



**ASPECTOS DA DINÂMICA MOLECULAR DO CICLOHEXANOL ESTUDADOS
POR ESPALHAMENTO DE NÉUTRONS LENTOS**

Vilma Sidneia Wakder

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 074
IEA - DT - 074**

DEZEMBRO/1978

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach — Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedó Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

**ASPECTOS DA DINÂMICA MOLECULAR DO CICLOHEXANOL ESTUDADOS
POR ESPALHAMENTO DE NÉUTRONS LENTOS**

Vilma Sidneia Walder

T24501

Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em Ciências" – Orientador Dr. Laercio Antonio Vinhas. Apresentada e defendida em 09 de setembro de 1977, no Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

INIS Categories and Descriptors

A12

Organic compounds

Molecular structure

Slow neutrons

Inelastic scattering

Nota: A redação, ortografia e conceitos são de responsabilidade dos autores.

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	
INTERAÇÃO DE NÊUTRONS COM SISTEMAS ATÔMICOS	3
II.1 – Espalhamento de Nêutrons por um Sistema de Átomos	3
II.2 – Função de Correlação de Pares de Van Hove	7
II.3 – Seção de Choque Diferencial	9
II.4 – Lei de Espalhamento	10
II.5 – Espectro de Frequências	12
II.6 – Espalhamento de Nêutrons Lentos por Moléculas	15
II.7 – Rotações Moleculares	17
II.8 – Modelos para Difusão	19
CAPÍTULO III	
ARRANJO EXPERIMENTAL	23
III.1 – Formação do Feixe de Nêutrons	23
III.2 – Sistema Pulsador e Analisador do Feixe	26
III.3 – Função Transmissão do "Chopper"	31
III.4 – Resolução do Espectrômetro	34
CAPÍTULO IV	
RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	37
IV.1 – Correção dos Espectros Experimentais	37
IV.2 – Análise do Espalhamento Quase Elástico	41
IV.3 – Análise do espalhamento Inelástico	63
CAPÍTULO V	
CONCLUSÃO	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

ASPECTOS DA DINÂMICA MOLECULAR DO CICLOHEXANOL ESTUDADOS POR ESPALHAMENTO DE NÊUTRONS LENTOS

Vilma Sidneia Walder

RESUMO

A dinâmica molecular do ciclohexanol, em três fases cristalinas e no estado líquido, no intervalo de temperatura 100 a 300K foi estudada por meio do espalhamento de nêutrons frios. As medidas foram realizadas utilizando-se o dispositivo experimental Filtro de Berílio Espectrômetro de Tempo de Voo. Os espectros de nêutrons espalhados e os espectros de frequência descritos por uma soma de Gaussianas apresentam cinco picos nas seguintes regiões 36-44, 62-79, 120-148, 216-250 e 384-509 cm^{-1} . Esses picos são atribuídos respectivamente a rotações restritas da molécula, vibrações de rede, estiramentos de pontes de hidrogênio, modos vibracionais do anel carbônico no plano e fora do plano médio da molécula. O alargamento da linha quase-elástica foi analisado segundo vários modelos para a difusão molecular. Estudou-se o comportamento do coeficiente de auto-difusão com a temperatura e determinou-se as energias de ativação para difusão nos estados sólido e líquido.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Uma das técnicas utilizadas para estudo da dinâmica molecular de compostos hidrogenados é o espalhamento de nêutrons lentos. O comprimento de onda do nêutron neste caso é da ordem de grandeza das dimensões moleculares e como a sua energia é inferior às energias dos níveis rotacionais, vibracionais e translacionais, ele pode ser usado como partícula de prova para esse tipo de estudo.

Como a ordem de grandeza do tempo em que o nêutron permanece na região de interação é de 10^{-11} a 10^{-12} segundos, ele será sensível a todos os fenômenos que ocorrem nesse intervalo de tempo.

Várias outras técnicas tais como espalhamento Raman, infravermelho, ressonância nuclear magnética, são também utilizadas para obtenção de informações sobre a dinâmica molecular. Em geral, essas técnicas são bastante eficientes para estudo de fenômenos que ocorrem em médias e altas frequências. O espalhamento inelástico de nêutrons lentos, por sua vez, é sensível a fenômenos que ocorrem na região de baixas frequências (menores que 700 cm^{-1}), fazendo desta maneira uma complementação a outras técnicas.

É ainda importante observar que enquanto as técnicas de espalhamento Raman, infravermelho e ressonância nuclear magnética envolvem regras de seleção decorrentes do tipo de interação com a molécula, no espalhamento de nêutrons lentos não existem regras de seleção, possibilitando assim a detecção dos fenômenos com menor número de restrições.

Além do estudo de movimentos característicos das moléculas ou grupos atômicos, podem ser obtidas informações sobre a difusão atômica e molecular, analisando-se a região de espalhamento quase elástico.

O comportamento do coeficiente de difusão que se obtém do espalhamento quase elástico fornece informações sobre os processos difusivos, sendo possível o cálculo das energias de ativação para os estados líquido e sólido nas suas diferentes fases.

Modificações da dinâmica molecular que ocorrem nas mudanças de estado e transições de fase podem ser observadas por meio da análise do espalhamento inelástico e quase elástico.

A partir da análise de posição dos picos observados no espectro de frequências, podem ainda ser obtidas informações sobre as barreiras que restringem os movimentos moleculares ou de radicais da molécula.

Neste trabalho foram estudados certos aspectos da dinâmica do composto globular ciclohexanol ($C_6H_{12}O$).

Existe grande interesse no estudo dos compostos chamados globulares⁽⁶⁰⁾, por causa de suas propriedades características tais como alto ponto de fusão, baixa entropia de fusão (em geral menor que 5 cal/Kmol), causadas pelo fato de suas moléculas apresentarem um alto grau de simetria esférica, originária da distribuição atômica ou de rotações em torno de seu centro de massa.

A existência dessa simetria permite que as moléculas possuam uma grande liberdade rotacional. Assim, todos os compostos globulares apresentam uma fase rotacional logo abaixo do ponto de fusão, chamada fase de cristal plástico, onde rotações fracamente restritas são altamente favorecidas. Nesta fase de cristal plástico a maioria dos compostos globulares cristalizam-se na forma cúbica⁽⁶⁰⁾, que é a forma que possui maior simetria.

Vários estudos têm sido realizados sobre os compostos globulares^(3,10,6,13,21,34,59,33), usando diferentes técnicas de medida, para obtenção de informações sobre rotações cooperativas, barreiras para rotação, movimentos difusivos e outras propriedades originadas pela presença das rotações moleculares.

A linha de pesquisa em compostos globulares pela técnica de espalhamento inelástico de nêutrons foi iniciada no Instituto de Energia Atômica com o estudo do tert-butanol⁽³⁾. A análise dos resultados para o tert-butanol mostrou que seria interessante dar continuidade a este programa de pesquisa estudando o ciclohexanol.

O ciclohexanol possui ponto de fusão na temperatura de 298.5 K, e no estado sólido apresenta duas transições de fase nas temperaturas de 264.7 K e 244.2 K⁽²¹⁾.

Entre o estado líquido e a primeira transição de fase em 264.7 K tem-se a fase de cristal plástico, que cristaliza-se no sistema cúbico de face centrada, com distância interplanar igual a 8.83 Å em 280 K⁽²¹⁾. Sua entropia de fusão é baixa (1.37 cal/Kmol), e sua entropia de transformação é 7.44 cal/Kmol^(4,27).

As transições de fase que ocorrem no estado sólido definem três fases cristalinas, sendo duas não rotacionais (cristal I e II) e uma rotacional (cristal III ou cristal plástico).

A transição que ocorre na temperatura de 264.7 K corresponde a uma mudança da forma não rotacional estável (cristal I), para a forma rotacional estável (cristal plástico), enquanto que a transição entre a forma não rotacional metaestável (cristal II) e a forma rotacional estável ocorre na temperatura de 244.2 K.

A mudança entre a forma rotacional para a forma não rotacional é acompanhada por um aumento de densidade de aproximadamente 6.7%⁽²¹⁾, como consequência de uma perda de ligações das moléculas, quando estas passam a se arranjar em uma nova configuração da rede.

O composto globular ciclohexanol foi estudado por meio de espalhamento de nêutrons lentos, no intervalo de temperatura entre 300 K e 100 K, onde ocorrem as suas transições de fase. O espectro de nêutrons espalhados é constituído de uma região inelástica e outra quase elástica.

As medidas do espalhamento inelástico foram realizadas para várias temperaturas num ângulo de espalhamento fixo, com a finalidade de determinar os modos característicos da molécula e observar possíveis mudanças de sua dinâmica na região de frequência abaixo de 600 cm^{-1} , ocorridas durante as mudanças de estado e transições de fase do estado sólido.

Com o objetivo de estudar os processos de difusão no ciclohexanol, foram obtidas medidas do espalhamento quase elástico para diferentes temperaturas e ângulos de espalhamento, que fornecem os alargamentos do pico quase elástico, provocados pelo movimento de difusão das moléculas.

A análise dos resultados encontrados para os alargamentos do pico quase elástico foi feita por meio de modelos para difusão, permitindo a obtenção de alguns parâmetros tais como coeficientes de difusão para diversas temperaturas e energias de ativação para estado líquido e sólido.

Os métodos de análise e tratamento de dados utilizados nesta dissertação estão baseados naqueles desenvolvidos por Amaral⁽³⁾.

A referência⁽³⁾, apresenta um apanhado geral da teoria de espalhamento de nêutrons por sólidos e líquidos, reunindo informações contidas em um grande número de trabalhos anteriores. Com base nesta referência foi feita no presente trabalho uma apresentação de aspectos da teoria da interação de nêutrons com a matéria condensada de modo a possibilitar a análise dos resultados obtidos para o ciclohexanol.

CAPÍTULO II

INTERAÇÃO DE NÊUTRONS COM SISTEMAS ATÔMICOS

II.1 – Espalhamento de Nêutrons Lentos por um Sistema de Átomos

O espalhamento de nêutrons lentos pode ser estudado por meio da solução assintótica da equação de Schrodinger para potenciais de curto alcance, que permitem calcular as seções de choque de absorção e espalhamento. Estas são dadas em função das amplitudes de espalhamento^(35,60).

No caso em que o potencial de interação pode ser considerado como uma perturbação, a amplitude de espalhamento é dada pela primeira aproximação de Born, através da transformada de Fourier espacial do potencial de interação $V(\vec{r})$.

Para nêutrons lentos a primeira aproximação de Born não se aplicaria, pois a energia de interação é muito maior que a energia do nêutron incidente e a função de onda que descreve o sistema é completamente diferente da onda plana incidente dentro da região de interação.

Para resolver o problema Fermi⁽¹⁹⁾ propôs um potencial tipo função delta, chamado pseudo potencial de Fermi, com a forma

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{\mu} a \delta(\vec{r})$$

onde μ é a massa reduzida do sistema nêutron-núcleo e a é a amplitude de espalhamento. Para este potencial a primeira aproximação de Born torna-se válida. Nessas condições a amplitude de espalhamento calculada pela primeira aproximação de Born deve concordar com os valores determinados experimentalmente.

Quando o núcleo é ligado o pseudo potencial de Fermi é dado por

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{\mu} b \delta(\vec{r})$$

sendo b a amplitude de espalhamento do núcleo ligado, dada por

$$b = \left(1 + \frac{m}{M}\right) a$$

onde m e M são as massas do nêutron e do núcleo ligado.

Quando o núcleo tem "spin" diferente de zero, a amplitude de espalhamento é dada por um operador que atua sobre as funções de onda de "spin" do núcleo e do nêutron, e segundo Halpern e Johnson⁽²³⁾, fenômenos de coerência e incoerência ocorrem no espalhamento de nêutrons não polarizados. Para cada um dos fenômenos são definidas amplitudes de espalhamento designadas por a^{coh} e a^{inc} , respectivamente, amplitude de espalhamento coerente e incoerente. Estas são escritas em função das amplitudes de espalhamento a_+ e a_- associadas às possíveis combinações do "spin" do nêutron ($\pm 1/2$) e do núcleo (l): $l + 1/2$ ou $l - 1/2$.

As amplitudes de espalhamento a^{coh} , a^{inc} e a são expressas em função das amplitudes a_+ e a_- (81) como

$$a^{\text{coh}} = \frac{l+1}{2l+1} a_+ + \frac{l}{l+1} a_-$$

$$a^{\text{inc}} = \left[\frac{(l+1)l}{(2l+1)^2} (a_+ - a_-) \right]^{1/2}$$

$$a^2 = (a^{\text{coh}})^2 + (a^{\text{inc}})^2$$

Quando o espalhamento é coerente, a onda espalhada e a incidente tem a mesma função de "spin" e, nestas condições há interferência entre as ondas espalhadas por átomos vizinhos e iguais, enquanto no espalhamento incoerente não ocorre superposição de ondas.

Para sistemas constituídos por vários átomos deve ser feita a soma sobre todos os átomos espalhadores presentes, para se obter o potencial de interação. Designando por l os átomos e por \vec{r}_l suas

respectivas posições, a amplitude de espalhamento é redefinida como uma soma sobre todos os N átomos e portanto

$$a = \sum_{i=1}^N a_i$$

e o pseudo potencial de Fermi que descreve a interação dos átomos é dado por

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^N a_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

Durante o processo de espalhamento ocorre uma mudança de estado no sistema. A probabilidade por unidade de tempo de ocorrer transição do estado inicial ν_0 para estados finais ν_i entre ν e $\nu + d\nu$ é dada por⁽⁶¹⁾.

$$d\omega_{\nu_0\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} | [V]_{\nu_0\nu}^\nu |^2 \delta(E_\nu - E_{\nu_0}) d\nu$$

onde $[V]_{\nu_0\nu}^\nu$ é o elemento de matriz do operador energia.

O número de estados finais é dado por $d\vec{\nu} = dk/(2\pi)^3 V$, sendo V o volume do sistema e $d\vec{k}$ o elemento de volume no espaço k (vetor de onda do nêutron).

As funções de onda inicial e final são produtos de funções de onda do nêutron e do sistema espalhador, que são independentes antes e depois do espalhamento. Nestas condições, a integração feita no espaço \vec{r} é feita sobre o sistema total depende dos estados finais ν e τ e iniciais ν_0 e τ_0 do sistema e do espalhador respectivamente. Quando é feita a média sobre todos os "spins", o resultado é dependente apenas dos estados final e inicial do sistema espalhador. Assim obtém-se para a probabilidade de transição

$$d\omega = \frac{V}{(2\pi)^2 \hbar} \int d\vec{r} e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}} | [V]_{\tau_0\tau}^\nu |^2 \times$$

$$\delta(E_\tau - E_{\tau_0} + \frac{\hbar}{2m} (k^2 - k_0^2)) d\vec{k}$$

As energias dos estados final e inicial são dadas neste caso por

$$E_{\nu_0} = E_{\tau_0} + \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} \quad E_\nu = E_\tau + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Na interação entre o nêutron e o sistema de átomos, podem ocorrer mudanças de estado cuja probabilidade é dada por dW , com variação das energias do nêutron e do sistema espalhador.

A variação de energia do sistema espalhador pode ser conhecida pela variação de energia do nêutron espalhado, modificada durante o processo, com ganho ou perda de energia do sistema espalhador, na mudança de estado.

As variações na quantidade de movimento e energia do nêutron durante o processo de espalhamento são dadas por

$$\hbar \vec{q} = (\vec{k} - \vec{k}_0) \hbar \quad E - E_0 = \hbar \omega$$

onde $k = 2\pi/\lambda$ e $k_0 = 2\pi/\lambda_0$, sendo λ e λ_0 são os comprimentos de onda final e inicial do nêutron.

Conhecendo-se a probabilidade de ocorrência do processo, pode-se calcular a seção de choque diferencial, dividindo a probabilidade de transição pelo fluxo de nêutrons incidentes, dado pelo produto da velocidade inicial do nêutron $\hbar k_0/m$ pela densidade $1/V$, e somando sobre todos os estados finais e integrando no espaço⁽⁶¹⁾.

$$\frac{d\sigma}{d\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{mk_0} \sum_{\tau} \left| \sum_{i=1}^N [a_i \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i}]_{\tau_0}^{\tau} \right|^2 \times$$

$$\delta(E_{\tau} - E_{\tau_0} + \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_0^2))$$

Como a seção de choque é a soma das seções de choque coerente e incoerente, separando a amplitude de espalhamento em a^{coh} e a^{inc} obtém-se

$$\frac{d\sigma^{coh}}{d\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{mk_0} \sum_{\tau} \left| \sum_{i=1}^N a_i^{coh} [e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i}]_{\tau_0}^{\tau} \right|^2 \times$$

$$\delta(E_{\tau} - E_{\tau_0} + \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_0^2))$$

$$\frac{d\sigma^{inc}}{d\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{mk_0} \sum_{\tau} \sum_{i=1}^N (a_i^{inc})^2 \left| [e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i}]_{\tau_0}^{\tau} \right|^2 \times$$

$$\delta(E_{\tau} - E_{\tau_0} + \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_0^2))$$

Normalmente estas equações não são muito práticas para serem manuseadas. Por esse motivo é mais conveniente usar a seção de choque duplamente diferenciada em ângulo sólido e energia, porque são quantidades facilmente mensuráveis. Considerando a expressão $dk = mk^2 dE d\Omega/\hbar^2$, tem-se para as seções de choque duplamente diferenciadas

$$\frac{d^2 \sigma^{coh}}{d\Omega dE} = \frac{k}{k_0} \sum_{\tau} \left| \sum_{i=1}^N a_i^{coh} [e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i}]_{\tau_0}^{\tau} \right|^2 \times$$

$$\delta(E_{\tau} - E_{\tau_0} + \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_0^2))$$

$$\frac{d^2 \sigma^{inc}}{d\Omega dE} = \frac{k}{k_0} \sum_{\tau} \sum_{i=1}^N (a_i^{inc})^2 | [e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i}]_{\tau_0}^{\tau} |^2 \times$$

$$\delta(E_{\tau} - E_{\tau_0} + \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_0^2))$$

Pode-se observar, como já era previsto, no caso de coerência, as amplitudes de espalhamento dos átomos do sistema espalhador são somadas, apresentando fenômeno de interferência, enquanto que para o caso de incoerência as amplitudes de espalhamento são primeiramente elevadas ao quadrado e depois somadas, não apresentando interferência.

Assim, as seções de choque duplamente diferenciadas dependem das amplitudes de espalhamento coerente e incoerente, que contribuem independentemente uma da outra.

Alguns núcleos apresentam amplitudes de espalhamento a_+ e a_- com sinais opostos. Como consequência deste fato, a seção de choque coerente resultante é desprezível e portanto o espalhamento é puramente incoerente. Esse fato ocorre, por exemplo, com o hidrogênio que possui amplitudes de espalhamento com sinais opostos para estados tripleto e singleto, resultando uma seção de choque coerente igual a 1.9 barns e 81.5 barns para a seção de choque total.

O formalismo acima apresentado para determinação de seções de choque, pode ser aplicado quando os auto-estados da energia do sistema são bem conhecidos, como por exemplo no caso do estudo de fônons em cristais. Entretanto se o sistema estudado for suficientemente complexo, os auto-estados não são completamente determinados, resultando um espectro inelástico na forma de banda contínua. Neste caso torna-se mais simples usar a representação de Heisenberg, introduzindo-se as funções de correlação de Van Hove.

11.2 – Função de Correlação de Pares de Van Hove

O estudo do espalhamento de nêutrons pela matéria condensada, cujo espectro inelástico apresenta bandas contínuas, foi feito por Van Hove⁽⁶³⁾ com a introdução das funções de correlação de pares dependentes do tempo para o cálculo da seção de choque duplamente diferenciada. Tais funções possuem um significado físico bem determinado e seu uso permite a obtenção de uma série de informações sobre o sistema.

A função de correlação de pares de Van Hove dependente do tempo $G(\vec{r}, t)$ para um sistema num estado quântico qualquer dá a probabilidade de encontrar uma partícula na posição \vec{r} no instante t , havendo no instante inicial $t = 0$ uma partícula na origem ($\vec{r} = 0$). É dada pela expressão

8.

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{l, ij=1}^N \int d\vec{r}' \delta(\vec{r} + \vec{r}_l(0) - \vec{r}') \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j(t)) \right\rangle$$

onde N é o número de partículas do sistema, e as somas em l e j referem-se a todas as partículas.

No limite clássico, a função $G(\vec{r}, t)$ tem um significado físico bastante simples: para um dado sistema a função de correlação descreve a densidade média das partículas no instante t , em um sistema de referência situado na posição em que a partícula se encontrava no instante $t = 0$.

Como a função $G(\vec{r}, t)$ faz a correlação de partículas no espaço e no tempo, ela pode ser escrita como soma de duas funções de correlação, que serão designadas por $G_d(\vec{r}, t)$ e $G_a(\vec{r}, t)$, chamadas função de correlação distinta e função de auto correlação. A função $G_d(\vec{r}, t)$ faz a correlação de pares de partículas no espaço e no tempo, enquanto que a função $G_a(\vec{r}, t)$ faz a correlação da posição de uma mesma partícula em instantes diferentes. Tais funções são dadas pelas expressões⁽⁶³⁾.

$$G_d(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{l \neq j}^N \int d\vec{r}' \delta(\vec{r} + \vec{r}_l(0) - \vec{r}') \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j(t)) \right\rangle$$

$$G_a(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{l=1}^N \int d\vec{r}' \delta(\vec{r} + \vec{r}_l(0) - \vec{r}') \delta(\vec{r}' - \vec{r}_l(t)) \right\rangle$$

onde

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

para $t = 0$ as funções de correlação reduzem-se a

$$G_a(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}) \qquad G_d(\vec{r}, 0) = g(\vec{r})$$

onde $g(\vec{r})$ é a função convencional de distribuição de pares⁽¹⁴⁾.

Para sistemas compostos de um número grande de partículas tais como sólidos, líquidos ou gases, descritos pela distribuição de Boltzmann, a função $G(\vec{r}, t)$ tem uma forma assintótica simples para valores grandes de \vec{r} ou $|t|$, que dá a densidade autocorrelacionada, ou seja

$$G(\vec{r}, t) \cong \frac{1}{N} \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}' - \vec{r}) \rho(\vec{r}')$$

onde

$$\rho(\vec{r}) = \left\langle \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_j(t)) \right\rangle$$

é a densidade média no ponto \vec{r} .

Assim, as partículas em regiões distantes dentro do sistema são estatisticamente independentes e também o são as propriedades do sistema para instantes diferentes separados por um grande intervalo de tempo.

Portanto, pelo conhecimento das funções de correlação pode-se calcular as seções de choque duplamente diferenciadas em energia e ângulo sólido.

Além destas funções, foram introduzidas outras funções, chamadas função intermediária coerente $I^{\text{coh}}(\vec{q}, t)$ e função Intermediária Incoerente $I^{\text{inc}}(\vec{q}, t)$ que podem ser calculadas independentemente das funções de correlação de Van Hove, através das expressões

$$I^{\text{coh}}(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j(t)} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j(0)} \rangle$$

$$I^{\text{inc}}(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i(t)} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i(0)} \rangle$$

onde os índices i e j referem-se a partículas distintas do sistema.

A importância destas funções é que elas possuem informações sobre a dinâmica do sistema e a partir delas podem ser calculadas as leis de espalhamento que são dadas como as transformações de Fourier no tempo, das funções intermediárias.

Na realidade, as funções $I(\vec{q}, t)$ fazem uma ligação entre as funções de correlação de Van Hove com a lei de espalhamento, pois as funções intermediárias podem ainda ser calculadas a partir das funções de correlação de Van Hove através da transformada de Fourier espacial. Tais funções são expressas pelas relações

$$I^{\text{coh}}(\vec{q}, t) = \frac{1}{2\pi} \int d\vec{r} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} G(\vec{r}, t)$$

$$I^{\text{inc}}(\vec{q}, t) = \frac{1}{2\pi} \int d\vec{r} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} G_s(\vec{r}, t)$$

11.3 – Seção de Choque Diferencial

Considerando um sistema descrito pela estatística de Boltzmann e cujo potencial de interação depende apenas da posição, a seção de choque duplamente diferenciada em energia e ângulo sólido é expressa através da transformada dupla de Fourier no espaço e no tempo da função de correlação de Van Hove⁽⁶³⁾.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{N a^2}{2\pi\hbar} \frac{k}{k_0} \iint dt d\vec{r} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} G(\vec{r}, t) \quad (1)$$

Como a função $G(\vec{r}, t)$ é a soma das funções de correlação distinta e auto correlação, a seção de choque diferenciada será também escrita como uma soma de dois termos. O termo que contém a função de auto-correlação, dá origem à seção de choque incoerente duplamente diferenciada, e o termo que contém a função de correlação total, relacionando pares de partículas no espaço e tempo e dependente do movimento e distância entre as partículas, dá origem à seção de choque coerente duplamente diferenciada. Desta forma, escreve-se a seção de choque duplamente diferenciada como a soma ⁽⁶³⁾.

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} = \frac{d^2 \sigma^{\text{coh}}}{d\Omega dE} + \frac{d^2 \sigma^{\text{inc}}}{d\Omega dE}$$

onde

$$\frac{d^2 \sigma^{\text{coh}}}{d\Omega dE} = \frac{N(a^{\text{coh}})^2}{2\pi\hbar} \frac{k}{k_0} \iint dt d\vec{r} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} G(\vec{r}, t) \quad (2)$$

$$\frac{d^2 \sigma^{\text{inc}}}{d\Omega dE} = \frac{N[a^2 - (a^{\text{coh}})^2]}{2\pi\hbar} \frac{k}{k_0} \iint dt d\vec{r} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} G_s(\vec{r}, t) \quad (3)$$

As seções de choque, tanto coerente como incoerente, podem ser escritas como soma de dois termos, um elástico e outro inelástico, correspondentes aos processos de espalhamento elástico e inelástico, que ocorrem na interação de nêutrons com a matéria.

No caso em que o sistema espalhador for constituído por núcleos com amplitudes de espalhamento coerente nulas, como é o caso do hidrogênio, a seção de choque diferencial será apenas a soma das seções de choque elástica e inelástica incoerentes.

Em materiais hidrogenados, em que a percentagem de núcleos de hidrogênio é alta, tais como compostos orgânicos, a contribuição coerente dos outros núcleos é muito pequena e a seção de choque resultante será com muito boa aproximação, totalmente incoerente.

II.4 – Lei de Espalhamento

As seções de choque diferenciais podem ser escritas como produto de um fator que contém apenas características nucleares dos átomos espalhadores por uma função $S(\vec{q}, \omega)$ que depende da dinâmica do sistema espalhador ⁽⁶³⁾. Deste modo

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} = \frac{k}{k_0} b^2 S(\vec{q}, \omega) \quad (4)$$

A função $S(\vec{q}, \omega)$ é chamada lei de espalhamento e pode ser obtida experimentalmente ou calculada teoricamente, conhecendo-se a dinâmica do sistema.

Para as seções de choque coerente e incoerente, são definidas as leis de espalhamento coerente e incoerente $S^{\text{coh}}(\vec{q}, \omega)$ e $S^{\text{inc}}(\vec{q}, \omega)$ através das relações:

$$\frac{d^2 \sigma^{\text{coh}}}{d\Omega dE} = \frac{k}{k_0} (b^{\text{coh}})^2 S^{\text{coh}}(\vec{q}, \omega) \quad (5)$$

$$\frac{d^2 \sigma^{\text{inc}}}{d\Omega dE} = \frac{k}{k_0} (b^{\text{inc}})^2 S^{\text{inc}}(\vec{q}, \omega) \quad (6)$$

Comparando-se as expressões (1), (2) e (3) com (4), (5) e (6), pode-se ver que as funções $S(\vec{q}, \omega)$: $S^{\text{coh}}(\vec{q}, \omega)$ e $S^{\text{inc}}(\vec{q}, \omega)$ estão relacionadas com as funções de correlação de Van Hove por meio das expressões:

$$S^{\text{coh}}(\vec{q}, \omega) = \frac{N}{2\pi} \iint dt d\vec{r} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} G(r, t)$$

$$S^{\text{inc}}(\vec{q}, \omega) = \frac{N}{2\pi} \iint dt d\vec{r} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} G_a(r, t)$$

Portanto, conhecendo-se uma das três funções $d^2 \sigma / d\Omega dE$, $S(\vec{q}, \omega)$ ou $G(\vec{r}, t)$, pode-se calcular as outras duas, usando as relações descritas acima. Normalmente, o cálculo da função de correlação $G(\vec{r}, t)$ torna-se muito complicado para sistemas com átomos ou moléculas diferentes, nos estados líquido e sólido. Entretanto, cálculos para alguns casos especiais, como por exemplo, gases obedecendo à estatística de Bose-Einstein ou Fermi Dirac, já foram efetuados⁽⁶³⁾.

Em geral obtém-se experimentalmente a seção de choque diferenciada em energia e ângulo sólido por meio de espalhamento de nêutrons e, a partir dela podem ser obtidas as funções $G(\vec{r}, t)$ e $S(\vec{q}, \omega)$ que dão informações sobre o sistema de partículas.

Quando o nêutron é espalhado, existe um alcance R_0 , da correlação de pares e um tempo T_0 de relaxação, que determinam a ordem de grandeza h/R_0 e h/T_0 da quantidade de movimento e energia média transferidas no processo de espalhamento, que são influenciados pelas propriedades coletivas ou individuais do conjunto de partículas.

A função de correlação de Van Hove $G(\vec{r}, t)$ dá uma contribuição apreciável ao espalhamento quando a velocidade do nêutron é menor ou aproximadamente igual a R_0/T_0 . Portanto, uma variação temporal de $G(\vec{r}, t)$ só afeta o espalhamento quando o nêutron permanece na região de interação num intervalo de tempo mínimo, igual ao tempo de relaxação T_0 .

Nessas condições, as mudanças de dinâmica do sistema, ocorridas durante esse intervalo de tempo, podem ser detectadas pelo nêutron e estão contidas na função $G(\vec{r}, t)$.

Teorema do Balanceamento Detalhado

No processo de espalhamento com mudança de estado de um sistema que se encontra em equilíbrio termodinâmico, a uma dada temperatura, a probabilidade de ocorrência do processo inverso é a mesma que do processo direto.

Este fato não está contido na lei do espalhamento, pois $S(\vec{q}, \omega)$ não é simétrica em ω . Para que esta probabilidade seja a mesma, deve ser considerado o fator de população de Boltzmann, que dá o número de partículas em cada estado do sistema.

A probabilidade de ocorrer uma mudança de um estado de energia E_0 para um estado de energia E , é dada pelo produto da seção de choque $\sigma(E_0 \rightarrow E)$ pelo número de partículas no estado inicial, e deve ser igual à probabilidade do processo inverso. Logo,

$$\sigma(E_0 \rightarrow E) e^{-E_0/RT} = \sigma(E \rightarrow E_0) e^{-E/kT} \quad (7)$$

Substituindo a equação (7) na expressão (4) e usando a relação $\hbar\omega = (E - E_0)$, obtém-se:

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} = \frac{k}{k_0} b^2 S(\vec{q}, \omega) e^{\hbar\omega/2kT} \quad (8)$$

O fator de população de Boltzmann nesta expressão simetriza a função $S(\vec{q}, \omega)$, sendo então introduzida uma nova função $\tilde{S}(\vec{q}, \omega)$, simétrica em ω , definida por

$$\tilde{S}(\vec{q}, \omega) = e^{\hbar\omega/2kT} S(\vec{q}, \omega)$$

e que obedece à seguinte propriedade

$$S(-\vec{q}, -\omega) = \tilde{S}(\vec{q}, \omega)$$

Para sistemas em que o espalhamento é isotrópico (líquidos e policristais) a lei de espalhamento não depende da direção do vetor de transferência da quantidade de movimento e, portanto

$$S(q^2, \omega) = S(\pm q, \pm \omega)$$

11.5 – Espectro de Frequências

Egelstaff⁽²⁶⁾ sugeriu que a influência dos movimentos atômicos na seção de choque de espalhamento incoerente fosse introduzida por meio de um espectro de frequência generalizado. E, mais tarde, o mesmo autor e outros^(16,46,51) desenvolveram em detalhes a idéia proposta.

Nesta nova formulação, Egelstaff mostrou que pode-se definir a distribuição de frequências $f(\omega)$ para um líquido como sendo uma generalização natural da função de distribuição de fónons para um cristal harmônico. Deste modo tornou-se mais fácil levar em conta as relações de quantidade de movimento e o teorema da flutuação e dissipação que formam a base do problema do espalhamento.

Além disso, como $f(\omega)$ deve conter as informações a respeito dos movimentos atômicos, a definição de sua forma fica simplificada, se tais movimentos forem conhecidos.

A função de distribuição de frequência é introduzida e definida como sendo a transformada de Fourier da parte imaginária da função de auto-correlação das velocidades^(16,51) através da expressão

$$J_m \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle = \frac{3\hbar}{2M} \int_0^\infty d\omega f(\omega) \omega \sin(\omega t)$$

Usando o teorema da flutuação e dissipação que relaciona as partes real e imaginária da função de auto-correlação das velocidades e mostra a variação das propriedades de um sistema em equilíbrio térmico como resposta a uma perturbação externa, no caso o nêutron, chega-se à seguinte relação para a parte real da função de auto-correlação

$$R_e \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle = \frac{3\hbar}{2M} \int_0^\infty d\omega \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) f(\omega) \cos(\omega t)$$

Assim sendo, com o conhecimento da função $f(\omega)$, a dinâmica do sistema pode ser estudada e conhecida.

