2}{2I_a}, \quad \Gamma_e = \frac{H^2}{2I_e}$$

$$I_a = I_m \left[1 - (3I_m/I_z) \cos^2 \alpha \right]$$

$$I_e = I_m \left[1 - (3I_m/2I_x) \sin^2 \alpha \right]$$

momentos de inércia da molécula: $I_x (= I_b)$ e I_z

I_m , momento de inércia do grupo metil

α = ângulo entre o eixo do pião e o eixo Z .

Foram estudados os compostos $(CH_3)_3N$, $(CH_3)_3CF$, $(CH_3)_3CH$

$(CH_3)_3P$ (Li 58). Os níveis ω_a e ω_e , observados com erro de ~ 10%, acusaram diferenças de no máximo 20%. A análise dos resultados indicou valores negativos para L , que variou de 5% a 17% do valor de K .

Há justificativa em tomar-se $K \approx 9/2 V_1$, e os valores obtidos para a barreira de potencial dessa forma podem ser comparados, dentro de uma precisão de 10% - 20%, com as barreiras determinadas pelo método de Herschbach.

Os autores concluem que o potencial visto por um dado grupo CH_3 não depende muito da orientação dos outros dois grupos.

Barreiras médias para rotação de grupos metílicos no o-xileno e hexametilbenzeno (Ru 66) foram estimadas admitindo barreiras "three fold" sem interação entre grupos adjacentes.

Esse problema de interação entre grupos metil adjacentes foi estudado no $C(CH_3)_4$ com nêutrons (Gr 68); a medida, feita com alta resolução, acusou dois picos em 26 e 33 meV. A diferença entre os níveis foi atribuída à existência de movimentos S , onde dois grupos metil giram em fase, e movimentos aS , em oposição de fase. O potencial V_3 é o mesmo para os dois movimentos, porém termos repulsivos dão origem a um termo $V_6 < 0$ para o movimento S .

A simetria A contém 6 interações S , e a simetria E , triplamente degenerada, contém 2 S e 4 aS . Portanto $V_6(A) = 3 V_6(E)$.

Dessa forma, foi possível avaliar o termo $V_6(A)$ como sendo ~ 10% de V_3 . Quando desprezamos a contribuição V_6 , obtemos uma estimativa mais baixa para V_3 .

BIBLIOGRAFIA

- (Ab 61) A.Abragam, The principles of Nuclear Magnetism - Osford Univ.Press (1961)
- (Ag 67) A.K.Agrawal and S.Yip - J.Chem. Phys. 46(1967) 1999
- (Ag 68) A.K.Agrawal, R.C.Desai and S.Yip - in (NS68)I, 545
- (Ag 68) A.K.Agrawal, Phys Rev. 171(1968)263
- (Ag 69) A.K.Agrawal, Nucl.Sci.Eng. 37(1969)368
- (Ak 65) A.Z.Akcasu, Nuovo Cimento 38(1965)175
- (Am 68) L.Q.Amaral, L.A.Vinhas, C.Rodrigues and S.B.Herdade, Nucl.Instr. & Meth. 63(1968)13
- (Am 69) L.Q.Amaral, tese de Mestrado apresentada à Escola Politécnica da USP (1969)
- (As 61) J.G.Aston in (PC61)62
- (At 11) W.R.G.Atkins, J.Chem.Soc. 99(1911)10
- (Ba 62) G.E.Bacon, Neutron Diffraction, 2nd edition, Oxford University Press (1962)
- (Be 54) L.J.Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, John Wiley & Sons, N.Y. (1954)
- (Be 63) E.T.Beynon Jr. and J.J.McKetta, J.Phys.Chem. 67(1963)2761
- (Be 69) O.T.Benfey, Compostos Orgânicos - Nomes e estruturas, Trad.A.Korolkovas, Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda. (1969)
- (Bec 63) L.N.Becka, J.Chem.Phys. 38 (1963)1685
- (Bl 52) J.M.Blatt and V.F.Weisskopf, Theoretical Nuclear Physics, John Wiley, N.Y.(1952)
- (Bo 53) L.B.Borst and V.L.Sailor, Rev.Sci.Instr. 24(1953)141
- (Bo 68) H.Boutin and S.Yip, Molecular Spectroscopy with Neutrons, The MIT Press (1968)
- (Br 58) B.N.Brockhouse, Supp. Nuovo Cimento 9(1958) 45
- (Ca 71) H.G.Carlsson and E.F.Westrum, J.Chem.Phys. 54 (1971)1464
- (Ch 61) C.T.Chudley and R.J.Elliot, Proc.Phys.Soc. 77(1961)353
- (CM 68) Theory of Condensed Matter, Course Int. Centre Theor.Physics, Trieste, IAEA(1968)
- (CS 65) Symp.ISN by Condensed Systems, BNL 940 (C-45) (Physics TID-4500) - (1965)

