

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Estudo dos Movimentos Difusivos da Água por  
Espalhamento Quase-Elastico de Nêutrons Lentos**

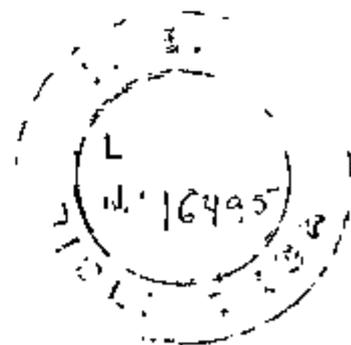
**IONE MAKIKO YAMAZAKI**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA  
AO INSTITUTO DE PESQUI  
SAS ENERGÉTICAS E NUCLEA  
RES COMO PARTE DOS RE  
QUISITOS PARA OBTENÇÃO  
DO GRAU DE "MESTRE-ÁREA  
REATORES NUCLEARES DE  
POTÊNCIA E TECNOLOGIA  
DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR"

ORIENTADOR: Dr. Laércio Antonio Vinhas

SÃO PAULO

1980



À memória de meu pai

À minha mãe e irmão

Para João Carlos

## AGRADECIMENTOS

Desejo expressar a minha gratidão a todas as pessoas que de diferentes maneiras contribuíram para a execução deste trabalho.

Sou particularmente grata ao Dr. Laércio Antonio Vinhas, meu orientador, por sua influência decisiva em minha iniciação científica e também pelo incentivo e pelas valiosas sugestões apresentadas durante o desenvolvimento desta dissertação.

Expresso também meu agradecimento ao Dr. Roberto Fulfaro, pelo auxílio, interesse, dedicação e pelas inúmeras sugestões valiosas apresentadas durante a fase final da elaboração da dissertação. É difícil encontrar alguém que saiba melhor compreender as pessoas, suas dificuldades, e orientá-las no caminho certo.

Agradeço aos colegas do grupo de espalhamento de nêutrons, do qual faço parte, pela cooperação na obtenção das medidas na fase inicial deste trabalho e também pelo apoio e estímulo oferecidos durante a elaboração desta dissertação.

Ao pessoal do Centro de Processamento de Dados do IPEN, os meus sinceros agradecimentos pelo auxílio prestado quanto à utilização de sistemas, na fase de tratamento de dados.

À minha família, pela paciência e compreensão que tiveram nos meus momentos mais difíceis, desejo expressar o meu mais profundo reconhecimento e gratidão, em especial à minha mãe e, em pensamento, à memória de meu pai. Sem o apoio, o estímulo e, sobretudo, sem o imenso espírito de abnegação de ambos, não me seria possível atingir esta etapa da minha vida. Ao meu irmão, Edison, agradeço pela ajuda e sugestões dadas na confecção dos desenhos e ao João Carlos, meu marido, pelo inestimável incentivo e pelo incansável auxílio prestado, tanto no decorrer da elaboração da dissertação, como também em assuntos não ligados ao trabalho, sempre torcendo para que tudo desse certo.

Expresso também, meu agradecimento ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares por ter possibilitado a realização deste trabalho junto ao reator de pesquisa IEA-R1.

## AGRADECIMENTOS

Desejo expressar a minha gratidão a todas as pessoas que de diferentes maneiras contribuíram para a execução deste trabalho.

Sou particularmente grata ao Dr. Laércio Antonio Vinhas, meu orientador, por sua influência decisiva em minha iniciação científica e também pelo incentivo e pelas valiosas sugestões apresentadas durante o desenvolvimento desta dissertação.

Expresso também meu agradecimento ao Dr. Roberto Fulfaro, pelo auxílio, interesse, dedicação e pelas inúmeras sugestões valiosas apresentadas durante a fase final da elaboração da dissertação. É difícil encontrar alguém que saiba melhor compreender as pessoas, suas dificuldades, e orientá-las no caminho certo.

Agradeço aos colegas do grupo de espalhamento de nêutrons, do qual faço parte, pela cooperação na obtenção das medidas na fase inicial deste trabalho e também pelo apoio e estímulo oferecidos durante a elaboração desta dissertação.

Ao pessoal do Centro de Processamento de Dados do IPEN, os meus sinceros agradecimentos pelo auxílio prestado quanto à utilização de sistemas, na fase de tratamento de dados.

À minha família, pela paciência e compreensão que tiveram nos meus momentos mais difíceis, desejo expressar o meu mais profundo reconhecimento e gratidão, em especial à minha mãe e, em pensamento, à memória de meu pai. Sem o apoio, o estímulo e, sobretudo, sem o imenso espírito de abnegação de ambos, não me seria possível atingir esta etapa da minha vida. Ao meu irmão, Edison, agradeço pela ajuda e sugestões dadas na confecção dos desenhos e ao João Carlos, meu marido, pelo inestimável incentivo e pelo incansável auxílio prestado, tanto no decorrer da elaboração da dissertação, como também em assuntos não ligados ao trabalho, sempre torcendo para que tudo desse certo.

Expresso também, meu agradecimento ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares por ter possibilitado a realização deste trabalho junto ao reator de pesquisa IEA-R1.

ESTUDO DOS MOVIMENTOS DIFUSIVOS DA ÁGUA POR ESPALHAMENTO QUASE-  
-ELÁSTICO DE NÊUTRONS LENTOS

RESUMO

Os movimentos difusivos da água, no estado líquido, foram estudados por meio do espalhamento quase-elástico de nêutrons lentos para três temperaturas diferentes.

As medidas foram realizadas utilizando-se o Espectrômetro de Três Eixos do IPEN. O alargamento e a intensidade integrada da linha quase-elástica foram determinadas para várias transferências de quantidade de movimento,  $K$ , no intervalo  $0,7627 \leq K \leq 2,993 \text{ \AA}^{-1}$ .

O alargamento do pico quase-elástico em função da transferência de quantidade de movimento ( $K$ ), determinados experimentalmente para várias temperaturas, foram interpretados em termos do modelo de difusão globular. Os resultados obtidos para a temperatura de  $30^{\circ}\text{C}$  foram explicados, de forma consistente, considerando os movimentos de difusão translacional e rotacional de glóbulos. Para  $55^{\circ}$  e  $70^{\circ}\text{C}$ , o modelo de difusão translacional globular foi suficiente para descrever os resultados obtidos nestas temperaturas.

Esta análise indicou a existência, na água, de glóbulos com distância média ao centro de massa do próton mais distante de aproximadamente  $4,5 \text{ \AA}$ , confirmando a idéia da existência de estrutura quase-cristalina na água.

O fator de Debye-Waller foi obtido através da análise da intensidade integrada do pico quase-elástico para o intervalo de  $K^2$  medido e também foi obtida uma estimativa do deslocamento quadrático médio da vibração dos glóbulos.

STUDY OF THE DIFFUSION MOVEMENTS OF WATER BY QUASI-ELASTIC  
SCATTERING OF SLOW NEUTRONS

ABSTRACT

The diffusion movements of water at three different temperatures in the liquid state have been studied by slow neutron quasi-elastic scattering. The measurements have been performed using the IPEN Triple Axis Spectrometer. Broadening and integrated intensity of the quasi-elastic line have been determined for several momentum transfer ( $K$ ) in the range  $0,7627 \leq K \leq 2,993 \text{ \AA}^{-1}$ .

The broadening of the quasi-elastic peaks as function of momentum transfer ( $K$ ) observed at various temperatures has been interpreted in terms of globular diffusion models. The results obtained at  $30^{\circ}\text{C}$  have been explained in a consistent way considering the translational and rotational globular diffusion movements. To describe the results obtained at  $55^{\circ}$  and  $70^{\circ}\text{C}$  only the translational globular diffusion model was sufficient. This analysis indicates the existence in water of globules with distance of the farthest proton position to the center of gravity of the globule  $4,5 \text{ \AA}$ , corroborating the idea of quasi-crystalline structure for water. The Debye-Waller factor has been obtained through the analysis of the integrated intensity of quasi-elastic scattering peaks over the  $K^2$  measured range. From this analysis, an estimative of the mean square displacement was obtained.

## ÍNDICE

CAPÍTULO I	INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	8
II.1	Interações de nêutrons lentos com a matéria	8
II.1.1	Interação nêutron-núcleo	8
II.1.2	Espalhamento coerente e incoerente	9
II.1.3	Espalhamento de nêutrons lentos por líquidos	13
II.2	Função de correlação de pares	15
II.3	Modelos utilizados na análise da linha quase-elástica	21
II.3.1	Difusão translacional simples de glóbulos	21
II.3.2	Difusão rotacional de moléculas ou glóbulos	23
II.3.3	Modelo de gás	26
CAPÍTULO III	ARRANJO EXPERIMENTAL	33
III.1	Espectrômetro de Três Eixos	33
III.1.1	Obtenção do feixe incidente	33
III.1.2	Amostra e sistema porta-amostra	35
III.1.2.1	Amostra	35
III.1.2.2	Sistema porta-amostra	36
III.1.3	Análise dos nêutrons espalhados	36
III.1.4	Resolução do espectrômetro	37
CAPÍTULO IV	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
IV.1	Obtenção dos dados	39
IV.2	Convolução dupla ajustada aos espectros obtidos	40
IV.3	Intensidade da linha quase-elástica	65
CAPÍTULO V	ANÁLISE DOS RESULTADOS	72
V.1	Análise do alargamento da linha quase-elástica	72
V.2	Análise da intensidade da linha quase-elástica	88
V.3	Cálculo da energia de ativação	91
CAPÍTULO VI	CONCLUSÕES GERAIS	94
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

O estudo do espalhamento de nêutrons lentos pela água fornece informações importantes em duas áreas distintas. No campo da física dos reatores o conhecimento preciso da seção de choque diferencial de espalhamento de nêutrons possibilita cálculos mais exatos dos fenômenos de termalização de nêutrons. No campo da física do estado líquido, essa seção de choque fornece informações pormenorizadas dos movimentos atômicos e moleculares na água (19,22,28).

Na molécula de água, os dois átomos de hidrogênio estão ligados covalentemente ao átomo de oxigênio (figura 1). A distância entre o oxigênio e cada um dos hidrogênios é de  $0,96 \text{ \AA}$  (1,4,19,43); o ângulo entre as duas ligações O-H é de aproximadamente  $105^\circ$  e a distância entre oxigênios vizinhos é de  $2,8 \text{ \AA}$ . Na fase líquida, as moléculas de água apresentam pequenas deformações devido às interações intermoleculares. Estas interações, mais fracas que as interações intramoleculares, acarretam apenas uma pequena deformação na molécula: o ângulo entre as ligações O-H muda de  $105^\circ$  para  $109^\circ$ .

A estrutura da água é ilustrada na figura 2, onde as linhas sólidas representam as ligações covalentes e as linhas pontilhadas as ligações hidrogênio (pontes de hidrogênio),

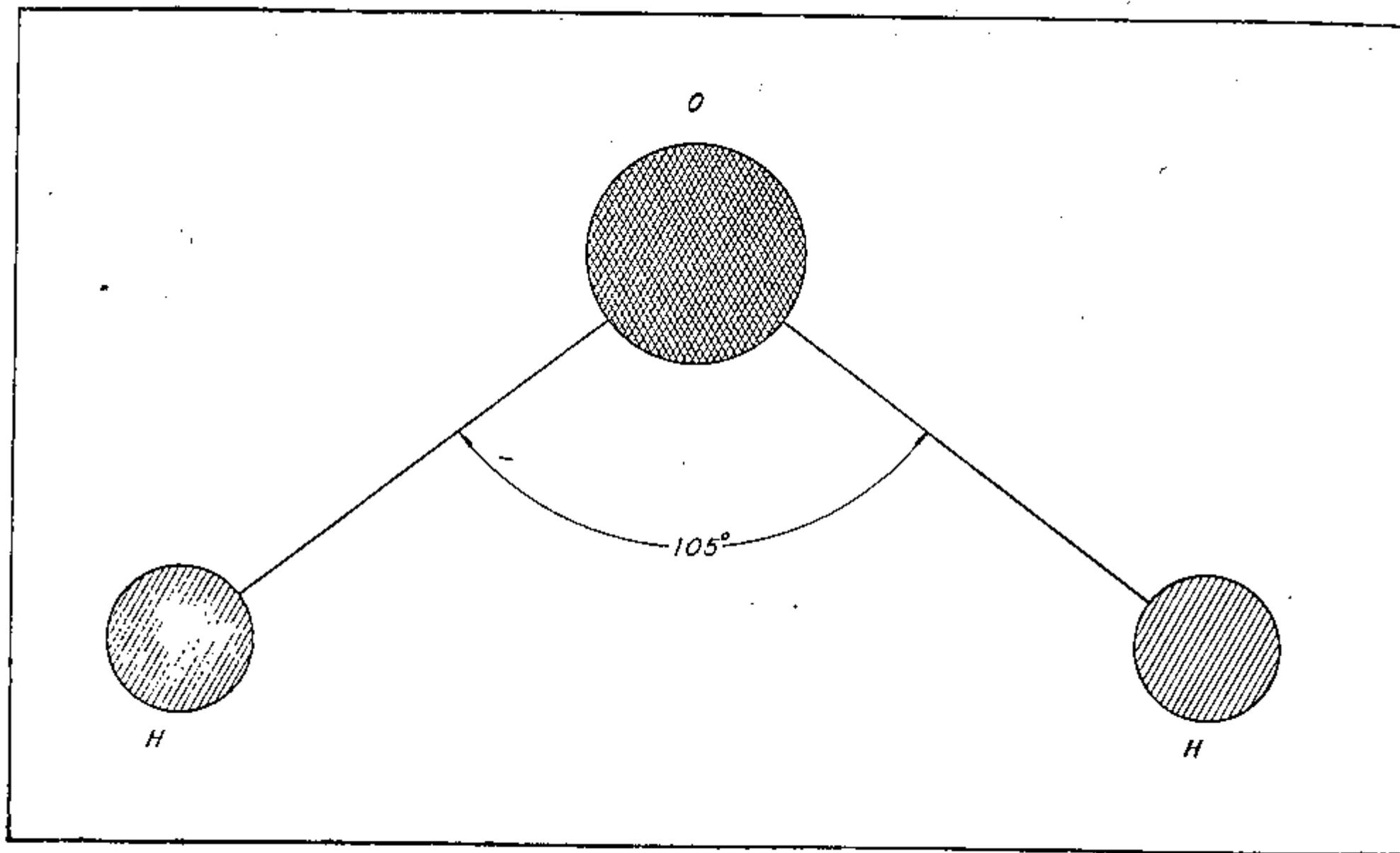


Figura 1 - Molécula de água com os dois átomos de hidrogênio ligados covalentemente ao átomo de hidrogênio.

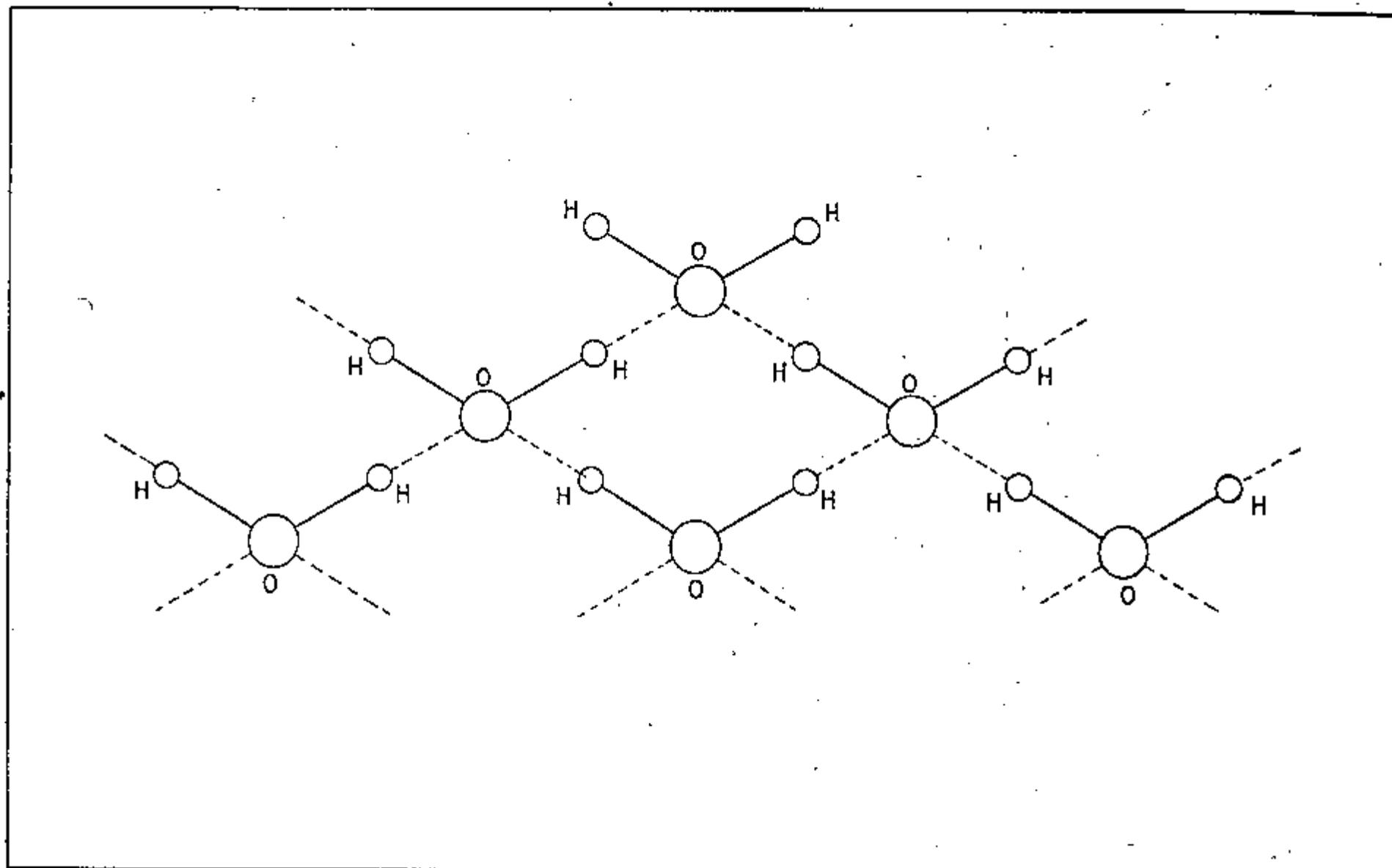


Figura 2 - Representação esquemática da estrutura da água. As linhas sólidas representam as ligações covalentes e as linhas pontilhadas as ligações hidrogênio.

cujas propriedades direcionais são responsáveis pelo fato de que cada molécula de água é circundada por apenas quatro moléculas vizinhas mais próximas, com seus centros formando um tetraédro.