Em geral, deseja-se determinar esta função para líquidos, sólidos e gases. O espectro de frequências pode ser determinado por meio do espalhamento de nêutrons lentos, no qual é obtida a seção de choque duplamente diferenciada. A partir desta, obtém-se a lei de espalhamento pela equação (8), sendo o espectro de frequências calculado em função da lei de espalhamento.

Assim, uma expressão para a função de distribuição de frequências foi obtida⁽¹⁷⁾ em função da lei de espalhamento simetrizada:

$$f(\omega) = \frac{4M}{\hbar\omega} \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \omega^2 \lim_{q^2 \rightarrow 0} \frac{\bar{S}(q,\omega)}{q^2}$$

Esta função de distribuição espectral dos movimentos atômicos do sistema, quando calculada para cristais cúbicos, com um átomo por célula unitária, coincide com os movimentos de vibração da rede cristalina, enquanto que para outros sólidos e líquidos o mesmo raciocínio não pode ser feito.

Um problema que ocorre no cálculo de $f(\omega)$ é a obtenção do limite da função $\bar{S}(q,\omega)$ para $q^2 \rightarrow 0$. A solução deste problema foi proposta por Egelstaff^(17,25,26), usando um espectro de frequências adimensional, adotando novas variáveis α e β definidas por

$$\alpha = \frac{\hbar^2 q^2}{2MkT} \qquad \beta = \frac{\hbar\omega}{2kT}$$

O espectro de frequências assume a forma adimensional

$$f(\omega) = \beta^2 \frac{\sinh(\beta/2)}{(\beta/2)} \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{\bar{S}(\alpha,\beta)}{\alpha}$$

e o cálculo do limite é feito graficamente, construindo-se o gráfico de $\ln(\tilde{S}(\alpha, \beta)/\alpha)$ em função de α para β fixado e extrapolando-se o valor de $\tilde{S}(\alpha, \beta)/\alpha$ para $\alpha = 0$. Com este procedimento, os resultados obtidos diferem de 10 a 20% dos valores reais, medidos para α pequenos.

Um fato importante de ser lembrado é que o espectro de freqüências obtido experimentalmente contém o fator de Debye-Waller, que leva em conta o fato de o átomo estar ligado no sistema e conter uma massa finita.

Portanto, o espectro de freqüências medido $f(\omega)$ deve ser escrito como

$$f(\omega) = e^{-2\omega} f_{\text{real}}(\omega) \quad (9)$$

Quando se calcula teoricamente o espectro de freqüências, a partir do cálculo da função $\tilde{S}(\alpha, \beta)$, o fator de Debye-Waller é introduzido quando se faz o limite de $\tilde{S}(\alpha, \beta)$ para $\alpha \rightarrow 0$. Egelstaff⁽²⁶⁾ mostra que quando se faz este limite, resulta uma expressão que depende do deslocamento quadrático médio do átomo. Portanto, o limite para $\alpha \rightarrow 0$ é substituído por um fator que contém o deslocamento quadrático médio e que depende de q^2 . Nesse caso, é introduzido um fator de Debye-Waller dado por

$$2\omega = f(0) q^2 = \frac{1}{6} \langle r^2 \rangle q^2 \quad (10)$$

onde $\langle r^2 \rangle$ é o deslocamento quadrático médio do núcleo de sua posição de equilíbrio e $f(0)$ é o valor do espectro para freqüência nula.

Se, no entanto, deseja-se determinar este fator, isto pode ser feito através do estudo da intensidade I dos picos existentes no espectro de freqüências, que correspondem às transferências de energia entre o núcleo e a amostra, pelos modos vibração, rotação etc.

Esta determinação pode ser feita utilizando a relação de proporcionalidade.

$$I \propto e^{-2\omega} = e^{-\frac{1}{6} \langle r^2 \rangle q^2}$$

No caso em que o sistema espalhador for um material altamente hidrogenado, o espalhamento será incoerente possuindo uma contribuição elástica e outra inelástica, como já foi mencionado anteriormente. Como o espalhamento incoerente contém informação sobre os possíveis modos normais dos átomos constituintes do espalhador, além das informações sobre os movimentos difusivos, sua análise contribui significativamente para o conhecimento do comportamento dinâmico do sistema.

Durante o processo de espalhamento, o nêutron troca energia com os modos atômicos, dando origem a um espectro inelástico incoerente. O estudo da dinâmica dos átomos é feito analisando-se o espectro inelástico que, em geral, contém picos correspondentes a seus movimentos característicos. A forma, intensidade e posição de tais picos, forneceram informações para um estudo detalhado da dinâmica do sistema.

Além do espectro inelástico, ocorre ainda, durante o processo de espalhamento, pequenas transferências de energia entre os átomos e os nêutrons, originárias dos movimentos de difusão atômica. Esta pequena variação na energia dos nêutrons dá origem à região quase elástica do espectro, onde o

espectro incidente apresenta-se alargado. Estudando o espalhamento incoerente quase elástico, são portanto obtidas informações sobre os mecanismos de difusão dos átomos em sólidos e líquidos, com a utilização dos modelos existentes que explicam os alargamentos do pico quase elástico.

Quando o sistema espalhador é constituído por moléculas, todo o raciocínio apresentado para determinação do espectro de frequências é o mesmo que para sistemas atômicos, sendo então desenvolvido um outro formalismo que leva em consideração o comportamento dos átomos ou radicais dentro da molécula.

II.6 – Espalhamento de Nêutrons Lentos por Moléculas

As primeiras formulações sobre o problema de espalhamento de nêutrons lentos foram feitas por Fermi⁽¹⁹⁾ e por Arley⁽⁶⁾ que tratam do espalhamento de nêutrons lentos por prótons ligados e mostram que para nêutrons de energia menor que um quantum vibracional, a seção de choque é aproximadamente independente das auto funções vibracionais e é quatro vezes maior que a seção de choque para prótons livres.

Uma generalização deste fato foi feita por Sachs e Teller⁽⁴⁹⁾, estudando espalhamento de nêutrons por gases moleculares, onde a energia E_0 do nêutron incidente deve satisfazer as seguintes condições: E_0 deve ser menor que o quantum vibracional e maior que o espaçamento entre dois níveis rotacionais. A condição de que a energia do nêutron seja maior que a separação entre dois níveis rotacionais é aproximadamente $\lambda < r_0$, onde r_0 é a dimensão linear da molécula e, portanto, fenômenos de interferência entre dois prótons podem ser desprezados.

Neste tratamento a molécula é considerada rígida, possuindo 5 ou 6 graus de liberdade, dependendo de que ela seja linear ou esférica.

Na abordagem ao problema, Sachs e Teller consideraram a função de onda molecular como o produto das funções de onda rotacional, vibracional e translacional, consideradas independentes. Nestas condições, após o espalhamento, é suposto que apenas as funções de onda rotacional e translacional são modificadas. Supondo que estes movimentos possam ser tratados classicamente, foi introduzido o conceito de tensor de massa, que corresponde a associar ao núcleo um ponto de massa hipotética que se move com a mesma velocidade \vec{V} do próton e possui quantidade de movimento \vec{P} igual ao da molécula. Sua massa é um tensor que depende da estrutura e da massa da molécula, definido pela relação

$$\vec{V} = M^{-1} \vec{P}$$

onde M^{-1} é o tensor de massa inverso.

Supondo que a posição de um núcleo n qualquer da molécula seja dada por

$$\vec{r}_n = \vec{r}_{CM} + \vec{r}_i$$

onde \vec{r}_{CM} é a posição do centro de massa da molécula e \vec{r}_i a posição do núcleo relativa ao centro de massa, o tensor de massa inverso tem componentes definidas pelas relações

$$M_{ij}^{-1} = \frac{r_i^2}{I_k} + \frac{r_k^2}{I_j} + \frac{1}{M_0}$$

$$M_{ij}^{-1} = \frac{r_i r_j}{I_k} \quad (i \neq j)$$

onde M_0 é a massa da molécula e I_i , I_j e I_k são os momentos principais de inércia.

Com esta formulação, Sachs e Teller calcularam a seção de choque total para o espalhamento de nêutrons lentos para o hidrogênio no estado gasoso e para CH_4 , NH_3 e H_2O em baixas temperaturas.

Um tratamento mais rigoroso sobre o problema foi feito por Zemach e Glauber⁽⁶⁹⁾ que obtiveram para a seção de choque total, para qualquer energia, fórmulas compactas, que levam em conta os graus de liberdade translacional, rotacional e vibracional, além de efeitos de spin.

A seção de choque diferencial é calculada supondo-se que o sistema esteja inicialmente num determinado estado quântico, definido pelo conjunto de moléculas, e que durante o processo de espalhamento, ocorre uma variação $\hbar(k - k_0)$ na quantidade de movimento do nêutron, e as moléculas passam de estados iniciais de energia E_i para estados finais de energia E_f .

A probabilidade de transição de um estado inicial do sistema para um estado final é dada pela somatória das probabilidades de transições de estados moleculares possíveis, que dependem da temperatura do sistema. Neste caso, a seção de choque diferencial pode ser calculada por meio da expressão:

$$\sigma_i(\theta) = \frac{1}{2\pi} \sum \int_{-E_0/\hbar}^{E_0/\hbar} d\omega \int dt e^{-i\omega t} e^{i(E_i - E_f)t/\hbar} \sigma_{gi}(\theta)$$

onde

$$\sigma_{gi} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \frac{k}{k_0} \left| \langle \psi_g | \int d\vec{r}_n e^{-i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_n} V(\vec{r}) | \psi_i \rangle \right|^2$$

é a seção de choque para ocorrência de uma transição de um estado descrito pela função de onda ψ_i para um estado descrito pela função de onda ψ_g e $V(r)$ é o pseudo potencial de Fermi.

O cálculo da seção de choque duplamente diferenciada para uma molécula no estado inicial i é feito utilizando a lei de espalhamento $S_i(q, \omega)$ para este estado e é dada por meio da seguinte expressão

$$\sigma_i(\theta) = \hbar \int_{-E_0/\hbar}^{\infty} d\omega \sum_{\nu\nu'} b_\nu b_{\nu'} \frac{k}{k_0} S_{i\nu\nu'}(q, \omega)$$

onde b_ν e $b_{\nu'}$ são as amplitudes de espalhamento para átomos ν e ν' .

Na somatória, o termo correspondente a $\nu = \nu'$ vem do espalhamento por apenas um núcleo, e está associado ao termo de auto correlação da função de Van Hove, enquanto que termos $\nu \neq \nu'$ descrevem os efeitos de interferência.

Nesta teoria, o grande problema é que as seções de choque são dadas em função da somatória dos estados moleculares iniciais, que não é afetada devido à grande dificuldade de cálculo. Portanto, o formalismo de Zemach e Glauber fornece fórmulas compactas para as seções de choque, válidas para qualquer valor de energia do nêutron incidente, e não faz nenhuma consideração sobre as distribuições

dos estados moleculares inicial e final, que são dependentes da temperatura. Assim, é necessário que seja feita uma média, quando o sistema se encontra em equilíbrio termodinâmico.

Segundo Krieger e Nelkin⁽²⁸⁾ o formalismo de Zemach e Glauber sugere que o tratamento seja feito utilizando aproximação clássica e em seguida a média sobre as orientações moleculares, apesar de ser este método mais complicado.

A aproximação clássica consiste em considerar que os operadores utilizados para descrever a parte rotacional da função de onda sejam clássicos, isto é, variáveis comutativas, e as funções de onda rotacionais das moléculas, que correspondem a rotores rígidos, sejam substituídas por pacotes de onda, que possuam simultaneamente momento angular e orientação bem definidos.

A validade desta aproximação restringe-se à região de energia na qual o rotor rígido esteja suficientemente excitado, isto é, o tempo de colisão é pequeno comparado com o período de rotação e a energia do nêutron incidente seja muito maior que o espaçamento de dois níveis vizinhos.

Uma consequência desta aproximação para rotações é que a função de onda total e sua média térmica podem ser escritas como o produto das contribuições das partes translacional, rotacional e vibracional, desde que sejam desprezados efeitos de interferência entre vibração e rotação.

Portanto, pode-se escrever a função de onda da molécula, em uma orientação Ω fixa, onde a dependência em Ω está contida apenas nas partes rotacional e vibracional e, em seguida, calcular a média sobre as orientações moleculares, supondo que a média sobre o produto dos três fatores seja igual ao produto das médias de cada um. Esta aproximação pode ser comparada com cálculos efetuados por Messiah⁽³⁷⁾ para o H_2 e CH_4 , onde a média sobre as orientações é feita rigorosamente.

O produto das médias dos fatores correspondentes à vibração e rotação depende do tensor de massa de Sachs e Teller, o qual pode ser utilizado, pois sua condição de validade é a mesma que para a aproximação envolvida neste tratamento.

Desta forma, as fórmulas deduzidas para as seções de choque, por Krieger e Nelkin, contém as contribuições introduzidas no trabalho de Sachs e Teller, através do tensor de massa, partindo do formalismo geral proposto por Zemach e Glauber.

Apesar destas teorias tratarem do espalhamento de nêutrons por moléculas, de uma forma geral, elas não levam em conta as interações intermoleculares e, por consequência, não podem ser aplicadas a estados condensados da matéria em geral. Apenas para alguns líquidos associados e sólidos moleculares com rotação livre ou muito pouca rotação restrita, este formalismo explica os resultados para seção de choque total.

Para o estudo de estados condensados da matéria, a parte rotacional torna-se muito importante, quando são levadas em conta as interações entre as moléculas, e requer um estudo mais rigoroso para interpretação dos resultados obtidos no espalhamento de nêutrons lentos. Desta forma, torna-se necessário um estudo mais completo sobre rotações moleculares e barreiras para rotações, para obtenção de informações sobre tais movimentos.

II.7 – Rotações Moleculares

Estudos sobre as rotações moleculares foram inicialmente feitos por Sears^(53,55) e Erickson⁽¹⁸⁾, que deram enfoques diferentes ao mesmo problema.

Erickson em seu tratamento, leva em conta a meia vida finita dos estados rotacionais e associa largura finita aos níveis. Na prática, este tipo de tratamento não é utilizado, pois utiliza-se a teoria de

Zemach e Glauber, que estuda o caso limite de largura zero. Esta teoria adapta-se muito bem ao estudo de rotações moleculares que apresentam um espectro do tipo banda e não discreto.

Uma outra forma de abordar o problema, feita por Sears, é introduzir os conceitos de função de distribuição das orientações moleculares $G(\Omega_0, \Omega, t)$ e de função de relaxação rotacional $F_\ell(t)$ que descrevem as rotações moleculares efetuadas no sistema. A abordagem feita por Sears introduz uma expansão em ondas parciais, resultando uma série rapidamente convergente na região de energia térmica, ao contrário das teorias anteriores que utilizam o conceito de tensor de massa para descrever o espalhamento de nêutrons por moléculas, onde a seção de choque é dada como uma série de muitos termos para a mesma região de energia.

Neste tratamento é ainda possível considerar os casos de rotações livres e restritas, que é de grande interesse no estudo de compostos globulares devido ao alto grau de simetria esférica apresentada por suas moléculas. Um tratamento clássico do problema das rotações moleculares pode ser feito a partir da função de distribuição das orientações moleculares $G(\Omega_0, \Omega, t)$ que dá a correlação das orientações no tempo definida como a probabilidade da orientação da molécula ser Ω no instante t , se no instante inicial era Ω_0 .

Para moléculas esféricas, o movimento rotacional pode ser considerado isotrópico e como consequência $G(\Omega_0, \Omega, t)$ depende apenas do ângulo entre as direções inicial Ω_0 e final Ω . Portanto a função de distribuição das orientações pode ser expandida em termos das matrizes de rotação, sendo obtida a expressão

$$G(\Omega_0, \Omega, t) = \sum_{\ell m' m} \frac{2\ell + 1}{8\pi^2} F_{mm'}^\ell(t) D_{mm'}^\ell(\Theta)$$

onde Θ é o ângulo entre as direções Ω_0 e Ω , $D_{mm'}^\ell(\Theta)$ são as matrizes de rotação⁽⁴⁷⁾ e o coeficiente da expansão $F_{mm'}^\ell(t)$ é chamado função de relaxação rotacional.

Utilizando este formalismo, Sears propôs uma forma para a função intermediária de espalhamento $I(q, t)$, como uma expansão em ondas parciais cujos coeficientes são dados pelas funções de relaxação $F_\ell(t) = F_{00}^\ell(t)$. Desta maneira obtém-se

$$I(q, t) = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) J_\ell^2(kr) P_\ell(\cos\theta) F_\ell(t)$$

As funções $F_\ell(t)$ caracterizam o movimento rotacional da molécula e devem satisfazer as condições

$$F_0(t) = 1 \text{ para todo valor de } t$$

$$F_\ell(0) = 1 \text{ para todo valor de } \ell$$

Uma forma explícita para a função de relaxação foi proposta por Rahman⁽⁴⁵⁾ para o tratamento do pião simétrico livre, utilizando as suas auto funções⁽⁶⁷⁾. Este tratamento, no entanto, corresponde ao caso ideal em que as moléculas são perfeitamente esféricas e podem efetuar rotações livres, o que não corresponde à realidade e, portanto, só pode ser usado como aproximação para os casos em que haja grande simetria das moléculas e rotações fracamente restritas.

A molécula até este ponto foi tratada como uma unidade que pode executar movimento de translação e rotação, sem que fossem considerados os movimentos internos da mesma.

Conforme aumenta o tamanho da molécula, outros movimentos além do movimento da molécula considerada como rígida, começam a aparecer devido a presença de vários átomos ou radicais.

No caso de compostos hidrogenados, o espalhamento de nêutrons se dá principalmente pelos átomos de hidrogênio que constituem o composto. Como esses hidrogênios geralmente são ligados a radicais que executam movimentos internos na molécula, uma parte do espectro obtido será devido à contribuição desses movimentos na região inelástica e quase elástica do espectro.

Desta maneira ao se estudar as rotações moleculares, deve-se levar em consideração, que estas serão afetadas pelos movimentos internos dos radicais. Um exemplo típico é o caso de compostos orgânicos que possuem radicais metílicos que podem realizar rotações livres ou restritas.

A influência de tais movimentos nas rotações moleculares foi estudada por vários autores^(29,38,44,48), para as regiões inelástica e quase elástica dos espectros obtidos com nêutrons lentos.

Introduzindo-se os movimentos internos, o tratamento das rotações passa a ser feito utilizando-se uma hamiltoniana, composta de uma parte rotacional da molécula como um todo, uma parte de rotação torsional interna e uma parte de acoplamento entre as duas.

Como existe um termo de acoplamento o problema não tem solução exata, a menos que a molécula seja simétrica. Neste caso, é possível fazer uma comparação de variáveis na hamiltoniana, desaparecendo o termo de acoplamento.

A partir do termo de acoplamento é introduzido o conceito de barreiras para rotações moleculares, que passam a ter um papel importante na determinação dos movimentos atômicos e moleculares.

Quando a barreira é alta, caso que se aplica quando a separação dos níveis torsionais são grandes comparados com a separação dos níveis rotacionais, o termo de acoplamento entre o momento angular total e o momento angular interno, pode ser tratado como uma perturbação. Também para barreira baixa quando se usa a solução do rotor livre, a barreira pode ser tratada como uma perturbação. Somente nos casos em que as forças intermoleculares são muito fortes e dependentes da orientação, ocorrerá rotação totalmente restrita e, portanto, um tratamento perturbativo passaria a ser uma aproximação extremamente grosseira.

II.B – Modelos para Difusão

Vários modelos foram propostos para explicar a difusão de átomos e moléculas na matéria condensada. Cada modelo supõe um mecanismo diferente para o processo de difusão. Assim os modelos mais conhecidos são: modelo de difusão simples⁽⁶⁶⁾, difusão por saltos^(9,41,56), modelo de difusão global⁽¹⁶⁾, modelo estocástico⁽⁴⁶⁾, modelo do oscilador itinerante⁽⁵⁴⁾.

Estes modelos são fenomenológicos e dependem, portanto, de alguns parâmetros que devem ser determinados experimentalmente, pelo alargamento da linha quase elástica, no espalhamento de nêutrons lentos.

O cálculo teórico desses parâmetros exige um conhecimento mais profundo sobre a molécula estudada, tal como, espectro de frequências, barreiras para movimentos característicos, tempos de relaxação, fatores de Debye-Waller e outros. Por este motivo, esse cálculo torna-se bastante complicado, pois, em geral, não se tem acesso a todas essas informações sobre o composto.

Todos os modelos fornecem expressões para o alargamento da linha quase elástica, apresentando uma dependência com o quadrado da transferência da quantidade de movimento, com o coeficiente de difusão e outros parâmetros que dependerão exclusivamente de cada modelo.

Para pequenas transferências da quantidade de movimento, usa-se uma expansão em série, para obtenção da expressão aproximada para os alargamentos para cada modelo em particular. Todos os resultados encontrados reduzem-se ao modelo de difusão simples.

Portanto, quando o espalhamento de nêutrons lentos se dá com pequena transferência da quantidade de movimento, o modelo de difusão simples pode ser aplicado e constitui uma boa aproximação.

Apesar deste modelo fornecer apenas um parâmetro que é o coeficiente de difusão, ele pode ser utilizado em conjunto com outros modelos, quando os resultados experimentais permitirem.

Modelo de Difusão Simples

O modelo de difusão simples foi proposto por Vineyard⁽⁶⁶⁾, considerando que os átomos efetuam, movimentos ao acaso, onde suas velocidades são modificadas por meio de sucessivas colisões dentro do sistema.

A probabilidade de deslocamento dos átomos é dada pela função da correlação $G_a(\vec{r}, t)$ que obedece à equação clássica de difusão, na qual apenas um parâmetro deve ser conhecido

$$\frac{\partial}{\partial t} G_a(\vec{r}, t) = D \nabla^2 G_a(\vec{r}, t)$$

onde

D é o coeficiente de difusão macroscópico.

A solução da equação de difusão tem a forma de uma gaussiana na variável r , para $t > 0$. Portanto,

$$G_a(\vec{r}, t) = (w(t)\sqrt{\pi})^{-3} e^{-r^2/[w(t)]^2}$$

onde $w(t)$ é a função largura.

A solução da equação para valores de $t < 0$ é determinada, partindo da condição de que $G_a(\vec{r}, t)$ seja simétrica em t .

Nesse caso a função largura $w(t)$, definida como o alcance em que $G_a(\vec{r}, t)$ cai de um fator e^{-1} , é dada por

$$w(t) = 2\sqrt{D|t|}$$

onde seu comportamento para tempos muito pequenos não tem significado físico, porque o modelo tem como hipótese básica que as colisões ocorrem com frequência infinita.

A determinação de $w(t)$ para valores não limites de tempo é feita através da definição da lei de espalhamento $S^{inc}(q, \omega)$, que é a dupla transformada de Fourier da função de correlação $G_a(\vec{r}, t)$, calculando-se somente a transformada de Fourier temporal

$$S^{\text{inc}}(q, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t - \frac{1}{4} q^2 [w(t)]^2}$$

Para determinação da função largura, basta calcular a transformada de Fourier inversa da expressão acima, obtendo-se

$$w(t) = \frac{4}{q^2} \ln \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \cos(\omega t) S(q, \omega) dt \right]$$

A lei de espalhamento que é obtida para este modelo é

$$S^{\text{inc}}(q, \omega) = \frac{2 D q^2}{(D q^2)^2 + \omega^2}$$

Para valores do quadrado da transferência da quantidade de movimento fixados, a função $S^{\text{inc}}(q, \omega)$ tem a forma de uma Lorenziana, cuja largura é dada por

$$\Gamma = 2 \hbar D q^2$$

considerando unitárias as áreas dos picos quase elásticos.

Um problema que surge quando este modelo é utilizado, como foi proposto, é que a função largura $w(t)$ é real e portanto viola o teorema da flutuação e dissipação.

Esta falha do modelo foi observada e corrigida por Schofield^(51,52) e Egelstaff⁽²⁶⁾, com a introdução de um tempo complexo, com uma forma conveniente

$$\tau' = \sqrt{\tau^2 - i \beta \hbar \tau}$$

que resulta em valores limites corretos para a função largura.

Experimentalmente é obtido o valor do alargamento da linha quase elástica e a partir deste resultado é determinado o coeficiente de difusão, que é o parâmetro fenomenológico envolvido no modelo, através da equação de difusão.

Modelo de Difusão por Saltos

O modelo de difusão por saltos surgiu para explicar os resultados experimentais obtidos para os alargamentos da linha quase elástica, em geral de 3 a 4 vezes menores que os valores previstos pelo modelo de difusão simples.

Para explicar o processo difusivo, Singwi e Sjölander⁽⁵⁶⁾ propuseram um modelo no qual é

suposto que os átomos do sistema difundem-se por meio de difusão contínua entre uma posição de equilíbrio e outra num intervalo de tempo t_1 , em torno das quais o átomo executa movimento oscilatório durante um intervalo de tempo característico médio t_0 .

Chudley e Elliot⁽⁹⁾ fazendo uma restrição a este modelo impõe a condição de que os átomos tem movimento oscilatório em torno de uma posição fixa e o movimento difusivo ocorre por meio de saltos entre duas posições de equilíbrio, considerando desprezível o tempo em que o átomo permanece oscilando.

Este modelo foi modificado por Oskotskii⁽⁴¹⁾, combinando o movimento de difusão contínua para o centro de vibração dos átomos, enquanto este executa vibrações e movimento de difusão por saltos.

Para estes três modelos a lei de espalhamento obtida para o pico quase elástico é dada como função da transferência da quantidade de movimento

$$\text{Sinc}(q, \omega) = \frac{e^{-2\omega}}{\pi} \cdot \frac{p(q)}{\omega^2 + [p(q)]^2}$$

sendo o alargamento da linha quase elástica dado por

$$\Gamma = 2 \hbar p(q)$$

A função $p(q)$ apresenta para cada modelo um comportamento diferente, ou seja

$$p(q) = \frac{1}{t_0} \left(1 - \frac{\text{sen } ql}{ql} \right) \quad (\text{Chudley-Elliot})$$

sendo l o tamanho do salto, dado por $l^2 = 6t_0D$, onde D é o coeficiente de difusão e t_0 o tempo de relaxação, dado por

$$\frac{1}{t_0} = \frac{kT}{\hbar} e^{-E/kT}$$

onde E é a barreira para o salto, R a constante dos gases e T a temperatura do sistema.

$$p(q) = \frac{1}{t_0} \left(1 - \frac{e^{-2\omega}}{1 + Dq^2 t_0} \right) \quad (\text{Singwi-Sjölander})$$

onde 2ω é o fator de Debye-Waller.

$$p(q) = \frac{1}{t_0} \left(1 + D_0 q^2 t_0 - \frac{e^{-2\omega}}{1 + Dq^2 t_0} \right) \quad (\text{Oskotskii})$$

sendo D_0 o coeficiente de difusão contínua do centro de vibração.

Esses modelos são aplicados para líquidos e sólidos, sendo que para líquidos é suposto que existem localmente regiões que apresentam estrutura tipo sólido.

Estudo de vários compostos foram feitos por meio deste modelo, mostrando em muitos casos, boa concordância com os resultados experimentais.

Para pequenas transferências da quantidade de movimento, as funções $p(q)$ tem um limite dado por Dq^2 , mostrando que o comportamento da linha quase elástica é explicado pelo modelo de difusão simples.

CAPÍTULO III

ARRANJO EXPERIMENTAL

Os resultados experimentais foram obtidos com o arranjo experimental Filtro de berílio-Espectrômetro de tempo de voo, que se encontra instalado no canal de irradiação nº 3 do reator IEAR-1 do Instituto de Energia Atômica. Constitui-se fundamentalmente de uma parte interna ao canal onde é formado o feixe e de uma parte externa que pulsa e analisa o feixe espalhado na amostra.

III.1 – Formação de Feixe de Nêutrons

A parte do espectrômetro interna ao canal de irradiação é o sistema de obtenção do feixe que pode ser visto no desenho esquemático da Figura 3.1.

O canal de irradiação do qual são extraídos os nêutrons tem 8 polegadas de diâmetro e 2.27 m de comprimento. Dentro dele estão instalados três colimadores, um cristato com dois filtros de berílio policristalino e um filtro de chumbo. Na saída estão colocados dois colimadores de parafina e boro, revestidos de cádmio, com 10 cm de comprimento e com uma abertura retangular de $4.5 \times 9.0 \text{ cm}^2$. Outro colimador somente de cádmio de 95 cm de comprimento e seção reta de $4.0 \times 8.0 \text{ cm}^2$ encontra-se no final do canal de irradiação. Para fins de blindagem estão colocados na parte final, e praticamente externos ao canal de irradiação, materiais de alta seção de choque total tais como polietileno, chumbo e mistura de parafina e boro.

Os nêutrons produzidos no caroço do reator são termalizados na água da piscina, sendo que o fluxo máximo térmico é de 2×10^{13} nêutrons/cm².s⁽⁶⁴⁾. A distribuição em energia dos nêutrons é aproximadamente uma distribuição de Maxwell centrada em 1.1 \AA (0.0676 eV). Essa distribuição é mostrada na Figura 3.2 e foi obtida experimentalmente com o mesmo espectrômetro⁽⁶⁵⁾.

Apenas uma parte dessa distribuição é utilizada no espalhamento inelástico de nêutrons, no qual ocorre uma perda de energia da amostra para o nêutron, vindo daí a necessidade de se ter um feixe cuja energia incidente seja suficientemente baixa para garantir a ocorrência deste processo. Para tanto, utiliza-se um espectro de nêutrons frios correspondente a nêutrons de comprimento de onda $\lambda > 3.96 \text{ \AA}$. A obtenção desse feixe é feita através dos dois filtros de berílio policristalino, que têm um comportamento peculiar.