- (Da 53) J.G.Dash and H.S.Sommers Jr., Rev.Sci.Instr. 24(1953)91
- (Da 68) U.Dahlborg, B.Friberg, K.E.Larsson and E.Pirkmajer in (NS68)I, 581
- (Da 72) U.Dahlborg, C.Gräslund and K.E.Larsson, Physica 59(1972)672
- (Dam 68) P.S.Damle, A.Sjölander and K.S.Singwi, Phys.Rev. 165(1968)277
- (De 68) R.C.Desai and S.Yip - Phys.Rev. 166(1968)129
- (Du 35) J.R.Dunning, G.B.Pegram, G.A.Fink, D.P.Mitchell and E.Segrè, Phys. Rev. 48(1935)704
- (Du 61) W.J.Dunning in (PC61) 21
- (Eg 61) P.A.Egelstaff et al in (NS61)25, 165, 309,569
- (Eg 62) P.A.Egelstaff and P.Schofield, Nucl.Sci.Eng. 12(1962)250, 260
- (Eg 62a) P.A.Egelstaff, Adv. Phys. 11(1962)203
- (Eg 63) P.A.Egelstaff et al in (NS 63) I, 65, 343
- (Eg 65) Thermal Neutron Scattering, ed. P.A.Egelstaff, Academic Press (1965)
- (Eg 65a) P.A.Egelstaff in (NS65)II, 553
- (Eg 70) P.A.Egelstaff, J.Chem.Phys. 53(1970)2590
- (Er 66) J.D.Ericksson, Ph.D.Thesis, Univ.Michigan, Tec.report 08034-1-T (1966)
- (Ey 44) H.Eyring, Walter and Kinball, Quantum Chemistry, J.Wiley & Sons (1944)310
- (Fa 61) W.G.Fateley and F.A.Miller, Spect.Acta 17(1961)857
- (Fa 62) W.G.Fateley and F.A.Miller, Spect.Acta 18(1962)977
- (Fa 63) W.G.Fateley and F.A.Miller, Spect.Acta 19(1963)611
- (Fe 36) E.Fermi, Ricerca Scientifica 1(1936)13, 7(1936)13
- (Fe 47) E.Fermi, J.Marshall and L.Marshall, Phys.Rev. 72(1947)193
- (Fe 66) J.Feeney and S.M.Walker, J.Chem.Soc.A (1966)1148
- (Fu 70) R.Fulfaro, tese de Doutorado apresentada à Univ.Estadual de Campinas (1970)
- (Ge 40) F.H.Getman, J.Am.Chem.Soc. 62(1940)2179
- (Ge 59) P.G. de Gennes, Physica 25(1959)825
- (Gl 41) S.Glasstone, K.Laidler and H.Eyring, The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill (1941)100
- (Go 65) R.G.Gordon, J.Chem.Phys. 42(1965)3658, 43(1965)1307
- (Go 66) R.G.Gordon, J.Chem.Phys. 44(1966)1830
- (Go 68) R.G.Gordon, in Advances in Magnetic Resonance ed. J.S.Waugh, Academic Press, N.Y.(1968)III, 1
- (Gr 61) G.W.Griffing - Phys.Rev.124(1961)124
- (Gr 62) G.W.Griffing - Phys.Rev.127(1962)1179
- (Gr 63) G.W.Griffing in (NS63)I, 435
- (Gr 67) L.A. de Graaf, Ph.D.Thesis, Delft Univ., Holanda (1967)