Nos líquidos em geral, quanto à distribuição espacial das moléculas, existe ordem apenas a curto alcance. À medida que a distância a uma certa molécula aumenta, ocorre uma perda gradual de ordem. Esta perda é intensificada com o aumento de temperatura. Entretanto, a água, devido as ligações hidrogênicas, apresenta uma estrutura quase-cristalina com alcance maior que nos líquidos em geral (figura 3).

A idéia de uma estrutura quase-cristalina na água foi sugerida por Bernal e Fowler<sup>(1)</sup>. Com esta sugestão, conseguiram explicar de maneira coerente as anomalias nas propriedades físicas da água, como por exemplo a dependência anômala da densidade com a temperatura.

Bernal e Fowler consideram a possibilidade de haver três formas principais para o arranjo das moléculas  $H_2O$  na água: I-estrutura do tipo do gelo, relativamente rara, presente em temperaturas abaixo de  $4^{\circ}C$ ; II-estrutura semelhante ao quartzo, predominante a temperatura ambiente; III-estrutura do tipo empacotamento denso, semelhante à amônia, predominante em temperaturas e levadas. Estas formas passam continuamente de uma para outra com a mudança de temperatura.

A passagem das formas I  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  III dá-se com o aumento dos movimentos moleculares, com a conseqüente diminuição das forças dipolares de coesão e com o aumento relativo das forças de Van der Waals.

Devido ao fato do comprimento de onda dos nêutrons térmicos ser da ordem de grandeza das distâncias interatômicas e sua energia da ordem de grandeza das energias correspondentes aos movimentos térmicos dos átomos, os nêutrons térmicos são partículas de prova ideal para o estudo da estrutura e dinâmica de

cujas propriedades direcionais são responsáveis pelo fato de que cada molécula de água é circundada por apenas quatro moléculas vizinhas mais próximas, com seus centros formando um tetraédro.

Nos líquidos em geral, quanto à distribuição espacial das moléculas, existe ordem apenas a curto alcance. À medida que a distância a uma certa molécula aumenta, ocorre uma perda gradual de ordem. Esta perda é intensificada com o aumento de temperatura. Entretanto, a água, devido as ligações hidrogênicas, apresenta uma estrutura quase-cristalina com alcance maior que nos líquidos em geral (figura 3).

A idéia de uma estrutura quase-cristalina na água foi sugerida por Bernal e Fowler<sup>(1)</sup>. Com esta sugestão, conseguiram explicar de maneira coerente as anomalias nas propriedades físicas da água, como por exemplo a dependência anômala da densidade com a temperatura.

Bernal e Fowler consideram a possibilidade de haver três formas principais para o arranjo das moléculas  $H_2O$  na água: I-estrutura do tipo do gelo, relativamente rara, presente em temperaturas abaixo de  $4^{\circ}C$ ; II-estrutura semelhante ao quartzo, predominante a temperatura ambiente; III-estrutura do tipo empacotamento denso, semelhante à amônia, predominante em temperaturas e levadas. Estas formas passam continuamente de uma para outra com a mudança de temperatura.

A passagem das formas I  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  III dá-se com o aumento dos movimentos moleculares, com a conseqüente diminuição das forças dipolares de coesão e com o aumento relativo das forças de Van der Waals.

Devido ao fato do comprimento de onda dos nêutrons térmicos ser da ordem de grandeza das distâncias interatômicas e sua energia da ordem de grandeza das energias correspondentes aos movimentos térmicos dos átomos, os nêutrons térmicos são partículas de prova ideal para o estudo da estrutura e dinâmica de

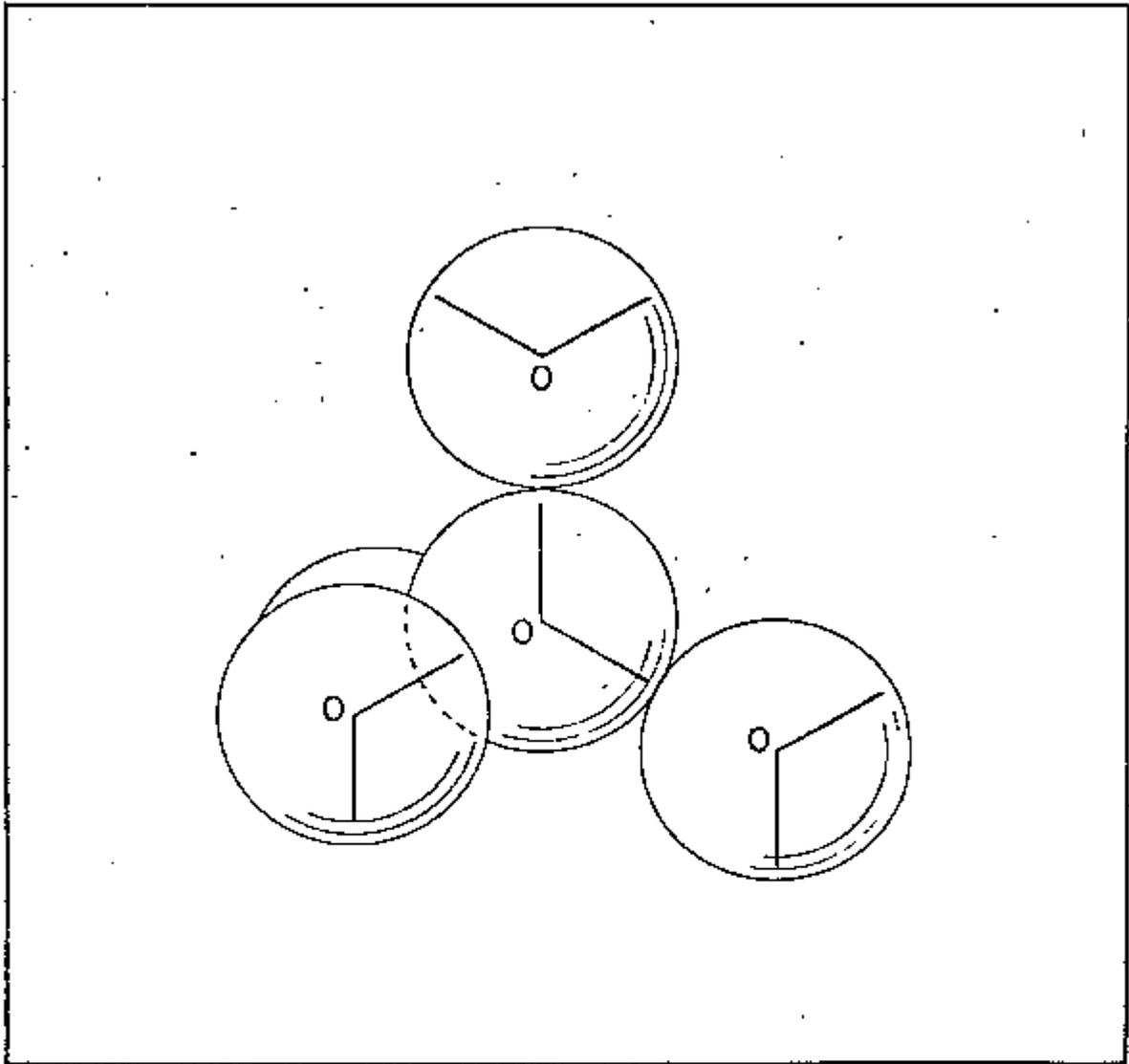


Figura 3 - Ordem a curto alcance na disposição das moléculas de água na fase líquida.

-sólidos e líquidos.

A água por se tratar de um composto hidrogenado pode ser convenientemente estudada pela técnica de espalhamento de nêutrons lentos. Isto porque a secção de choque de espalhamento do hidrogênio, predominantemente incoerente, é pelo menos uma ordem de grandeza maior quando comparada com os demais núcleos. Deste modo, a técnica de espalhamento de nêutrons é particularmente sensível aos movimentos do hidrogênio, ocorrendo no processo de espalhamento trocas de energia e quantidade de movimento entre os nêutrons e os hidrogênios.

A secção de choque duplamente diferenciada, em ângulo de espalhamento e energia transferida, para os líquidos em geral e particularmente para a água<sup>(25,46)</sup>, apresentam duas regiões distintas: uma correspondente a grandes transferências de energia, originada pelos movimentos atômicos e moleculares rotacionais e vibracionais, e outra correspondente a pequenas transferências de energia, o chamado espalhamento quase-elástico, causado pelos movimentos difusivos translacionais e vibracionais de baixa energia, representando apenas um alargamento da linha incidente.

Muitos autores, utilizando a técnica de espalhamento inelástico<sup>(5,21,25,26,27,35,36,46,52)</sup> e quase-elástico<sup>(3,4,5,23,25,26,27,29,36,46)</sup> de nêutrons, estudaram as propriedades estruturais e dinâmicas da água. Os resultados obtidos pelos vários autores para o espalhamento quase-elástico apresentam uma grande dispersão, parecendo indicar que o alargamento da linha quase-elástica é dependente da energia do nêutron incidente.

No presente trabalho estudamos os movimentos difusivos na água e sua dependência com a temperatura por meio de medidas do espalhamento quase-elástico de nêutrons pela água.

Escolhemos para a realização das experiências nêutrons térmicos com energia superior à utilizada na maioria das experiências anteriores<sup>(3,5,13,25,26,27,29,35,36,46)</sup>, (feitas com nêutrons frios), e menores que as energias utilizadas por Kottwitz<sup>(23)</sup>, de modo a podermos dar uma contribuição neste problema

da variação do alargamento da linha, correspondente ao espalhamento quase-elástico de nêutrons pela água, em função da energia do nêutron incidente.

No capítulo II são feitas considerações sobre a teoria de espalhamento de nêutrons lentos por líquidos e são apresentados os modelos utilizados para a análise dos resultados experimentais.

A descrição do arranjo experimental utilizado e suas características são apresentadas no capítulo III.

No capítulo IV estão descritos o procedimento experimental para a obtenção dos dados e o tratamento dos dados. Neste capítulo são também apresentados os resultados obtidos.

A análise e discussão dos resultados é feita no capítulo V, e finalmente no capítulo VI são apresentadas as conclusões gerais.

## CAPÍTULO II

### CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

#### II.1 - Interações de nêutrons lentos com a matéria

##### II.1.1 - Interação nêutron-núcleo

Os nêutrons interagem com a matéria de duas maneiras: a interação puramente nuclear entre o nêutron e os núcleos do alvo e a interação magnética devido ao nêutron possuir momento magnético não nulo. Das possíveis interações magnéticas a mais importante é a interação entre o momento magnético do nêutron com o momento magnético atômico, dando origem ao chamado espalhamento magnético.

A interação entre o nêutron e o núcleo processa-se de duas maneiras:

a) com a formação do núcleo composto que decai por um de seus possíveis canais de reação (ocorrendo a chamada reação nuclear);

b) sem a formação do núcleo composto, sendo o nêutron espalhado diretamente pelo campo de força nuclear, caso este, chamado de espalhamento potencial, com o núcleo se comportando como uma esfera dura.

Os canais de decaimento do núcleo composto ou canais de reação que representam um par núcleo-partícula resultante de uma reação nuclear e cada um deles num estado de energia definido em uma reação nuclear induzida por nêutrons, podem

No caso de espalhamento coerente, os centros espalhadores participam do fenômeno coletivamente, enquanto que no incoerente eles atuam individualmente. Portanto, os centros espalhadores podem participar do espalhamento de duas maneiras: em alguns aspectos eles agem coletivamente e em outros eles agem como uma série de átomos individuais.

A seção de choque total de espalhamento será dada pela soma de duas seções de choque:

$$\sigma_T = \sigma_{\text{coe}} + \sigma_{\text{inc}}$$

No caso de espalhamento coerente, deve-se somar a amplitude das ondas espalhadas pelos diferentes centros. Devido à interferência resultante do processo, as ondas espalhadas possuem uma amplitude de espalhamento característico deste processo. O quadrado desta amplitude resultante determina a componente coerente da seção de choque.

No caso de espalhamento incoerente, devemos somar os quadrados das amplitudes das ondas espalhadas individualmente sendo que a seção de choque de espalhamento incoerente é simplesmente a soma das seções de choque dos centros individuais. Se representarmos qualquer centro espalhador pelo índice  $i$ , teremos:

$$\sigma_{\text{coe}} \sim \left( \sum_i^N a_i \right)^2 \sim N^2 \sigma_i$$

$$\sigma_{\text{inc}} \sim \left( \sum_i^N a_i^2 \right) \sim N \sigma_i$$

onde  $N$  é o número de centros espalhadores com seção de choque  $\sigma_i$ .

No caso de nêutrons lentos duas são as causas que dão origem ao espalhamento incoerente:

1) Incoerência isotópica: aparece devido ao fato de núcleos de diferentes isótopos de um mesmo elemento químico possuírem amplitudes de espalhamentos diferentes. A distribuição ao acaso dos diferentes isótopos no material espalhador origina uma quebra no arranjo periódico, resultando em incoerência.

2) Incoerência de spin: é proveniente da

No caso de espalhamento coerente, os centros espalhadores participam do fenômeno coletivamente, enquanto que no incoerente eles atuam individualmente. Portanto, os centros espalhadores podem participar do espalhamento de duas maneiras: em alguns aspectos eles agem coletivamente e em outros eles agem como uma série de átomos individuais.

A seção de choque total de espalhamento será dada pela soma de duas seções de choque:

$$\sigma_T = \sigma_{\text{coe}} + \sigma_{\text{inc}}$$

No caso de espalhamento coerente, deve-se somar a amplitude das ondas espalhadas pelos diferentes centros. Devido à interferência resultante do processo, as ondas espalhadas possuem uma amplitude de espalhamento característico deste processo. O quadrado desta amplitude resultante determina a componente coerente da seção de choque.

No caso de espalhamento incoerente, devemos somar os quadrados das amplitudes das ondas espalhadas individualmente sendo que a seção de choque de espalhamento incoerente é simplesmente a soma das seções de choque dos centros individuais. Se representarmos qualquer centro espalhador pelo índice  $i$ , teremos:

$$\sigma_{\text{coe}} \sim \left( \sum_i^N a_i \right)^2 \sim N^2 \sigma_i$$

$$\sigma_{\text{inc}} \sim \left( \sum_i^N a_i^2 \right) \sim N \sigma_i$$

onde  $N$  é o número de centros espalhadores com seção de choque  $\sigma_i$ .

No caso de nêutrons lentos duas são as causas que dão origem ao espalhamento incoerente:

1) Incoerência isotópica: aparece devido ao fato de núcleos de diferentes isótopos de um mesmo elemento químico possuírem amplitudes de espalhamentos diferentes. A distribuição ao acaso dos diferentes isótopos no material espalhador origina uma quebra no arranjo periódico, resultando em incoerência.

2) Incoerência de spin: é proveniente da

dependência das forças nucleares com a orientação relativa dos spins do nêutron e do núcleo. Se o spin do núcleo for diferente de zero, durante o processo de espalhamento poderemos ter ao acaso estados com spin  $(I \pm 1/2)$ , com amplitude de espalhamento diferentes,  $a_+$  e  $a_-$ , que estão associados com cada um desses dois núcleos com postos possíveis. Cada tipo de reação ocorre ao acaso, quebrando o arranjo periódico de átomos com propriedades comuns, dando origem a um espalhamento incoerente.