O berílio retira nêutrons do feixe por meio de reflexão de Bragg nos seus planos cristalinos, cuja maior distância interplanar é 1.98 \AA . Desta forma, do espectro incidente, somente nêutrons que não são refletidos nos planos de Bragg do policristal são transmitidos. A seção de choque total do berílio

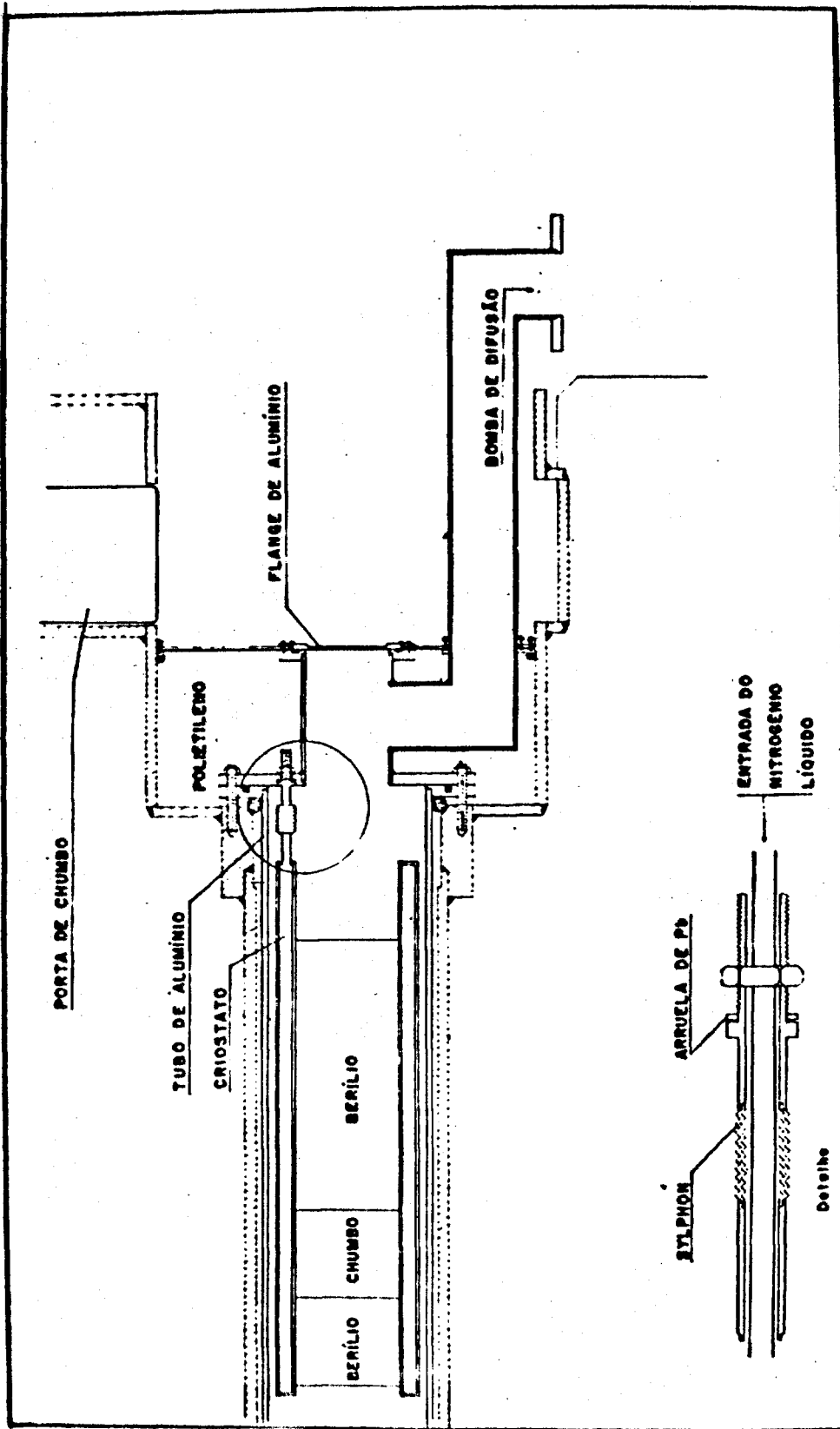


Figura 3.1 – Criostato com Filtros de Berílio e de Chumbo

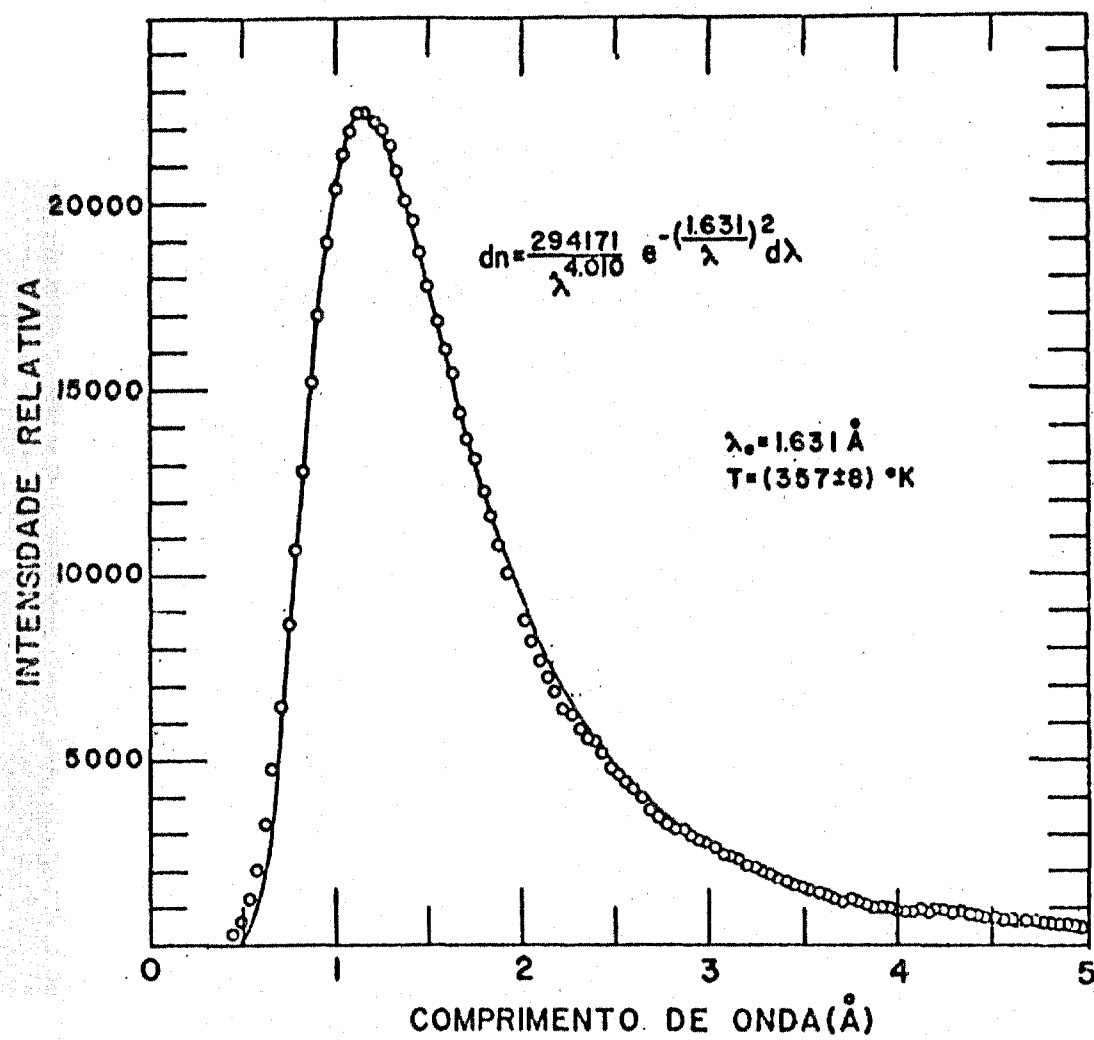


Figura 3.2 — Espectro de Nêutrons Térmicos Emergentes do Canal Experimental Utilizado

apresenta uma variação brusca para comprimento de onda em torno de 3.96 Å. Esta variação é de 0.45 barn para 9.8 barn, e corresponde ao fato de que a seção de choque coerente elástica vai a zero para $\lambda > 3.96$ Å. Assim, a existência deste degrau na seção de choque é utilizada para retirar do feixe incidente, por reflexão, os nêutrons com comprimento de onda menor que 3.96 Å. Além disso, a seção de choque incoerente é muito pequena e o espalhamento incoerente praticamente não ocorre.

Para baixas temperaturas, o degrau na curva de seção de choque torna-se mais pronunciado em consequência da diminuição da seção de choque de espalhamento inelástico. Na temperatura do nitrogênio líquido (100 K) a seção de choque total depois do degrau é reduzida de 0.45 barn para 0.045 barn. Portanto, utilizando-se o filtro de berílio, obtém-se o espectro de nêutrons frios mostrado na Figura 3.3. A energia média do espectro é de 3.5 meV⁽³⁰⁾ e a largura 2 meV (1 Å).

Além do fluxo de nêutrons térmicos existe também o fluxo de radiação gama que deve ser eliminado do feixe. Para isto, utiliza-se um monocristal de chumbo de 10 cm de comprimento como filtro, orientado na direção do plano (111), colocado entre os dois filtros de berílio (de 10 e 30 cm de comprimento e 12 cm de diâmetro). O monocristal de chumbo blinda a radiação gama e tem a propriedade de ser transparente a nêutrons de comprimento de onda maior que 3 Å.

O conjunto de filtros encontra-se dentro de um criostato de aço inoxidável e é mantido à temperatura do nitrogênio líquido. O fornecimento de nitrogênio líquido ao sistema é controlado automaticamente de forma a manter a temperatura e o consumo em regime. Este controle é feito por meio de um circuito elétrico instalado externamente ao canal de irradiação.

Na parte posterior do criostato existem três colimadores, dois de ferro e em seguida um de chumbo, todos de 30 cm de comprimento, sendo que na saída do último colimador tem-se uma seção reta circular de 8 cm de diâmetro. Estes colimadores definem o feixe que será selecionado nos filtros.

Envolvendo todo esse conjunto, um tubo de alumínio reveste o canal de irradiação. O sistema de colimadores e criostato está situado a aproximadamente 1 m a partir do final do tubo de alumínio, no qual é feito vácuo de aproximadamente 10^{-5} mmHg, com uma bomba de difusão refrigerada a água.

III.2 – Sistema Pulsador e Analisador do Feixe

A parte do espectrômetro de tempo de voo externa ao reator é constituída da mesa de apoio da amostra e dos sistemas pulsador e analisador do feixe espalhado e pode ser vista nas Figuras 3.4a e 3.4b.

A mesa de apoio da amostra é constituída de um disco centrado e sustentado por um eixo vertical, alinhado perpendicularmente ao feixe e fixo num suporte apoiado no chão. O conjunto é construído de ferro e a mesa encontra-se a 62 cm do chão.

Em cima deste disco encontra-se uma folha de cádmio com forma cilíndrica, fixada em suas bordas, possuindo uma fenda retangular na direção do feixe incidente, de tal forma que apenas uma parte da amostra seja vista pelo feixe.

Após ser espalhado na amostra, o feixe de nêutrons passa através de uma fenda existente numa folha de cádmio fixada na entrada do "chopper".

Os nêutrons pulsados no "chopper" atravessam o tubo de tempo de voo, cujo interior está em vácuo de bomba mecânica, sendo então detectados por um conjunto de 8 ou 10 detectores de ^3He . Os sinais dos detectores são registrados e acumulados em um multicanal através de um sistema eletrônico convencional, que pode ser visto na Figura 3.5.

O "chopper" utilizado para pulsar o feixe espalhado na amostra é de placas curvas^(31,32). Constitui-se de um cilindro de alumínio de 0.9 cm de espessura, 10 cm de diâmetro e 14 cm de

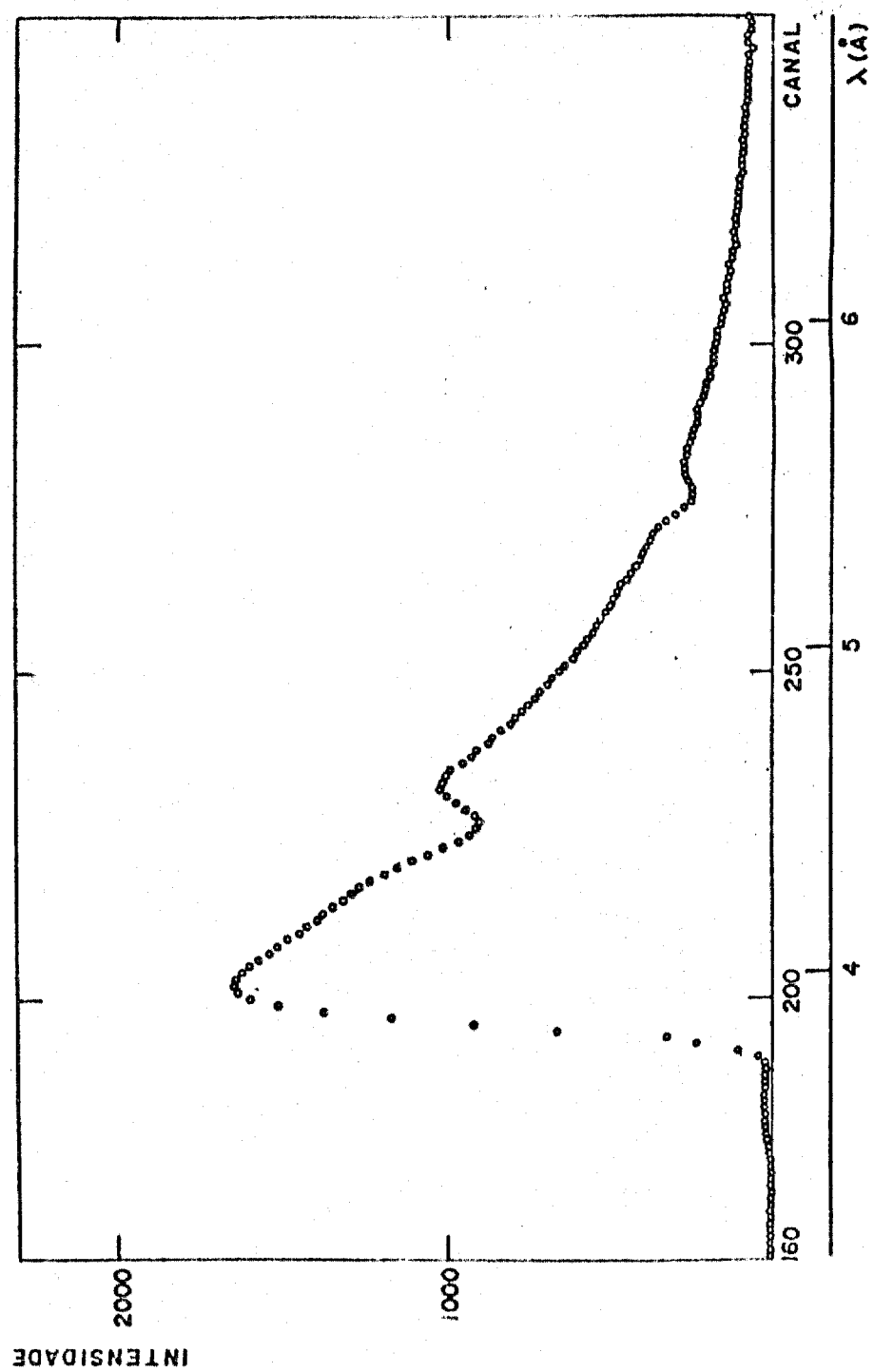


Figura 3.3 - Espectro de Nêutrons Frios

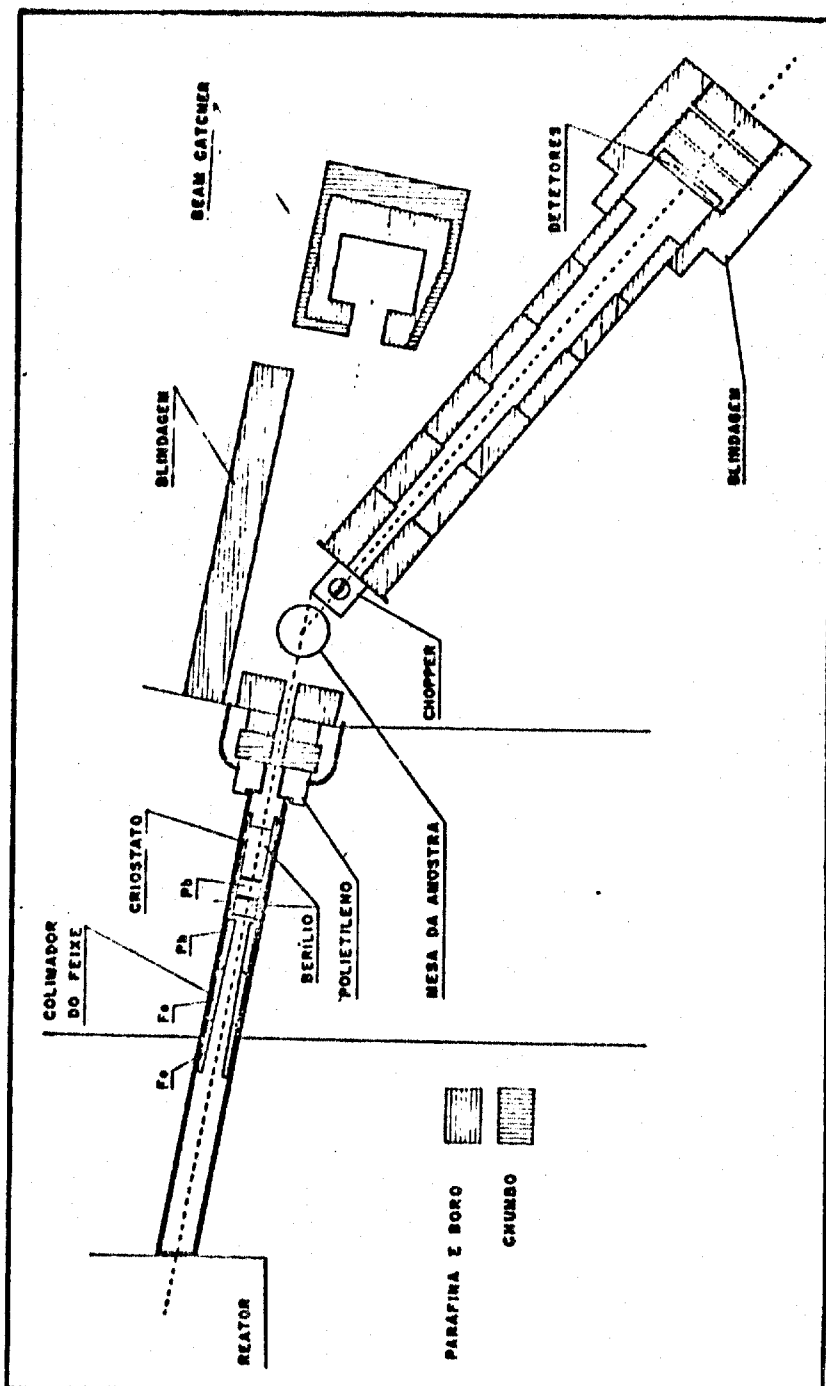


Figura 3.4a - Espectrômetro de Tempo de Voo-Filtro de Berílio

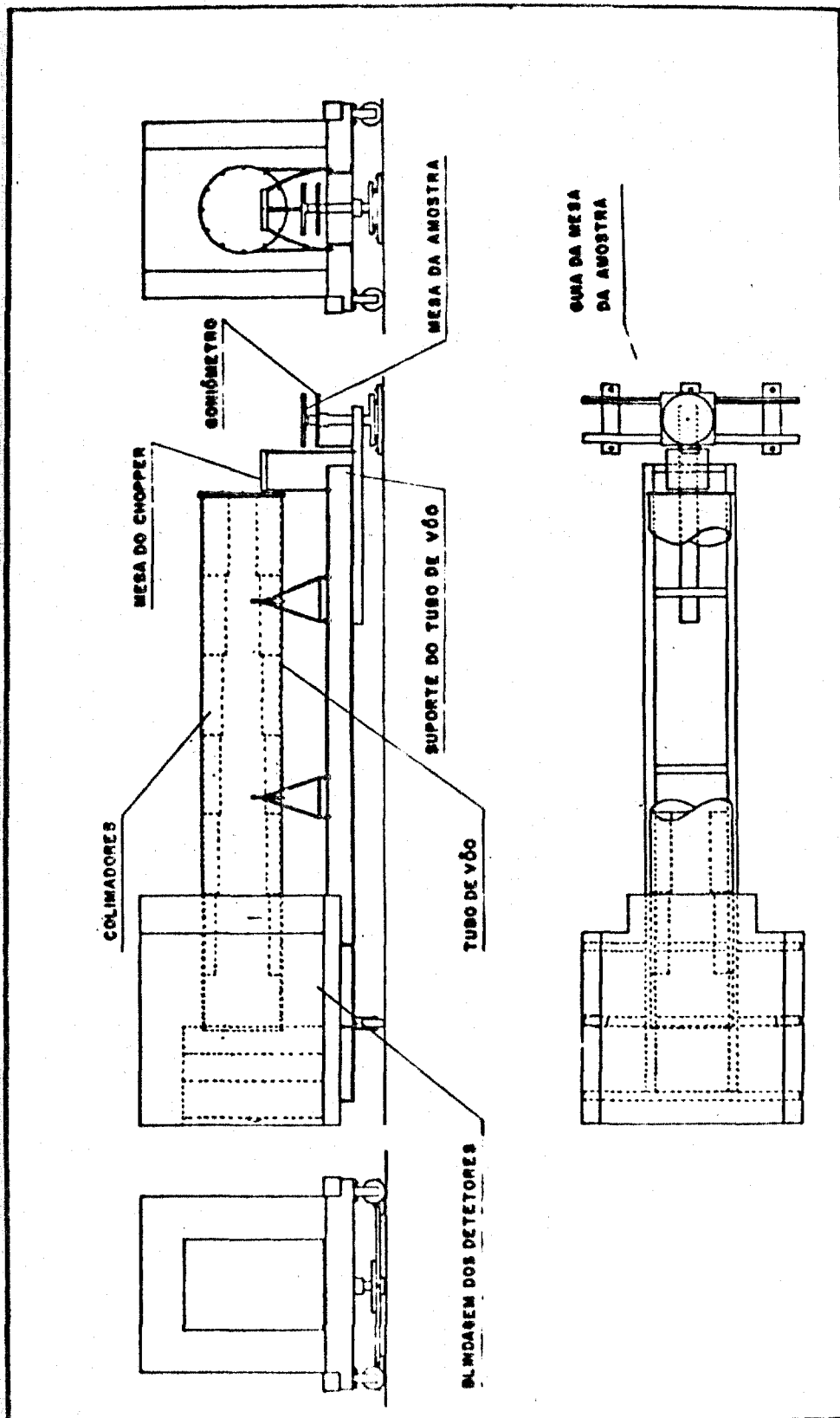


Figura 3.4b - Mesa da Amostra e Tubo do Espectrômetro de Tempo de Vão

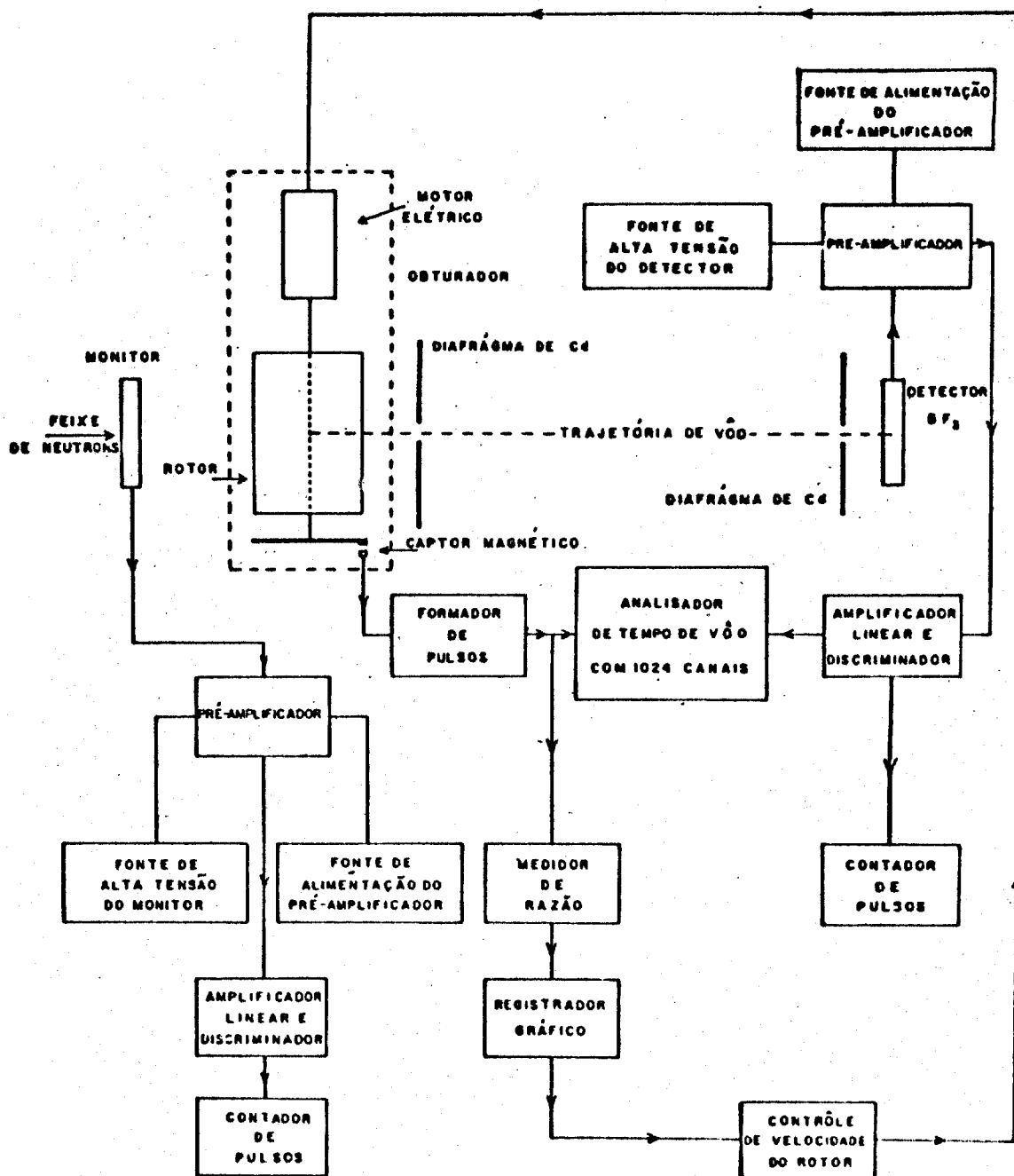


Figura 3.5 – Diagrama de Bloco do Sistema Eletrônico Utilizado

comprimento. No seu interior estão colocadas 9 placas de aço inoxidável de 0.5 mm de espessura, totalmente recobertas por cádmio, de dimensões 4.5 cm de largura e 11.0 cm de comprimento e tendo um raio de curvatura de 74.5 cm. Estas placas estão distribuídas espaçadamente de 0.397 cm, constituindo fendas para transmissão dos nêutrons. Todo o espaço restante dentro do cilindro é preenchido de araldite e carbetto de boro (B_4C), que são materiais de seção de choque alta para nêutrons térmicos, fazendo uma excelente blindagem ao feixe quando o "chopper" está fechado.

Todo o sistema pode girar em torno de um eixo que passa pelo centro do cilindro, constituindo assim um colimador rotativo.

O rotor encontra-se suspenso em dois mancais fixados na caixa de proteção, feita de ferro, possuindo paredes suficientemente grossas. Para a passagem dos feixes incidente e pulsado, existem duas aberturas em suas faces perpendiculares à direita do feixe incidente. O esquema do rotor do "chopper" é mostrado na Figura 3.6. Um motor tipo universal, acoplado ao rotor, transmite a rotação desejada, que é estabilizada por um sistema automático de controle de rotação. O "chopper" foi utilizado na rotação de 13.000 rpm, produzindo pulsos de nêutrons de aproximadamente 58 μs .

Após a formação do pulso no centro do "chopper", os nêutrons atravessam o tubo de tempo de vôo de 3.15 m de comprimento e 48 cm de diâmetro e são detectados em sua parte final, onde estão instalados os detectores de 3He em posição vertical. Os detectores têm 1 polegada de diâmetro e 12 polegadas de comprimento, e o gás está a uma pressão de 2 atmosferas. Estes detectores encontram-se dentro de uma blindagem construída com parafina, boro e chumbo, para eliminar a radiação de fundo.

A análise dos pulsos é feita pelo sistema multicanal TMC de 1024 canais. A largura do canal pode variar entre 0.25 μs e 64 μs . Para as medidas deste trabalho foram utilizados apenas 256 canais e foi escolhido o tempo de 16 μs para a largura de canal. Este valor foi escolhido levando em consideração o tempo morto do analisador que é de 16 μs e a resolução.

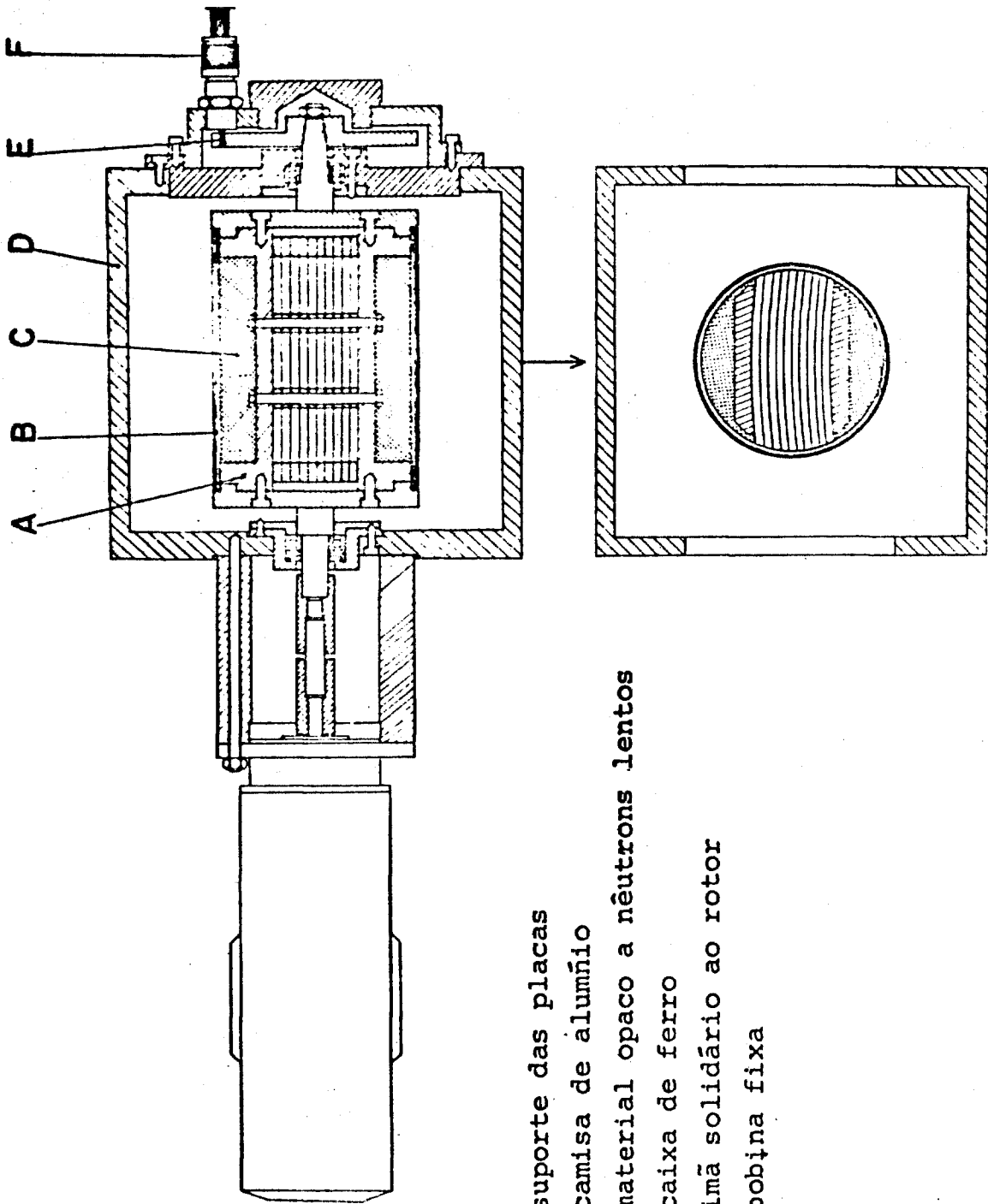
O número de nêutrons acumulados em cada canal correspondente a um determinado tempo de vôo. A determinação deste tempo é feita por meio de um sinal fornecido por uma bobina magnética, que se encontra fixada na caixa de proteção do "chopper". Este sinal é originado pela passagem de um ímã fixo no rotor, no exato momento em que o pulso de nêutrons é formado no centro de "chopper", por indução na bobina.

O sinal da bobina é enviado a um circuito formador de pulsos⁽²⁴⁾ cujo sinal é utilizado para disparar o analisador multicanal e controlar a velocidade do "chopper" dentro de 0.5%, através de um circuito especial⁽⁶⁸⁾. Assim fica determinado o instante zero para início da operação do analisador que percorre os 256 canais, enquanto o "chopper" executa uma rotação. Quando um nêutron é detectado no final do percurso de vôo, o sinal produzido no detector é enviado ao analisador, determinando o seu tempo de vôo. No final deste processo tem-se a distribuição em tempo de vôo dos nêutrons espalhados na amostra.

III.3 – Função de Transmissão do "Chopper"

Quando o feixe de nêutrons espalhados pela amostra incidente sobre o "chopper", há a formação de um pulso com duração aproximadamente igual ao tempo em que o "chopper" fica aberto para o feixe. O feixe espalhado é, portanto, uma distribuição em energia e dá origem ao pulso a ser analisado.

O "chopper", então é projetado para transmitir uma parte desta distribuição. Desta maneira, um fator importante é a escolha da região de comprimento de onda a ser transmitida e a escolha da região de comprimento de onda a ser transmitida, que está diretamente ligada ao tipo de fenômeno a ser estudado. Existe, pois, uma dependência entre a transmissão e os vários parâmetros do "chopper". Este



- A - suporte das placas
- B - camisa de alumínio
- C - material opaco a nêutrons lentos
- D - caixa de ferro
- E - imã solidário ao rotor
- F - bobina fixa

Figura 3.6 - Obturador para Nêutrons Lentos com Fendas Curvas

problema para o "chopper" de placas curvas já foi bem estudado anteriormente^(31,32,36) e são já estabelecidas a função de transmissão e a relação entre os parâmetros envolvidos.

A função de transmissão do "chopper" foi calculada por Larsson^(31,32), utilizando inicialmente uma transmissão $T(t,v)$ dependendo apenas do tempo e da velocidade v do nêutron.

Como para cada instante o ângulo α de incidência do feixe varia em relação ao "chopper", a função de transmissão pode ser escrita como função deste ângulo em vez do tempo. Deste modo, pode-se escrever a função de transmissão como $T(\alpha,v)$.

Na verdade o que interessa conhecer é a transmissão total durante o tempo em que o "chopper" está aberto para todos os possíveis valores da velocidade do nêutron. Para tanto, basta, então integrar $T(\alpha,v)$ no intervalo de variação de α , que é definido em função dos parâmetros do "chopper" (raio de curvatura, largura das fendas e raio do "chopper"). Por meio desta integração, Larsson^(31,32) obteve a função transmissão total $T(\omega,\Delta\lambda)$ colocada por conveniência em função do comprimento de onda λ do nêutron, dada por

$$T(\omega,\Delta\lambda) = \frac{d}{r} \left[1 - \frac{2}{3} \left(\frac{r^2 m}{hd} \right)^2 (\omega \Delta\lambda)^2 \right]$$

$$\text{para } 0 \leq (\omega \Delta\lambda) \leq \frac{dh}{2mr^2}$$

$$T(\omega,\Delta\lambda) = \frac{8}{3} \sqrt{2md(\omega \Delta\lambda)} - \frac{4mr}{h} (\omega \Delta\lambda) + \frac{2}{3} \left(\frac{m}{h} \right)^2 \frac{r^3}{d} (\omega \Delta\lambda)^2$$

$$\text{para } \frac{hd}{2mr^2} \leq (\omega \Delta\lambda) \leq \frac{2hd}{mr^2}$$

onde

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

$$\Delta\lambda = |\lambda + \lambda_0| \text{ para pulso de } 180^\circ$$

com

λ_0 é o comprimento de onda referente a transmissão máxima

h é a constante de Planck

m é a massa do nêutron

d é a largura das fendas do "chopper"

r é o raio do "chopper"

Deste modo são obtidas as curvas teóricas para as transmissões de 0° e 180° que tem o comportamento mostrado na Figura 3.7.