- (Gr 68) D.M.Grant, K.A.Strong and R.M.Brugger, Phys.Rev.Letters 20(1968)982
- (Gr 69) L.A. de Graaf, Physica 40(1969)497
- (Ha 39) O.Halpern and M.H.Johnson, Phys.Rev. 55(1939)898
- (Ha 65) H.Hahn in (NS65)II, 279
- (Ha 68) W.C.Hamilton and J.A.Ibers in Hydrogen Bonding in Solids,Frontiers in Chemistry, Benjamin (1968)IV, 129
- (Ha 69) W.C.Hamilton in (MD69)193
- (Ha 71) M.B.M.Harryman, P.A.Reynolds and J.W.White, Proc.Int.Conf. Phonons, Rennes, France(1971)ed. M.A.Nusimovici, 209
- (Hb 59) D.R.Herschbach, J.ChemPhys. 31(1959)91
- (He 67) S.B.Herdade, L.Q.Amaral, C.Rodriguez and L.A.Vinhas, IEA report 136 (1967)
- (He 68) S.B.Herdade in (NS68)II, 197
- (He 69) S.B.Herdade, tese de Doutorado apresentada à Univ.Estadual de Campinas (1969)
- (Ho 54) L.van Hove, Phys.Rev. 95(1954)249
- (Ho 61) S.Holmryd, K.E.Larsson and K.Otnes, Nucl.Inst. & Meth. 12(1961)355
- (Hu 50) D.G.Hurst, A.J.Pressesky and P.R.Tunncliffe,Rev.Sci.Instr. 21(1950) 705
- (Hu 53) D.J.Hughes, Pile Neutron Research, Addison Wesley Publishing Company (1953)
- (Hu 58) D.J.Hughes and J.A.Harvey, Neutron Cross Sections, BNL-325(1958)and supplements (1960, 1964, 1965)
- (Hu 60) D.J.Hughes, H.Palevsky, W.Kley and E.Tunkelo, Phys.Rev. 119(1960) 872
- (Ja 64) J.A.Janik, J.M.Janik, J.Mello and H.Palevsky, J.Phys.Chem.Solids 25(1964)1091
- (Ja 68) J.A.Janik in (CM68)577 and report INP600/PS - Cracow (1968)
- (Ke 67) D.Kessler, A.Weiss and H.Witte, Ber.Bunseng. Phys.Chemie 71(1967)3
- (Ko 63) G.Kosaly and G.Solt, Phys.Letters 6(1963)51
- (Kot 63) D.A.Kottwitz, B.R.Leonard and R.B.Smith in (NS63)I,373
- (Kr 57) T.S.Krieger and M.S.Nelkin, Phys.Rev. 106(1957)290
- (Ku 65) R.Kubo, Statistical Mechanics, North-Holland Publ.Co., Amsterdam (1965)
- (La 59) K.E.Larsson et al, Arkiv Fysik 15(1959)49, 16(1959)199
- (La 61) K.E.Larsson, S.Holmryd and K.Otnes, in (NS61)329
- (La 63) K.E.Larsson and U.Dahlborg, in (NS63)I, 317
- (La 64) K.E.Larsson and U.Dahlborg, Physica 30(1964) 1561
- (La 65) K.E.Larsson in (NS65)II, 3