Para se obter a seção de choque de espalhamento para um núcleo de spin  $I$ , devemos levar em conta as possibilidades de formação de diferentes estados de spin de sistema nêutron-núcleo.

O número de estados com spin resultante  $J = I + 1/2$  será  $p_+ = (2J + 1) = 2(I + 1)$ , resultando uma probabilidade:

$$f_+ = \frac{p_+}{p} = \frac{I + 1}{2I + 1}$$

O número de estados com spin resultante  $J = I - 1/2$  será  $p_- = (2J + 1) = 2I$ , resultando uma probabilidade:

$$f_- = \frac{p_-}{p} = \frac{I}{2I + 1}$$

onde  $f_+$  e  $f_-$  são os fatores de pesos efetivos aos dois estados nucleares possíveis.

A seção de choque para o espalhamento total (coerente + incoerente) será dada por:

$$\sigma_{\text{esp}} = 4 \pi (f_+ a_+^2 + f_- a_-^2)$$

e representa uma média ponderada das seções de choque de cada tipo.

A seção de choque para o espalhamento coerente será dada por:

$$\sigma_{\text{coe}} = 4 \pi (f_+ a_+ + f_- a_-)^2$$

que é obtida somando-se as amplitudes com os respectivos pesos e quadrando-se depois.

A amplitude de espalhamento coerente é defini-

da como:

$$a_{\text{coe}} = \left[ (f_+ a_+ + f_- a_-)^2 \right]^{1/2}$$

A secção de choque para o espalhamento incoerente é obtida através da diferença entre a secção de choque total e a secção de choque para o espalhamento coerente:

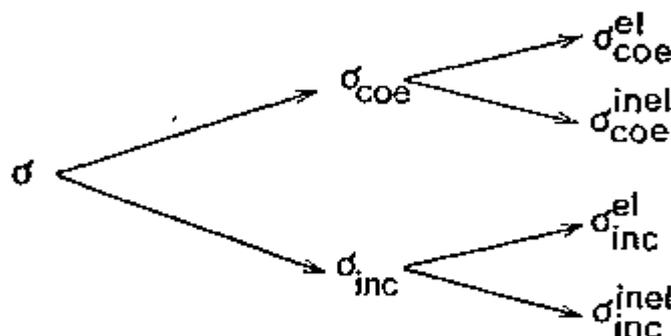
$$\sigma_{\text{inc}} = 4 \pi f_+ f_- (a_+ - a_-)^2$$

A amplitude de espalhamento incoerente é expressa como:

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

No espalhamento de nêutrons por um meio espalhador, a secção de choque total de espalhamento para núcleos ligados pode ser escrita como a soma de quatro termos:

- a) secção de choque para o espalhamento coerente elástico;
- b) secção de choque para o espalhamento coerente inelástico;
- c) secção de choque para o espalhamento incoerente elástico;
- d) secção de choque para o espalhamento incoerente inelástico.



O nêutron pode ser espalhado trocando ou não energia com o meio espalhador. Aqui, estamos denominando os termos elástico e inelástico referindo-se ao espalhamento de nêutrons com o centro espalhador no referencial de laboratório.

O espalhamento coerente fornece informações a respeito da estrutura atômica do meio espalhador. O espalhamento inelástico é importante para estudar matéria agregada e obter informações sobre vibrações de redes cristalinas, níveis de energias moleculares, níveis de energia magnéticos, movimentos translacionais em gases e líquidos, como difusão e outras propriedades nas quais o movimento é um aspecto importante e, a secção de choque coerente inelástica fornece informações sobre as propriedades

dinâmicas e estruturais do centro espalhador.

### 11.1.3 - Espalhamento de nêutrons lentos por líquidos

O estado líquido ocupa uma posição intermediária entre um gás e um sólido e é caracterizado por uma forte interação entre as partículas e um alto grau de desordem estrutural. Em cristais, a dificuldade existente com relação à interação entre as partículas são compensadas, em boa parte, pela presença de simetria translacional e na dinâmica de um gás real, a dificuldade está na posição ao acaso dos átomos, que é compensada por uma fraca interação entre as partículas. No caso de líquidos, por outro lado, essas duas dificuldades estão presentes, mas os dois fatores que as compensariam não estão.

Através de uma análise dos valores de densidade, calor específico e coeficiente de expansão volumétrica para líquidos e cristais, nota-se que<sup>(19,21)</sup> os líquidos assemelham-se mais com os sólidos do que com os gases.

Nos líquidos há uma ordem a curto alcance, onde existe uma disposição ordenada de um certo número de vizinhos mais próximos em torno de um dado átomo ou molécula. Essa disposição ordenada cessa, à medida que a distância aumenta. Devido a isso, não existe uma simetria translacional como em cristais.

Para distâncias curtas e para uma mesma substância, a disposição dos átomos ou moléculas nos líquidos é semelhante à disposição dos átomos na fase sólida. Esta semelhança entre sólidos e líquidos tem conduzido a uma idéia de estrutura quase-cristalina em líquidos, onde uma molécula interage com seus vizinhos mais próximos, formando um arranjo semelhante àquele de um cristal.

As moléculas que apresentam acentuadamente essa característica, geralmente possuem momento de dipolo diferente de zero.

Estudos da distribuição em energia dos nêutrons espalhados em vários ângulos são as principais fontes de informação sobre dinâmica de líquidos.

No espalhamento de nêutrons lentos por um meio líquido, pode-se identificar duas regiões: uma correspondente ao espalhamento inelástico e outra ao espalhamento quase-elástico.

O espalhamento quase-elástico, que rigorosamente falando é um processo inelástico, envolve pequenas transferências de energia e alargamento na linha incidente, denominada "alargamento de difusão".

O espalhamento quase-elástico de nêutrons é devido à presença, no líquido, de movimentos difusivos de baixa energia que são frequentemente considerados na aproximação clássica. O espalhamento inelástico de nêutrons é devido à troca de energia com movimentos quantizados das moléculas no líquido. Exemplos disto são as rotações e translações restritas que são, de fato, movimentos vibracionais de moléculas no campo de ação de seus vizinhos.

Os movimentos nos líquidos podem ser separados em três grupos:

- a) vibrações moleculares internas com energia da ordem de 0,1 eV;
- b) movimentos coletivos quantizados, rotações e translações restritas, esta última envolvendo movimentos vibracionais de moléculas no campo de força de seus vizinhos (movimentos análogos ao ramo acústico vibracional de uma rede cristalina);
- c) translações clássicas.

A energia dos dois últimos tipos de movimentos são da ordem de 0,01 eV ou menores.

Há um considerável acoplamento entre os movimentos coletivos quantizados e o movimento translacional clássico. A natureza desse acoplamento apresenta diferentes efeitos em diferentes líquidos e governa os detalhes no mecanismo de auto-difusão das moléculas.

Existe, de um modo geral, dois tipos de processos de auto-difusão, conhecidos como difusão contínua e difusão por saltos. No primeiro, a molécula vibra, rodada por moléculas vizinhas mais próximas, que gradualmente movem-se através do espa

ço e os campos de ação são gradualmente deformados. No modelo da difusão por saltos, a molécula realiza um certo número de vibrações numa dada vizinhança e abruptamente salta para outra vizinhança, onde continua a vibrar até o próximo salto.

## II.2 - Função de correlação de pares

O nêutron lento, ao interagir com o potencial de um determinado sistema de átomos, fornece informações a respeito desse sistema, por meio de trocas de energia cinética com os átomos.

No processo de espalhamento inelástico de nêutrons lentos por um centro espalhador, ocorrem uma transferência de quantidade de movimento  $\hbar \vec{k}$  e uma transferência de energia  $\hbar \omega$ .

Vamos supor que o centro espalhador interage com o sistema S através de um potencial  $V(\vec{r})$ . Considera-se que esse potencial seja isotrópico e central, dependendo somente da distância relativa das partículas interagentes. Por simplicidade, supõe-se que o centro espalhador possui N núcleos do mesmo tipo e com spin zero.

O potencial de interação entre nêutrons e os núcleos do sistema pode ser representado por meio do pseudo-potencial de Fermi<sup>(47,48)</sup> :

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

onde  $m$  é a massa do nêutron e  $a$  é a amplitude de espalhamento do núcleo ligado, supostos todos idênticos.

Utilizando a primeira aproximação de Born<sup>(47,48)</sup>, para o espalhamento inelástico de nêutrons lentos, onde o potencial de interação é o pseudo-potencial de Fermi, a secção de choque de espalhamento duplamente diferencial é definida como:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\epsilon} = \frac{m^3}{2\pi^2 \hbar^6} \frac{k}{k_0} W(\vec{k}) \sum_{n_0} p_{n_0} \sum_n \left| \left[ \sum_{j=1}^N \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_j) \right]_{n_0}^n \right|^2 \cdot \delta \left\{ k^2 - k_0^2 + \frac{2m}{\hbar^2} (E_n - E_{n_0}) \right\}$$

onde  $m$ ,  $\vec{k}_0$  e  $\vec{k}$  são a massa e vetores de onda inicial e final do nêutron.  $\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}$  é o vetor transferência de quantidade de movimento. O operador  $\vec{r}_j$  refere-se às posições das  $N$  partículas do sistema espalhador  $S$ , cujos estados quânticos inicial e final são denotados por  $n_0$  e  $n$ , possuindo energias  $E_{n_0}$ ,  $E_n$ , respectivamente.  $\left[ \dots \right]_{n_0}^n$  representa o elemento de matriz e  $p_{n_0}$  é o peso estatístico do estado inicial  $n_0$ .

A função  $W(\vec{K})$  é definido por:

$$W(\vec{K}) = \left\{ \int \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) V(r) d\vec{r} \right\}^2$$

A transferência de momento e energia durante o processo de espalhamento são dados por:

$$\begin{aligned} \hbar\vec{K} &= \hbar(\vec{k}_0 - \vec{k}) \\ \hbar\omega &= (\hbar^2/2m)(k_0^2 - k^2) \end{aligned}$$

Pode-se escrever a equação 1 como:

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\epsilon} = A S(\vec{K}, \omega) \quad 2$$

$$\text{onde } A = \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^5} \frac{k}{k_0} W(\vec{K}) \quad 3$$

$$e \quad S(\vec{K}, \omega) = \sum_{n_0} p_{n_0} \sum_n \left| \left[ \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_j) \right]_{n_0}^n \right|^2 \cdot \delta \left\{ \omega + \frac{E_{n_0} - E_n}{\hbar} \right\} \quad 4$$

Para uma dada transferência de quantidade de movimento e energia,  $S(\vec{K}, \omega)$  é independente da massa e energia da partícula espalhada, bem como do potencial de interação.  $S(\vec{K}, \omega)$  é chamada "lei de espalhamento" do sistema  $S$ .

A equação 3 depende das propriedades individuais das partículas de  $S$  e do potencial espalhador.

A lei de espalhamento é a transformada de Fourier em  $\vec{r}$  e  $t$  da função de correlação de pares no espaço e tempo,  $G(\vec{r}, t)$  (42, 47) :

$$S(\vec{K}, \omega) = \frac{N}{2\pi} \int \exp \left[ i(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t) \right] G(\vec{r}, t) d\vec{r} dt \quad 5$$

A secção de choque duplamente diferencial pode ser escrita como uma soma de componentes coerente e incoerente<sup>(48)</sup>:

$$\frac{d^2_{\sigma}}{d\Omega d\epsilon} = \frac{d^2_{\sigma \text{ coe}}}{d\Omega d\epsilon} + \frac{d^2_{\sigma \text{ inc}}}{d\Omega d\epsilon} \quad 6$$

que podem ser expressos em termos das funções de correlação:

$$\left(\frac{d^2_{\sigma}}{d\Omega d\epsilon}\right)_{\text{coe}} = \frac{a^2_{\text{coe}}}{2\pi\hbar} N \frac{k}{k_0} \int \exp[i(\vec{K}\cdot\vec{r} - \omega t)] G(\vec{r}, t) d\vec{r} dt \quad 7$$

$$\left(\frac{d^2_{\sigma}}{d\Omega d\epsilon}\right)_{\text{inc}} = \frac{a^2_{\text{inc}}}{2\pi\hbar} N \frac{k}{k_0} \int \exp[i(\vec{K}\cdot\vec{r} - \omega t)] G_s(\vec{r}, t) d\vec{r} dt \quad 8$$

sendo  $a_{\text{coe}}$  e  $a_{\text{inc}}$  respectivamente as amplitudes de espalhamento coerente e incoerente para núcleos ligados.

A secção de choque de espalhamento coerente está relacionada com transformada de Fourier da função de correlação total, enquanto que a secção de choque de espalhamento incoerente está relacionada com a transformada de Fourier da função de auto-correlação,  $G_s$ , que descreve a dinâmica de partículas individualmente.

Os sub-índices coe e inc referem-se à procedência dessas funções com respeito às secções de choque características do processo de espalhamento coerente e incoerente.

Podemos re-escrever a secção de choque duplamente diferencial da seguinte forma:

$$\frac{d^2_{\sigma \text{ coe}}}{d\Omega d\epsilon} = \frac{k}{\hbar k_0} a^2_{\text{coe}} S_{\text{coe}}(\vec{K}, \omega) \quad 9$$

$$\frac{d^2_{\sigma \text{ inc}}}{d\Omega d\epsilon} = \frac{k}{\hbar k_0} a^2_{\text{inc}} S_{\text{inc}}(\vec{K}, \omega) \quad 10$$

As funções  $S_{\text{coe}}(\vec{K}, \omega)$  e  $S_{\text{inc}}(\vec{K}, \omega)$  são chamadas, respectivamente, lei de espalhamento coerente e incoerente do sistema S, sendo dadas por:

$$S_{\text{coe}}(\vec{K}, \omega) = \frac{N}{2\pi} \int \exp[i(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t)] G(\vec{r}, t) d\vec{r} dt \quad 11$$

$$S_{\text{inc}}(\vec{K}, \omega) = \frac{N}{2\pi} \int \exp[i(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t)] G_s(\vec{r}, t) d\vec{r} dt \quad 12$$

$G(\vec{r}, t)$  representa a correlação entre as posições de duas partículas em instantes diferentes, podendo ser subdividida em duas partes (48) :

$$G(\vec{r}, t) = G_s(\vec{r}, t) + G_d(\vec{r}, t) \quad 13$$

$G_s(\vec{r}, t)$  e  $G_d(\vec{r}, t)$  são definidas da seguinte forma:

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

$$G_d(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j=1}^N \int d\vec{r}' \delta(\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}') \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j(t)) \right\rangle \quad 14$$

onde as funções  $\delta$  são operadores de integrais de Fourier.

$G_s$  dá a correlação nas posições de uma mesma partícula em instantes diferentes, sendo chamada de função de auto-correlação, e,  $G_d$  descreve a correlação de pares de partículas distintas, sendo chamada de função de correlação distinta.

Para  $t=0$ , todos operadores da equação 14 comutam e resulta:

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

Este caso limite é chamada de aproximação estática.

$g(\vec{r})$  é a função de correlação de pares instantânea, que descreve a distribuição instantânea de partículas no sistema, relativa a uma dada partícula situada na origem.

A forma geral da função  $g$  é mostrada na figura 4. O caso a) corresponde a um gás monoatômico, o caso b), a uma direção determinada num cristal simples e o caso c), aplica-se aos líquidos.