Experimentalmente foi obtida a curva de transmissão para o "chopper"⁽²⁴⁾ com boa concordância com os resultados teóricos, como pode ser visto na Figura 3.7. A partir da intensidade máxima observada em $\omega = 2\,700 \text{ \AA rd/s}$ foi obtido o valor efetivo da curvatura das placas do "chopper", sendo encontrado $R_o = 73.3 \text{ cm}^{(2)}$ com um desvio percentual de 1.6% do valor inicialmente calculado $R_o = 74.5 \text{ cm}$.

A curva teórica para função transmissão foi calculada utilizando-se como raio r do "chopper" o valor médio dos comprimentos das placas, que realmente são vistas pelos nêutrons incidentes, $\bar{r} = 4.8 \text{ cm}^{(2,31,32)}$.

A distribuição de nêutrons obtida é afetada pela resolução do sistema e, portanto, deve ser corrigida.

III.4 – Resolução do Espectrômetro

Os principais fatores que contribuem para a resolução do espectrômetro são: geometria do sistema, imprecisão da distância de vôo devido à largura finita do detector e largura de canal.

A geometria do sistema é definida pelos ângulos determinados pelas áreas das fontes e do detector vistos do centro do "chopper", que possui uma abertura angular dada por $2d/r$. Para este sistema a colimação do feixe é determinada pela abertura do "chopper" e pelo maior ângulo sólido entre os dois definidos acima, que será chamado de $2D/L$.

Supondo-se que o fluxo incidente na superfície emissora de nêutrons e a eficiência da superfície detectora sejam constantes, a intensidade do feixe transmitido no "chopper" é uma função do ângulo de incidência e será dado pela convolução das funções de transmissão do "chopper" e intensidade incidente^(31,32).

$$I(\alpha, \vartheta) = \int_{\alpha-d/r}^{\alpha+d/r} d\alpha' T(\alpha - \alpha', \vartheta) I_0(\alpha, \vartheta)$$

onde

α' é o ângulo de varredura do feixe sobre a abertura do "chopper" e $I_0(\alpha, \vartheta)$ é a intensidade do feixe incidente, dada por

$$I_0(\alpha, \vartheta) = \begin{cases} A(v) & \text{para } |\alpha| < D/L \\ 0 & \text{para } |\alpha| \geq D/L \end{cases}$$

A função transmissão $T(\alpha - \alpha', \vartheta)$ é uma função de forma triangular, de base igual a $2d/r$ para o caso em que a velocidade do nêutron é constante. Pode-se fazer uma aproximação razoável para o sistema, considerando que a velocidade do nêutron é constante e igual à velocidade que corresponde à máxima transmissão.

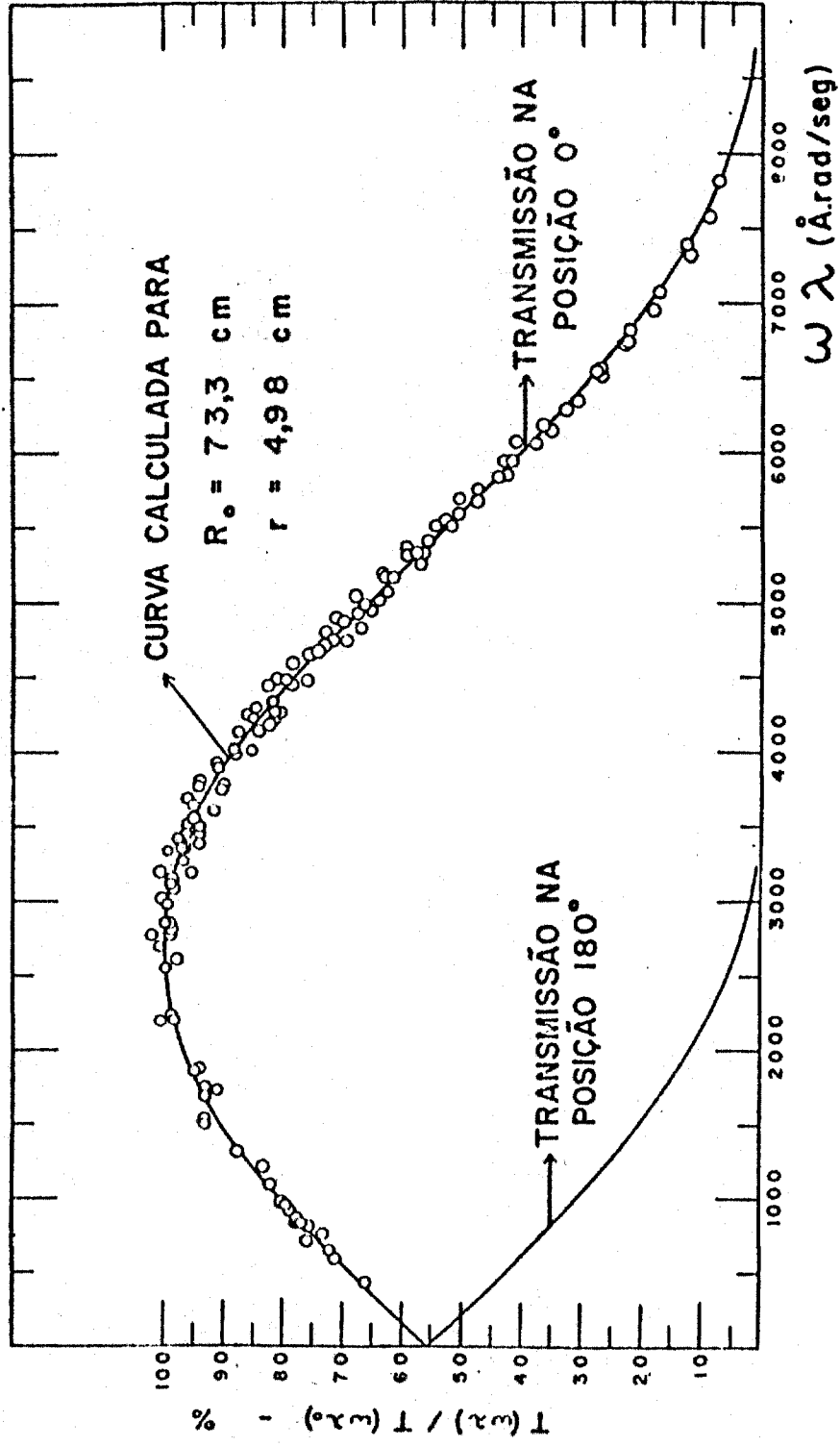


Figura 3.7 — Função de Transmissão Relativa do Obturador: Curva Teórica e Pontos Experimentais

Na realidade o feixe incidente não é monocromático, mas uma distribuição em energia; no entanto, pode-se dizer que a largura da distribuição corresponde à resolução da energia incidente.

A intensidade obtida vai depender das larguras das funções transmissão e intensidade incidente.

O arranjo experimental utilizado satisfaz à seguinte condição

$$\frac{d}{r} \leq \frac{2D}{L} \leq \frac{2d}{r}$$

Neste caso a transmissão máxima varia entre 0.75 e 1, e a análise feita por Larsson^(31,32) leva a uma resolução aproximada para uma gaussiana, cuja largura a meia altura δ é dada por

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

variando num intervalo de

$$\frac{2d}{r} \geq \delta \geq (3 - \sqrt{3}) \frac{d}{r}$$

A resolução, em geral, é escrita numa escala temporal, e assim

$$\Delta t_{\omega} = \frac{\delta}{\omega}$$

Os outros dois fatores que entram para a resolução do espectrômetro são dados pela largura do canal, em tempo, Δt_c e pela incerteza na distância de vôo, dada por uma distribuição retangular de largura l/v , sendo l a espessura efetiva do detector e v a velocidade do nêutron.

A resolução total é dada pela soma das três contribuições, onde são aproximadas para gaussianas as duas funções retangulares, originando uma função gaussiana para a resolução final do espectrômetro, cuja largura a meia altura é dada por

$$\Delta t = \sqrt{(\Delta t_{\omega})^2 + 0.8825[(\Delta t_c)^2 + \left(\frac{l}{v}\right)^2]}$$

Por meio desta expressão foi calculada a resolução teórica do espectrômetro⁽³⁾, para as condições normais de operação, sendo obtido

$$\Delta t = 54 \mu s$$

para

$$\frac{2D}{L} = 0.0644$$

$$\omega = 13.000 \text{ rpm}$$

$$l = 1,84 \text{ cm}$$

$$\Delta t_c = 16 \mu s$$

$$\lambda_o = \frac{h}{mv_o} = 3,965 \text{ \AA}$$

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

As medidas de espalhamento de nêutrons lentos realizadas no composto globular ciclohexanol abrangeram um intervalo de temperatura entre 300 K e 100 K, no qual ocorrem as suas transições de fase.

Foram obtidos espectros para as temperaturas de 300 K, 287 K, 253 K, 183 K, 143 K e 100 K para ângulo de espalhamento de 50°, temperaturas de 300 K, 287 K e 100 K para ângulo de espalhamento de 30° e a temperatura de 100 K para ângulo de espalhamento de 70°.

As temperaturas escolhidas correspondem a diferentes estados e fases do ciclohexanol. Para o estado líquido mediu-se a temperatura ambiente 300 K. Na fase logo abaixo do ponto de fusão que é cristal III (cristal plástico) foi escolhida a temperatura de 287 K, na fase de cristal II foi escolhida 253 K e na fase de cristal I (estável) foram escolhidas as temperaturas de 183 K, 143 K e 100 K.

Os espectros experimentais fornecem as intensidades dos nêutrons espalhados em função do tempo de voo e devem ser corrigidos por vários fatores que contribuem na experiência.

IV.1 – Correção dos Espectros Experimentais

A fase inicial do tratamento de dados corresponde a descontar das intensidades medidas a radiação de fundo existente no local da experiência. Para que fôsse feito esse desconto foi necessária uma medida da radiação de fundo durante a experiência.

Em geral a radiação de fundo para esse tipo de arranjo experimental possui duas contribuições distintas: uma constante e outra dependente do tempo. A contribuição constante vem dos níveis de radiação existente no local da experiência e que depende da geometria do sistema, onde a amostra colabora significativamente para o seu aumento. A outra componente da radiação de fundo é dependente do tempo, constituída pelos nêutrons espalhados pelo porta amostra e pelos nêutrons cuja energia é igual ou maior que a energia de ressonância do material que constitui o "chopper", atravessando-o mesmo

quando ele se encontra fechado para o feixe direto. Nesse caso também pode-se dizer que a radiação de fundo é uma função da presença da amostra que pode dar origem a nêutrons com energia suficiente para atravessar o "chopper" e serem detectados.

Um estudo detalhado da radiação de fundo é necessário para que seja definida a sua forma. Entretanto, estudos anteriores feitos utilizando a mesma geometria⁽³⁾ mostram que, quando o espectrômetro é utilizado no arranjo diferencial, a radiação de fundo é praticamente constante e é principalmente devido a presença da amostra.

Foi feita uma medida da radiação de fundo, colocando-se uma folha de cádmio na entrada do "chopper", obtendo-se a distribuição dos nêutrons que nessas condições atingiram o detector, verificando uma forma constante para o mesmo, como pode ser visto na Figura 4.1.

Portanto a correção a ser feita nos espectros experimentais, consiste em subtrair uma radiação de fundo constante. O valor da constante a ser subtraída em cada espectro é determinada por meio dos primeiros 40 canais, que devem ter intensidades nulas como consequência da diminuição rápida do fator de população de Boltzmann dos níveis de energia nessa região.

As outras correções a serem feitas correspondem aos seguintes fatores: função transmissão do "chopper", eficiência do detector, absorção e espalhamento no ar; sendo todas elas dependentes da energia do nêutron incidente.

Na Figura 4.2 pode-se ver o comportamento do fator de correção final com a energia, que é dado pelo produto dos três.

As correções nos espectros foram feitas para todos os ângulos e temperaturas medidos.

É importante notar que existem ainda outras contribuições pequenas que estão contidas nos espectros corrigidos, mas cuja eliminação envolve um cálculo muito complicado. Assim, não foi feita a correção para o espalhamento do feixe através das flanges de alumínio do tubo de vóo, que dá uma contribuição na região quase elástica a partir do canal 200. Esta contribuição aparece como consequência da presença de degraus de Bragg na curva de seção de choque total do alumínio. Além disso, existem ainda efeitos de superposição do pulso de 360° nos canais 0 a 60, assim como a presença do pulso 180° a partir do canal 208⁽³⁾.

Para analisar os espectros foi necessário separar o espalhamento inelástico do espalhamento quase elástico, nos espectros medidos nas diferentes temperaturas e ângulos de espalhamento.

As informações que se obtém de cada uma das regiões do espalhamento são, em geral, independentes, podendo ser tratadas isoladamente, desde que seja feita a separação entre as duas. Esta separação é necessária, pois o pico quase elástico encontra-se superposto a uma contribuição inelástica.

Para separar as duas regiões Krieger e Nelkin⁽²⁸⁾ propuseram um método pelo qual o espalhamento inelástico pode ser avaliado, calculando-se a seção de choque total, apesar deste método não ser exato. Outra forma de separar as duas regiões é extrapolando-se a região inelástica. Uma comparação entre os dois métodos, para o caso de líquidos hidrogenados foi feita por De Graaf⁽¹¹⁾ que chega a conclusão de que os erros cometidos nos dois métodos são da mesma ordem de grandeza. Portanto, o método adotado para esse trabalho foi o da extrapolação, que é o mais simples.

Apesar destes métodos serem utilizados comumente, na realidade eles introduzem erros na determinação do alargamento da linha quase elástica que depende da separação entre as regiões inelástica e quase elástica.

Uma separação mais exata deve ser feita por meio do cálculo teórico do espectro inelástico, usando as funções de relaxação $F_1(t)$ definidas no capítulo II, subtraindo-se do espectro total medido.

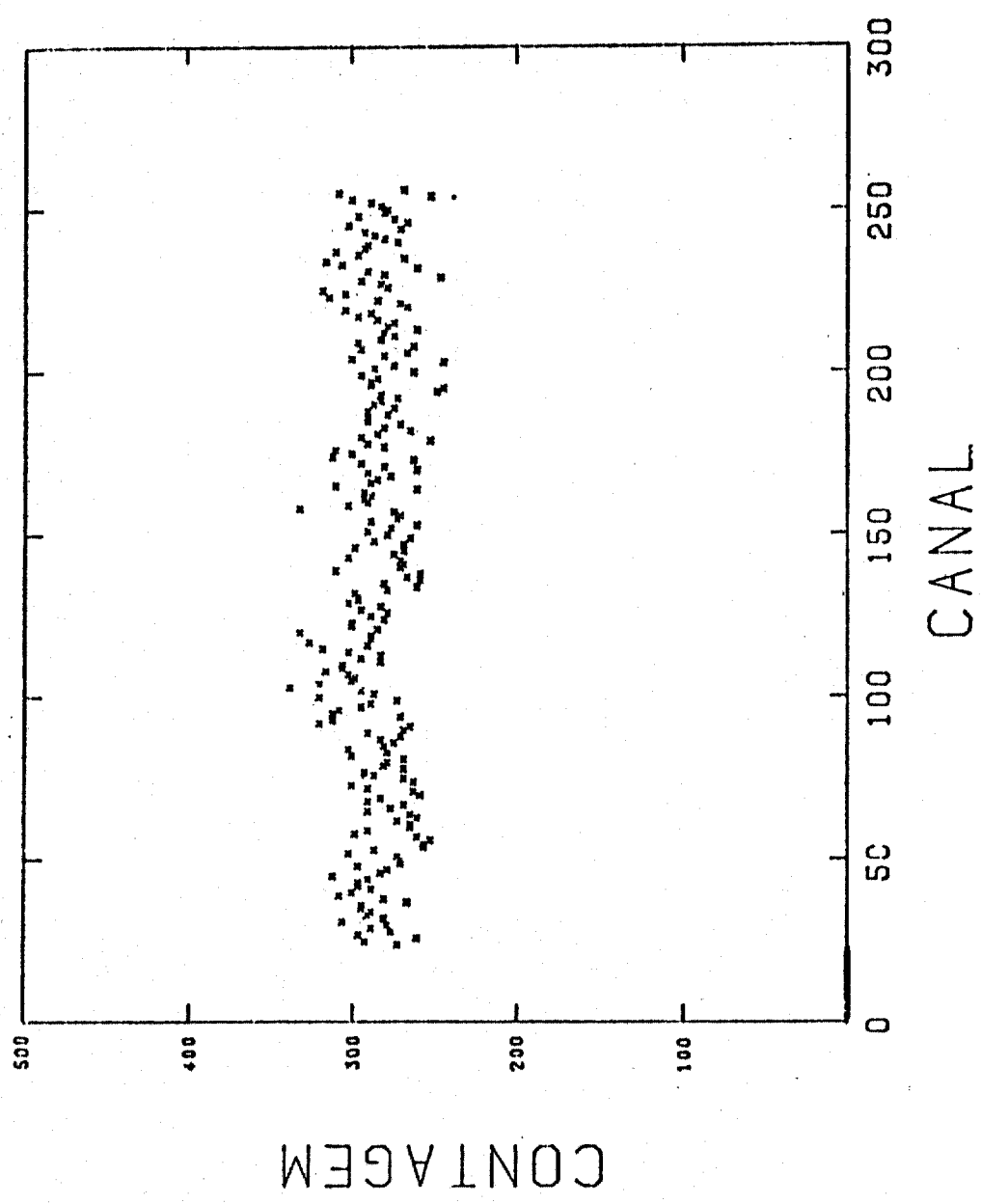


Figura 4.1 — Radiação de Fundo

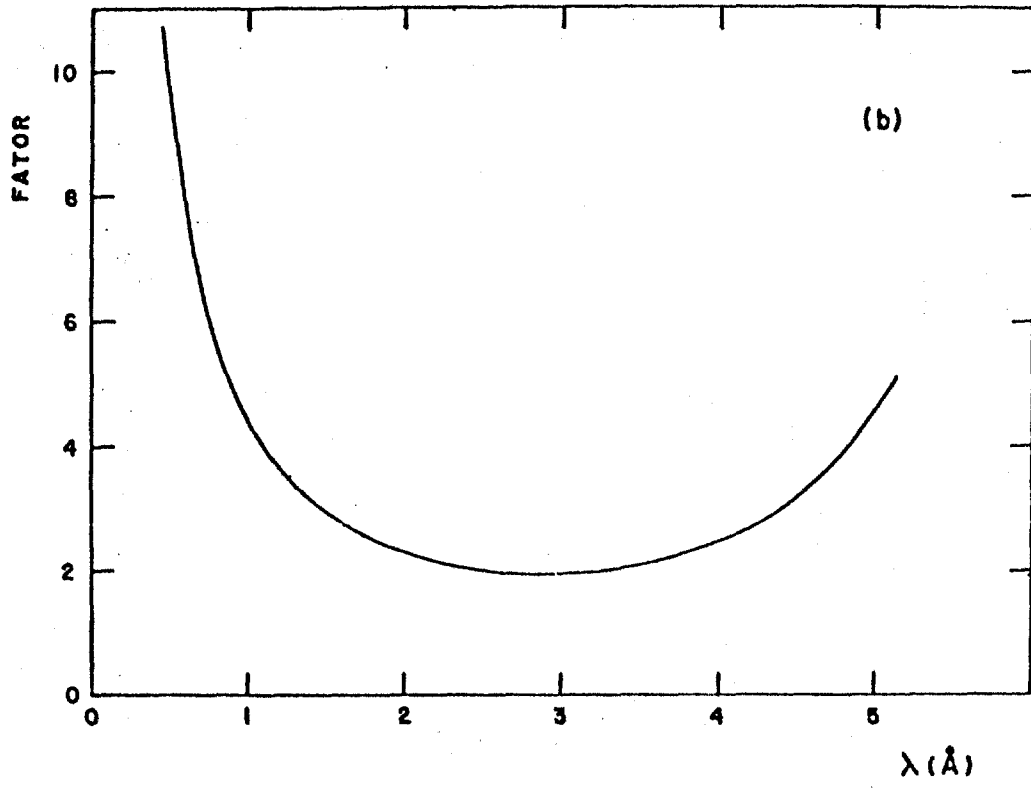


Figura 4.2 — Fator de Correção Final

Alguns cálculos foram feitos para compostos hidrogenados simples^(7,29,53), mas a concordância com os resultados experimentais mostram muitas vezes grandes discrepâncias, pois o cálculo pode ser feito, mas não exatamente, sendo necessárias várias aproximações.

No tratamento dos dados deste trabalho não foi feito este cálculo, pois seria necessário conhecer alguns parâmetros que não foram obtidos.

Nas Figuras de 4.3 a 4.7 encontram-se os espectros corrigidos, onde está indicado por uma linha cheia a separação entre a parte inelástica e quase elástica, por extrapolação.

IV.2 – Análise do Espalhamento Quase Elástico

Após a separação da região quase elástica, puderam ser determinados os alargamentos dos picos quase elásticos.

O pico quase elástico e seu alargamento é explicado considerando que inicialmente um fluxo de nêutrons cuja distribuição em energia tem a forma descrita pela Figura 3.3 incide na amostra.

Parte dos nêutrons que constituem esse fluxo ao interagir com a amostra terão sua energia modificada por meio da troca de energia com os modos atômicos e moleculares, dando origem ao espectro inelástico. O restante dos nêutrons sofrerão interação com os átomos ou moléculas, com pequena troca de energia originária dos movimentos difusivos da amostra. Desta forma o espectro de nêutrons espalhados quase elasticamente apresenta, aproximadamente, a mesma forma que o espectro incidente, modificado pelas pequenas trocas de energia e resolução do espectrômetro. Esses dois fatores dão origem a um alargamento no pico quase elástico, que contém informações sobre a auto difusão no sistema espalhador.

O alargamento provocado pelos movimentos difusivos é descrito por uma lorentziana para cada valor de energia incidente.

Os nêutrons que incidem na amostra tem uma distribuição em energia com energia média de 3,5 meV.

O alargamento observado experimentalmente é dado pela inclinação da reta que define o pico quase elástico na energia de 5.2 meV.

Portanto o espectro quase elástico pode ser escrito como a convolução das funções dependentes da energia: distribuição de nêutrons incidentes na amostra $\phi_0(E)$ constante, a resolução $R(E)$ do espectrômetro, descrita por uma gaussiana e uma lorentziana de largura total Γ , que descreve a difusão dos átomos.

Portanto, para os nêutrons espalhados quase elasticamente, tem-se

$$\phi(E) = \frac{\int_{E_0 - \Gamma/2}^{E_0 + \Gamma/2} dE \phi_0(E) k(E) L(E)}{\int_{E_0 - \Gamma/2}^{E_0 + \Gamma/2} dE \phi_0(E) k(E)}$$

sendo

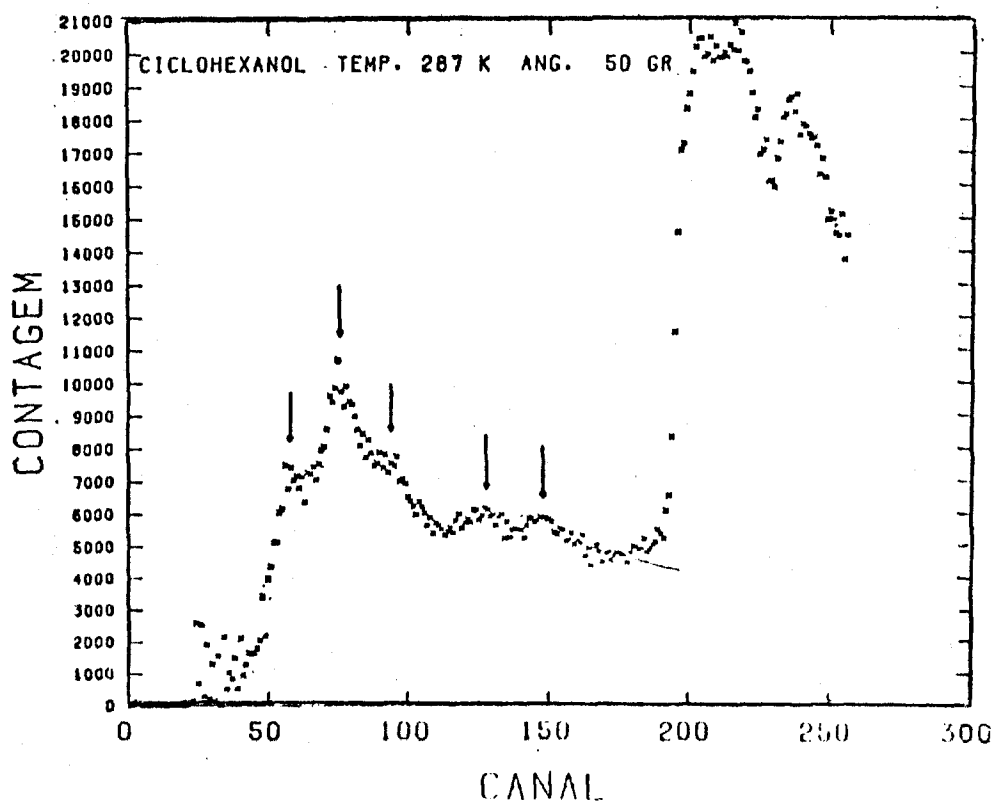
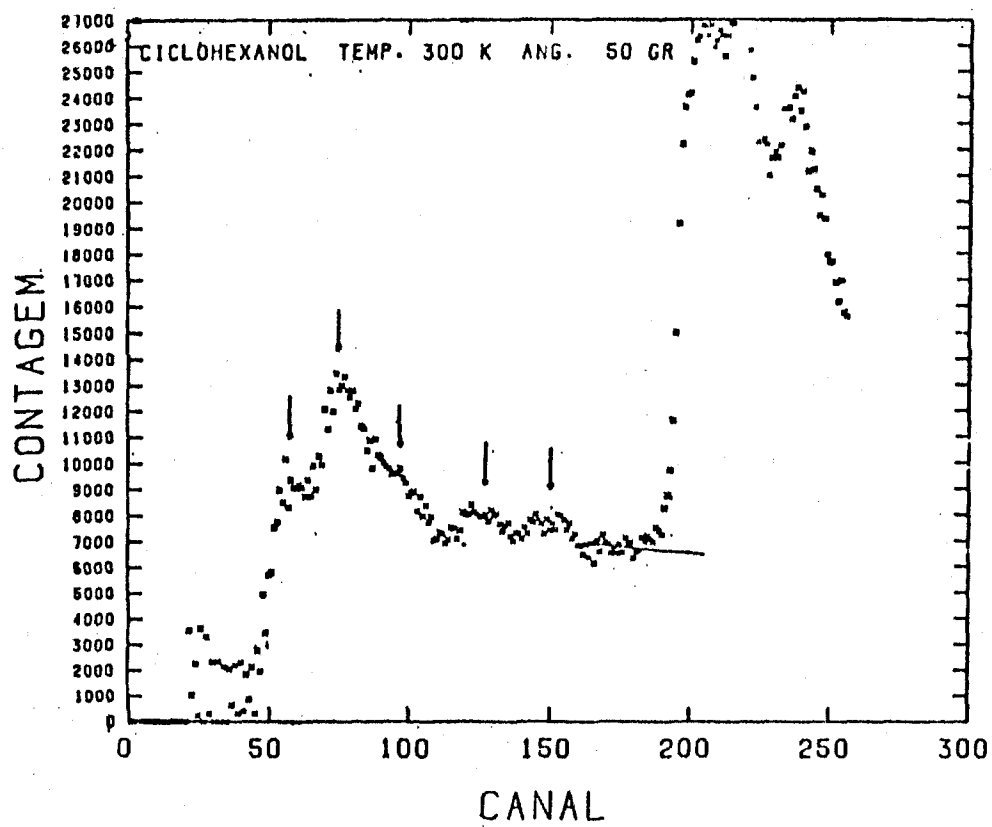


Figura 4.3 – Distribuição em Tempo de Voo dos Nêutrons Espalhados

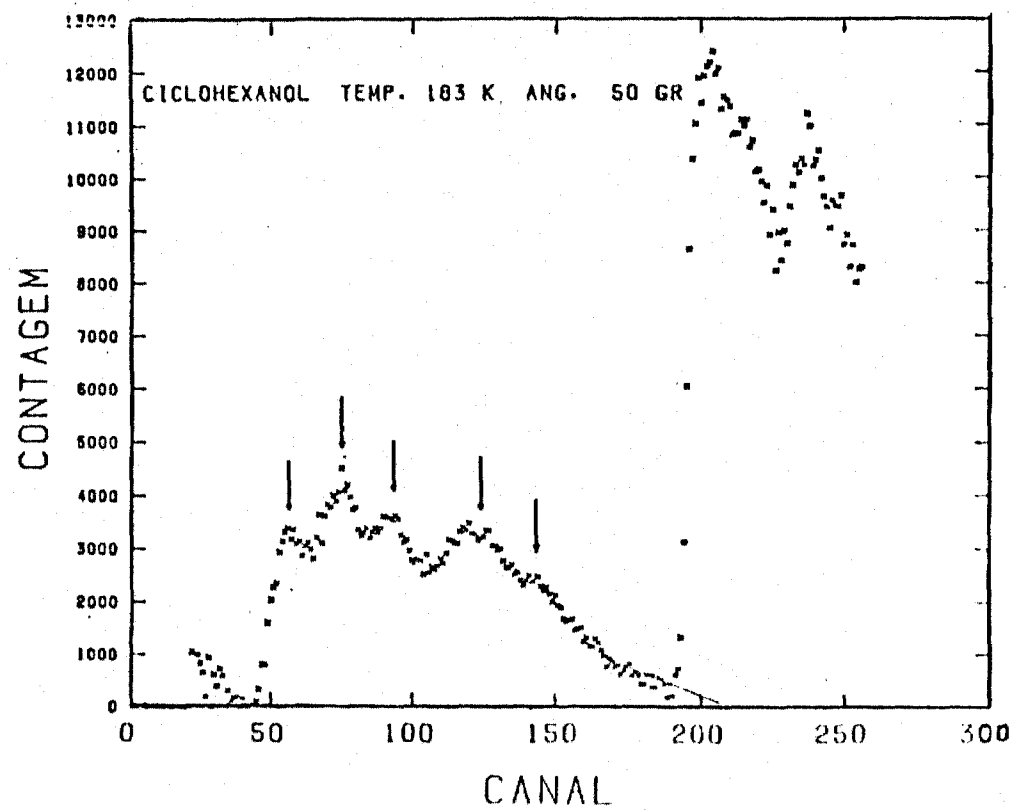
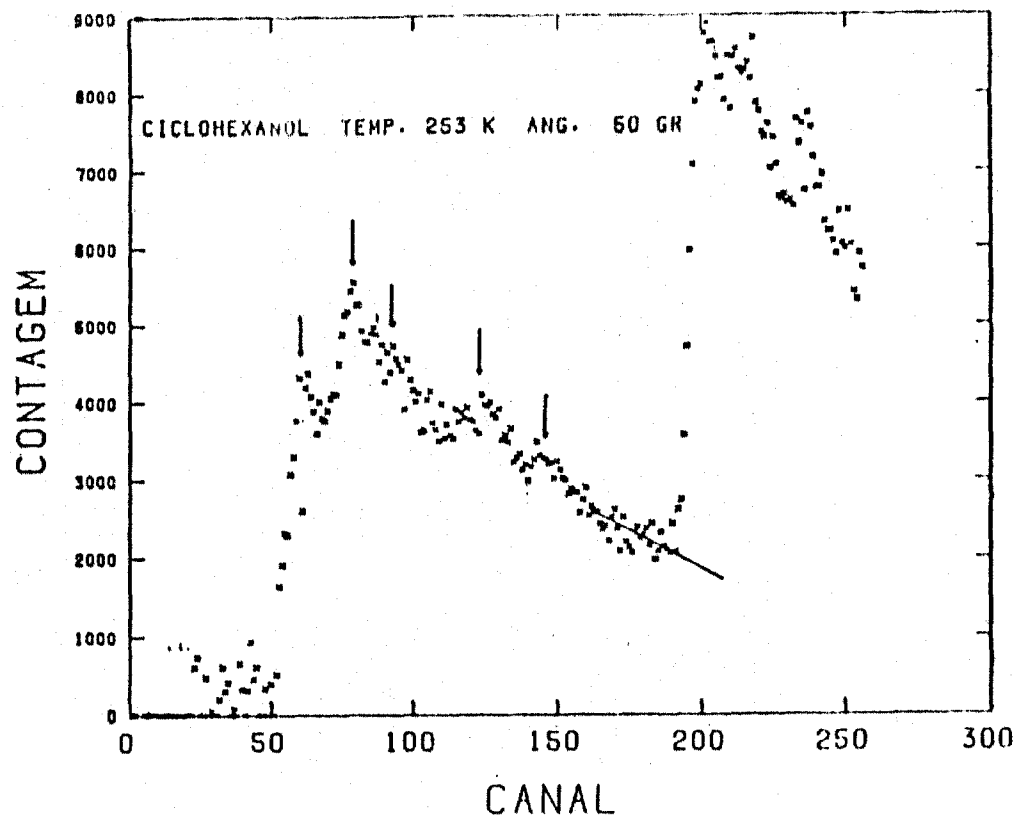