- (La 66) K.E.Larsson and L.Bergstedt, Phys.Rev. 151(1966)117
- (La 66a) K.E.Larsson, L.Q.Amaral, N.Ivantchev, S.Rupeanu, L.Bergstedt and U.Dahlborg, Phys.Rev. 151(1966)126
- (La 68) K.E.Larsson, Phys.Rev. 167(1968)171
- (La 68a) K.E.Larsson in (NS68)I, 397
- (La 71) K.E.Larsson, Phys.Rev. A3(1971)1006
- (Lak 66) R.F.Lake and H.W.Thompson, Proc.Roy.Soc. A291(1966)469
- (Le 67) P.S.Leung, Ph.D.Thesis, Columbia University (1967)
- (Le 68) P.S.Leung, T.I.Taylor, W.W.Havens J.Chem.Phys. 48(1968)4912
- (Le 69) R.E.Lechner, J.M.Rowe, K.Sköld and J.J.Rush, Chem.Phys.Let. 4(1969) 444
- (Le 72) A.J.Leadbetter, D.Litchinsky and A.Turnbull in (NS72)SM155/B-5 (preprint)
- (Les 68) J.Leser - tese de Mestrado apresentada ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica (1968)
- (Li 58) D.R.Lide Jr. and D.E.Mann, J.Chem.Phys. 28(1958)572, 29(1958)914
- (Li 59) C.C.Lin and J.D.Swalen - Rev.Mod.Phys. 31(1959)841
- (Ma 54) F.Mandl, Quantum Mechanics, Butrerworths Sci.Publ.(1954)VIII-Coll_i sion Processes
- (Ma 59) M.Marseguerra and G.Pauli, Nucl.Inst. & Meth. 4 (1959)140
- (Ma 68) N.H.Marsh in (CM 68)93
- (MC 69) Motions in Molecular Crystals, Disc.Faraday Soc. 48(1969)
- (MD 69) Molecular Dynamics and Structure of Solids - 2nd Materials Research Symp. Nat.Bur.Stand. (U.S.) (1969)
- (Mi 54) S.Mizyshima, Structure of Molecules and Internal rotation, Academic Press (1954)
- (MS 66) XV^e Reunion Soc.Chim.Phys., Mouvements et Changements de phase dans les solides moleculaires, Paris, 1965 - J.Chim.Phys. 63(1966)1 -206
- (Ne 60) M.S.Nelkin, Phys.Rev. 119(1960)741
- (Ne 68) J.M.Neu, C.R.Acad.Sc., Paris 267(1968)C-1025
- (Ni 66) B.R.A.Nijboer and A. Rahman, Physica 32(1966)415
- (NI 70) Instrumentation for Neutron Inelastic Scattering, Proc.Panel,Vienna 1969, IAEA(1970)
- (NS 61) Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids, Proc.Symp. Vienna 1960, IAEA (1961)
- (NS 63) Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids, Proc.Symp. Chalk River 1962, IAEA (1963)