A grandeza  $g_0$  é proporcional à densidade média de átomos no sistema. A presença de picos nítidos para  $r$  pequenos, no caso c), reflete a presença de uma ordem a curto-alcance na disposição das partículas no líquido. Para valores de  $r$  grandes nota-se um alisamento da função  $g(r)$  que indica a ausência de

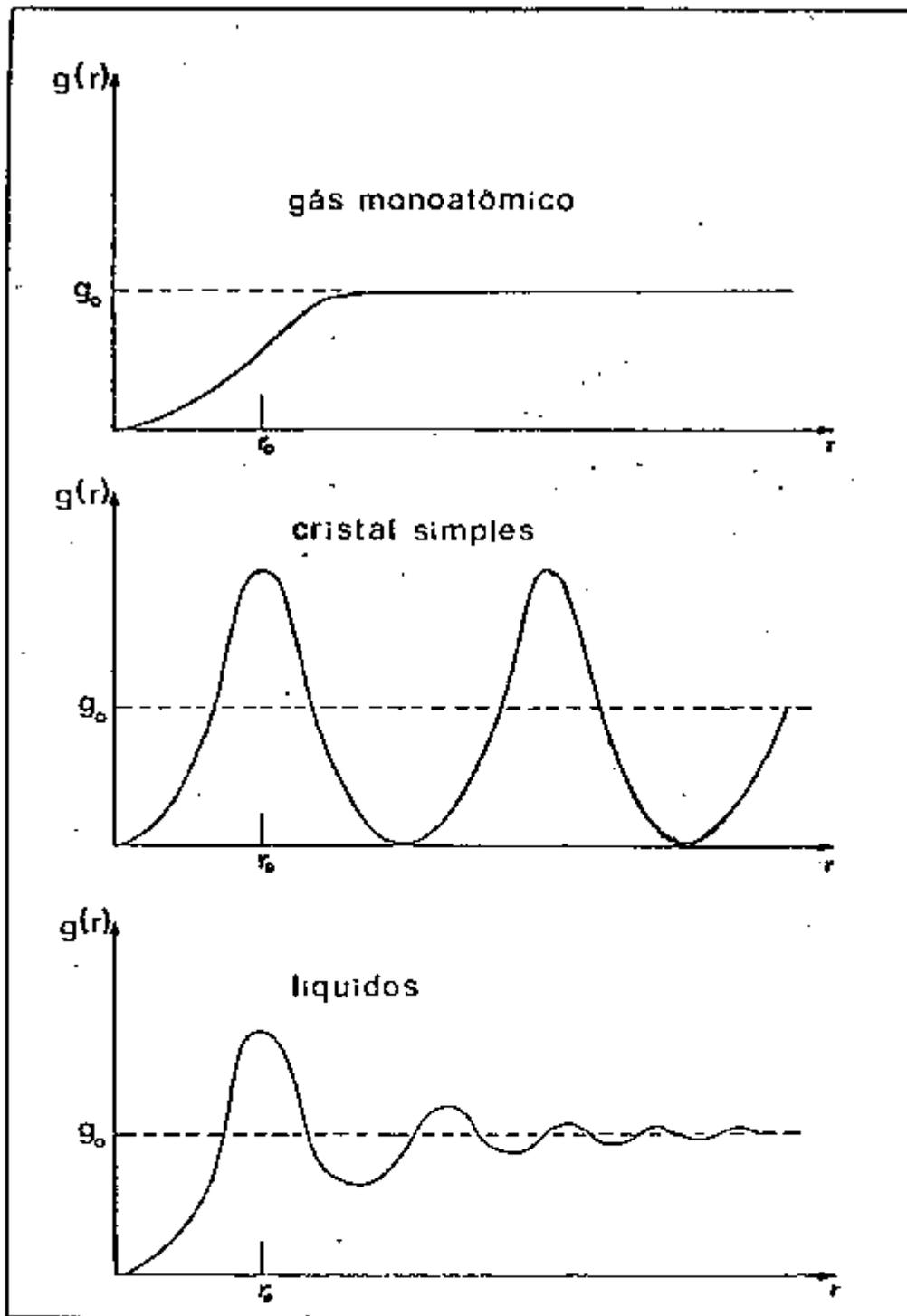


Figura 4 - Forma geral de função  $g(r)$ . a) para um gás monoatômico; b) para um cristal e c) para líquidos.

uma ordem a longo alcance, ordem esta existente em sistemas ordenados, como os cristais. Nota-se que  $g(r)$  para materiais policristalinos é semelhante aos líquidos.

Vemos portanto, que os líquidos se situam entre os sólidos e gases (em termos de  $g(r)$ ), aproximando suas características às dos sólidos.

A correlação entre partículas ou moléculas é caracterizada por dois parâmetros, o alcance de correlação  $r_0$  e o tempo de relaxação  $t_0$ . O primeiro determina a dimensão da região em que o movimento de uma partícula afeta o movimento de outra partícula, possuindo ordem de grandeza da distância interatômica na matéria,  $10^{-8}$  cm. O tempo de relaxação corresponde ao tempo decorrido entre a produção de uma perturbação num ponto, devido ao movimento de uma partícula, até o instante em que a mesma é amortecida.

Se a distância entre as partículas for maior que  $r_0$  e se elas estiverem separadas por um intervalo de tempo maior que  $t_0$ , pode-se desprezar a correlação entre seus movimentos. Esses dois parâmetros determinam a ordem de grandeza das transferências médias de quantidade de movimento e energia, trocadas no processo de espalhamento.

Quando ocorre uma variação de  $G(\vec{r}, t)$  no tempo, o espalhamento e a distribuição angular são afetadas somente se as partículas permanecerem durante um tempo  $t_0$ , dentro do alcance de correlação  $r_0$ .

As funções de distribuição de pares no espaço e tempo de Van Hove são complexas, mas possui simetria hermitiana. Isto implica que a lei de espalhamento seja uma função real. O fato da função de correlação ser complexa reflete a natureza quântica do sistema.

Van Hove<sup>(47)</sup> dá uma interpretação física da parte real e imaginária de  $G(\vec{r}, t)$ . Ele mostra que  $\text{Re } G(\vec{r}, t)$  está relacionada com a flutuação da densidade no sistema e  $\text{Im } G(\vec{r}, t)$  está relacionada com a dissipação da perturbação da densidade local do sistema, induzida pelos nêutrons incidentes. A parte  $\text{Re } G(\vec{r}, t)$  é uma função par em  $t$ , enquanto que  $\text{Im } G(\vec{r}, t)$  é uma função ímpar em  $t$ .

## II.3 - Modelos utilizados na análise da linha quase-elástica

### II.3.1 - Difusão translacional simples de glóbulos

No modelo proposto por Egelstaff<sup>(7)</sup> a auto-difusão é considerada como um fenômeno cooperativo, em que moléculas vizinhas movem-se coletivamente em movimento browniano. A equação de Langevin é usada para descrever os movimentos desses glóbulos, aproximadamente rígidos, e a massa considerada seria a massa do glóbulo.

Como a equação de Langevin possui comportamento impróprio para tempos curtos e viola o teorema da flutuação e dissipação, Egelstaff<sup>(9)</sup> expressou a função de correlação dependente do tempo em termos de uma variável, chamada "tempo  $y$ ", que se torna real quando o tempo real é substituído pela variável tempo introduzida por Schofield<sup>(38)</sup>,  $t \rightarrow t + i\beta(\hbar/2)$ . O "tempo  $y$ ", introduzido por Egelstaff é definido por  $y^2 = (t^2 - i\beta\hbar t)$ , onde  $\beta$  é dada por  $(1/k_B T)$  e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

Egelstaff e Schofield<sup>(10)</sup> supuseram a seguinte função largura para o modelo difusivo:

$$w_D(t) = D \left[ (y^2 + 1/(\xi^2))^{1/2} - 1/\xi \right] \quad 15$$

onde  $D$  é a constante macroscópica de auto-difusão e  $\xi = 1/(M\beta D)$ , onde  $M$  é a massa do glóbulo. A função largura total também contém contribuições de translações restritas e outros tipos de movimentos, que dá origem ao espalhamento inelástico e pode ser incluído na função largura  $w_B(t)$ . Logo, tem-se que:

$$w(t) = w_D(t) + w_B(t) \quad 16$$

$w_D(t)$  representa para tempos grandes, os movimentos difusivos do centro espalhador e  $w_B(t)$ , os movimentos ligados, como por exemplo os movimentos de um átomo espalhador que pertence a uma molécula.

A forma dada na equação 15 foi escolhida de forma que a lei de espalhamento calculada da transformada de Fourier de  $G_s(\vec{r}, t)$  fosse dada da seguinte forma<sup>(7,10)</sup>:

$$\tilde{S}_D^{\text{inc}}(\vec{K}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} \exp(-K^2 w_D(t)) dt = \exp(K^2 D/\xi - \hbar \beta \omega/2) \cdot \frac{1}{\pi} \frac{K^2 D/\xi'}{[\omega^2 + (DK^2)^2]^{1/2}} K_1 \left\{ \left[ \omega^2 + (DK^2)^2 \right]^{1/2} / \xi' \right\} \quad 17$$

onde  $1/\xi' = (1/\xi^2) + \hbar^2 \beta^2/4)^{1/2}$  e  $K_1(z)$  é a função de Bessel modificada de segunda espécie.

Para  $K^2 D/\xi \ll 1$ , a lei de espalhamento na equação 17 se torna lorentziana com a mesma largura da difusão simples:

$$\Delta E = \hbar DK^2 \quad 18$$

e é gaussiana para  $K^2 D/\xi \gg 1$ :

$$\Delta E = \hbar (2 \ln 2)^{1/2} (DK^2 \xi')^{1/2} \quad 19$$

Neste modelo simplificado do movimento difusivo do centro espalhador, o parâmetro  $1/\xi$ , que tem unidade de tempo, pode ter duas interpretações. Em uma delas, representa o tempo que o átomo permanece oscilando em torno de sua posição de equilíbrio antes que ele continue a se difundir livremente. O parâmetro  $1/\xi$  também fornece o tamanho do glóbulo através da relação  $1/\xi = \hbar \beta D = \hbar D / (k_B T)$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura do sistema.

A lei de espalhamento pode ser convenientemente escrita da seguinte forma:

$$S^{\text{inc}}(\vec{K}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} S_D^{\text{inc}}(\vec{K}, \omega - \omega') S_B^{\text{inc}}(\vec{K}, \omega') d\omega' \quad 20$$

onde  $S_D^{\text{inc}}(\vec{K}, \omega)$  corresponde a  $w_D(t)$  e  $S_B^{\text{inc}}(\vec{K}, \omega)$  a  $w_B(t)$ .  $w_B(t)$  contém os movimentos internos dos glóbulos e supõe-se possuir propriedades semelhantes aos sólidos e para o cálculo de  $S_B^{\text{inc}}(\vec{K}, \omega)$  pode ser utilizada a expansão "quase-fonon".

Eyring<sup>(11)</sup> deduziu uma fórmula que relaciona a distância entre partículas que se movem no meio de outras, com as constantes de difusão ( $D$ ) e de viscosidade ( $\eta$ ). Este cálculo pode ser aplicado ao modelo globular se supormos que o líquido seja relativamente incompressível, ou seja, que a distância entre glóbulos seja igual ao diâmetro ( $2R_g$ ) de um glóbulo. Além disso se os glóbu

los forem simétricos, a fórmula de Eyring para a viscosidade se torna (8):

$$2R_g = \frac{k_b T}{\eta D} \quad 21$$

Para determinar  $R_g$  da massa do glóbulo,  $M^*$ , considera-se que cada molécula ocupa um volume  $v_a$ . Isto conduz a seguinte relação:

$$\frac{4\pi}{3} R_g^3 = v_a \frac{M^*}{M} \quad 22$$

onde  $\frac{M^*}{M} = \frac{1}{K\beta D\xi}$ , sendo  $M$  a massa de uma molécula.

Combinando as equações 21 e 22, obtém-se para a constante  $\xi$ , que entra na equação 15, a seguinte relação:

$$\frac{1}{\xi} = \frac{4\pi}{3} \frac{M\beta D}{v_a} \left( \frac{1}{2\eta\beta D} \right)^3 \quad 23$$

A largura medida do espalhamento quase-elástico fornece informações sobre o tamanho do glóbulo ou expressando mais convenientemente, sobre a distância de correlação média.

### II.3.2 - Difusão rotacional de moléculas ou glóbulos

Se considerarmos que a molécula ou glóbulo possui movimento rotacional numa determinada posição do espaço, como um ponto da rede cristalina, os movimentos dessas moléculas ou glóbulos consistirão, em média, das seguintes etapas (6):

1) partindo de um tempo inicial ( $t=s$ ), serão observados alguns modos de curto período, (por exemplo: oscilação torsional, pequenos saltos angulares, rotações livres, etc.);

2) as forças entre moléculas ou glóbulos no cristal causarão, eventualmente, uma "perda de memória" em relação aos movimentos menos recentes. Suponhamos que essa perda de memória ocorra no tempo  $t=s+\tau$ . Esse tempo corresponderá, em geral, a um ou a uma combinação de saltos aleatórios do eixo molecular ou uma mudança aleatória na velocidade angular;

3) depois desse tempo, modos de períodos curtos repetem-se para um novo período  $\tau$ , quando a perda de memória volta a ocorrer e assim por diante. Portanto, os movimentos de tempos longos são causados por uma repetição aleatória dos modos de

tempos curtos sobre vários ciclos ( $t = s + n\tau$ ,  $n \rightarrow \infty$ ).

Consideremos três tipos de difusão que são compatíveis com a descrição acima para o movimento rotacional:

1) difusão simples: onde a difusão rotacional é considerada como a composição de uma série de pequenos movimentos rotacionais aleatórios;

2) difusão por saltos: onde o eixo molecular tem uma direção fixa no espaço, por um tempo  $\tau$ , e instantaneamente salta para uma nova direção;

3) difusão livre: onde a direção do eixo molecular (feita a média com relação aos movimentos de curta duração) possui um movimento rotacional livre durante o tempo  $\tau$  e então salta, instantaneamente, para uma nova orientação espacial (é equivalente ao movimento rotacional Browniano).

Egelstaff (6) considera a difusão rotacional de moléculas num líquido como um fenômeno cooperativo.

As suposições feitas para a resolução do problema são as seguintes:

1) a molécula se encontra no estado fundamental (vibracional) e não é excitada no processo de espalhamento;

2) o movimento do centro de gravidade da molécula não está correlacionado com a rotação da molécula.

A partir dessas suposições, a secção de choque duplamente diferencial em função da lei de espalhamento,  $S_R$ , que está relacionada com a contribuição rotacional do movimento das moléculas, pode ser escrita como (39,40):

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\epsilon} = \left(\frac{E}{E_0}\right)^{1/2} \exp\left(-K^2 \frac{u^2}{6}\right) S_R(\vec{K}, \omega) \quad 24$$

onde

$$S_R(\vec{K}, \omega) = j_0^2(K \bar{d}) \delta(\omega) + \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) j_l^2(K \bar{d}) \tilde{F}_l(\omega) \quad e,$$

$$\tilde{F}_l(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt \exp(-i\omega t) F_l(t)$$

sendo:

$F_l(t)$ , a função de correlação rotacional,

$j_l$  são as funções de Bessel de ordem  $l$ ,  
 $\bar{d}$  é a distância do átomo espalhador até o centro de massa do glóbulo,

$u^2$  é definido pela relação:

$$\langle [\vec{R}(\infty) - \vec{R}(0)]^2 \rangle = 3u^2 \quad 25$$

onde  $\vec{R}(t)$  é o vetor posição do centro de massa do glóbulo em relação a um sistema de referência,

$E$  e  $E_0$  são respectivamente a energia final e inicial do nêutron.

Na lei de espalhamento correspondente a difusão rotacional, a presença do termo  $\delta(\omega)$  para  $l=0$  indica que o centro de massa da molécula não se move, ou seja, que o movimento do centro de massa não está contribuindo para o fenômeno de espalhamento.

A difusão rotacional de moléculas ou glóbulos foi discutida por muitos autores (6,16,39,40).

Introduzindo-se o coeficiente de difusão rotacional,  $D_r$ , obtém-se para a meia largura na meia altura da função  $\tilde{F}_l(\omega)$  as seguintes expressões, dependendo do tipo de difusão considerado:

a) difusão simples:

$$\tilde{F}_l(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{l(l+1) D_r}{\left\{ \omega^2 + [l(l+1) D_r]^2 \right\}} \quad 26$$

$$\Delta\omega_l = l(l+1) D_r$$

b) difusão por saltos:

$$\Delta\omega_l = \frac{l(l+1) D_r}{\left[ 1 + l(l+1) D_r \tau \right]} \quad 27$$

c) difusão livre:

$$\Delta\omega_l = \frac{l(l+1) D_r}{\left[ 1 + l(l+1) D_r \tau \right]^{1/2}} \quad 28$$

$\Delta\omega_l$  é definido como a meia largura na meia altura de  $\tilde{F}_l(\omega)$ .

Cada  $\Delta\omega_l$  descrito acima fornece um determinado componente do momento angular total da molécula ou glóbulo que possui movimento rotacional. Experimentalmente o que obtemos é a

$j_l$  são as funções de Bessel de ordem  $l$ ,  
 $\bar{d}$  é a distância do átomo espalhador até o centro de massa do glóbulo,

$u^2$  é definido pela relação:

$$\langle [\vec{R}(\infty) - \vec{R}(0)]^2 \rangle = 3u^2 \quad 25$$

onde  $\vec{R}(t)$  é o vetor posição do centro de massa do glóbulo em relação a um sistema de referência,

$E$  e  $E_0$  são respectivamente a energia final e inicial do nêutron.

Na lei de espalhamento correspondente a difusão rotacional, a presença do termo  $\delta(\omega)$  para  $l=0$  indica que o centro de massa da molécula não se move, ou seja, que o movimento do centro de massa não está contribuindo para o fenômeno de espalhamento.

A difusão rotacional de moléculas ou glóbulos foi discutida por muitos autores (6,16,39,40).