Figura 4.4 - Distribuição em Tempo de Voo dos Nêutrons Espalhados

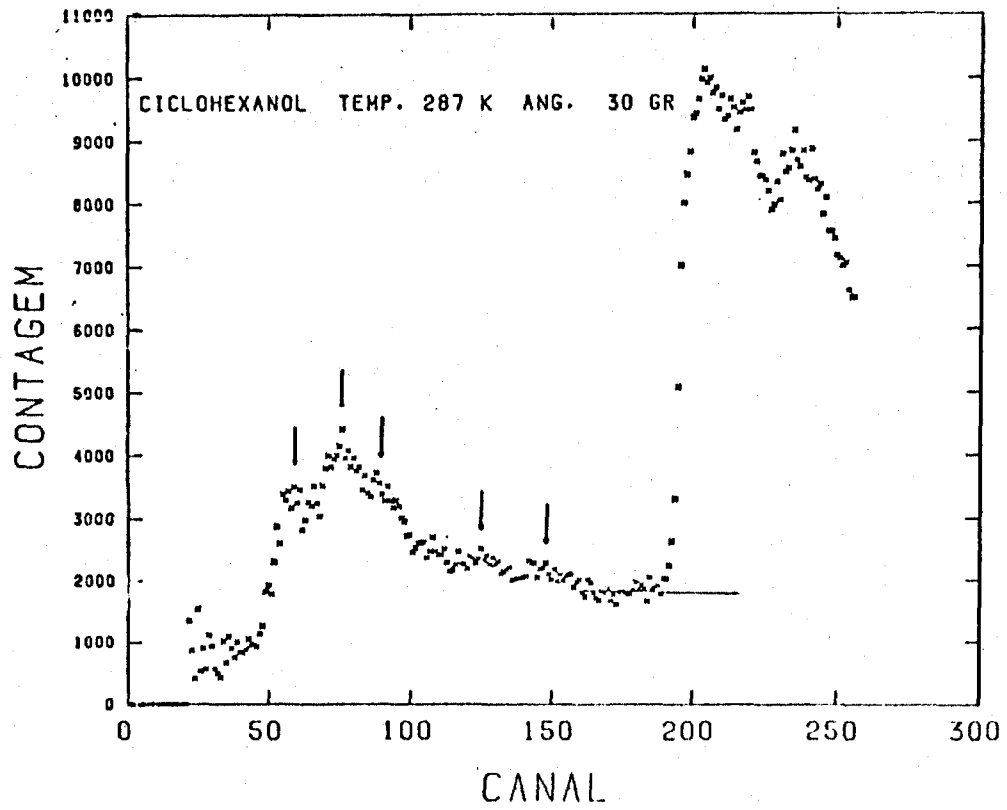
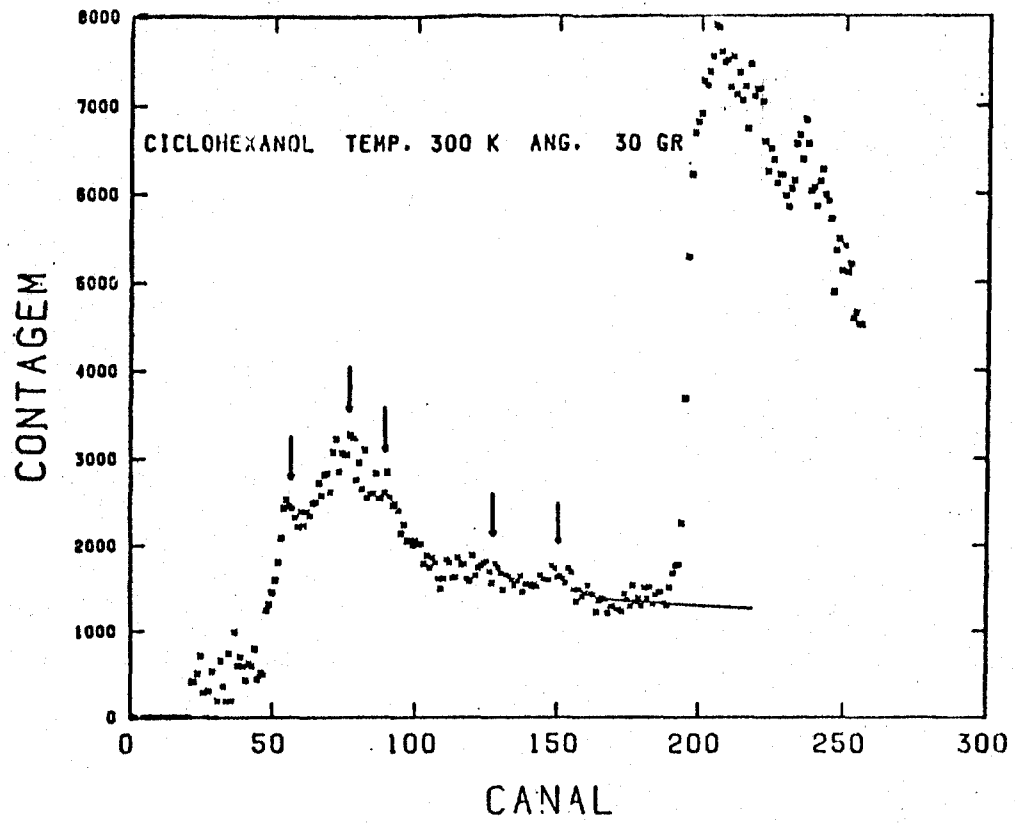


Figura 4.5 - Distribuição em Tempo de Voo dos Nêutrons Espalhados

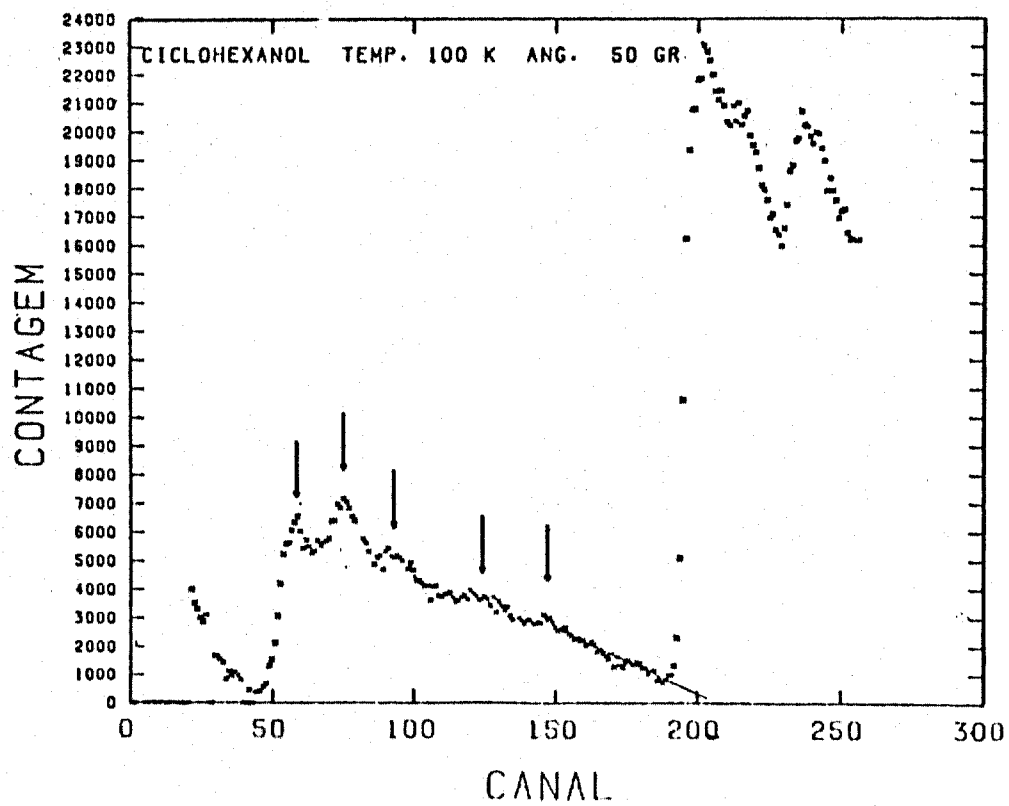
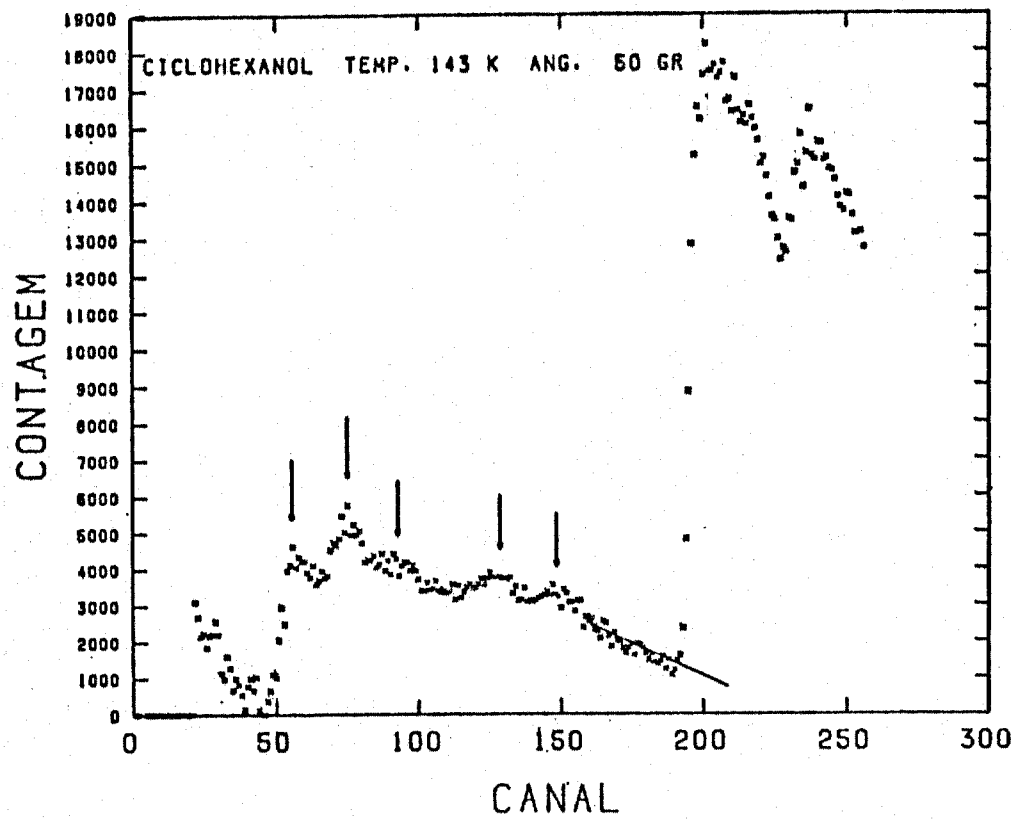


Figura 4.6 – Distribuição em Tempo de Voo dos Nêutrons Espalhados

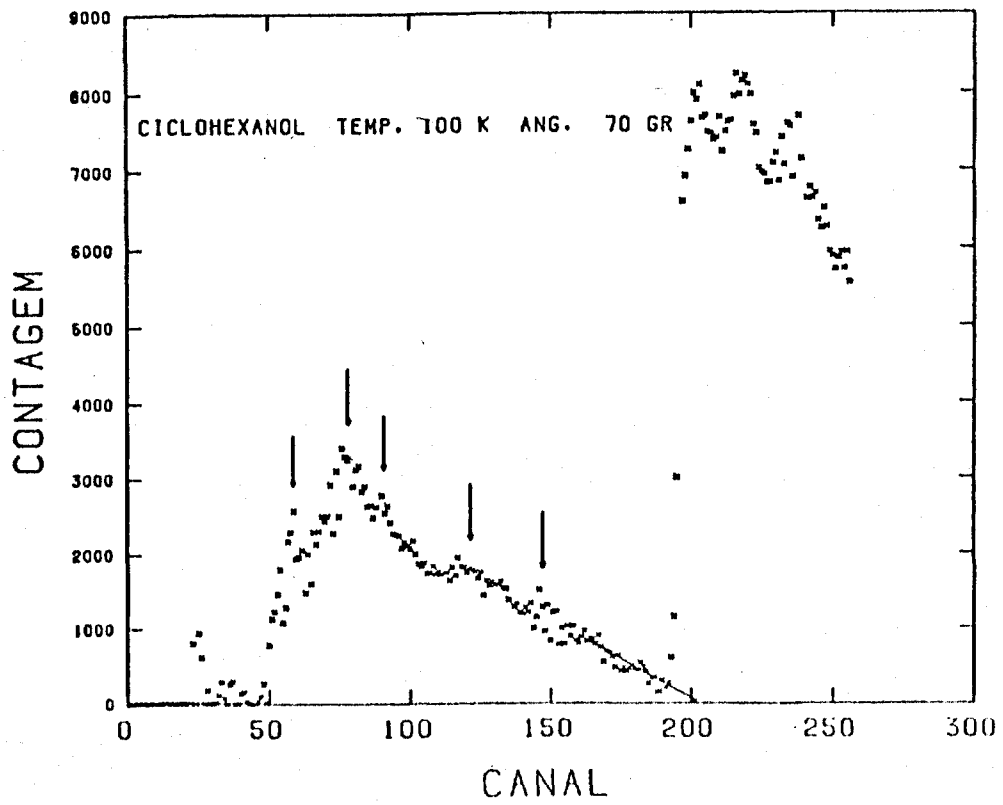
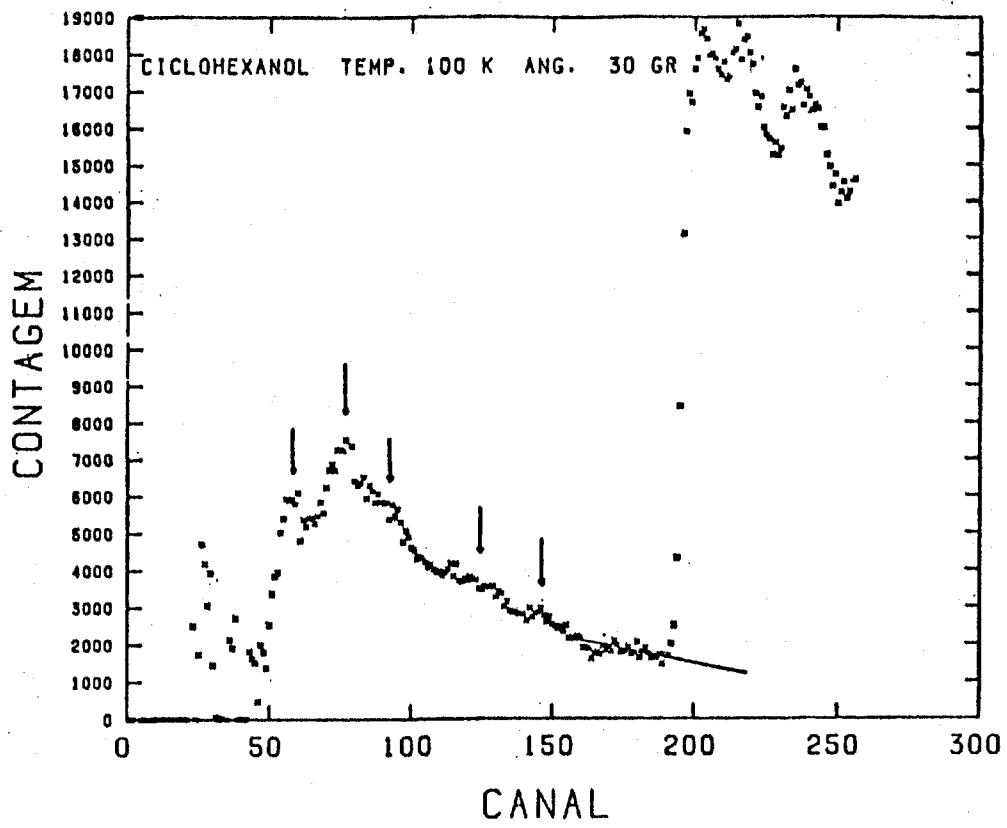


Figura 4.7 – Distribuição em Tempo de Voo dos Nêutrons Espalhados

$$\phi(E) = \begin{cases} 1 & \text{para } E \leq 5 \text{ meV} \\ 0.85 & \text{para } 5 \text{ meV} < E \leq 5.2 \text{ meV} \\ 0 & \text{para } E > 5.2 \text{ meV} \end{cases}$$

$$L(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{(\Gamma/2)^2 + (E - E_0)^2}$$

A curva de calibração do espectrômetro, que relaciona o alargamento em energia com o alargamento em tempo de voo foi obtida por Amaral⁽³⁾ e é mostrada na Figura 4.8.

Partindo-se dessa curva de calibração, pode-se determinar os alargamentos em energia, a partir dos alargamentos em tempo, que são obtidos dos espectros experimentais.

O alargamento encontrado por meio dessa curva de calibração constitui apenas a componente correspondente ao movimento difusivo, pois já foi descontado o alargamento provocado pela resolução.

Para explicar tais alargamentos existem vários modelos desenvolvidos, que propõem diferentes mecanismos para o processo difusivo.

Determinação do Alargamento do Pico Quase Elástico

Para determinação do alargamento do pico quase elástico nos diversos espectros, foram usados os espectros corrigidos expandidos graficamente entre os canais 150 a 256. A partir desses gráficos foi determinado o alargamento em tempo para cada temperatura e ângulo de espalhamento.

Nas Figuras 4.9 a 4.13 encontram-se os espectros expandidos com os respectivos alargamentos em tempo.

Os alargamentos em tempo e energia determinados, encontram-se na Tabela IV.1.

O estudo do alargamento do pico quase elástico está baseado nos modelos que descrevem os mecanismos de difusão. Assim como a experiência foi feita numa região de energia de pequenas transferências da quantidade de movimento, o modelo utilizado é o modelo de difusão simples, que dá uma variação linear do alargamento total Γ com o quadrado da transferência da quantidade de movimento. A constante de proporcionalidade depende do coeficiente de difusão.

A aplicação deste modelo mais simples para a determinação dos coeficientes de difusão é coerente, visto que para pequenas transferências da quantidade de movimento todos os modelos comportam-se de acordo com o modelo de difusão simples.

As transferências da quantidade de movimento ao quadrado foram calculadas por meio da expressão

$$q^2 = 4 k_0^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} = 4 \left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \right)^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

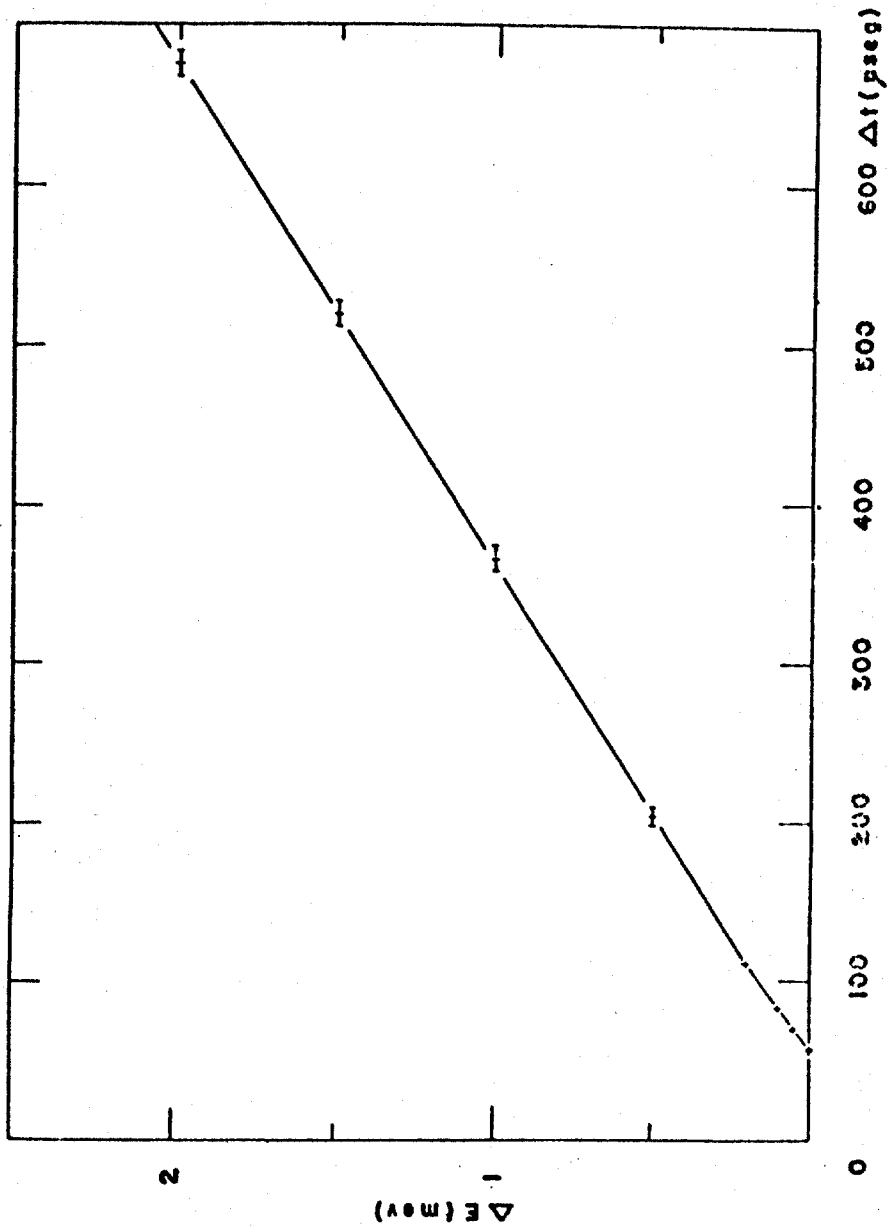


Figura 4.8 - Curva de Calibração Relacionando o Alargamento do Pico quase Elástico em Energia com o Alargamento em Tempo Observado

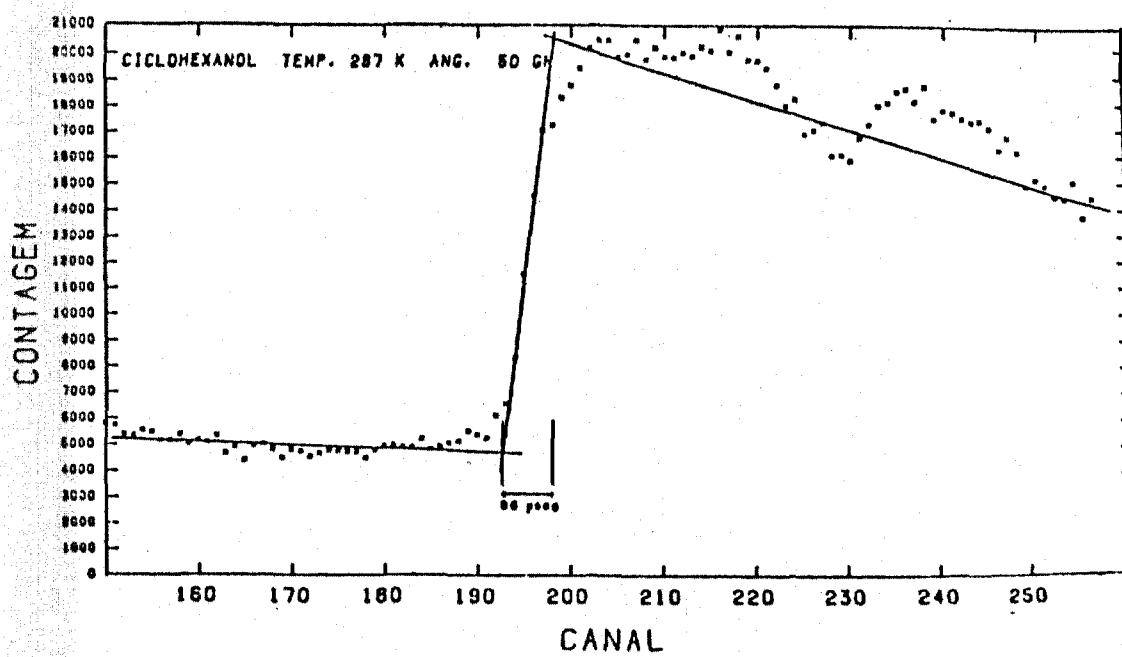
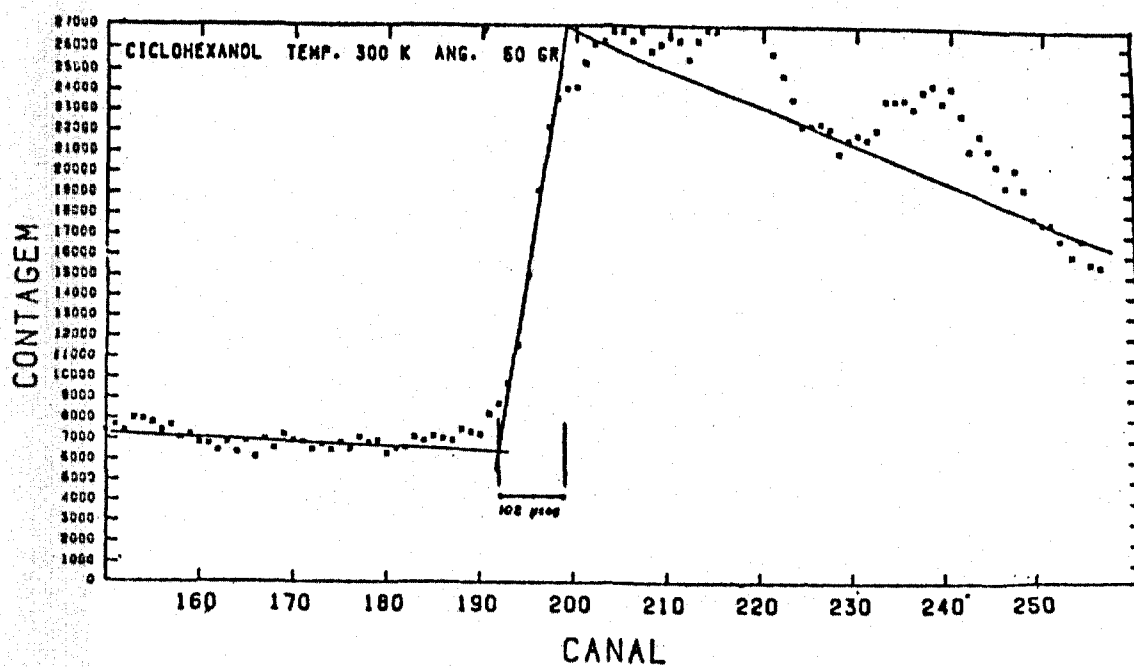


Figura 4.9 — Alargamento em Tempo do Pico quase Elástico

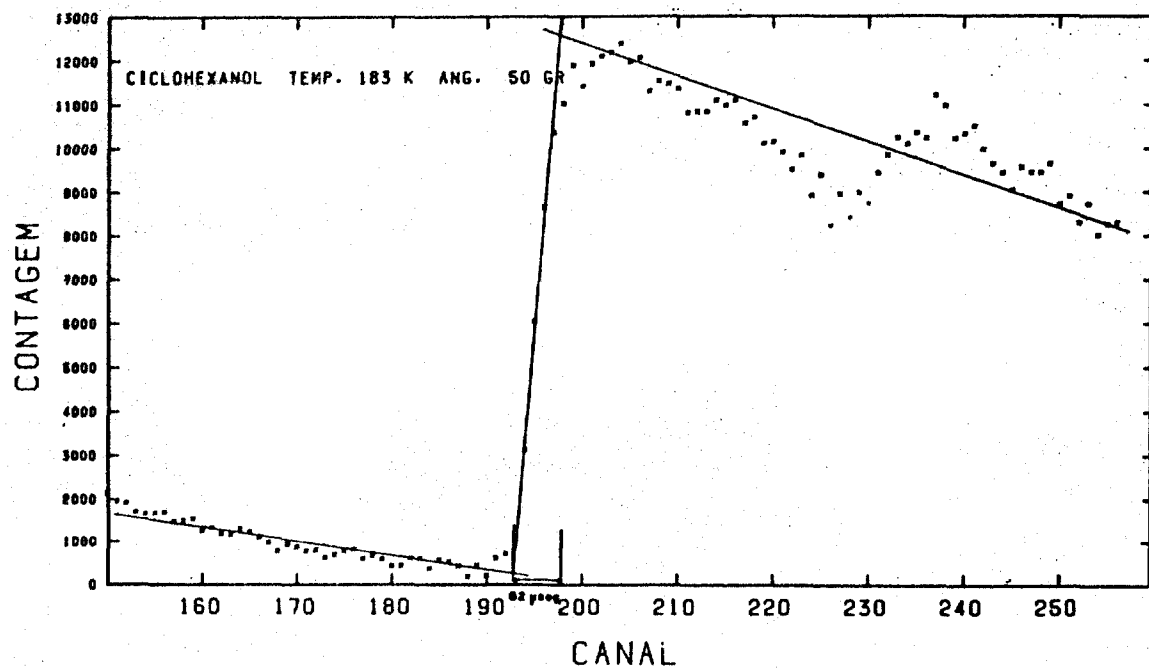
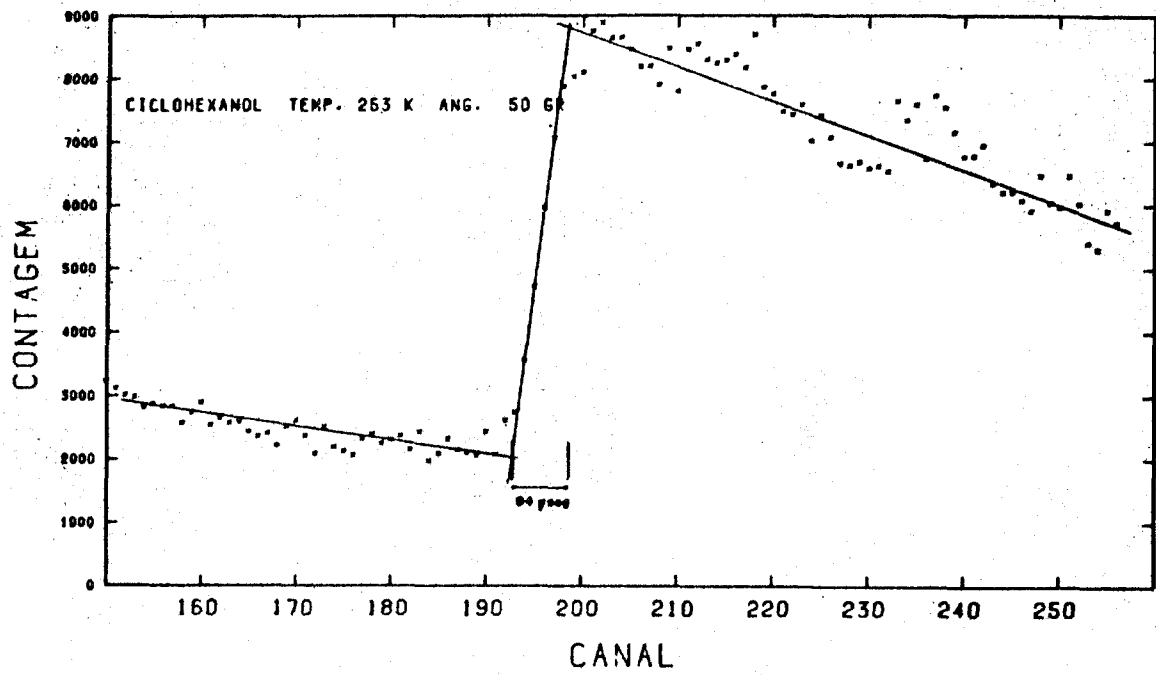