- (NS 65) Inelastic Scattering of Neutrons, Proc.Symp.Bombay 1964, IAEA(1965)
- (NS 68) Neutron Inelastic Scattering, Proc.Symp., Copenhagen 1968,IAEA(1968)
- (NS 72) Neutron Inelastic Scattering, Symp.Grenoble 1972, to be published by IAEA.
- (Oe 63) F.L.Oetting, J.Phys.Chem. 67(1963)2757
- (Os 63) Oskotskii, Soviet Phys.Solid State 5 (1963)789
- (Pa 60) L.Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3rd. edition, Cornell Univ.Press, Ithaca, N.Y. (1960)
- (Pa 72) G.S.Pawley in (NS 72) SM-155/B-1 (preprint)
- (PC 61) Proc.Symp.Plastic Crystals and Rotation in the Solid State, Oxford, 1960 - J.Phys.Chem.Solids 18(1961)1-92
- (Pe 68) F.Perzl and H.Moser, J.Mol.Spect. 26(1968)237
- (Pi 60) G.C.Pimentel and A.L.McClellan, The Hydrogen Bond, W.Freeman and Co., San Francisco (1960)
- (Pi 63) R.M.Pitzer and W.N.Lipscomb, J.Chem.Phys. 39(1963)1995
- (PI 52) G.Placzek, Phys.Rev. 86(1952)377
- (Po 55) J.G.Powles and H.S.Gutowski, J.Chem.Phys. 23(1955)1692
- (Po 61) J.A.Pople and F.E. Karasz in (PC61)28
- (Po 62) N.K.Pope, B.N.Brockhouse, R.H.Johnson and M.Sakamoto, Bull.Am.Phys. Soc. 7(1962)24
- (Pr 68) H.Prask, H.Boutin and S.Yip, J.Chem.Phys.48 (1968)3367
- (Ra 61) A.Rahman, J.Nucl.Energy A13 (1961)128
- (Ra 62) A.Rahman et al, Phys. Rev. 126(1962)986, 997
- (Ra 64) A.Rahman, Phys.Rev. 136A (1964)405
- (Re 69) P.A.Reynolds and J.W.White, in (MC69)131
- (Ri 69) R.E.Richards, in (MD69)157
- (Ro 48) M.E.Rose and M.M.Shapiro, Phys.Rev. 74(1948)1853
- (Ro 67) C.Rodriguez, L.A.Vinhas, S.B.Herdade and L.Q.Amaral - IEA - Report 152(1967)91, 254(1971) - DASTAR 00720 - CINDU-8
- (Ro 70) C.Rodriguez, tese de Doutorado apresentada à Univ. Estadual de Campinas (1970)
- (Ro 72) C.Rodriguez, L.Q.Amaral, L.A.Vinhas and S.B.Herdade, J.Chem.Phys. 56(1972)3118
- (Ro 72a) C.Rodriguez, L.A.Vinhas, S.B.Herdade and L.Q.Amaral, J.Nucl.Energy 26(1972)379
- (Ru 60-66)J.J.Rush et al., Phys.Rev.Letters 5(1960)507; J.Chem.Phys.35(1961) 2265; J.Chem.Phys. 37(1962)234; Nucl.Sci.Eng.14(1962)339; J. Phys.Chem. 68(1964)2534; Inorg.Chemistry 5(1966) 2238

- (Ru 62) J.J.Rush, Ph.D.thesis, Columbia University (1962)
- (Ru 65) J.J.Rush, Bull.Am.Phys.Soc. 10(1965)492
- (Ru 66) J.J.Rush and T.I.Taylor, J.Chem.Phys. 44(1966)2749
- (Ru 67) J.J.Rush, J.Chem.Phys. 46(1967)2285
- (Sa 41) R.G.Sachs and E.Teller, Phys.Rev. 60(1941)18
- (Sc 55) L.I.Schiff - Quantum Mechanics - McGraw-Hill, N.Y.(1955)199
- (Sc 60) P.Schofield, Phys.Rev.Letters 4(1960)239
- (Sc 61) P.Schofield in (NS61)39
- (Se 65) V.F.Sears, Proc.Phys.Soc. 86(1965)953,965
- (Se 66) V.F.Sears, Can.J.Phys. 44(1966)1279, 1299
- (Se 67) V.F.Sears, Can.J.Phys. 45(1967)237
- (Si 46) D.R.Simonsen and E.R.Washburn, J.Am.Chem.Soc. 68(1946)235
- (Si 49) D.Simpson and G.Sutherland, Proc.Roy.Soc. A199(1949)169
- (Si 60) K.S.Singwi and A.Sjölander - Phys.Rev. 119(1960)863
- (Si 63) K.S.Singwi, A.Sjölander and A.Rahman in (NS63)I, 215
- (Si 68) K.S.Singwi in (CM68)603
- (Sj 58) A.Sjölander, Arkiv Fysik 14(1958)315
- (Sj 65) A.Sjölander in (Eg65)291
- (St 58) E.O.Stejskal and H.S.Gutowsky, J.Chem.Phys. 28(1958)388
- (St 61) L.A.K.Staveley in (PC61)46
- (St 69) R.Stockmeyer in (MC69)156
- (Su 47) G.Sutherland and D.Simpson, J.Chem.Phys. 15(1947)153
- (Sy 64) Y.K.Syrkin and M.E.Dyatkina, Structure of Molecules and the Chemical Bond, Dover Publications Inc. N.Y.(1964)
- (Sz 66) A.Szkatula and A.Fulinski, INP 501/PS, Cracow(1966)
- (Ta 61) C.Tanford, Physical Chemistry of Macromolecules, John Wiley & Sons, New York(1961)
- (Ta 68) V.Tarina in (NS68)I, 501
- (Te 56) H.N.V. Temperley, Changes of State, Cleaver - Hume Press Ltd. London(1956)
- (Ti 38) J.Timmermans, J.Chim.Phys. 35(1938)331
- (Ti 61) J.Timmermans in (PC61)1
- (Tu 65) V.F.Turchin, Slow Neutrons, Daniel Davey & Co., New York(1965)
- (Ub 61) A.R.Ubbelohde in (PC61)90
- (Ve 70) G.Venkataraman and V.C.Sahni, Rev.Mod.Phys. 42(1970)409
- (Vi 58) G.H. Vineyard, Phys. Rev. 110(1958)999
- (Vi 67) L.A.Vinhas, S.B.Herdade, C.Rodriguez and L.Q.Amaral, IEA Report 152(1967)83 - DASTAR 00758 - CINDU-8
- (Vi 69) P.A.L.Villanueva, thesis profesional, Mexico (1969)