Introduzindo-se o coeficiente de difusão rotacional,  $D_r$ , obtém-se para a meia largura na meia altura da função  $\tilde{F}_l(\omega)$  as seguintes expressões, dependendo do tipo de difusão considerado:

a) difusão simples:

$$\tilde{F}_l(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{l(l+1) D_r}{\left\{ \omega^2 + [l(l+1) D_r]^2 \right\}} \quad 26$$

$$\Delta\omega_l = l(l+1) D_r$$

b) difusão por saltos:

$$\Delta\omega_l = \frac{l(l+1) D_r}{\left[ 1 + l(l+1) D_r \tau \right]} \quad 27$$

c) difusão livre:

$$\Delta\omega_l = \frac{l(l+1) D_r}{\left[ 1 + l(l+1) D_r \tau \right]^{1/2}} \quad 28$$

$\Delta\omega_l$  é definido como a meia largura na meia altura de  $\tilde{F}_l(\omega)$ .

Cada  $\Delta\omega_l$  descrito acima fornece um determinado componente do momento angular total da molécula ou glóbulo que possui movimento rotacional. Experimentalmente o que obtemos é a

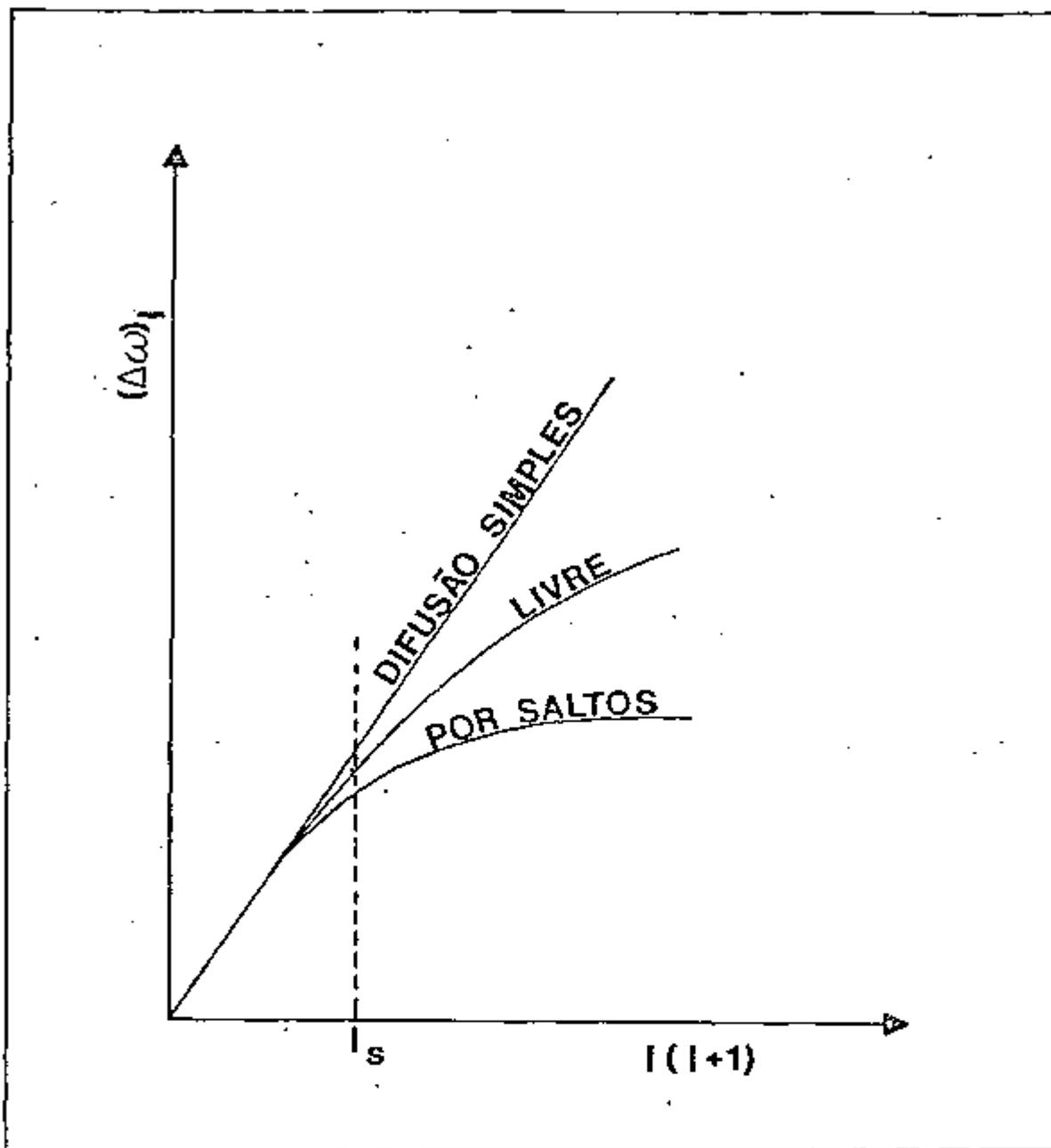


Figura 5 -  $(\Delta\omega)_l$  em função de  $l(l+1)$ , para os três modelos considerados para a difusão rotacional.  $s$  é o valor máximo de  $l$  em que todos os modelos se aproximam da difusão simples.

$$G_S(\vec{r}, t) = \pi^{-3/2} [w(t)]^{-3} \exp[-r^2/w^2(t)] \quad 29$$

O fator  $\pi^{-3/2} [w(t)]^{-3}$  é o fator de normalização.

$w(t)$  é a função largura que depende somente do tempo e descreve totalmente a dinâmica da partícula.

O modelo de gás perfeito, descrito pela função gaussiana em  $r$ , possui largura igual a:

$$w(t) = v_0 |t| \quad 30$$

onde  $v_0$  é igual a  $(2k_B T/M)^{1/2}$ , sendo  $M$  a massa da partícula,  $T$  a temperatura do gás e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

Substituindo a equação 30 na 29 teremos:

$$G_S(\vec{r}, t) = \pi^{-3/2} v_0^{-3} |t|^{-3} \exp[-r^2/(v_0 t)^2] \quad 31$$

Tomando-se a transformada de Fourier da equação 31, utilizando-se a relação 12, obtemos a função de espalhamento incoerente:

$$S_{inc}(\vec{K}, \omega) = \left[ 2 \pi^{1/2} / (K v_0) \right] \exp[-\omega^2 / (K v_0)^2] \quad 32$$

Para valores de  $K$  grandes, a equação 32 é uma função gaussiana em  $\omega$ , com meia largura na meia altura dada por:

$$\Delta\omega = \left( \frac{2k_B T}{M} \right)^{1/2} \sqrt{\ln 2} \quad K = \sqrt{\ln 2} \quad v_0 K \quad 33$$

Para um gás,  $S_{inc}(\vec{K}, \omega)$  pode ser obtido através da teoria cinética dos gases e para líquidos,  $S_{inc}(\vec{K}, \omega)$  é obtido por meio de uma generalização da teoria do movimento browniano.

Considerando o modelo da difusão simples, onde uma partícula realiza movimentos aleatórios, a função largura é igual a:

$$w(t) = 2(D|t|)^{1/2} \quad 34$$

Portanto<sup>(42)</sup>:

$$G_D(\vec{r}, t) = (4 \pi D |t|)^{-3/2} \exp[-r^2/(4D|t|)] \quad 35$$

A transformada de Fourier da equação 35 é:

$$S_{\text{inc}}(\vec{K}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{DK^2}{\omega^2 + (DK^2)^2} \quad 36$$

Para valores de  $K$  pequenos, a equação 36 é uma função lorentziana em  $\omega$ , com meia largura na meia altura da da por:

$$\Delta\omega = DK^2 \quad 37$$

onde  $D$  é o coeficiente de auto-difusão.

Quando  $K$  aumenta,  $S_{\text{inc}}(\vec{K}, \omega)$  transforma-se de uma lorentziana, para valores de  $K$  pequenos, para uma gaussiana para valores de  $K$  grandes (10,42). Na figura 6 está representada a função de espalhamento incoerente. Para gases, líquidos ou sólidos essa função é lorentziana no limite  $K \rightarrow 0$  e gaussiana no limite  $K \rightarrow \infty$ . O comportamento para valores de  $K$  intermediários depende do estado termodinâmico do sistema. Para sólidos harmônicos, gás ideal e em sistemas onde os movimentos dos átomos ou moléculas são descritos pela equação de Langevin, a aproximação gaussiana, para a função de auto-correlação, é correta tanto no limite para tempos curtos (transferências grandes de energia) como no limite para tempos longos (transferências pequenas de energia) (34,44,49). Para sistemas harmônicos e isotrópicos essa aproximação é correta para qualquer intervalo de tempo (10,37,48).

Na figura 7, o quadrado da largura da função de auto-difusão,  $w^2(t)$ , está representada em função de  $t$ , para o modelo de gás perfeito e para o modelo da difusão simples.

No modelo de gás perfeito e no modelo da difusão simples, a largura da distribuição aumenta à medida que o valor de  $t$  cresce. Para líquidos, essa largura encontra-se entre esses dois modelos:

$$\begin{cases} w(t) \rightarrow v_0 |t|, & |t| \ll 10^{-13} \text{ s} \\ w(t) \rightarrow 2(D|t| + c)^{1/2}, & |t| \gg 10^{-13} \text{ s} \end{cases}$$

$D$  é o coeficiente de auto-difusão e  $c$  é uma constante a ser determinada pelo mecanismo de difusão do sistema (19,49). Nos líquidos, para valores intermediários de  $t$ , a forma de  $G_{\text{B}}(\vec{r}, t)$  afasta-se de uma gaussiana (37), de maneira que não é conhecida a forma precisa de  $w(t)$ .

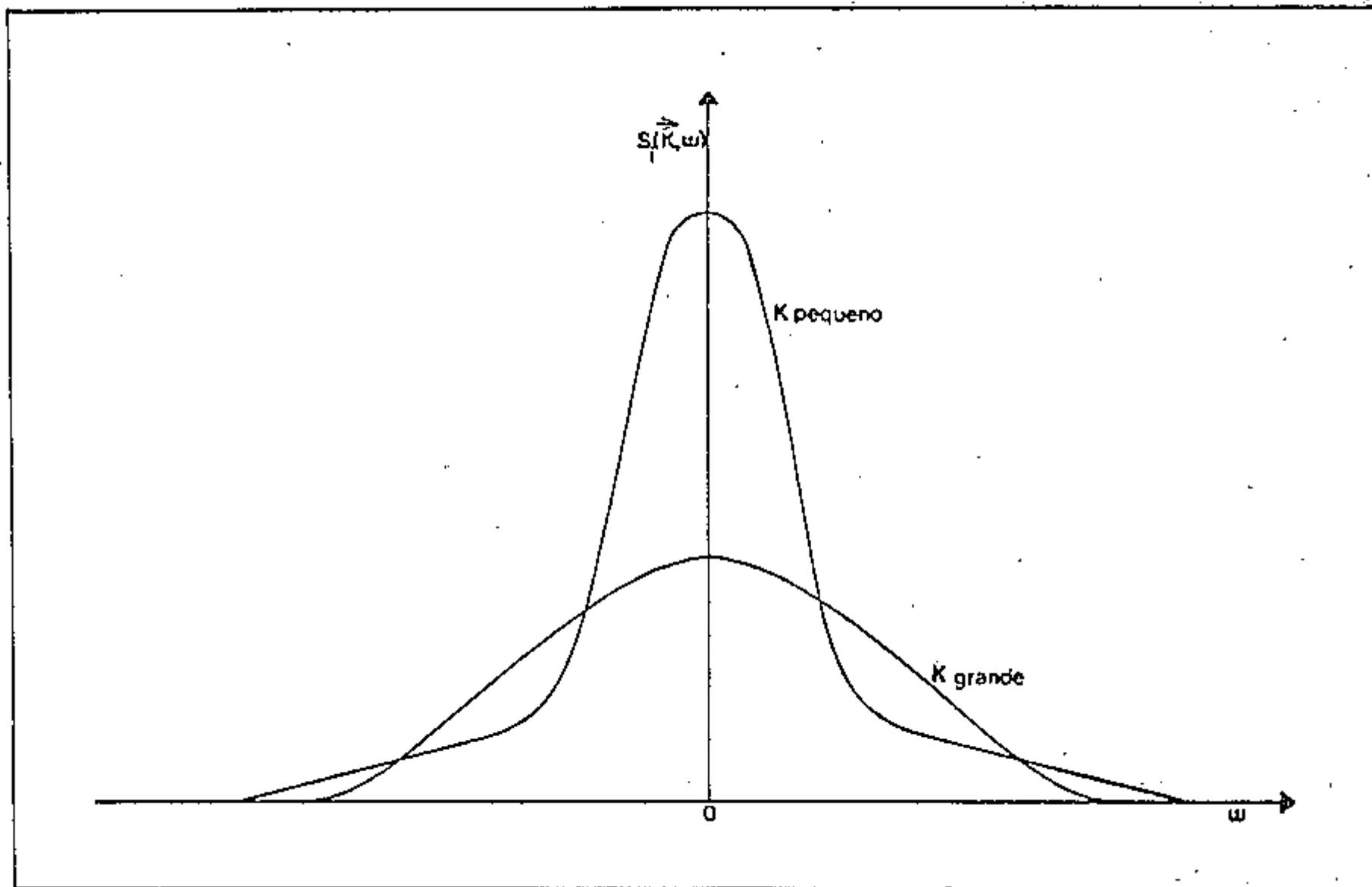


Figura 6 - A função de espalhamento incoerente para um gás, líquido ou sólido é lorentziana no limite  $K \rightarrow 0$  e gaussiana no limite  $K \rightarrow \infty$ .

O quadrado da largura da função de auto-difusão em função de  $t$  para líquidos, na aproximação clássica, está representada na figura 7. Durante intervalos de tempo suficientemente curtos, as moléculas deslocam-se como se fossem partículas livres pois as velocidades das mesmas não são afetadas por campos de forças e, para intervalos de tempos longos, os movimentos das partículas aproximam-se da difusão simples.

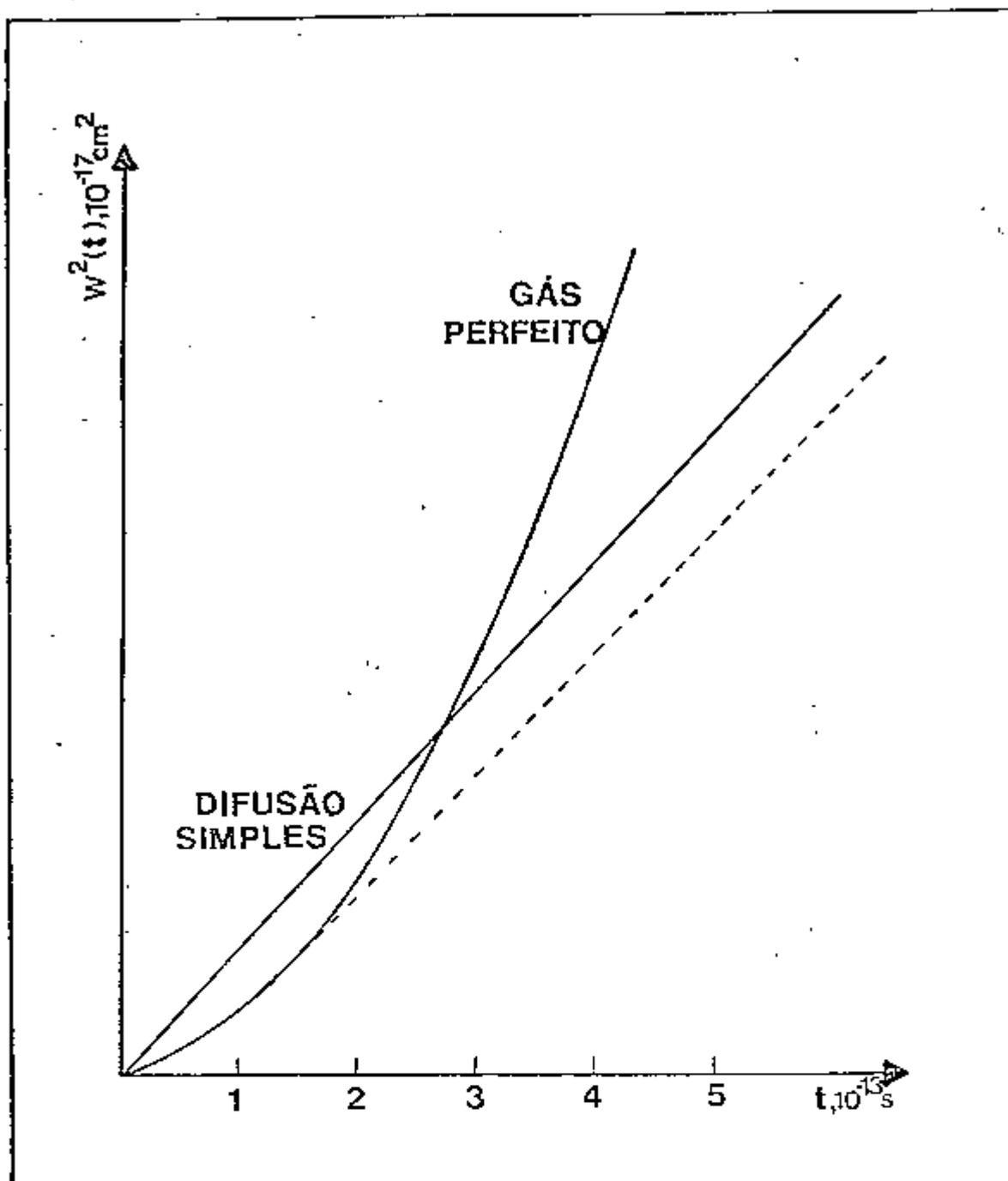


Figura 7 - Quadrado da largura da função de auto-difusão em função de  $t$ , para o modelo de gás perfeito e para o modelo de difusão simples.