Figura 4.10 - Alargamento em Tempo do Pico quase Elástico

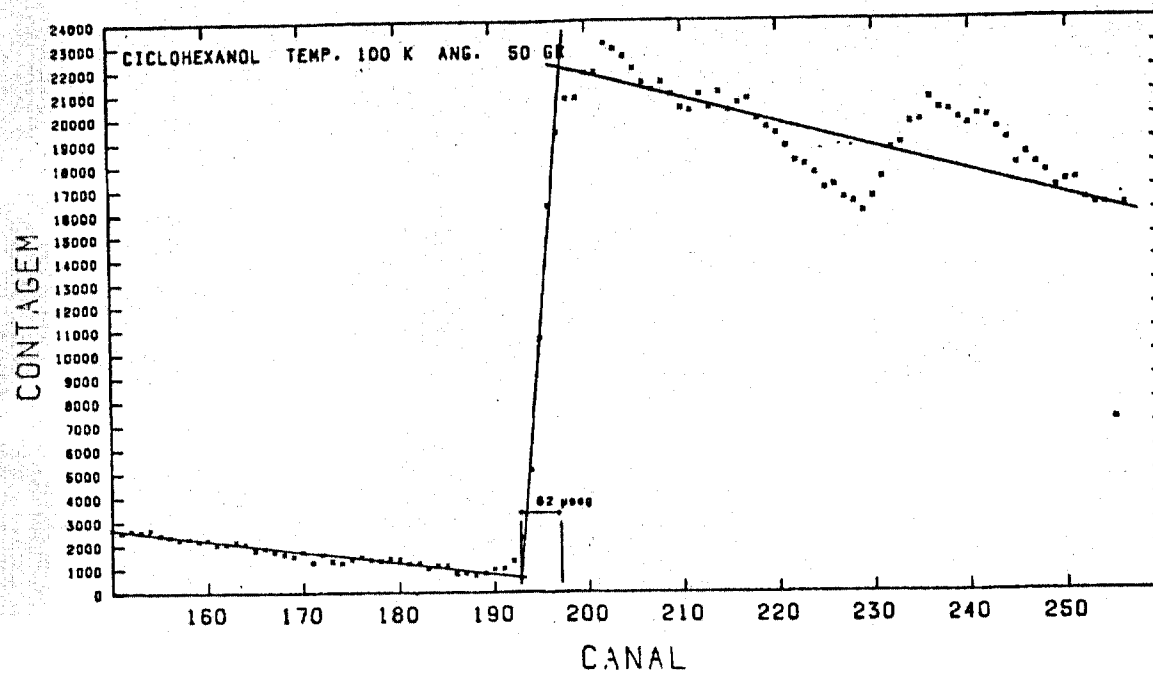
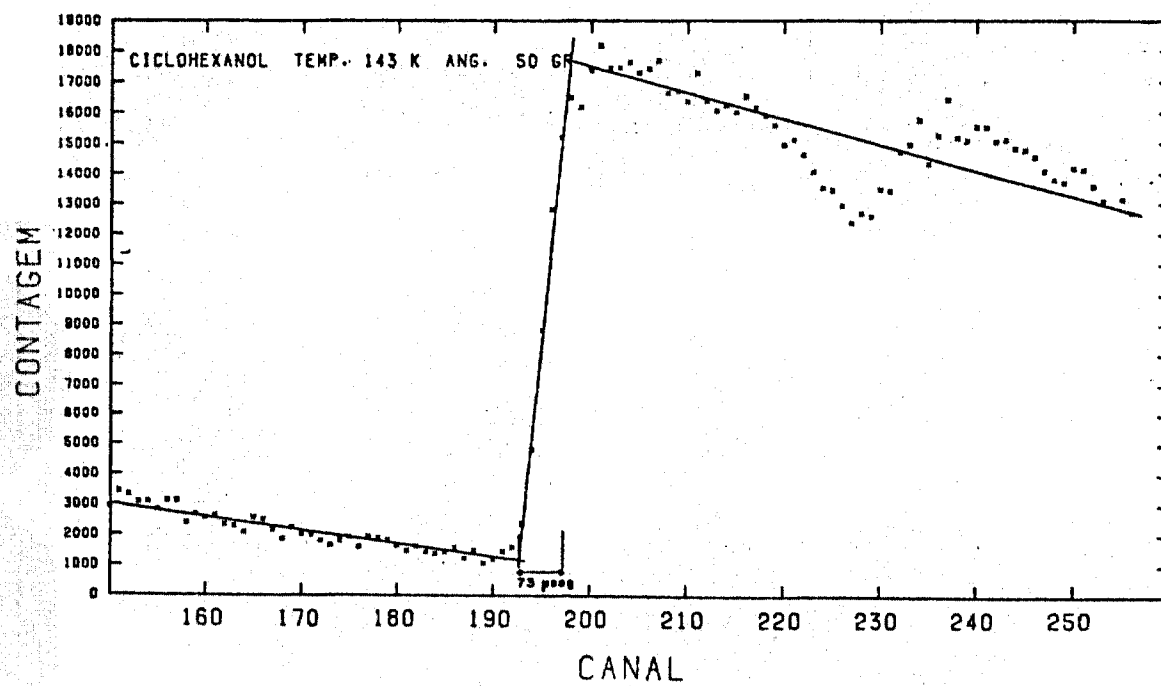


Figura 4.11 - Alargamento em Tempo do Pico quase Elástico

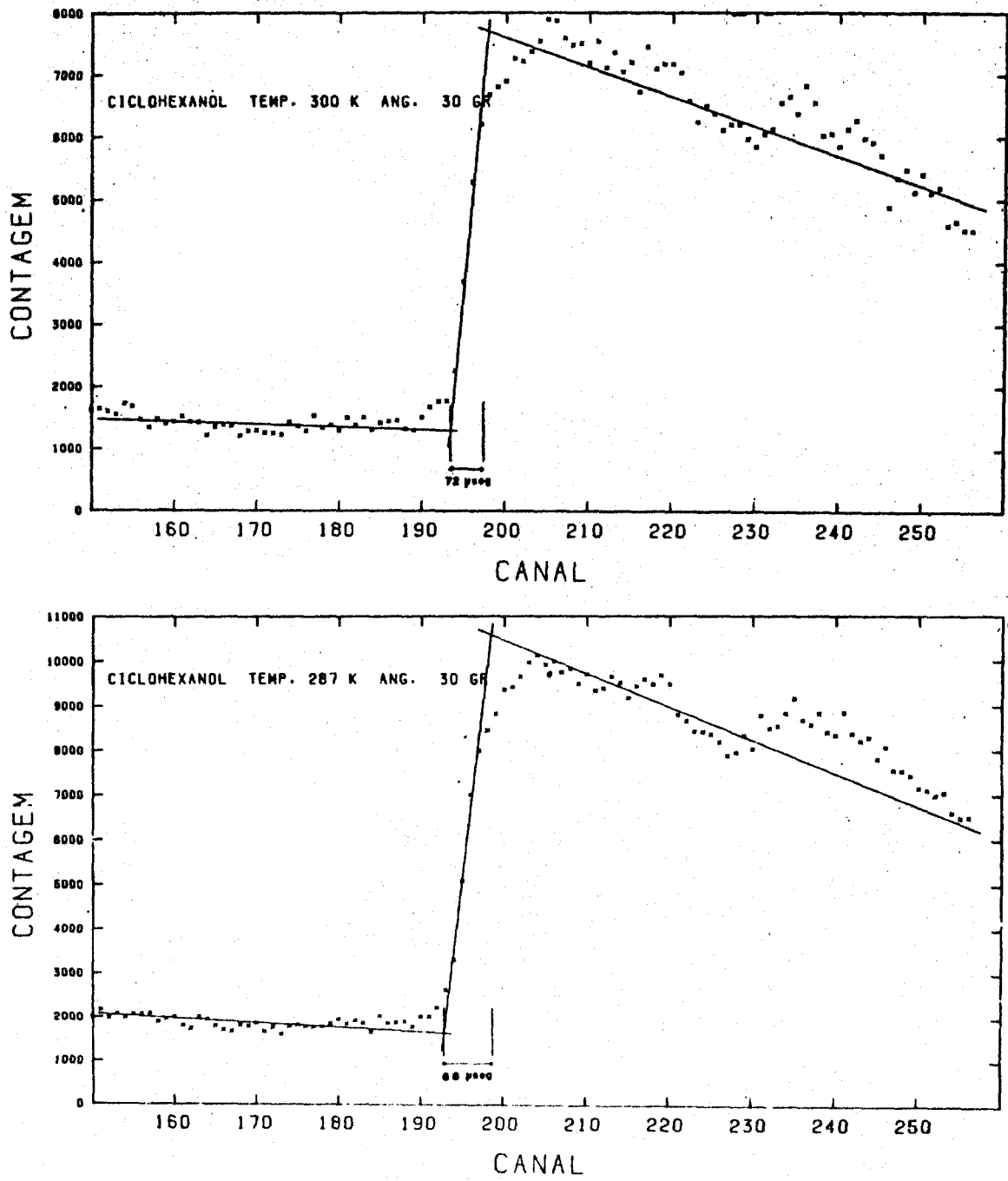


Figura 4.12 – Alargamento em Tempo do Pico quase Elástico

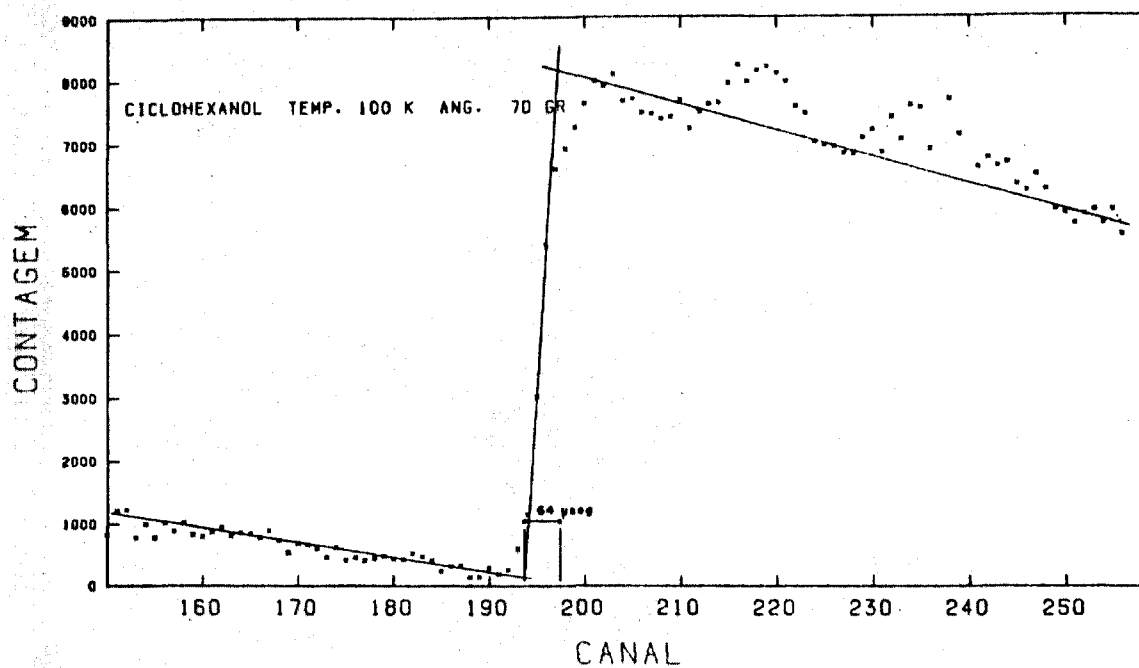
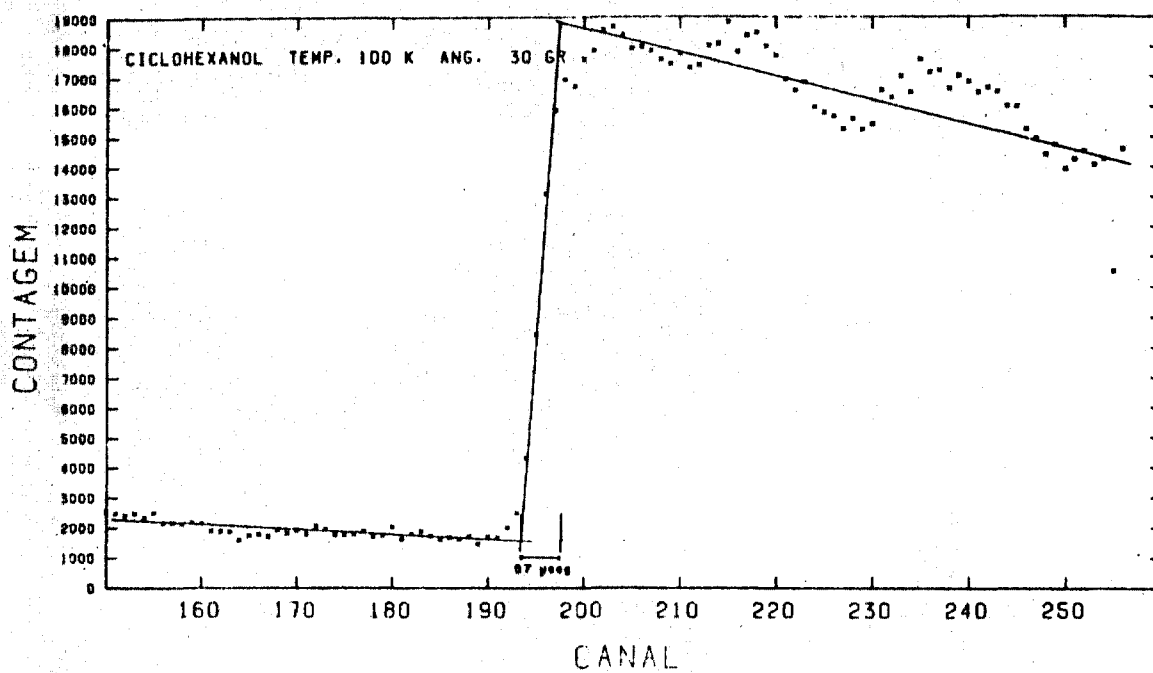


Figura 4.13 - Alargamento em Tempo do Pico quase Elástico

Tabela IV.1
Alargamento em Tempo e Energia do Pico Quase Elástico

Ângulo de Espalhamento	Temperatura	Alargamento em Tempo μs	Alargamento em Energia meV
30°	300	72	0.052
	287	68	0.042
	100	57	0.010
50°	300	102	0.138
	287	86	0.093
	253	94	0.115
	183	82	0.081
	143	73	0.054
70°	100	62	0.025
	100	64	0.030

sando

λ_0 o comprimento de onda do nêutron incidente.

Os valores de q^2 para os três ângulos de espalhamento medidos são

$$\begin{array}{ll} \theta = 30^\circ & q^2 = 0.678 \text{ \AA}^{-2} \\ \theta = 50^\circ & q^2 = 1.807 \text{ \AA}^{-2} \\ \theta = 70^\circ & q^2 = 3.329 \text{ \AA}^{-2} \end{array}$$

O coeficiente de difusão, constante de proporcionalidade entre Γ e q^2 , tem duas componentes originárias de processos de difusão translacional e rotacional.

Estes dois processos geralmente estão presentes no sistema espalhador e devido ao alto grau de simetria esférica apresentada pelas moléculas, em compostos globulares, o processo de difusão rotacional pode tornar-se predominante^(4,60).

A separação entre esses dois tipos de movimentos pode ser feita apenas quando se dispõe de uma resolução muito boa para o arranjo experimental^(1,29).

Determinação dos Coeficientes de Difusão e Energia de Ativação

A partir das considerações acima e dos resultados obtidos para os alargamentos do pico quase elástico, a análise do problema de difusão é feita estudando-se o comportamento do alargamento Γ com q^2 . Para isso foram construídas as curvas de Γ versus q^2 para as temperaturas medidas, verificando-se um comportamento linear para as temperaturas 300 K, 287 K e 100 K até o valor de 1.807 \AA^{-2} de q^2 , confirmando a aplicabilidade do modelo de difusão simples no intervalo de 0 a 1.807 \AA^{-2} para a variação do quadrado da transferência da quantidade de movimento.

Para as outras temperaturas que possuíam apenas um ponto experimental e a origem, onde o alargamento é nulo, também puderam ser traçadas as retas para descrever o comportamento de Γ com q^2 , considerando o modelo de difusão simples válido na região de $q^2 \leq 1.807 \text{ \AA}^{-2}$.

Acima deste valor apenas um ponto experimental foi medido, correspondente ao ângulo de espalhamento de 70° , para temperatura de 100 K, cujo comportamento deixa de ser linear com q^2 . Nesse caso a explicação da curva obtida pode ser feita por meio de outro modelo para difusão.

Na Figura 4.14 encontram-se as curvas da variação de Γ com q^2 para todas as temperaturas medidas.

Os coeficientes de difusão D para as temperaturas medidas foram calculadas a partir dos coeficientes angulares das retas, dados por $2\hbar D$.

Os erros nos coeficientes de difusão foram calculados considerando os principais fatores que contribuem para aumentar sua incerteza. Foram considerados somente os erros introduzidos pela resolução da linha incidente 2 meV e o erro introduzido na determinação gráfica dos alargamentos em tempo estimado em $6.4 \mu\text{s}$.

O erro na transferência da quantidade de movimento, introduzido pela largura da área detectora $10''$, foi desprezado, pois é muito pequeno.

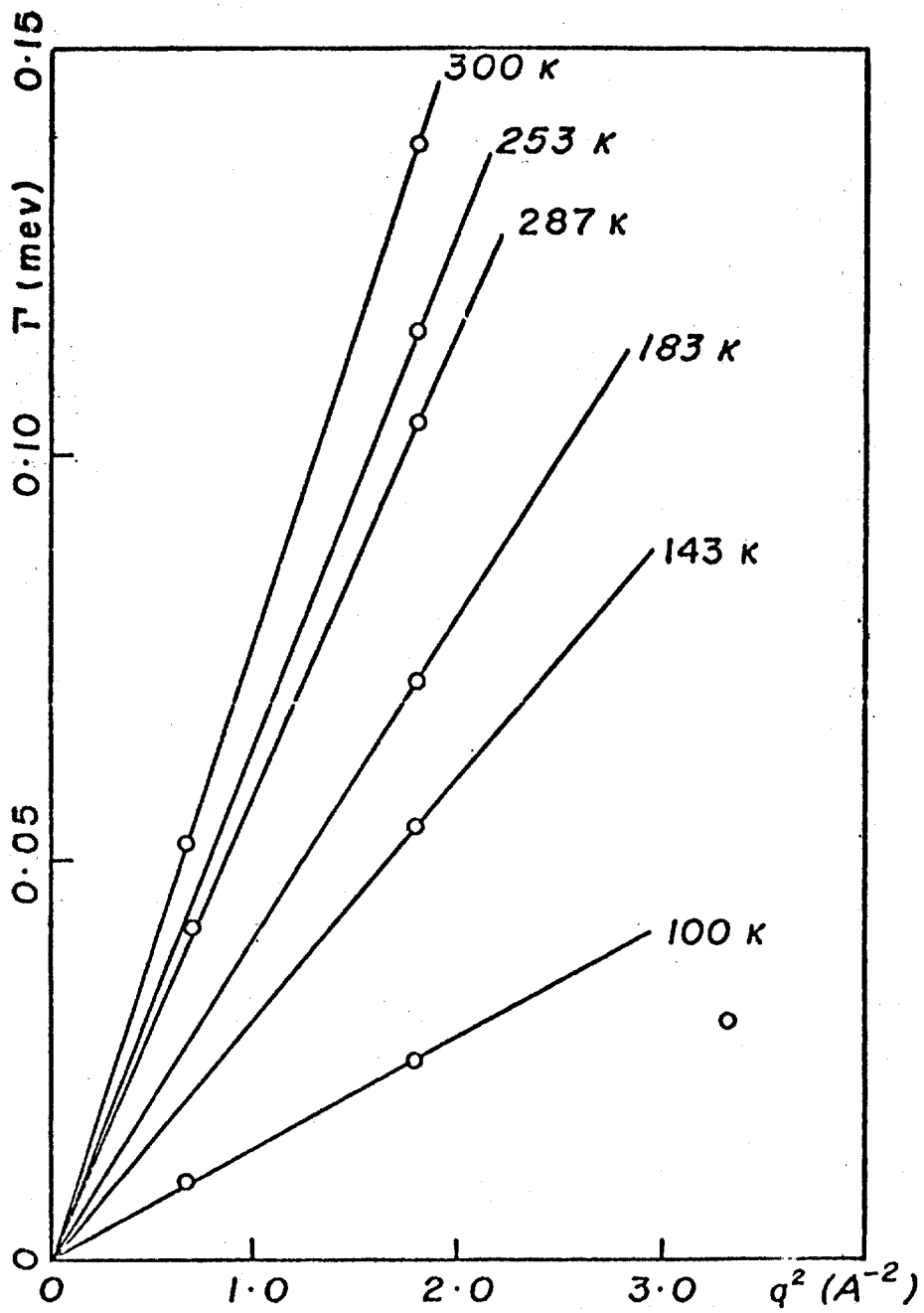


Figura 4.14 – Comportamento do Alargamento do Pico quase Elástico com o Quadrado da Transferência da Quantidade de Movimento, para Várias Temperaturas.

Existe ainda o erro introduzido na subtração do espalhamento inelástico existente sob o pico quase elástico, que não foi considerado, pois seria necessário calcular teoricamente todo o espectro inelástico, não sendo possível, porque para fazê-lo é necessário conhecer mais parâmetros, que possibilitem a utilização dos modelos existentes.

Os coeficientes de difusão com seus respectivos erros estão na Tabela IV.2.

Tabela IV.2
Coeficientes de Difusão

Temperatura	(Temperatura) ⁻¹ (K ⁻¹) (x 10 ⁻³)	D (cm ² /s) x 10 ⁻⁵
300 K	3.33	5.81 ± 0.73
287 K	3.43	3.94 ± 0.60
253 K	3.95	4.80 ± 0.67
183 K	5.46	3.40 ± 0.53
143 K	6.99	2.26 ± 0.47
100 K	10.00	1.07 ± 0.40

Por meio desses valores pode-se prever antecipadamente que o comportamento do coeficiente de difusão com a temperatura não é linear.

O modelo de difusão simples não prevê o comportamento do coeficiente de difusão com a temperatura. Para explicar seu comportamento é necessário recorrer a outro modelo de difusão que introduza maiores detalhes sobre o processo.

Um dos modelos para difusão é o modelo de difusão por saltos, que considera que o átomo permanece durante um certo tempo t_0 vibrando em torno de sua posição de equilíbrio e gasta um tempo t para passar dessa posição para outra de equilíbrio, transpondo uma barreira de potencial existente localmente. Desta forma o conceito de energia de ativação para difusão é introduzido, sendo variável com a estrutura do sistema.

O comportamento do coeficiente de difusão pode ser descrito por meio de uma função exponencial do inverso da temperatura⁽¹¹⁾ com a forma

$$D = D_0 e^{-E/RT}$$

sendo E e D_0 a energia de ativação e o coeficiente de difusão para o limite de alta temperatura.

Utilizando os coeficientes de difusão calculados foi construída a curva da variação do logaritmo de D com o inverso da temperatura, como mostra a Figura 4.15.

Como apenas um ponto para o estado líquido foi medido (300 K), foram utilizados resultados do coeficiente de difusão do ciclohexanol obtidos por outros autores^(39,40), para definir melhor o comportamento da curva.

O coeficiente de difusão determinado para fase de cristal plástico (287 K) encontra-se sobre a reta que descreve o coeficiente de difusão no estado líquido.

Para descrever o comportamento dos coeficientes de difusão para as temperaturas menores que 287 K foi necessário apenas uma reta, pois a variação de $\ln D$ com o inverso da temperatura é linear.

Portanto, como se observa do gráfico para explicar os pontos experimentais foram necessárias duas retas distintas, separadas em torno da temperatura de 287 K.

Os parâmetros das duas retas foram determinados por meio do ajuste de retas por mínimos quadrados, obtendo-se os seguintes resultados

$$\begin{array}{ll} T \geq 287 \text{ K} & D_0 = (0.32 \pm 0.12) \text{ cm}^2/\text{s} \\ & E = (6.40 \pm 0.26) \text{ kcal/mol} \\ T < 287 & D_0 = (1.28 \pm 0.41) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \\ & E = (0.49 \pm 0.01) \text{ kcal/mol} \end{array}$$

Os resultados encontrados para os coeficientes de difusão nas diferentes temperaturas mostram um comportamento tipo líquido para a fase de cristal plástico. Esse comportamento é esperado para compostos globulares que apresentam uma transição rotacional entre o estado líquido e sólido, mantendo de um modo geral as propriedades de líquido^(21,22,57,58).

A energia de ativação para esta fase parece ser a mesma para o estado líquido, significando que a altura da barreira para difusão não muda entre as duas fases. Este valor para a energia de ativação de 6.40 kcal/mol está em bom acordo com a energia determinada por O'Reilly⁽⁴⁰⁾, pelo método de ressonância nuclear magnética pulsada.

Para as outras temperaturas (< 287 K), foi obtida uma única energia de ativação, pois o comportamento do coeficiente de difusão determinado pode ser descrito por uma única reta entre 253 K e 100 K.

Isto significa que não ocorre grandes mudanças nas alturas das barreiras para difusão neste intervalo de temperatura. Pequenas variações das alturas das barreiras não podem ser determinadas por meio deste método, porque a determinação dos coeficientes de difusão não é muito precisa, principalmente por causa da imprecisão na determinação da contribuição inelástica na região quase elástica.

Quanto à variação da forma da barreira, o método utilizado para determinação de suas alturas não fornece informação sobre a sua forma.

Portanto, pode-se apenas dizer que a altura da barreira é mantida nas fases de cristal II e I, dentro das limitações do método, apesar de sua forma poder ter sofrido alterações nas transições de fase.

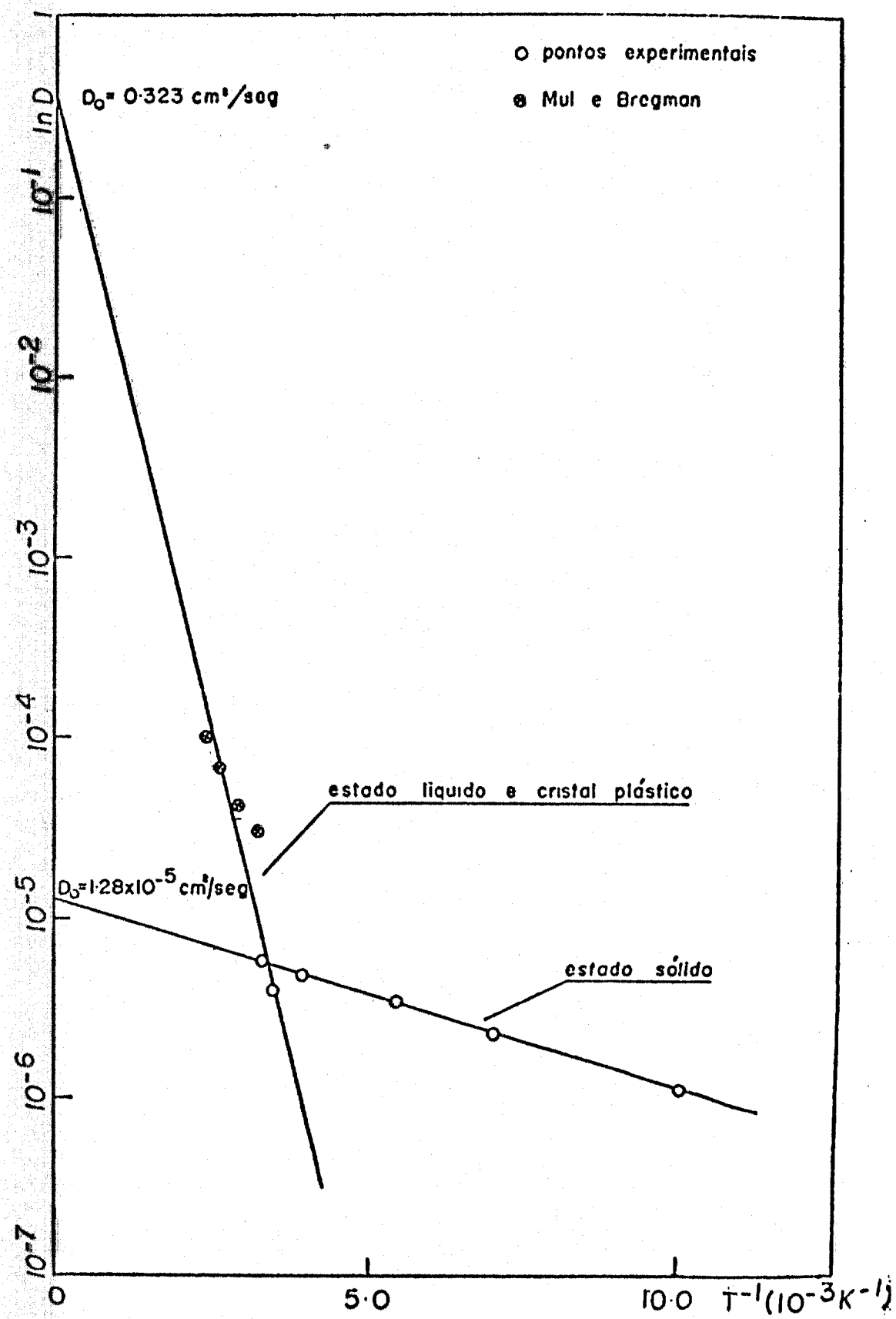


Figura 4.15 - Comportamento do Coeficiente de Difusão com o Inverso da Temperatura

As duas energias de ativação encontradas para o ciclo hexanol mostram que as alturas das barreiras para difusão são muito diferentes entre estado líquido e sólido (cristal II e I), isto é, a altura da barreira é no estado líquido muito maior que no estado sólido.

Como a probabilidade de difusão depende da altura e largura da barreira, nada pode-se concluir sobre esta probabilidade conhecendo-se apenas as alturas das barreiras nos estados líquido e sólido, apesar da grande variação ocorrida entre elas na passagem de um estado para outro.

O mesmo acontece com as barreiras encontradas para o estado sólido nas diferentes fases, pois sabe-se apenas que não houve variação nas alturas, o que não significa que a probabilidade de difusão seja a mesma.

Modelo de Difusão por Saltos

Foram calculados os alargamentos do pico quase elástico para o modelo de difusão por saltos para a temperatura de 100 K na qual foram obtidos três valores para o alargamento, correspondentes a três diferentes transferências da quantidade de movimento.

Para esse cálculo foram utilizados os modelos de difusão por saltos de Singwi-Sjölander e Chudley-Elliot, que dependem dos parâmetros: fatores de Debye-Waller, tempo de relaxação, coeficiente de difusão e tamanho do salto L .

Para calcular o fator de Debye-Waller dado pela intensidade do pico quase-elástico, de acordo com a equação II-10, foram normalizados os espectros da intensidade versus canal, adotando como critério a normalização dos espectros de frequências, detalhado mais adiante (item IV).

A reta que dá a variação do logaritmo da intensidade do pico quase elástico com o quadrado da transferência da quantidade de movimento, visto na Figura 4.16, fornece o valor para o deslocamento quadrático médio dos átomos, para o cálculo dos fatores de Debye-Waller. Portanto

$$a^2 = 0.126 \text{ \AA}^2$$

$$2W = 0.126 q^2$$

O tempo de relaxação e o tamanho do salto foram calculados, obtendo-se os seguintes valores

$$t_0 = 5.86 \times 10^{-12} \text{ s}$$

$$L = 0.61 \text{ \AA}$$

O valor encontrado para o tempo de relaxação, está em bom acordo com resultado encontrado por Fischer⁽²⁰⁾ com nêutrons.

A partir desses valores foram calculados os alargamentos dos picos quase elásticos para o intervalo de 0 a 5.0 \AA^{-2} do quadrado da transferência da quantidade de movimento, para os modelos de Singwi-Sjölander e Chudley-Elliot. As curvas obtidas de Γ versus q^2 estão na Figura 4.17.

Como pode ser observado pelo gráfico o modelo que melhor se aplica aos resultados experimentais é o modelo de Chudley-Elliot.

Uma estimativa do tempo de relaxação para que o modelo de difusão de Singwi-Sjölander seja válido para os pontos experimentais, foi feito, obtendo-se o valor

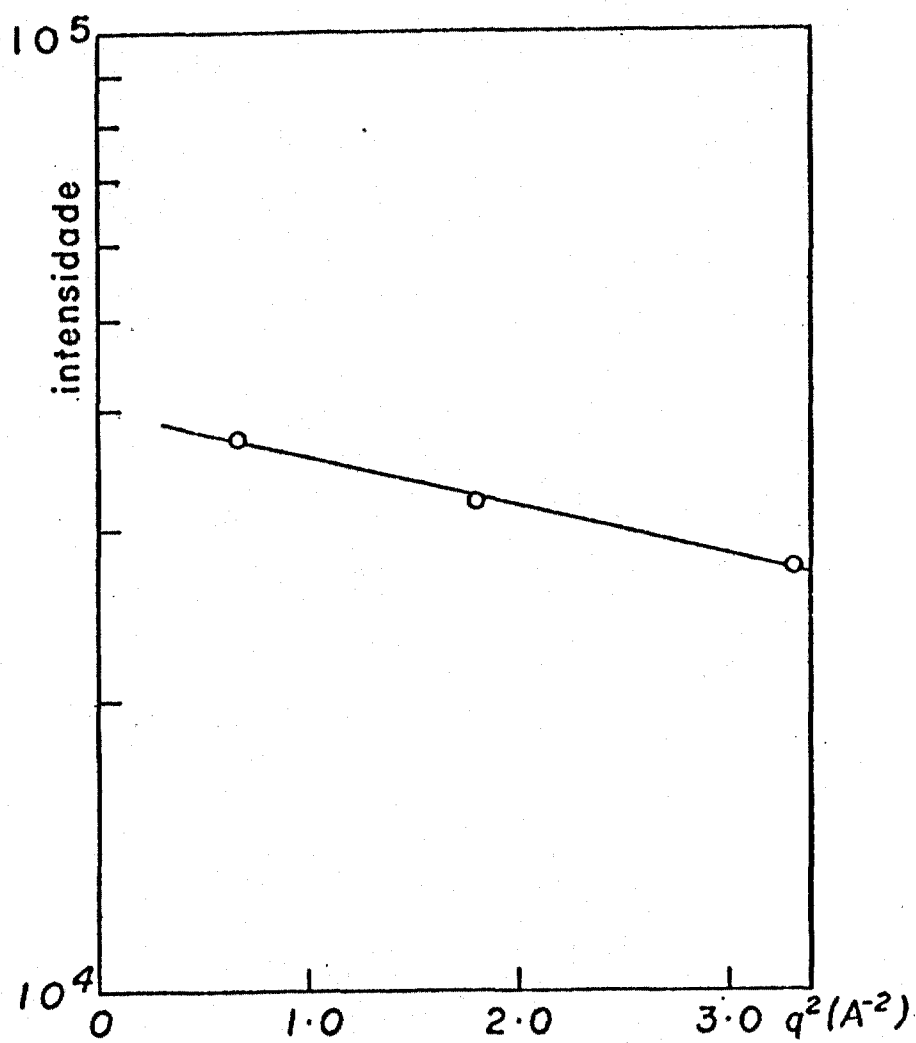


Figura 4.16 — Variação da Intensidade do Pico quase Elástico com o Quadrado da Transferência da Quantidade de Movimento para Temperatura de 100K.