- (Vi 70) L.A.Vinhas, tese de Doutorado apresentada à Univ.Estadual de Campinas (1970)
- (Vo 59) H.C.Volkin, Phys.Rev. 113(1959)866
- (Vo 60) H.C.Volkin, Phys.Rev. 117(1960)1029
- (Wi 68) E.B.Wilson Jr., Science 162(1968)59
- (Wo 67) J.E.Wollrab, Rotational Spectra and Molecular Structure, Academic Press, N.Y. London (1967)
- (Wo 69) S.A.Wolfgang, A.Ferreira e M.A.Lira, Ciência e Cultura - S.B.P.C. (1969)161
- (Wu 63) C.A.Wulff, J.Chem.Phys. 39(1963)1227
- (Yi 63) S.Yip and R.K.Osborn, Phys.Rev. 130(1963)1860
- (Ze 56) A.C.Zemach and R.J.Glauber, Phys.Rev. 101(1956)118,129
- (Zi 67) R.L.Zimmerman, L.Q.Amaral, R.Fulfaro, M.C.Mattos, M.Abreu and R. Stasiulevicius, Nucl.Physics A95 (1967)683, Nuclear Data for Reactors, Conf.Proc. (IAEA, Vienna, 1967)I, 53 - DASTAR 00540 - 00545 - CINDU-8.

ERRATA

<u>página</u>	<u>linha</u>	<u>onde se lê</u>	<u>leia-se</u>
1	17	nêutrons	nêutrons lentos
3	19	como o	com o
8	25	tempo de	tempos de
16	15	isótopo	isótopos
24	1	$\exp(-\bar{n}/kT)$	$\exp(-\bar{n}\omega/kT)$
24	17	$\exp(-\bar{h}/2kT)$	$\exp(-\bar{h}\omega/2kT)$
34	9	salto	saltos
34	26	$S_s(\vec{Q},)$	$S_s(\vec{Q}, \omega)$
43	9	amite-se	admite-se
44	16	por oscilador	por um oscilador
101	7	item III.4	item III.3
109	18	item III.4.3	item III.3.3
161	22	no curva	na curva
162	23	mudança de estado	mudança de fase
164	18	9 meV	7,4 meV
175	19	coeficiente	coeficientes
21	20	$\delta(\vec{r}, t)$	$\rho(\vec{r}, t)$
51	13	Bassel	Bessel
158	14	maior	menor