## CAPÍTULO III

### ARRANJO EXPERIMENTAL

#### III.1 - Espectrômetro de Três Eixos

As medidas do espalhamento quase-elástico de nêutrons pela água foram realizadas utilizando-se o Espectrômetro de Cristal de Três Eixos do IPEN<sup>(14,15)</sup>.

Nesse espectrômetro a monocromatização do feixe incidente na amostra e a análise em energia dos nêutrons espalhados são feitas por meio de difração em cristais.

Um diagrama esquemático do espectrômetro pode ser visto na figura 8.

##### III.1.1 - Obtenção do feixe incidente

Os nêutrons emergem do reator por um canal de irradiação onde está inserido o sistema de colimação primário. Esse sistema é composto de quatro colimadores: um colimador cônico de ferro; um colimador cilíndrico de chumbo, com três polegadas de diâmetro interno, um colimador  $c_1$  do tipo "soller" com placas paralelas de bronze fosforoso, envolto por uma blindagem de concreto, com divergência angular horizontal de trinta minutos e um quarto colimador,  $c_1'$ , para restringir a divergência angular vertical do feixe para um grau e meio.

O feixe polienergético extraído do reator

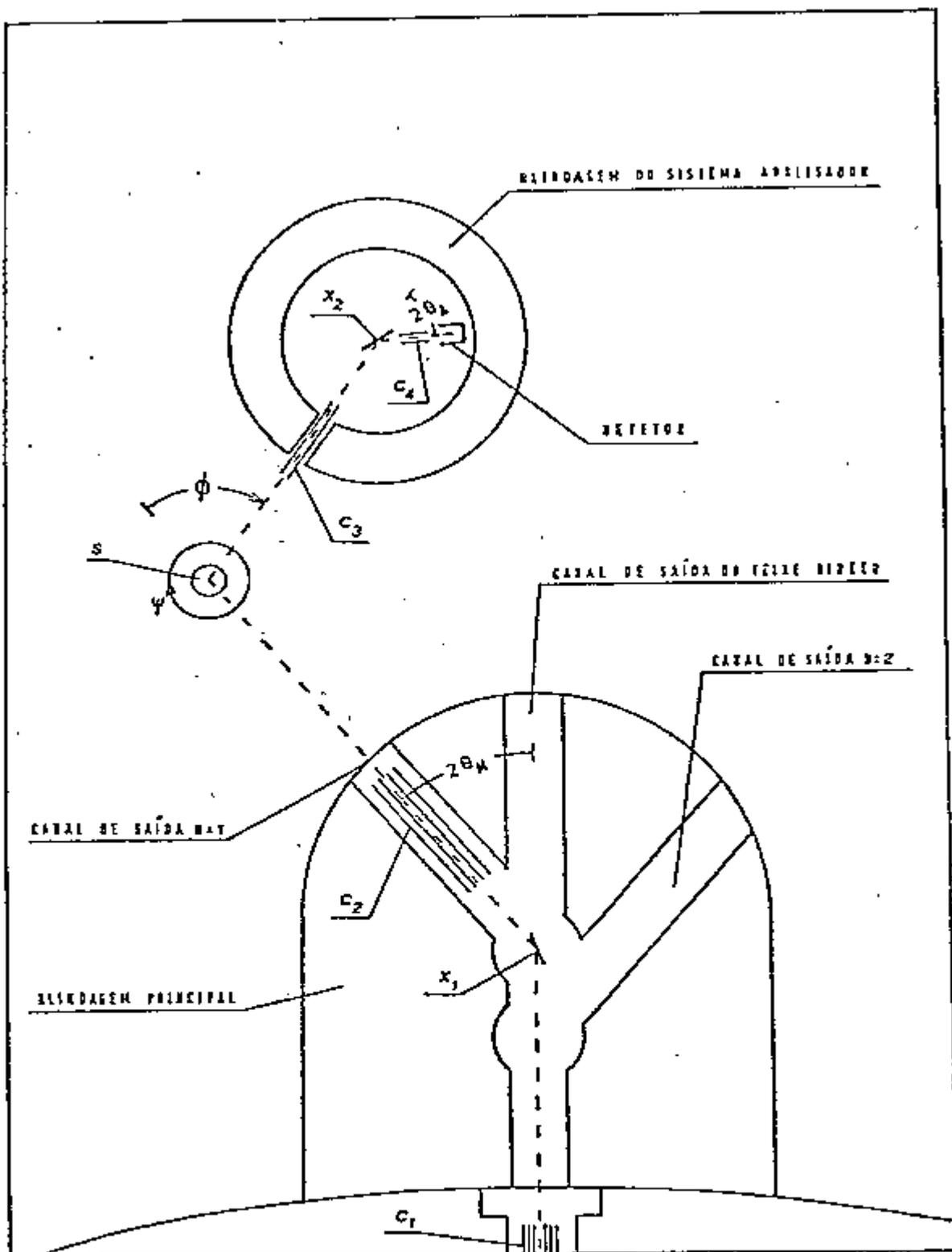


Figura 8 - Diagrama esquemático do Espectrômetro de Cristal de Três Eixos para nêutrons do IPEN.

por meio do sistema de colimação primário, descrito acima, incide num cristal monocromador de cobre que seleciona nêutrons, segundo uma direção fixa,  $2\theta_M = 40^\circ$  e com comprimento de onda  $\lambda_0 = (1,436 \pm 0,001) \text{ \AA}$ .

Este monocromador está envolto por uma blindagem de blocos de concreto de alta densidade, água e pedras de barita, contidos num tanque de ferro, com a finalidade de reduzir a radiação de fundo, a dose de radiação gama e nêutrons rápidos à níveis permissíveis na área de trabalho, junto ao espectrômetro.

Na direção do feixe direto, há uma blindagem de Fe, Pb, concreto, parafina e ácido bórico para conter os nêutrons rápidos provenientes do reator, que não sofreram interação com o cristal monocromador.

O feixe difratado pelo monocromador, com comprimento de onda  $\lambda_0 = 1,436 \text{ \AA}$ , é extraído para fora da blindagem, através do colimador  $c_2$  que é igual ao  $c_1$ . Esse feixe incide na amostra e é espalhado por esta em todas as direções.

Um monitor de baixa sensibilidade, tipo câmara de fissão, mede o fluxo incidente na amostra, estando localizado na saída do segundo colimador.

### III.1.2 - Amostra e sistema porta-amostra

#### III.1.2.1 - Amostra

A amostra de água utilizada no presente trabalho foi purificada por um processo de desmineralização, com a remoção de praticamente todos os íons presentes pela passagem da água por resinas de troca-iônica. A amostra tratada deste modo é praticamente isenta de íons, e é chamada de água de-ionizada.

A amostra de água utilizada apresenta as seguintes características:

pH: 6 - 7

resistividade: 1,7 - 0,113  $\mu \Omega \times \text{cm}$

condutividade: 0,6 - 9,0  $\mu \text{U/cm}$

CO<sub>2</sub>: removido

dureza(cálcio): ausente ou traços  
 dureza(total): ausente ou traços  
 alcalinidade ao hidróxido(ppm  $\text{CaCO}_3$ ) = 0  
 alcalinidade parcial à fenolftaleína (ppm  
 $\text{CaCO}_3$ ) = 0

### III.1.2.2. - Sistema porta-amostra

A amostra de água de-ionizada foi condicionada em um porta-amostra de alumínio, de forma retangular, praticamente transparente a nêutrons.

No porta-amostra existe um espaço cilíndrico, com uma base de 12 cm de diâmetro e altura 0,2 mm, onde é colocada a amostra. Foi escolhida a espessura de 0,2 mm com o objetivo de minimizar os efeitos de espalhamento múltiplo de nêutrons na amostra.

O porta-amostra foi posicionado de tal forma que a base do cilindro de 12 cm de diâmetro ficasse perpendicular à direção do feixe incidente.

No esquema da figura 8, o sistema porta-amostra se localiza na posição S.

A amostra foi aquecida utilizando uma lâmpada refletora de 500 watts de potência. A temperatura na amostra foi medida por meio de termopares de cobre-constantan e controlada por um dispositivo eletro-mecânico que ativava, ou desativava, a fonte quente, sempre que a temperatura da amostra ultrapassava o intervalo de  $2^{\circ}\text{C}$  com referência a temperatura desejada.

### III.1.3 - Análise dos nêutrons espalhados

O feixe monoenergético atinge a amostra e os nêutrons espalhados são analisados em ângulo e energia por meio de um espectrômetro analisador.

O sistema analisador está montado no braço principal do Espectrômetro de Três Eixos. Na posição  $X_2$  está localizado um cristal analisador de grafite pirolítico de alta refletividade, com planos (002) e distância interplanar  $d = 3,354 \text{ \AA}$ , mon

tado sobre uma mesa goniométrica. Todo o sistema está envolvido por uma blindagem cilíndrica feita de uma mistura de parafina e boro, para reduzir a radiação de fundo.

Os nêutrons espalhados pela amostra em um ângulo  $\theta$ , passam pelo 3º colimador, são analisados em ângulo e energia por meio do cristal analisador  $X_2$  e após atravessarem o 4º colimador ( $c_4$ ) atingem o detetor de  $^3\text{He}$  posicionado em um ângulo  $2\theta_A$  em relação à direção do feixe espalhado<sup>(14,15)</sup>.

A eletrônica utilizada foi a convencional para este tipo de medida.

#### III.1.4 - Resolução do espectrômetro

A resolução do espectrômetro, determinada por meio de medidas com o vanádio para vários ângulos de espalhamento, pode ser representada por uma função gaussiana cuja largura na meia altura ( $\Gamma_g$ ) varia com a transferência de quantidade de movimento  $K$  de acordo com a expressão<sup>(17)</sup>:

$$\Gamma_g(\text{meV}) = 0,977 \times 10^{-2} \times K^2 (\text{\AA}^{-2}) - 0,182K + 6,03 \quad 38$$

sendo  $K$  expresso em  $\text{\AA}^{-1}$ .

A curva que representa esta equação está ilustrada na figura 9.

O vanádio é frequentemente escolhido para esse tipo de determinação pois apresenta um espalhamento essencialmente incoerente e tem um espalhamento quase-elástico desprezível.

Nessas condições, o alargamento verificado no espectro dos nêutrons espalhados pelo vanádio será inteiramente decorrente da resolução instrumental do espectrômetro.

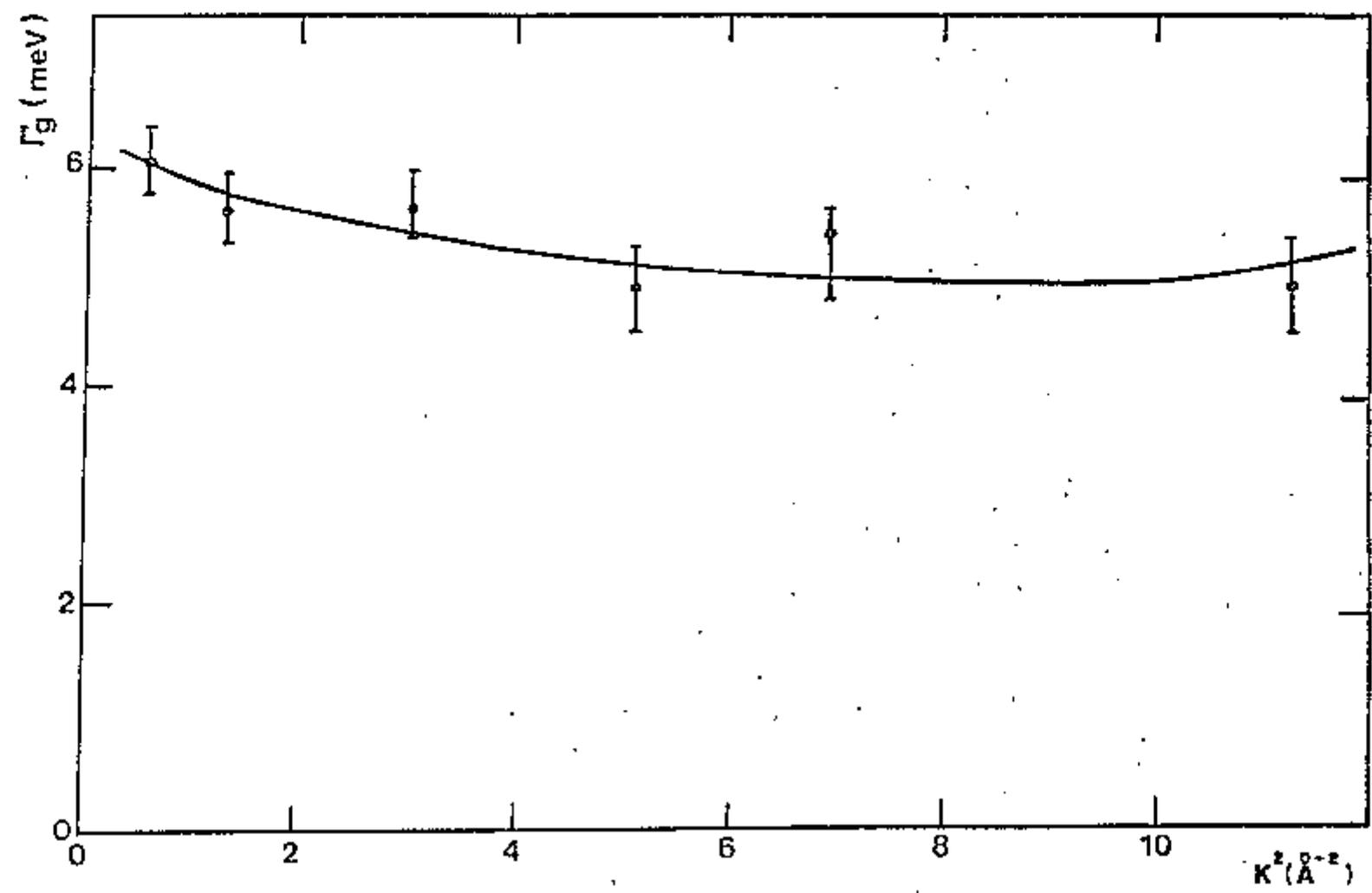


Figura 9 - Curva que representa a resolução do Espectrômetro de Três Eixos.

## CAPÍTULO IV

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### IV.1 - Obtenção dos dados

Foram realizadas medidas do espalhamento quase-elástico de nêutrons pela água nas temperaturas: 30°, 55° e 70°C para vários ângulos de espalhamento, correspondendo a valores do quadrado da transferência de quantidade de movimento no intervalo de 0,5817 a 8,958 Å<sup>-2</sup>.

Considerando que se está estudando apenas o espalhamento quase-elástico, portanto, um pequeno intervalo de energia e a pequena distância entre a amostra e o detetor, não foram feitas as correções para absorção e espalhamento no ar e para a eficiência do detetor, pois estas não alteram a forma da curva experimental, nem o valor da sua largura na meia altura. Também foram consideradas desprezíveis as correções devido à absorção e espalhamento incoerente de nêutrons pelo cristal analisador, dada sua alta refletividade.

Para a obtenção de uma boa estatística nas medidas, estas foram realizadas fixando-se o monitor em 100.000 contagens.

A radiação de fundo, nesse intervalo de energia, pode ser representada por uma reta determinada através do ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, aos pontos do espectro afastados da região do pico.

#### IV.2 - Convolução dupla ajustada aos espectros obtidos

Para se obter a largura na meia altura da função lorentziana, que descreve a influência dos movimentos difusivos no alargamento da linha quase-elástica, a curva obtida experimentalmente foi interpretada como sendo uma convolução dupla entre essa função lorentziana e as funções que representam o espectro incidente e a resolução do instrumento, somada a um polinômio do primeiro grau representando a radiação de fundo (12).

O espectro dos nêutrons incidentes na amostra foi suposto ser representado por uma função delta:

$$\phi(E) = \delta(E) \quad 39$$

A resolução  $R(E)$  do espectrômetro possui uma forma gaussiana em energia (17,22), sendo dada por:

$$R(E) = A_G \exp(-E^2/a) \quad 40$$

onde  $A_G$  representa a altura da gaussiana e

$$a = \Gamma_G^2 / (4 \ln 2) \quad 41$$

sendo  $\Gamma_G$  a largura na meia altura da função resolução, calculada pela equação 38.