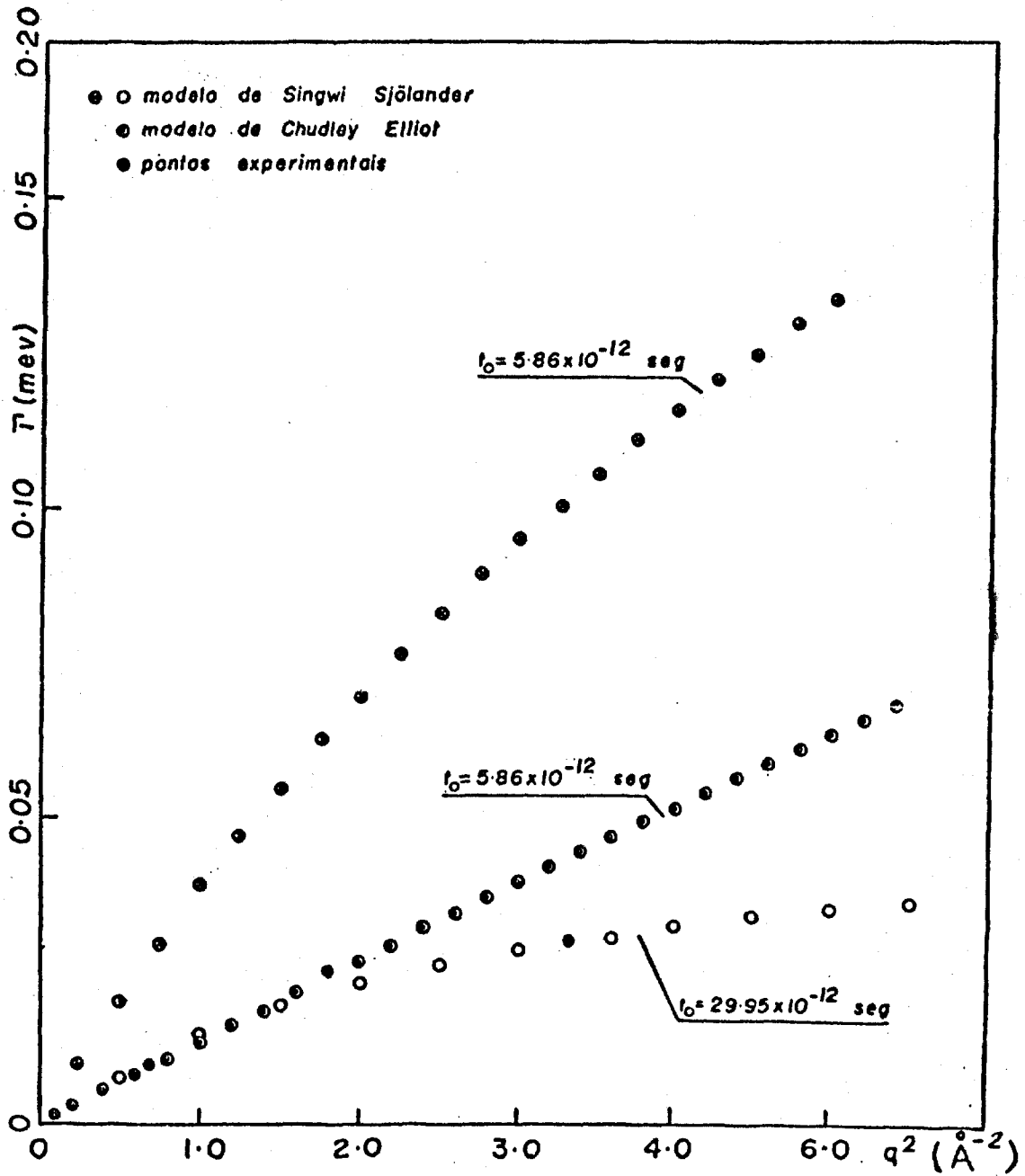


Figura 4.17 — Comportamento do Coeficiente de Difusão para os Modelos de Singwi-Sjölander e Chudley-Elliott e os Pontos Experimentais.

$$t_0 = 29.95 \times 10^{-12} \text{ s}$$

A curva que descreve o comportamento do alargamento do pico quase elástico para este tempo de relaxação, foi calculada e encontra-se na Figura 4.17.

Este valor encontrado é aproximadamente cinco vezes maior que o valor determinado pelo modelo de Chudley-elliot. Isto significa que os átomos deveriam permanecer um tempo maior vibrando em torno de suas posições de equilíbrio e em seguida difundir-se por meio da difusão contínua até chegar a uma nova posição de equilíbrio.

IV.3 – Análise do Espalhamento Inelástico

Espectro de frequências

A partir dos espectros corrigidos do espalhamento inelástico, para as diferentes temperaturas medidas, foi possível calcular os espectros de frequências.

O significado físico dos espectros obtidos experimentalmente é de uma seção de choque duplamente diferenciada em ângulo sólido e tempo. Desta maneira calcula-se a seção de choque duplamente diferenciada em ângulo sólido e energia, fazendo uma mudança da variável tempo para energia, lembrando que a distância percorrida pelos nêutrons é fixa e conhecida. Assim, a energia do nêutron é dada por

$$E = \frac{1}{2} m(d/t)^2$$

sendo d e t a distância e tempo de voo e m a massa do nêutron.

Utilizando esta relação e sabendo que o ganho de energia do nêutron no processo de espalhamento é

$$\hbar\omega = E - E_0$$

obtem-se a seção de choque duplamente diferenciada.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = - \left(\frac{d\sqrt{2m\hbar}}{4} \right)^{1/2} E^{-3/2} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dt}$$

Conhecida esta relação, pode ser feito o cálculo da lei de espalhamento e espectro de frequências dadas pelas equações 11.8 e 11.9, que fornecem os espectros em função da variável β .

Para este cálculo foi suposto que a energia incidente dos nêutrons é de 3.5 meV.

Os espectros de frequências calculados para as temperaturas medidas no ângulo de espalhamento de 50° , estão nas Figuras 4.18 a 4.20.

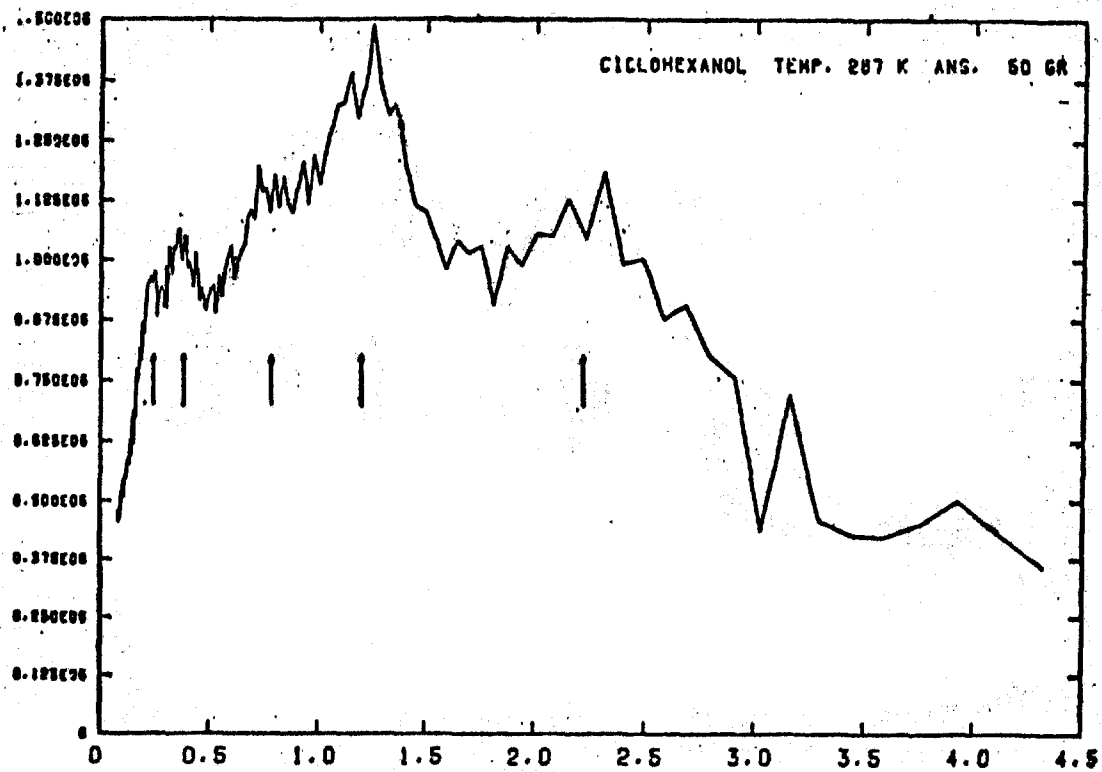
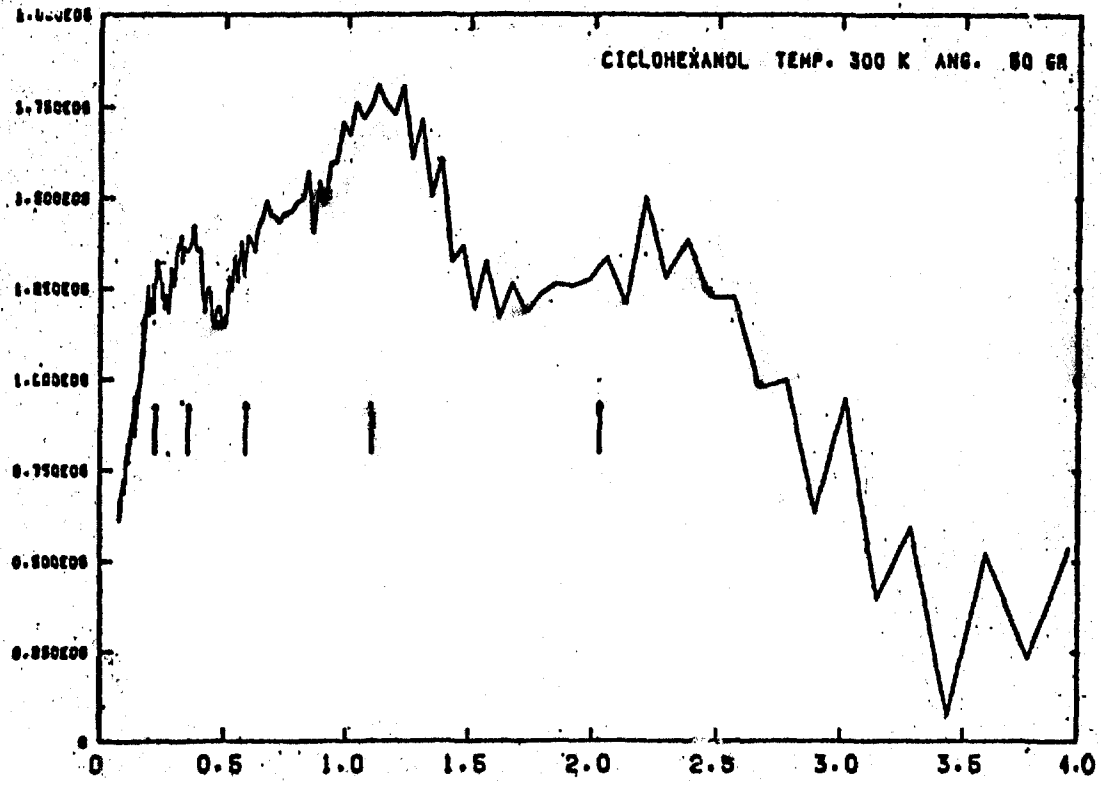


Figura 4.18 — Espectros de Freqüências em Função da Variável β

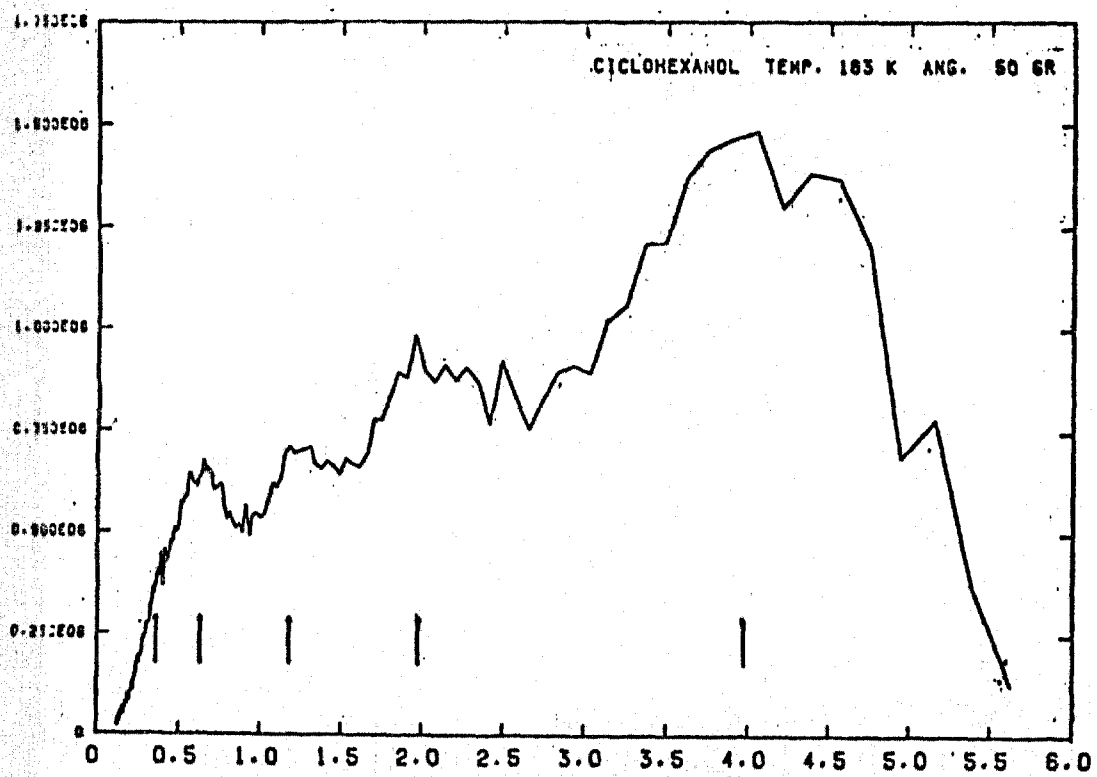
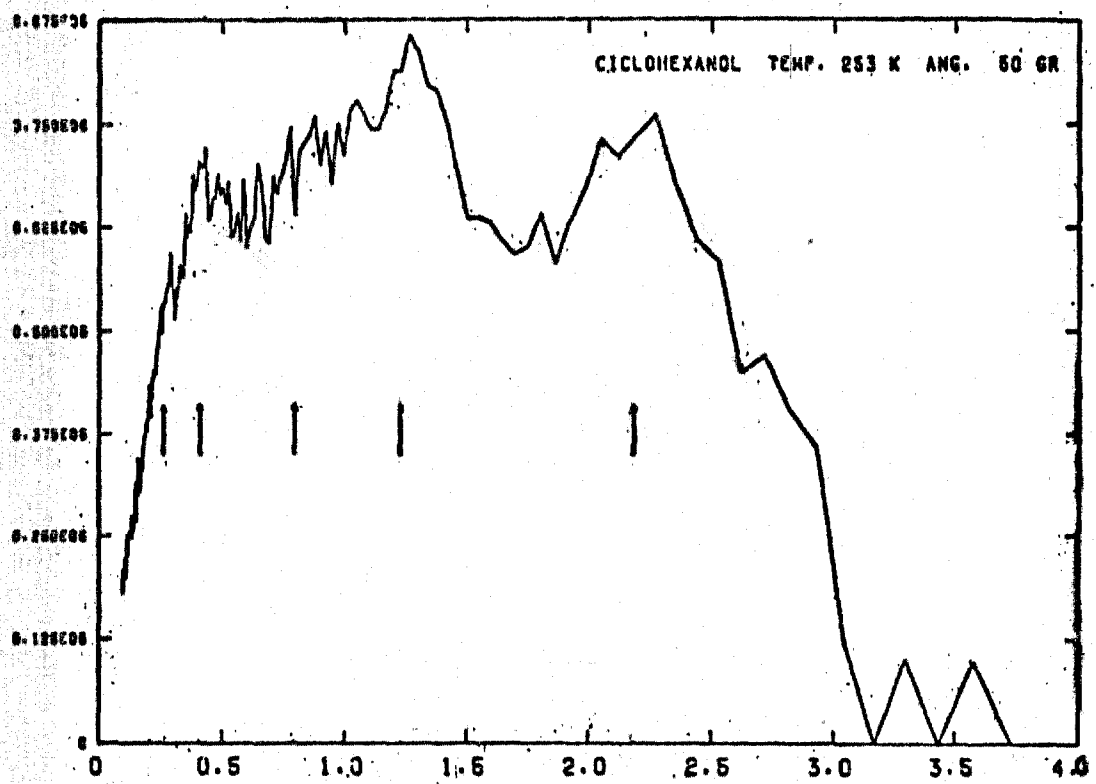


Figura 4.19 – Espectros de Freqüências em Função da Variável β

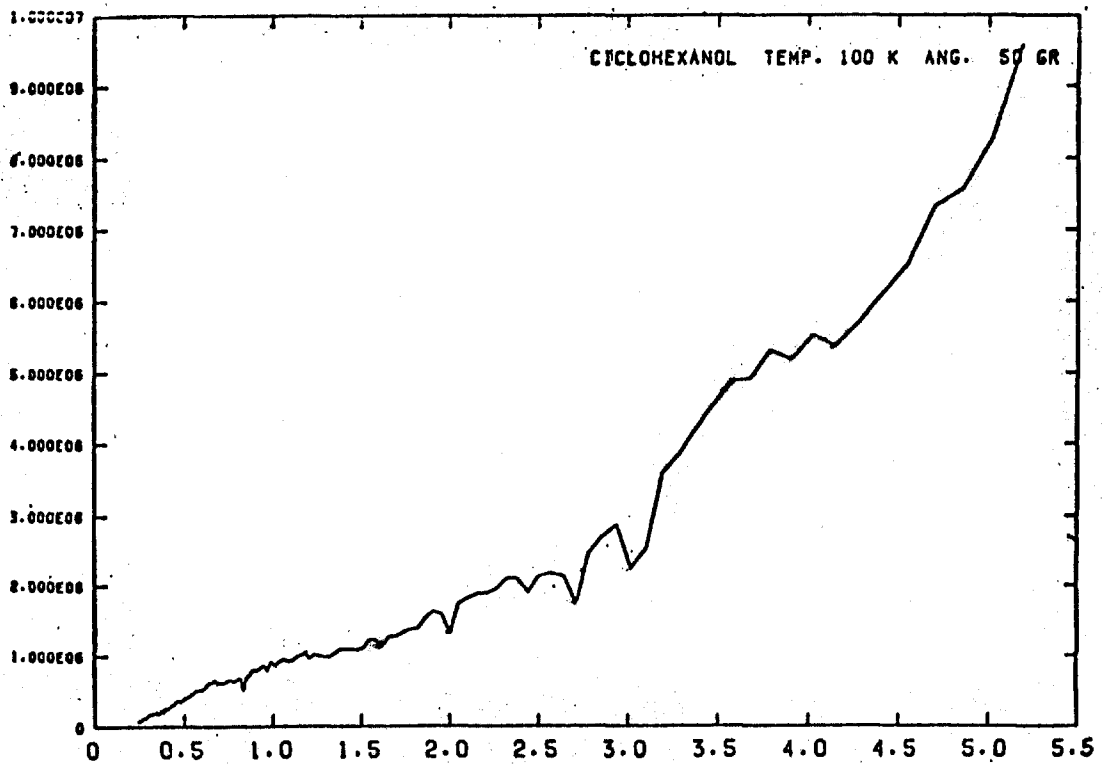
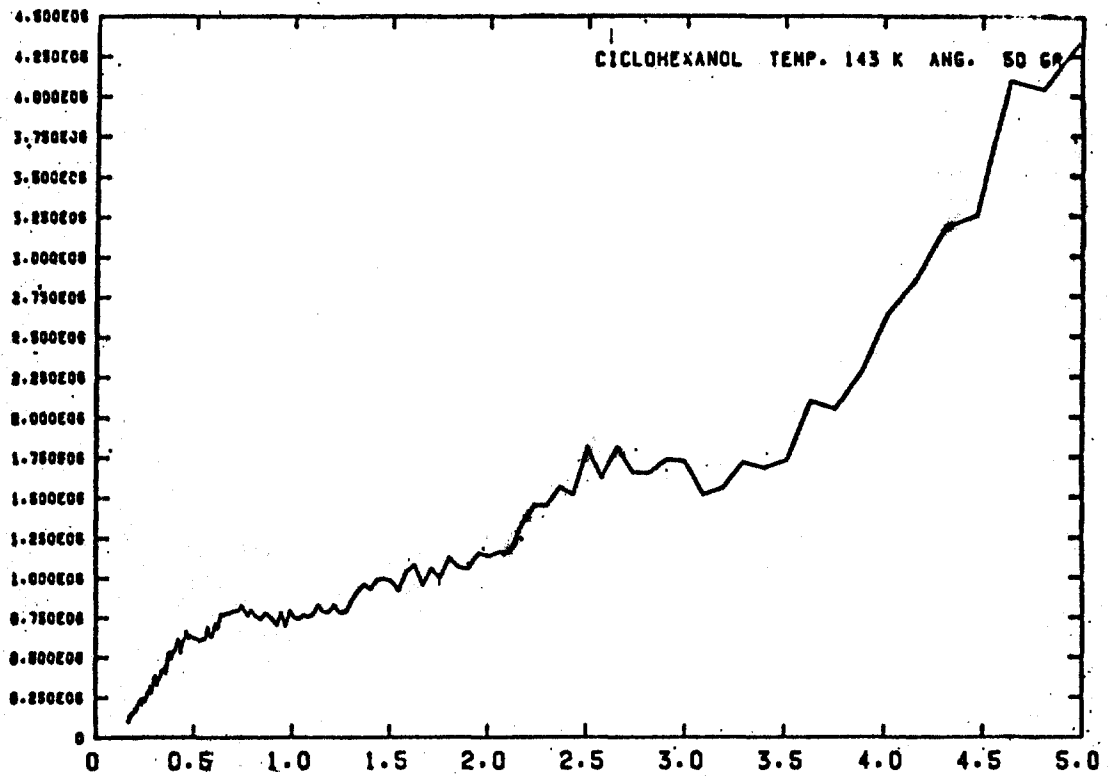


Figura 4.20 — Espectros de Frequências em Função da Variável β

Analisando-se os espectros de frequências foi possível fazer a marcação de 5 picos presentes no intervalo de temperatura entre 300 K e 183 K.

Para as temperaturas abaixo de 183 K os espectros de frequências não apresentam picos definidos, apesar dos picos existirem nos espectros de intensidade versus canal, obtidos na experiência.

O desaparecimento dos picos nas temperaturas de 100 K e 143 K, ocorre quando é feita a correção para o fator de população de Boltzmann, que cresce com a diminuição da temperatura.

Apesar dos espectros nas temperaturas de 183 K, 143 K e 100 K corresponderem a uma mesma fase do ciclohexanol, as intensidades dos picos nos espectros são fortemente modificadas pelo fator de população de Boltzmann, mas conservando em linha geral o mesmo comportamento, como era de se esperar.

Ajuste de Gaussianas

Para fazer um estudo sobre os acidentes observados nos espectros de frequências, é conveniente supor que cada pico seja descrito por uma gaussiana. Deste modo o espectro de frequência será dado como a soma de várias gaussianas, posicionadas nos picos de frequências. Portanto

$$f(\beta) = \sum_{j=1}^n h_j e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\beta - \beta_{0j}}{\Delta\beta_j} \right)^2}$$

sendo h_j , β_{0j} e $\Delta\beta_j$ a altura, posição e meia largura da j -ésima gaussiana e n é o número total de gaussianas que descrevem o espectro.

Para determinar o número de gaussianas foram analisados os espectros de intensidade versus canal e os espectros de frequências, sendo observado sempre 5 gaussianas para todas as temperaturas ($n = 5$).

Foram escolhidas as temperaturas: 300 K (estado líquido), 287 K (cristal plástico), 253 K (cristal II) e 183 K (cristal I), para ângulo de espalhamento de 50° , para fazer os ajustes.

O ajuste dos parâmetros das gaussianas foi feito por mínimos quadrados. Os resultados obtidos no ajuste estão na Tabela IV.3.

As curvas calculadas com estes parâmetros encontram-se nas Figuras 4.21 e 4.22, superpostas aos espectros de frequência obtidos por meio dos resultados experimentais.

Identificação dos Picos de Frequências

A posição de cada gaussiana nos espectros ajustados foi transformada em frequência que caracteriza o movimento descrito pela gaussiana correspondente.

As frequências e as transferências de energia foram determinadas e os valores calculados encontram-se na Tabela IV.4.

Como pode ser visto na Tabela IV.4 as frequências para os primeiros picos listados apresentam pequenos deslocamentos com a temperatura, mas provavelmente correspondem aos mesmos movimentos característicos presentes em todas as fases.

Tabela IV.3
Parâmetros das Gaussianas Ajustadas

T	1º Gaussiana	2º Gaussiana	3º Gaussiana	4º Gaussiana	5º Gaussiana
300 K	h_1	1009748	1071532	1324544	1352536
	β_{01}	0.192	0.352	0.573	0.268
	$\Delta\beta_1$	0.082	0.062	0.195	0.268
287 K	h_1	225887	585769	591136	739067
	β_{01}	0.219	0.313	0.688	2.193
	$\Delta\beta_1$	0.027	0.121	0.209	0.232
253 K	h_1	99867	62011	490930	729028
	β_{01}	0.205	0.400	0.786	2.183
	$\Delta\beta_1$	0.058	0.174	0.172	0.252
183 K	h_1	105573	606503	407078	1486571
	β_{01}	0.337	0.617	0.160	1.963
	$\Delta\beta_1$	0.074	0.204	0.196	0.528

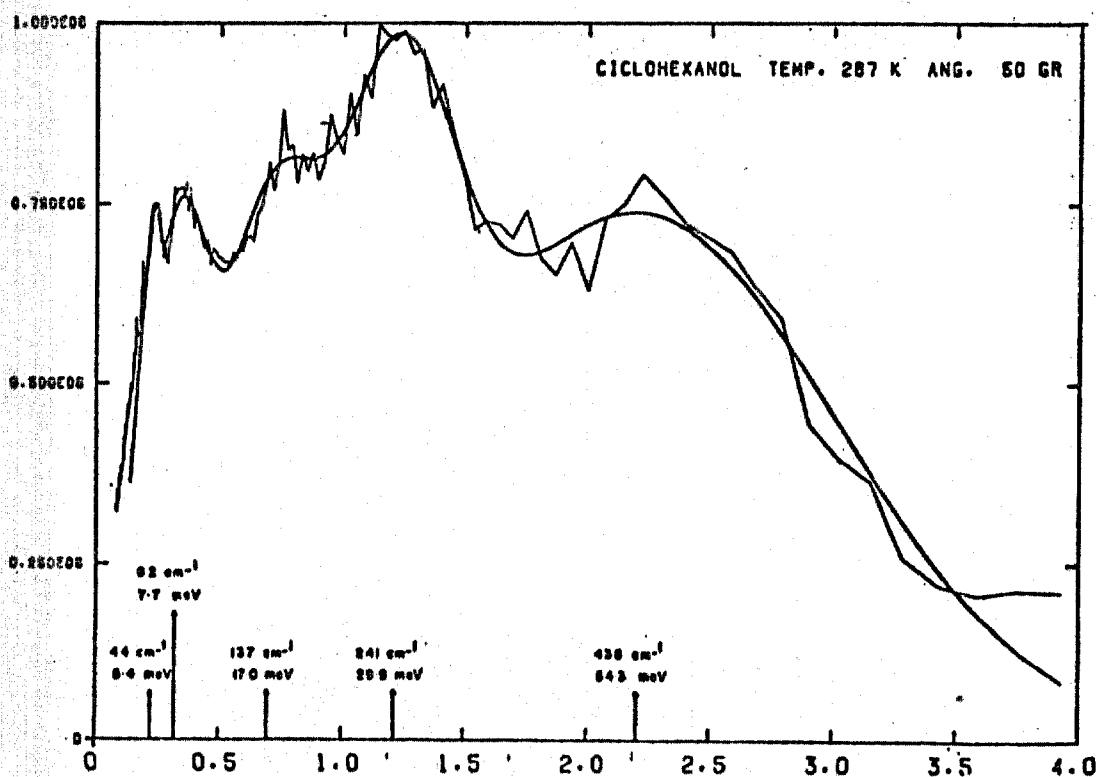
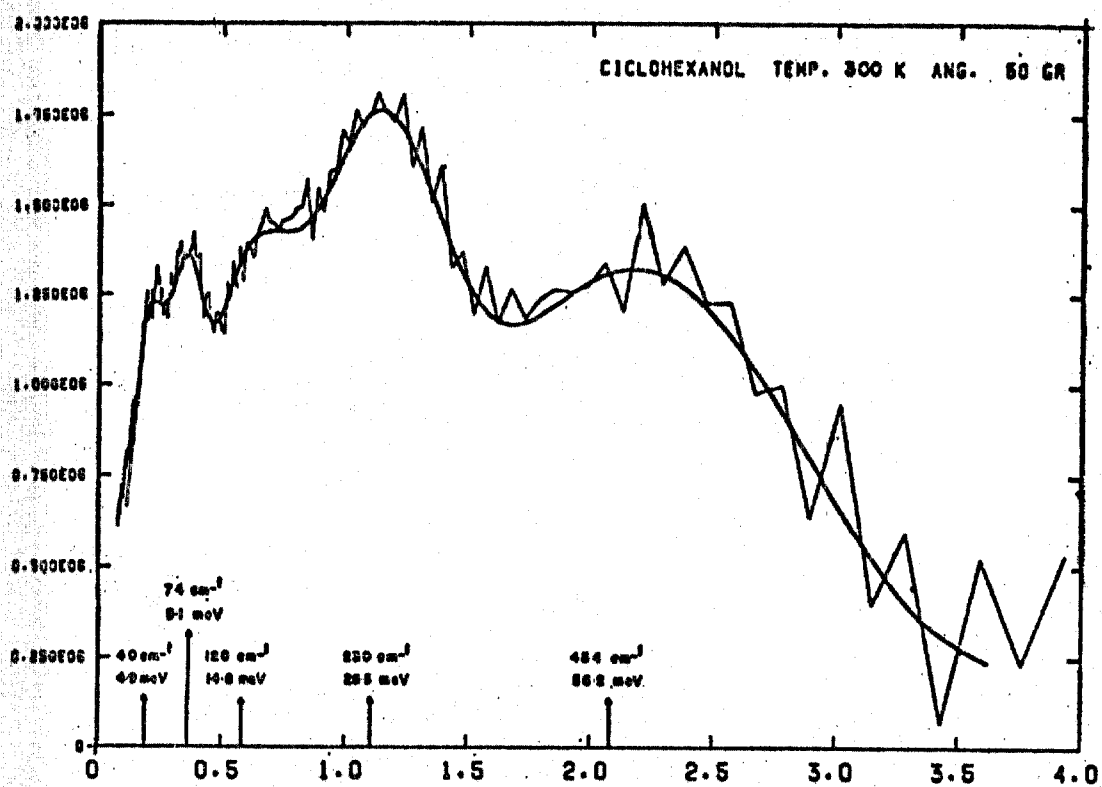