Evidências experimentais, bem como vários modelos que se aplicam ao estudo da linha quase-elástica, descrevem a lei de espalhamento, para essa região de energia, por meio de uma função lorentziana em energia (4,25):

$$L(E) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\Delta E + \frac{E^2}{\Delta E}} \quad 42$$

onde  $\Delta E$  é a meia largura na meia altura da curva lorentziana.

Temos então:

$$I(E) = c_1(E) + c_2 + c_3 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-E_0^2/a)}{c_4 + \frac{(E - E_0)^2}{c_4}} dE_0 \quad 43$$

onde  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  e  $c_4$  são constantes.

Dessa forma, os espectros  $I(E)$  são o resultado da convolução dupla entre as funções  $\phi(E)$ ,  $R(E)$  e  $L(E)$  consideradas, somadas a um polinômio do primeiro grau que representa a radiação de fundo.

As constantes  $c_1$  e  $c_2$ , referentes à radiação de fundo, foram obtidas por meio de ajuste de reta aos pontos da curva experimental nas regiões afastadas do pico e a constante  $c_4$ , que representa a meia largura na meia altura da função  $L(E)$ , foi ajustada pelo método dos mínimos quadrados, para valores de  $c_3$  que reproduzissem a intensidade do ponto máximo da curva experimental, ou seja, para transferências de energia iguais a zero.

Para o ajuste da função  $I(E)$  aos resultados dos experimentais foi feita uma aproximação no cálculo da integral que descreve a convolução. Esta foi substituída por uma somatória no intervalo de transferência de energia de  $(-30,0 \text{ meV} \leq E \leq 30,0 \text{ meV})$ , composta de 2000 termos equiespaçados de  $0,03 \text{ meV}$ :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-E_0^2 / a)}{c_4 + \frac{(E - E_0)^2}{c_4}} dE_0 \rightarrow \sum_{i=1}^{2000} \frac{\exp(-E_i^2 / a)}{c_4 + \frac{(E - E_i)^2}{c_4}} \quad 44$$

O intervalo escolhido para o cálculo da somatória foi razoável, pois para os valores extremos, a função lorentziana é  $10^4$  vezes menor do que seu valor no pico. Desse modo, a contribuição à somatória para  $|E| > 30,0 \text{ meV}$  pode ser desprezada.

O intervalo foi subdividido em 2000 pontos, pois se aumentássemos o número de pontos desse intervalo, o parâmetro  $c_4$  variaria dentro do erro característico do seu método de ajuste.

O parâmetro  $a$  foi obtido por meio de cálculos, através da equação 41.  $K^2$  é o quadrado da transferência de quantidade de movimento e é calculada por meio da relação:

$$K^2 = 4 k_0^2 \sin^2(\vartheta/2)$$

onde  $k_0 = 4,379 \text{ \AA}^{-1}$ , representa o módulo do vetor de onda do nêutron incidente e  $\vartheta$  é o ângulo de espalhamento.

No ajuste por mínimos quadrados aos espectros obtidos, foi utilizado um programa em Fortran IV para o computador IBM/370 modelo 155, que utiliza o método de Bevington<sup>(2)</sup> e a apresentação gráfica dos ajustes foi feita pelo sistema SAS-Statistical Analysis System.

Os resultados obtidos estão colocados na tabela 1 e os espectros ajustados constam das figuras 10 a 25, juntamente com os pontos experimentais.

Os erros na determinação do parâmetro  $\Delta E$  são provenientes da determinação da reta da radiação de fundo, da determinação de  $a$  para a resolução do espectrômetro e aos erros característicos do ajuste por mínimos quadrados pelo método de Bevington.

Para a determinação do erro no parâmetro  $\Delta E$ , ajustamos o parâmetro  $c_4$  para valores de  $a \pm$  erro em  $a$ ,  $c_1 \pm$  erro em  $c_1$  e  $c_2 \pm$  erro em  $c_2$  e comparamos aos ajustes para  $a$ ,  $c_1$  e  $c_2$ . As barras de erro nas figuras 36 a 38 foram calculadas segundo esse critério.

Considerando que a principal fonte de erro, na determinação do parâmetro  $\Delta E$  é proveniente da subtração da radiação de fundo, fizemos um estudo sobre a variação de  $\Delta E$  com a forma da curva utilizada para descrever a radiação de fundo.

Quando a radiação de fundo é representada por retas notamos, através das figuras 10 a 25, que não há uma boa concordância entre os pontos experimentais e os pontos ajustados pelo computador. Isto é bastante evidente para os pontos localizados ao lado direito dos espectros ajustados.

Supondo-se que a radiação de fundo seja representada por curvas conforme as figuras 26 a 28, depois, procedendo-se a sua subtração e em seguida realizando o ajuste da convolução dupla aos espectros corrigidos, notamos que esses espectros obtidos, mostrados nas figuras 29 a 31, estão melhor ajustados que os espectros referentes às figuras 12, 18 e 23, onde se supôs que a radiação de fundo fosse uma reta.

Entretanto, os novos valores de  $\Delta E$  encon

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM  
CONT-1

PLOT OF AJRX SYMBOL USED IS -  
PLOT OF Y=X SYMBOL USED IS O

$\theta = 10^\circ$   
T = 30°C

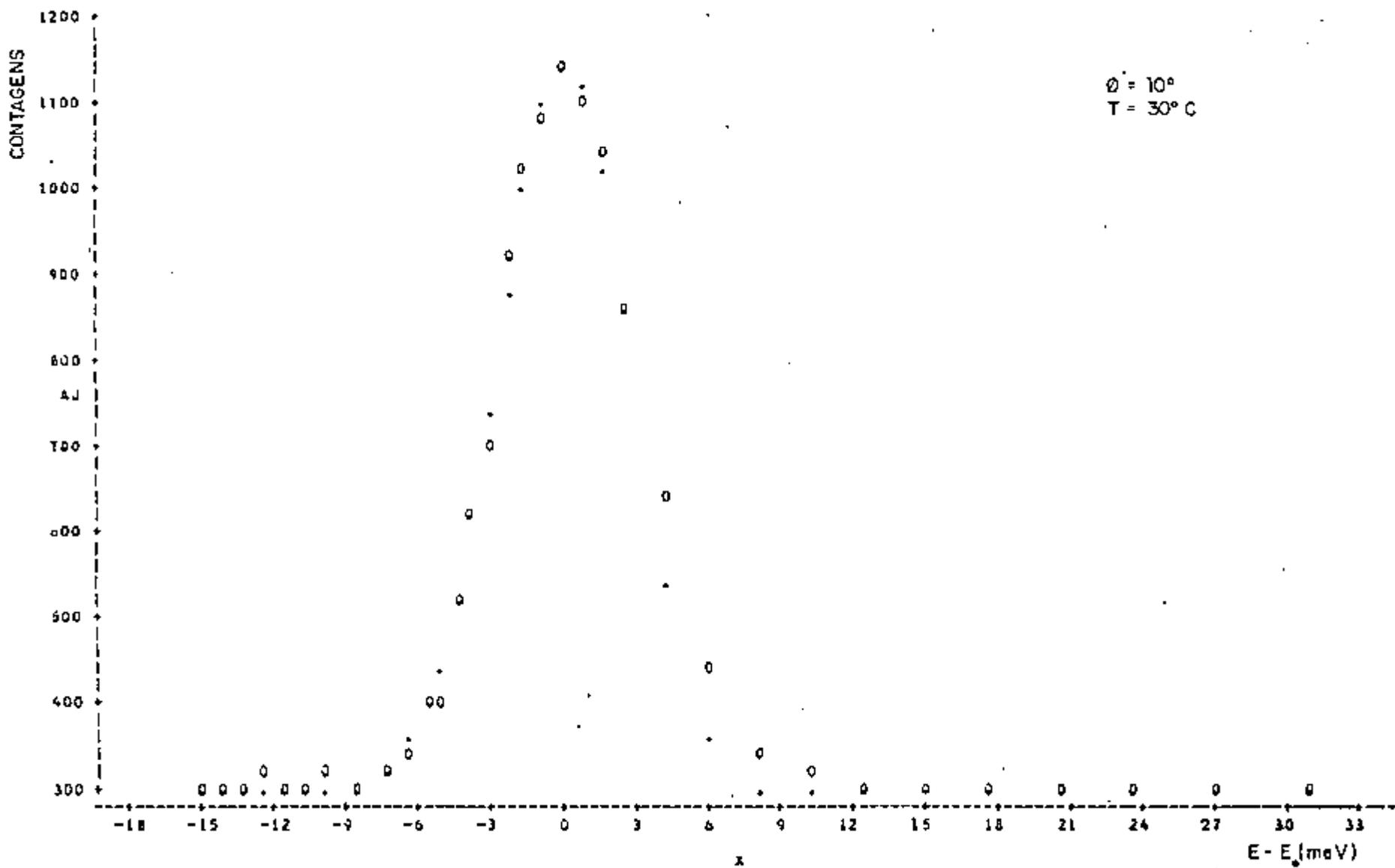


Figura 10- Espectros ajustados da convolução dupla entre as funções  $\Theta(E)$ ,  $R(E)$  e  $L(E)$ , somadas a um polinômio do primeiro grau, que representa a radiação de fundo, para a temperatura de 30°C e para o ângulo de espalhamento de 10°.

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM  
CONT-2

PLOT OF AX\*Y SYMBOL USED IS \*  
PLOT OF Y\*X SYMBOL USED IS O

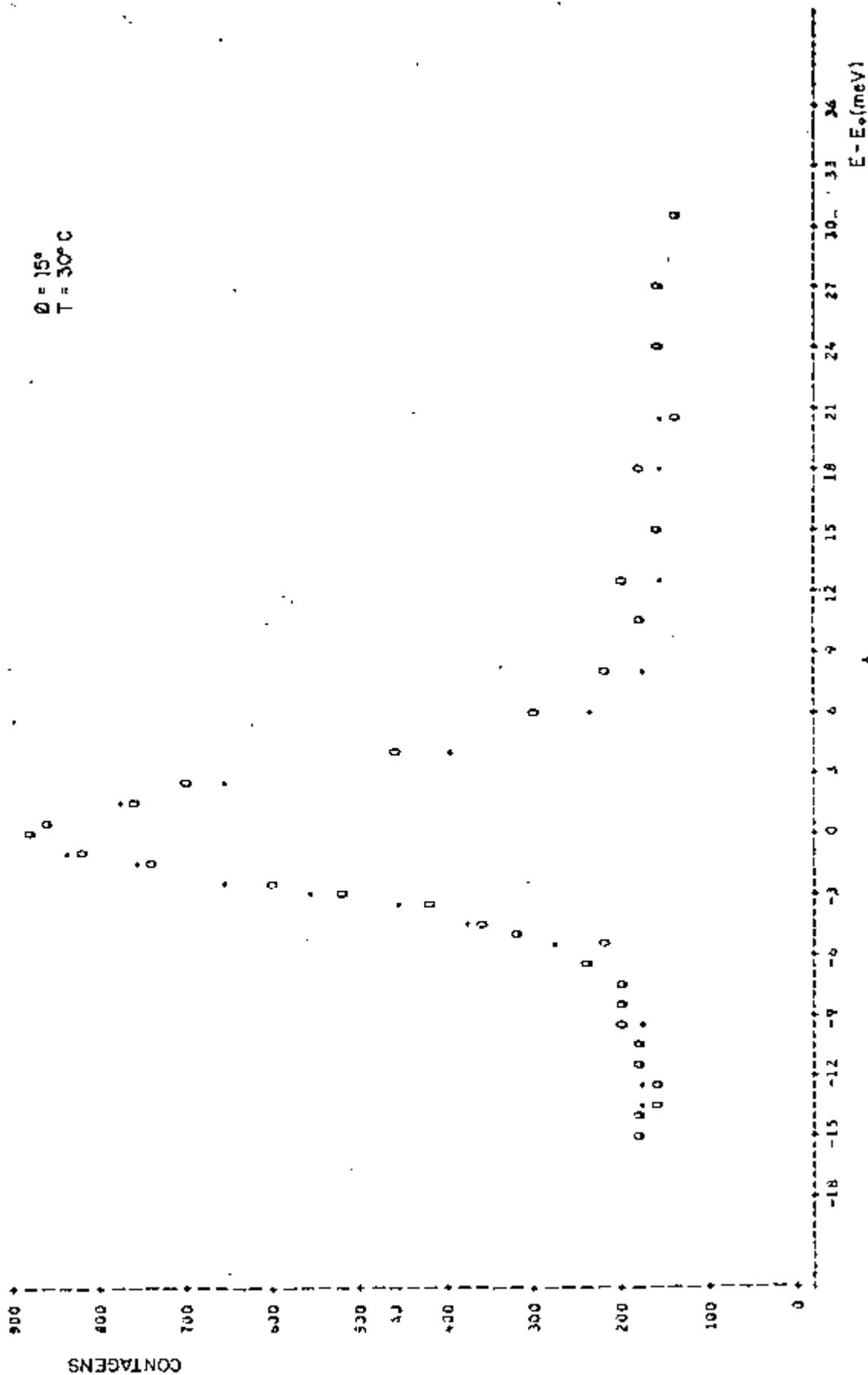


Figura 11- Idem à figura 10, para a temperatura de 30°C e para o ângulo de espalha-  
mento de 15°.

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM  
CONT'3

PLOT OF AJ\*X      SYMBOL USED IS .  
PLOT OF Y\*X      SYMBOL USED IS O

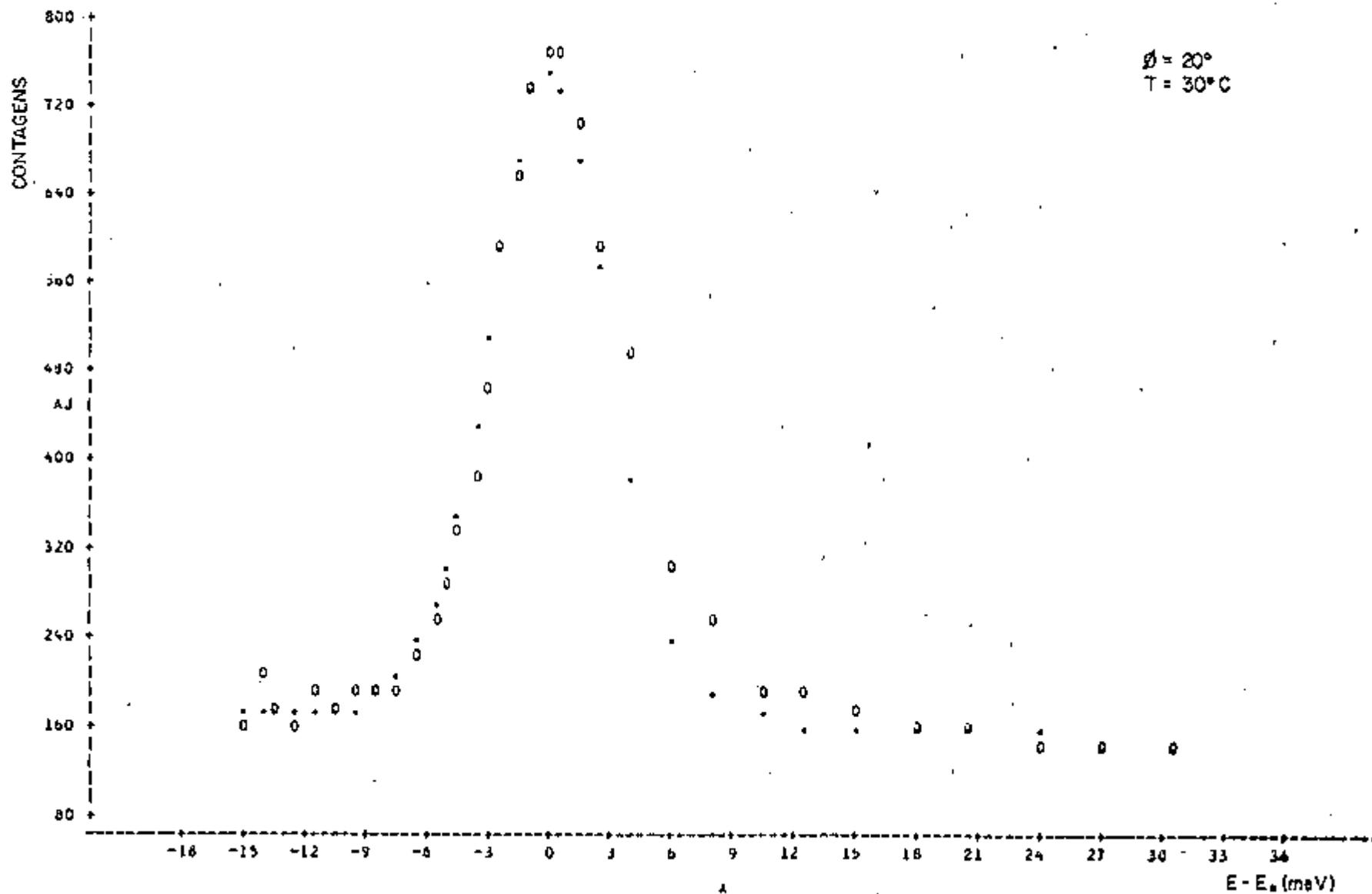


Figura 12- Idem à figura 10, para a temperatura de 30°C e para o ângulo de espalhamento de 20°.