Figura 4.21 — Gaussianas Ajustadas a Espectros de Freqüências

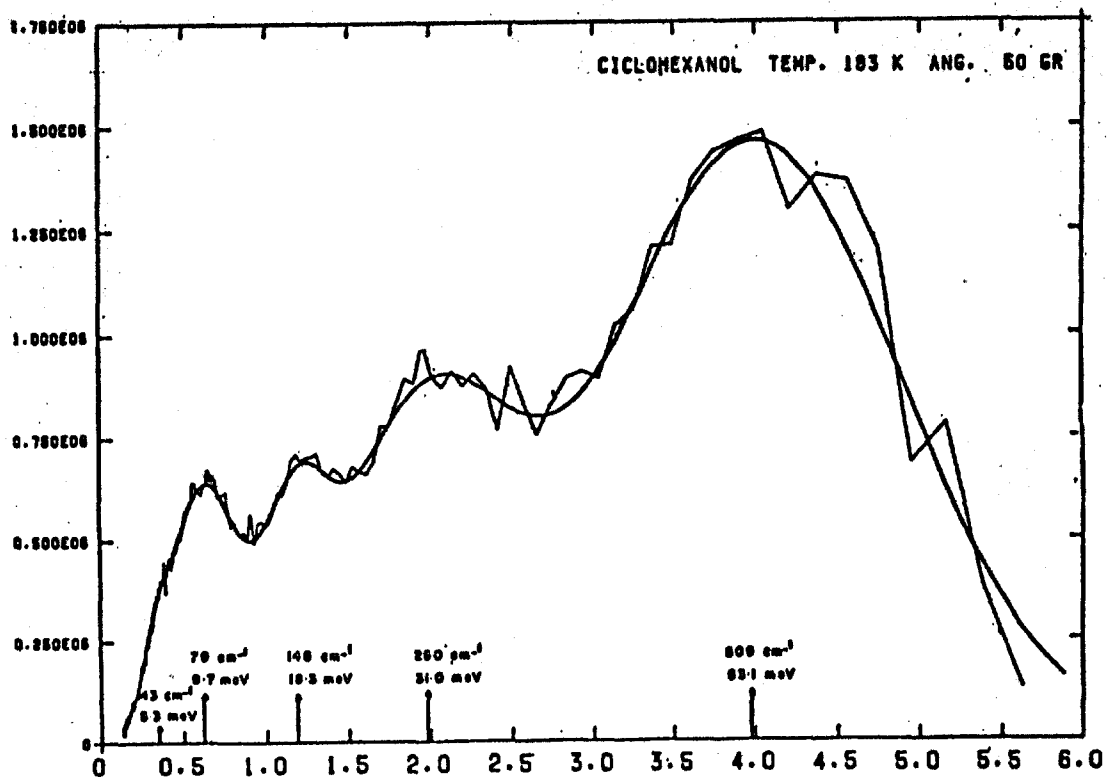
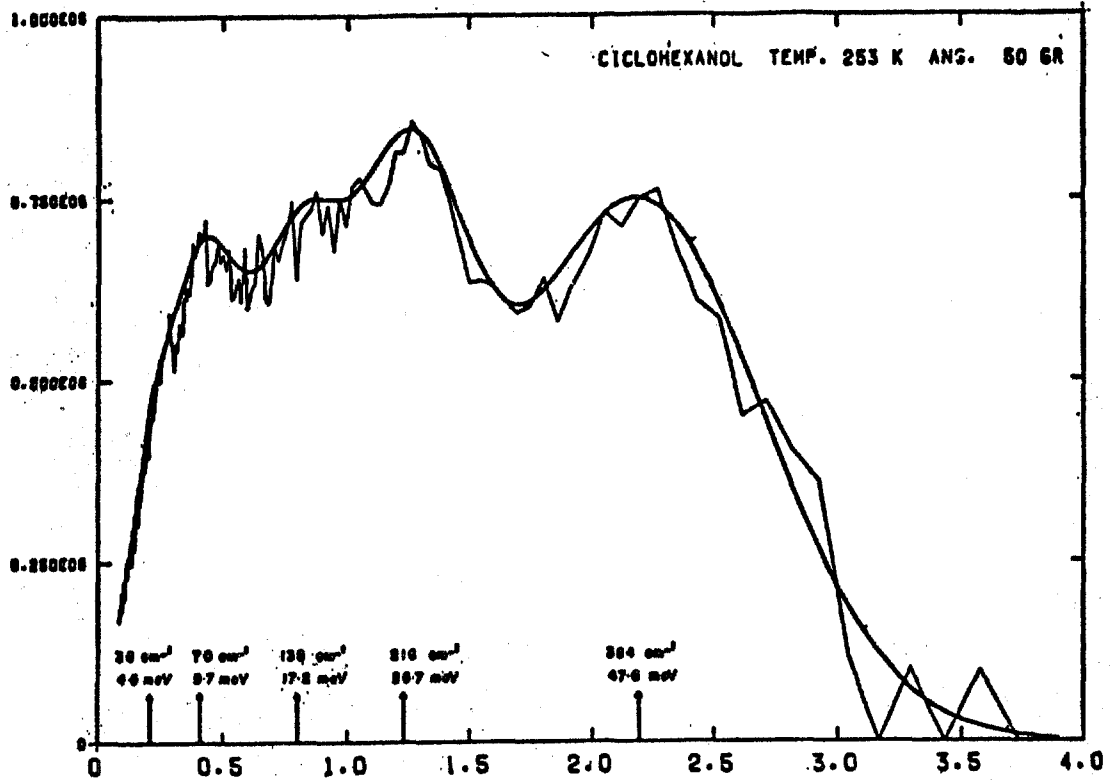


Figura 4.22 — Gaussianas Ajustadas a Espectros de Freqüências

Tabela IV.4

Frequências e Energias dos Picos Observados nos Espectros de Frequências

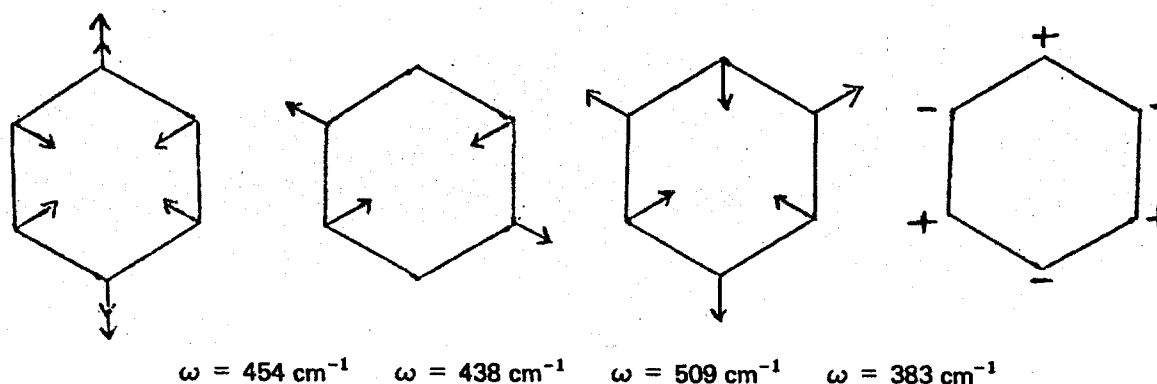
T	1º Pico		2º Pico		3º Pico		4º Pico		5º Pico	
	(cm^{-1})	E(meV)	(cm^{-1})	E(meV)	(cm^{-1})	E(meV)	(cm^{-1})	E(meV)	(cm^{-1})	E(meV)
300 K	40	4.9	74	9.1	120	14.8	230	28.5	454	56.2
287 K	44	5.4	62	7.7	137	17.0	241	29.9	438	54.3
253 K	36	4.5	70	8.7	138	17.1	216	26.7	384	47.6
183 K	43	5.3	79	9.7	148	18.3	250	30.9	509	63.1

Esses deslocamentos ocorrem nas mudanças de fase, provocados pelas mudanças das forças inter e intramoleculares durante as transições ou por efeito de temperatura.

Com relação ao 5º pico os deslocamentos são bastante grandes, da ordem de grandeza de 60 cm^{-1} , sugerindo uma mudança de dinâmica da molécula, sendo atribuídos movimentos diferentes a essas frequências.

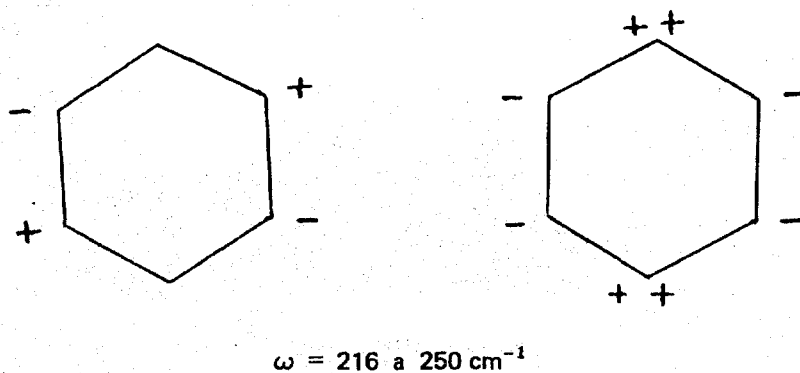
Este pico observado na região de frequência entre 350 cm^{-1} a 600 cm^{-1} correspondente à 5ª gaussiana em cada fase, é originado pelas vibrações intramoleculares, isto é, modos de vibração da cadeia carbônica.

As frequências observadas nas várias fases do ciclohexanol foram atribuídos diferentes modos de vibração da cadeia carbônica^(11,42), como pode ser visto no esquema abaixo.



A vibração na cadeia carbônica na frequência de 384 cm^{-1} devido ao movimento dos átomos de carbono, paralelo ao eixo que passa perpendicularmente ao centro do plano da molécula, dá origem à transição de dipolo da molécula.

O 4º pico observado no intervalo de frequência entre 216 cm^{-1} e 250 cm^{-1} que é o mais pronunciado no espectro de intensidade de nêutrons espalhados versus canal, corresponde à vibração da cadeia carbônica indicada no esquema abaixo, provocando uma transição de momento de dipolo $0 \rightarrow 1$ ^(8,38,42) perpendicular ao eixo que passa pelo centro do plano da molécula, na direção normal a esse plano.



O 3º pico observado no espectro de frequências entre 120 a 148 cm^{-1} deve corresponder ao movimento de estiramento da ponte de hidrogênio $\text{H} \cdots \text{O}$ entre duas moléculas. Este é um movimento intermolecular, isto é, um movimento entre duas moléculas, esperado na região de frequências entre 50 cm^{-1} a 250 cm^{-1} ⁽⁴³⁾.

Como apenas um hidrogênio da molécula participa deste movimento, este pico aparece nos espectros medidos, de intensidade versus canal, mas mal definido e sua definição melhora quando são feitas as correções para a obtenção dos espectros de frequências.

Este pico encontra-se na região de separação dos modos inter e intramoleculares e possivelmente a sua definição fica prejudicada por este motivo, isto é, no espectro medido não é possível distinguir a contribuição dos modos externos da molécula, presentes nesta região de frequência, provocando uma má definição do pico por causa da resolução pobre do espectrômetro.

À medida que a temperatura diminui a frequência deste movimento é deslocada no sentido crescente, indicando uma diminuição na distância desta ligação.

O pico observado entre 36 e 44 cm^{-1} nas diferentes fases deve ser originário de rotações livres ou restritas e que se torna mais pronunciado para a temperatura de 287 K, na qual a amostra está na fase de cristal plástico, sendo a ocorrência de rotações moleculares altamente favorecida.

Estudos detalhados sobre o volume disponível para rotação dentro do cristal, em vários compostos, mostram que este volume não permite a rotação livre da molécula⁽¹²⁾. Para o estado líquido também não é possível ocorrer rotações livres quando a molécula não é perfeitamente esférica⁽⁶²⁾. Na realidade nestas condições ocorre uma grande liberdade orientacional das moléculas.

Nesse caso atribui-se ao movimento que ocorre na frequência de 36 a 44 cm^{-1} o movimento de rotação restrita.

Uma análise qualitativa sobre barreiras que restringem os movimentos pode ser feita, estudando-se a largura dos picos dos espectros de frequências que estão ligados a essas barreiras.

Parte do alargamento desses picos é devido à resolução do espectrômetro.

O 1º pico correspondente ao movimento rotacional da molécula mostra que a barreira que restringe a rotação diminui quando o composto passa do estado líquido para cristal plástico, aumentando logo em seguida na fase de cristal II.

Este resultado já era esperado, pois esta é uma das características dos compostos globulares. À medida que a temperatura diminui, após a fase de cristal plástico, as barreiras começam a aumentar, dificultando as rotações.

O pico observado na frequência de 70 a 79 cm^{-1} corresponde a modos ópticos ou acústicos (vibrações da rede cristalina) presentes em todas as fases⁽¹¹⁾.

À medida que a temperatura decresce, este pico torna-se mais pronunciado e, quando o composto está no estado sólido a sua definição é bem acentuada. Ao mesmo tempo que o pico torna-se definido com o decréscimo da temperatura, a sua intensidade diminui como consequência da diminuição da energia térmica do cristal.

Uma complementação a esses resultados será feita a seguir, quando serão calculadas as intensidades de cada pico e sua contribuição para o espectro de frequências, nas diversas fases.

Estudo das Intensidades dos Picos

Para fazer um estudo comparativo das intensidades dos picos, foi necessário fazer a normalização dos espectros de frequências. O critério adotado foi a normalização das áreas dos espectros.

Foi escolhido o espectro à temperatura de 183 K para normalização, pois a esta temperatura o espectro possui uma boa definição.

O fator de normalização para cada temperatura foi definido como

$$F(T) = \frac{A(T)}{A_0}$$

sendo A_0 a área do espectro para a temperatura de 183 K e $A(T)$ a área do espectro de frequência a temperatura T , calculada pela expressão

$$A(T) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\beta \sum_{j=1}^5 h_j e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\beta - \beta_{oj}}{\Delta\beta_j} \right)^2}$$

Após a normalização os espectros de frequências serão descritos por

$$f(\beta) = \sum_{j=1}^5 h'_j e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\beta - \beta_{oj}}{\Delta\beta_j} \right)^2}$$

sendo h'_j as alturas das gaussianas normalizadas por

$$h'_j = \frac{h_j}{F(T)}$$

Os espectros normalizados possibilitam o estudo da variação da intensidade de cada pico com a temperatura e a contribuição de cada pico no espectro de frequências.

Os fatores de normalização foram determinados e a correção de cada espectro foi efetuada.

A intensidade do j -ésimo pico foi calculada por meio da integração da j -ésima gaussiana.

$$I_j = \int_{-\infty}^{+\infty} d\beta h'_j e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\beta - \beta_{oj}}{\Delta\beta_j} \right)^2}$$

A contribuição percentual P_j deste pico no espectro é dado pela razão entre a sua intensidade pela intensidade do espectro, ou seja

$$P_j = \frac{I_j}{A(T)} \times 100$$

A intensidade de cada pico e sua contribuição percentual encontra-se na Tabela IV.5.

Como pode-se ver as maiores contribuições para os espectros de frequências correspondem aos movimentos de maiores frequências (modos intramoleculares), enquanto que os movimentos de baixa frequência ($> 150 \text{ cm}^{-1}$) contribuem pouco para o espectro ($\sim 30\%$).

Conforme a temperatura abaixa os picos de baixa frequência tornam-se mais importantes.

Tabela IV.5

Intensidades e Contribuições Percentuais dos Picos de Frequências nas Diferentes Temperaturas

T	1º Pico		2º Pico		3º Pico		4º Pico		5º Pico	
	I ₁	P ₁	I ₂	P ₂	I ₃	P ₃	I ₄	P ₄	I ₅	P ₅
300 K	244380	4.99	109045	2.22	443244	9.04	1050589	32.99	3052083	58.73
287 K	31042	0.64	351268	7.17	631979	12.89	709958	14.48	3177212	63.56
253 K	38165	0.76	713419	14.56	560156	11.43	1109131	22.63	2486063	50.72
183 K	19657	0.40	310175	6.33	199672	4.08	1045783	21.34	3326202	67.87

O pico correspondente à vibração da rede cristalina contribui muito pouco no estado líquido 2.22%, aumentando quando ocorrem transições líquido-cristal plástico e cristal plástico-cristal II. Na fase de cristal II a contribuição deste movimento tem seu máximo, passando a diminuir na fase de cristal I, principalmente por efeito de temperatura que diminui a energia térmica do cristal.

A contribuição do movimento de estiramento da ponte de hidrogênio entre duas moléculas do ciclohexanol é praticamente constante para o estado líquido, fase de cristal plástico e cristal II, caindo de um fator ~ 2.5 na fase de cristal I. A diminuição deste movimento nesta fase (183 K) é devido ao fato das pontes de hidrogênio tornarem-se mais fracas para temperaturas baixas, sendo que parte delas praticamente desaparecem.

A deformação da cadeia carbônica é a maior contribuição para os espectros em todas as temperaturas nesta região de frequência.

Os modos de vibração da cadeia que provocam transições de dipolo são menos intensos, sendo mais importantes as deformações que ocorrem no plano da cadeia carbônica.

para a fase de cristal plástico há uma diminuição da contribuição da deformação que induz a transição de dipolo. Isto ocorre provavelmente devido a uma maior facilidade que a molécula tem de se reorientar dentro do cristal nessa fase, desfavorecendo o movimento de deformação da cadeia para favorecer a rotação da molécula.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

Dois tipos de informações puderam ser obtidas neste trabalho: uma refere-se a aspectos da dinâmica molecular, observados no espalhamento inelástico de nêutrons lentos e outra sobre a auto difusão no composto globular ciclohexanol, fornecidos pelo espalhamento quase elástico.

Da análise do espalhamento inelástico foram observados picos de frequências característicos dos movimentos da molécula na região de frequência menor que 600 cm^{-1} e algumas alterações da dinâmica do ciclohexanol durante as transições de fase, tais como:

- a existência de rotações moleculares em todas as fases, sendo predominante na fase de cristal plástico, enquanto que para as fases de cristal II e I, tais movimentos contribuem muito pouco. O aumento observado na largura da barreira que restringe as rotações quando se passa da fase de cristal II para cristal I, indica que as reorientações moleculares passam a ser menos favorecidas.
- os modos intramoleculares permanecem presentes em todas as fases parecendo haver uma alteração de tais modos na transição entre cristal plástico e cristal II ocorrida na temperatura de 265 K e outra alteração entre cristal II e cristal I na temperatura de 245 K.
- foi observada a presença de um modo de vibração da rede cristalina, no estado líquido e sólido, indicando que no estado líquido existem regiões nas quais o composto possui estrutura e a medida que a temperatura decresce e o composto passa para o estado sólido, este movimento fica mais caracterizado, como deve ser esperado para o estado sólido.

- os espectros de frequências observados para o estado líquido e cristal plástico mostram um comportamento bastante similar, indicando que o composto deve apresentar ainda muitas características no estado líquido, quando na fase de cristal plástico.
- foram observados vários modos de vibração da molécula, na região de frequência entre 200 cm^{-1} a 520 cm^{-1} , originários das deformações na cadeia carbônica cíclica, sendo que os movimentos na região de 200 cm^{-1} provocam transições dipolar da molécula, por causa dos movimentos dos átomos de carbono que se deslocam no sentido de sair do plano da cadeia carbônica.

Do espalhamento quase elástico foram obtidos os alargamentos dos picos quase elásticos, causados pelos movimentos de auto difusão e foi possível calcular os coeficientes de difusão por meio do modelo de difusão simples, aplicável para a região de pequenas transferências da quantidade de movimento.

Da análise desses alargamentos pode-se obter informações sobre a difusão, tais como:

- comportamento do coeficiente de difusão com a temperatura e cálculo das energias de ativação, sendo encontradas as energias: (6.40 ± 0.26) kcal/mol para o estado líquido e cristal plástico e (0.42 ± 0.01) kcal/mol para as fases de cristal II e I.
- observou-se que os resultados encontrados para o alargamento do pico quase elástico a 100 K podem ser explicados pelo modelo de difusão por saltos de Chudley-Elliott, sendo obtidos o tempo de relaxação, tamanho do salto na difusão e o deslocamento quadrático médio dos átomos.
- uma estimativa dos valores do coeficiente de difusão e tempo de relaxação pode ser feita, supondo que a difusão na temperatura de 100 K ocorresse de acordo com o modelo de Singwi-Sjolander.

Várias outras informações sobre a dinâmica molecular e processos de difusão podem ser obtidas por meio do espalhamento inelástico de nêutrons lentos. Para isso é necessário a realização de um número maior de medidas e uma melhoria na resolução do espectrômetro de tempo de voo.

Estudos sobre a auto difusão podem ser melhor realizados com feixes monoenergéticos, alta resolução e uma melhor determinação da contribuição do espalhamento inelástico na região do espalhamento quase elástico. Medidas desse tipo podem ser feitas utilizando um espectrômetro de três eixos, que produz feixes monoenergéticos com boa resolução e a medida do pico quase elástico pode ser feita, medindo-se o espalhamento inelástico antes e depois do pico quase elástico, possibilitando uma determinação mais precisa do alargamento do pico quase elástico provocado pelos movimentos de difusão atômicos ou moleculares.

ABSTRACT

Molecular dynamics of cyclohexanol in three crystalline phases and in the liquid state was investigated by cold neutron scattering in the temperature interval 100 to 300 K. The measurements were performed using a Beryllium Filter Time-of-Flight Spectrometer. The neutron inelastic scattering spectra and the frequency spectra fitted by a sum of Gaussians show evidences for events around 36-44, 62-79, 120-148, 216-250 and 384-509 cm^{-1} interpreted respectively as hindered rotation of molecules, lattice vibrations, H bond stretching vibration, out-of-plane and in-plane ring bending modes. Quasi-elastic broadening were analysed in terms of modules for molecular diffusion. The behaviour of the self-diffusion coefficient with temperature was studied and the activation energies for diffusion in the liquid and solid states were determined.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALLEN, G. & HIGGINS, J. S. Physico-chemical aspects of neutron studies of molecular motion. *Rep. Prog. Phys.*, 36:1073-133, 1973.
2. AMARAL, L. Q. do *Estudo de um método para calibrar e determinar a resolução de espectrômetros para nêutrons lentos: aplicação num espectrômetro de tempo de voo*. São Paulo, 1969. (Dissertação de Mestrado).
3. AMARAL, L. Q. do *Estudo dos movimentos atômicos do t-butanol por espalhamento de nêutrons lentos*. São Paulo, 1972. (Tese de doutoramento).
4. ANDREW, E. R. Nuclear magnetic resonance in solids containing small molecules. *J. Phys. Chem. Solids*, 18:9-16, 1961.
5. ARLEY, N. *Kgl. Dansk vid Selsk*, 16:1, 1938.
6. BEYNON JR. E. T. & MCKETTA, J. J. The thermodynamic properties of 2-methyl-2-propanol. *J. phys. Chem. (Ithaca)*, 67(12):2761-5, Dec. 1963.
7. BRIER, P. N. & HIGGINS, J. S. Model calculations for the low-energy scattering from CH₂Cl₂. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Neutron inelastic scattering 1972: proceedings of a symposium on . . . held in Grenoble, France, 6-10 March, 1972*. Vienna, 1972. p.461-75. (Proceedings series).
8. BRUGGER, R. M.; STRONG, K. A.; PUGMIRE, R. J.; GRANT, D. M. Observation of the least-energetic vibration of cyclohexane. *J. chem. Phys.*, 50(2):1029-31, Jan 1969.
9. CHUDLEY, C. T. & ELLIOT, R. J. Neutron scattering from a liquid on a jump diffusion model. *Proc. phys. Soc. (London)*, 77(2):353-61, Feb. 1961.
10. DAHLBORG, U.; GRASLUND, C.; LARSSON, K. E. Phase transitions in neopentane studied by cold neutrons. *Physica (Amsterdam)*, 52:672-92, 1972.
11. DE GRAAF, L. A. *Cold-neutron scattering experiments on cyclic hydrocarbons with a rotating-crystal spectrometer*. Delft, 1968. (Phd Thesis).
12. DUNNING, W. J. Crystallographic studies of plastics crystals. *J. Phys. Chem., Solids*, 18:21-7, 1961.
13. EGELSTAFF, P. A. Cooperative rotation of spherical molecules. *J. chem. Phys.*, 53(7):2590-8, Oct. 1970.
14. EGELSTAFF, P. A. *An introduction to the liquid state*. London, Academic, 1967.
15. EGELSTAFF, P. A. *Thermal neutron scattering*. London, Academic, 1965.
16. EGELSTAFF, P. A. & SCHOFIELD, P. On the evaluation of the thermal neutron scattering law. *Nucl. Sci. Engng*, 12:260-70, 1962.
17. EGELSTAFF, P. A.; COCKING, S. J.; ROYSTON, R. The thermal neutron scattering law for light and heavy water. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids: proceedings of the symposium on . . . held in Vienna, 11-14 October, 1960*. Vienna, 1961. p.309-22. (Proceedings series).
18. ERICKSON, J. D. 1966. (Phd Thesis). (Tec. report 08034-1-T).

19. FERMI, E. *Ricerca scient*, 1:1, 1936, 7:13, 1936.
20. FISCHER, C. O. Microdynamic behaviour of hydrogenous liquids by cross section measurements with cold neutrons. *Phys. Lett.*, 30A(7):393-4; Dec. 1969.
21. GREEN, J. R. & SCHEIE, C. E. Ultrasonic investigation of solid dl-comphene, cyclohexane and cyclohexanol. *J. Phys. Chem. Solids*, 28:833-94, 1967.
22. GUTHRIE, G. B. & McCULLOUGH, J. P. Some observations on phase transformations in molecular crystal. *J. Phys. Chem. Solids*, 18:53-61, 1961.
23. HALPEREN, O. & JOHNSON, M. H. On the magnetic scattering of neutrons. *Phys. Rev.*, 55(9):898-923, May 1939.
24. HERDADE, S. B.; AMARAL, L. O. do, RODRIGUEZ, C.; VINHAS, L. A. *Experimental study of a curved slit slow-neutron chopper and time-of-flight spectrometer*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1967. (IEA-Pub-136).
25. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids: proceedings of the symposium on... held in Chalk River, Canada, 10-14 September 1962, v.1*. Vienna, 1963. p.65-80, 343-57. (Proceedings series).
26. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids: proceedings of the symposium on... held in Vienna, 11-14 October, 1960*. Vienna, 1961. p.25-38, 569-80. (Proceedings series).
27. KELLEY, K. K. Cyclohexanol and the third law of thermodynamics. *J. Am. chem. Soc.*, 51(5):1400-5, May 1929.
28. KRIEGER, T. J. & NELKIN, M. S. Slow-neutron scattering by molecules. *Phys. Rev.*, 106(2):290-5, Apr. 1957.
29. LARSSON, K. E. Rotational molecular motion and the transient nature of liquids as seen by slow-neutron scattering. *Phys. Rev., A*, 3(3):1006-22, Mar. 1971.
30. LARSSON, K. E. & DAHLBORG, U. A study of the diffusive atomic motions in glycerol and the vibratory motions in glycerol and light and heavy water by cold neutron scattering. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids: proceedings of the symposium on... held at Chalk River, Canada, 10-14 September 1962*. p.317-42. (Proceedings series).
31. LARSSON, K. E. & OTNESS, K. A study of the temperature dependence of the elementary excitations in helium II by the use of cold neutrons. *Ark. Fys.*, 15:49-63, 1959.
32. LARSSON, K. E.; DAHLBORG, J.; HOLMRYD, S.; OTNES, K.; STEDMAN, R. The slow chopper and time-of-flight spectrometer in theory and experiment. *Arkiv. Fys.*, 16:119-217, 1959.
33. LEADBETTER, A. J.; LITCHINSKY, D.; TURNBULL, A. Rotational motions in the plastic crystal phases of C_6F_{12} , $C_6F_{11}H$ and $C_6F_9H_3$. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Neutron inelastic scattering, 1972: proceedings of a symposium on... held in Grenoble, France, 6-10 March, 1972*. Vienna, 1972. p.231-44. (Proceedings series).
34. LEHNER, R. F.; ROVE, J. M.; SKOLD, K.; RUSH, J. J.; *Chem. phys. Lett.*, 4:444, 1969.
35. MANDL, F. *Quantum mechanics*. (s.1.), Buterworths, 1954.

36. MARSEGUERRA, M. & PAULI, G. Neutron transmission probability through a curved revolving slit. *Nucl. Instrum. Meth.*, 4:140-50, 1959.
37. MESSIAH, A. M. L. Scattering of slow neutrons by H₂ and CH₄. *Phys. Rev.*, 84(2):204-14, Oct. 1951.
38. MIZUSHIMA, S. I. *Structure of molecules and internal rotation*. New York, N. Y., Academic, 1954.
39. MUL, F. F. de & BREGMAN, J. D. Quasi-elastic incoherent cold neutron scattering in liquid cyclohexanol. *Phys. Lett.*, 33A(2):87-8, Oct. 1970.
40. O'REILLY, D. E.; PETERSON, E. M.; HOGENBOOM, D. L. Self diffusion coefficients and rotational correlation times in polar liquids. V. Cyclohexane, cyclohexanone and cyclohexanol. *J. chem. Phys.*, 57(9):3969-76, Nov. 1972.
41. OSKOTSKII, V. S. Theory of the quasi-elastic scattering of cold neutrons in liquids. *Soviet Phys. solid St.*, 5(4):789-91, Oct. 1963.
42. PICKETT, H. M. & STRAUSS, H. L. Vibrational spectra and potential functions of cyclohexane and related oxanes. *J. chem. Phys.*, 53(1):376-88, Jul. 1970.
43. PIMENTEL, C. & McCLELLAN, A. L. *The hydrogen bond*. San Francisco, Calif., W. Freeman, 1960.
44. POWLES, J. G. & GUTOWSKY, H. S. Proton magnetic resonance of the CH₃ group. III. Reorientation mechanism in solids. *J. chem. Phys.*, 23(9):1692-9, Sep. 1955.
45. RAHMAN, A. Scattering of slow neutrons by molecules. *J. nucl. Energy, Part A Reactor Science*, 13:128-32, Jan. 1961.
46. RAHMAN, A.; SINGWI, K. S.; SJOLANDER, A. Theory of slow neutron scattering by liquids. I. *Phys. Rev.*, 126(3):986-96, May 1962.
47. ROSE, M. E. *Elementary theory of angular momentum*. (s.n.t.l.)
48. RUSH, J. J. & TAYLOR, T. I. Neutron-scattering study of hindered rotational motions and phase transitions in hexamethylbenzene. *J. chem. Phys.*, 44(7):2749-54, Apr. 1966.
49. SACHS, R. G. & TELLER, E. The scattering of slow neutrons by molecular gases. *Phys. Rev.*, 60(1):18-27, Jul. 1941.
50. SCHIFF, L. I. *Quantum mechanics*. New York, N. Y., McGraw Hill, 1955.
51. SCHOFIELD, P. S. Fluctuation relaxation and resonance in magnetic systems. In: OLIVER, T. H. & BOYD, ed. 1962.
52. SCHOFIELD, P. S. Some properties of the space-time correlation function. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids: proceedings of the symposium on... held in Vienna, 11-14 October, 1960*. Vienna, 1961. p.39-52. (Proceedings series).
53. SEARS, V. F. Cold neutron scattering by molecular liquids. III. Methane. *Can. J. Phys.*, 45(2):237-54, Feb. 1967.
54. SEARS, V. F. The itinerant oscillator model of liquids. *Proc. phys. Soc.*, 86:953-64, 1965.

55. SEARS, V. F. Theory of cold neutron scattering by homonuclear diatomic liquids. II. Hindered rotation. *Can. J. Phys.*, 44(6):1299-311, Jun. 1966.
56. SINGWI, K. S. & SJOLANDER, A. Diffuse motions in water and cold neutron scattering. *Phys. Rev.*, 119(3):863-71, Aug. 1960.
57. SMYTH, C. P. Dielectric evidence of molecular rotation in solids. *J. Phys. Chem. Solids*, 18:40-5, 1961.
58. STAVELEY, L. A. K. Thermodynamic studies of molecular rotation in solids. *J. Phys. Chem. Solids*, 18:46-52, 1961.
59. STOCKMEYER, R. Motions in molecular crystals. *Discuss Faraday Soc.*, 1969.
60. TIMMERMANS, J. Plastic crystals: a historical review. *J. Phys. Chem. Solids*, 18:1-8, 1961.
61. TURCHIN, V. F. *Slow neutron*. New York, N. Y., Daniel Davey, 1965.
62. UBBELOHDE, A. R. Proc. symp. plastic crystals and rotation in the solid state, Oxford 1960. *J. Phys. Chem. Solids*, 18:1-92, 1961.
63. VAN HOVE, L. Correlations in space and time and Born approximation scattering in systems of interacting particles. *Phys. Rev.*, 95(1):249-62, Jul. 1954.
64. VINHAS, L. A. *Estudo da interação de nêutrons lentos com o ferro policristalino*. Campinas, 1970. (Tese de doutoramento).
65. VINHAS, L. A. E RODRIGUEZ, C. Espectro de nêutrons térmicos do reator IEAR-1 medido com o espectrômetro obturador para tempo de voo. *Ciênc. Cult. (São Paulo)*, 20(2):132, jun. 1968.
66. VINYARD, G. H. Scattering of slow neutrons by a liquid. *Phys. Rev.*, 110(5):999-1010, Jun. 1958.
67. WIGNER, E. *Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren*. Braunschweig, Vieweg und Sohn, 1931.
68. WOLFANG, S. A.; FERREIRA, A.; LIRA, M. A. *Ciênc. Cult. (São Paulo)*, SBPC, 1969.
69. ZEMACH, A. C. & GLAUBER, R. J. Dynamics of neutron scattering by molecules. *Phys. Rev.*, 101(1):118-29, Jan. 1956.