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM

PLOT OF AXIS SYMBOL USED IS  
 PLOT OF YAX SYMBOL USED IS O

$\phi = 25^\circ$   
 $T = 30^\circ C$

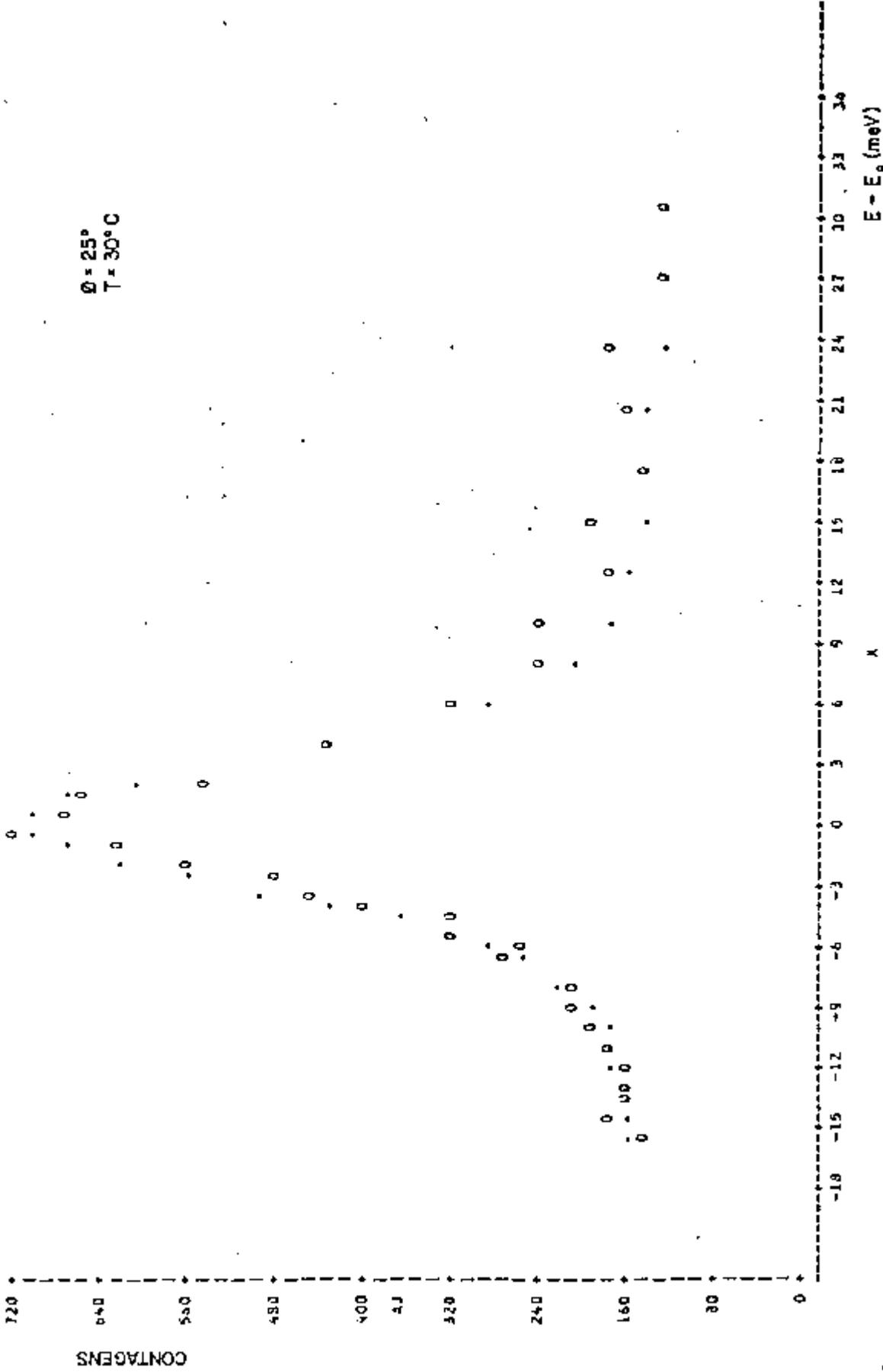


Figura 13- Idem à figura 10, para a temperatura de 30°C e para o ângulo de espalha-  
 mento de 25°.

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM  
CONT-4

PLOT OF AJ\*X      SYMBOL USED IS .  
PLOT OF Y\*X      SYMBOL USED IS O

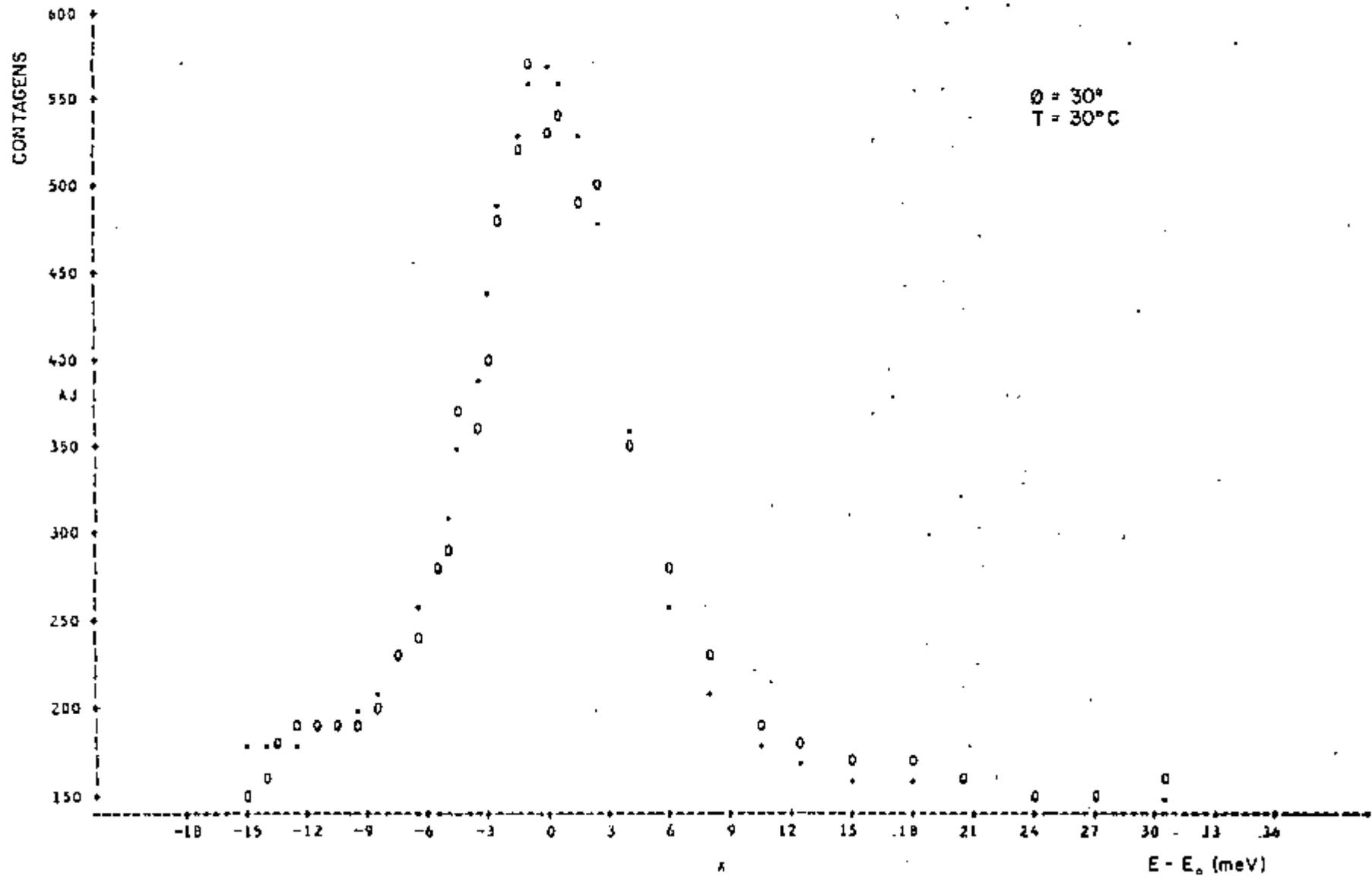


Figura 14- Idem à figura 10, para a temperatura de 30°C e para o ângulo de espalhamento de 30°.

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM  
CONT-5

PLOT OF A\*Y\*X      SYMBOL USED IS .  
PLOT OF Y\*X        SYMBOL USED IS 0

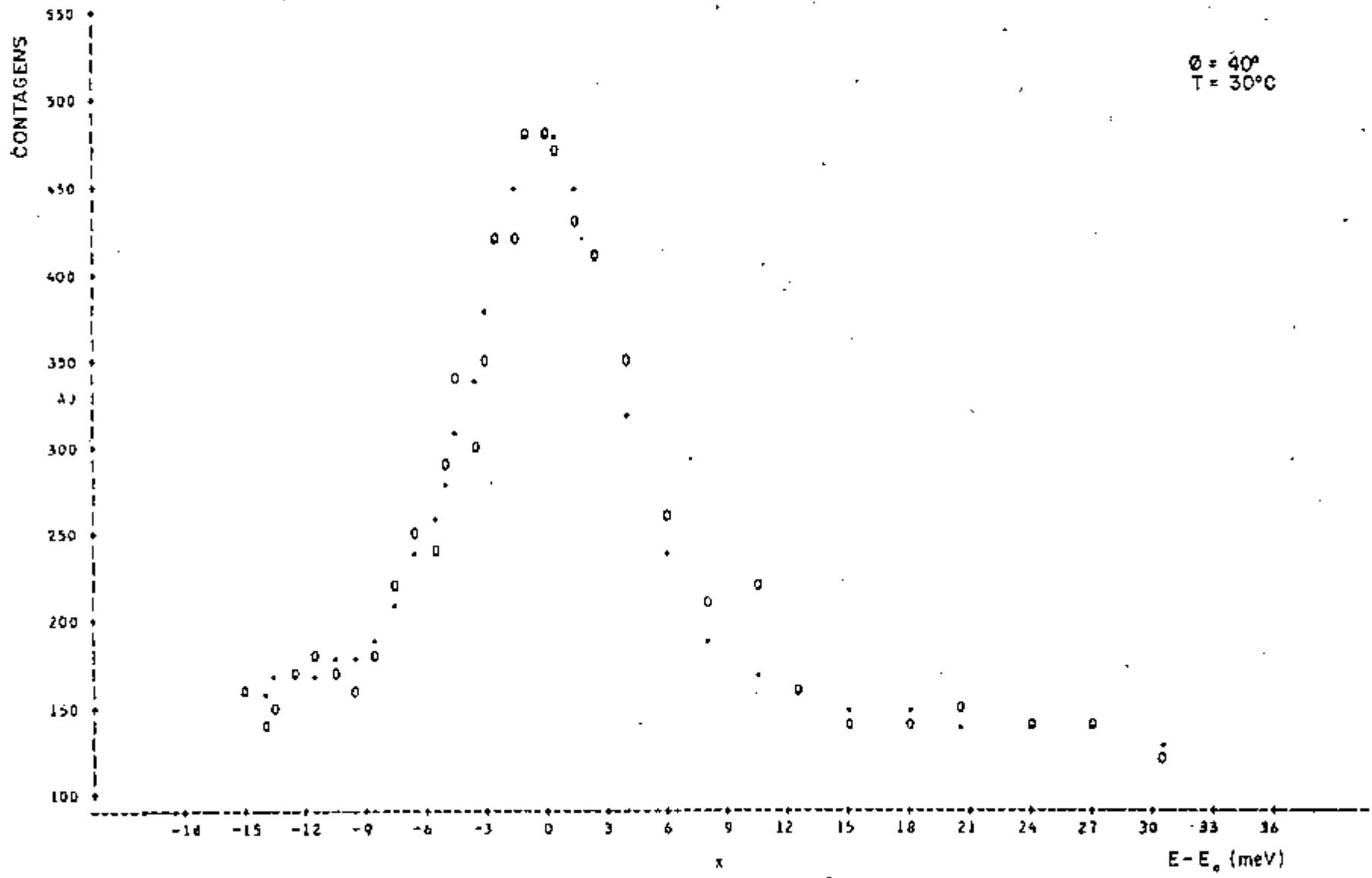


Figura 15- Idem à figura 10, para a temperatura de 30°C e para o ângulo de espalhamento de 40°.

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM  
CONT=3

PLOT OF AJ\*X      SYMBOL USED IS +  
PLOT OF Y\*X      SYMBOL USED IS 0

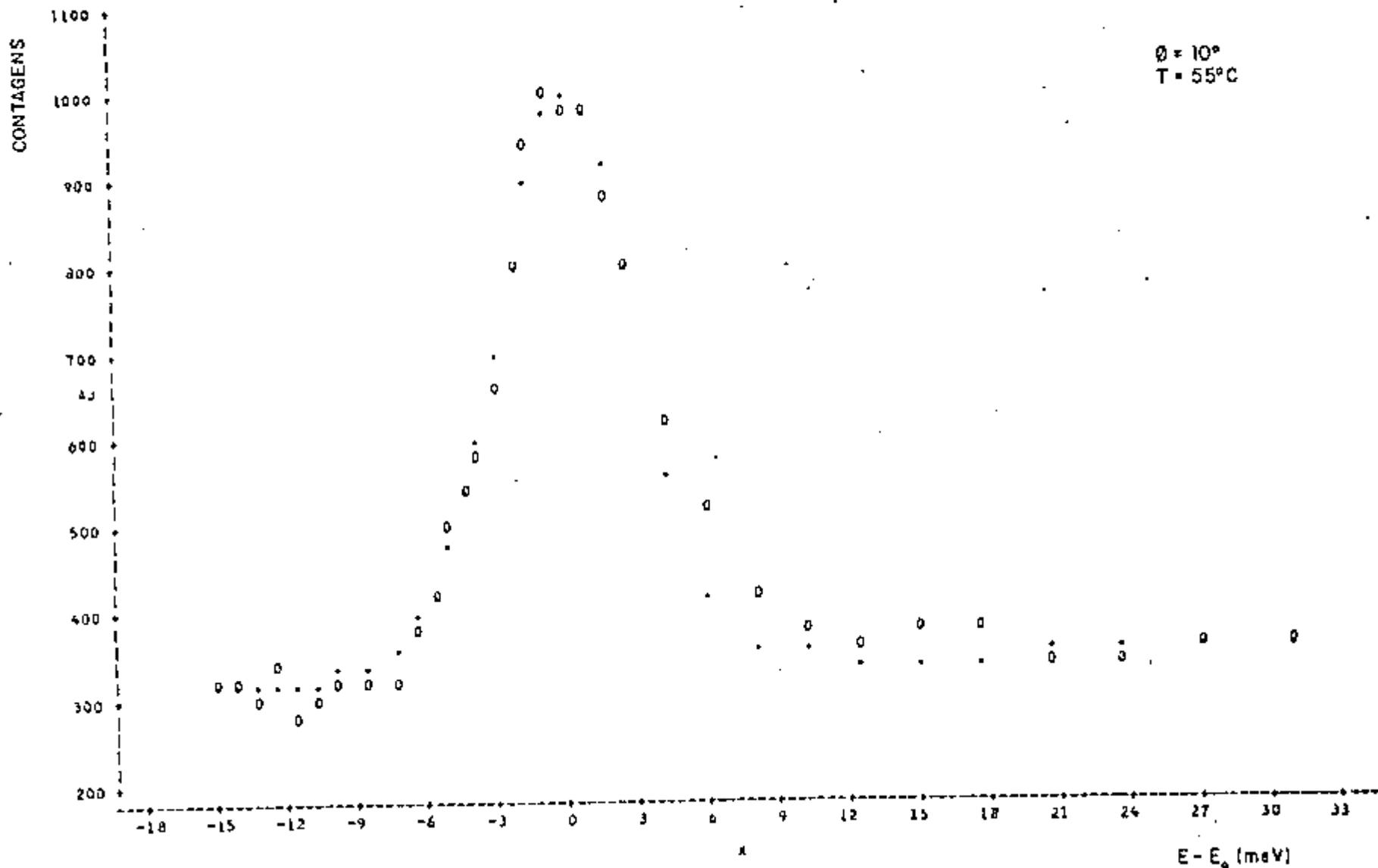


Figura 16- Idem à figura 10, para a temperatura de 55°C e para o ângulo de espalhamento de 10°.



STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM

PLOT OF AX\*Y SYMBOL USED IS .  
 PLOT OF Y\*X SYMBOL USED IS O

$\theta = 30^\circ$   
 $T = 55^\circ C$

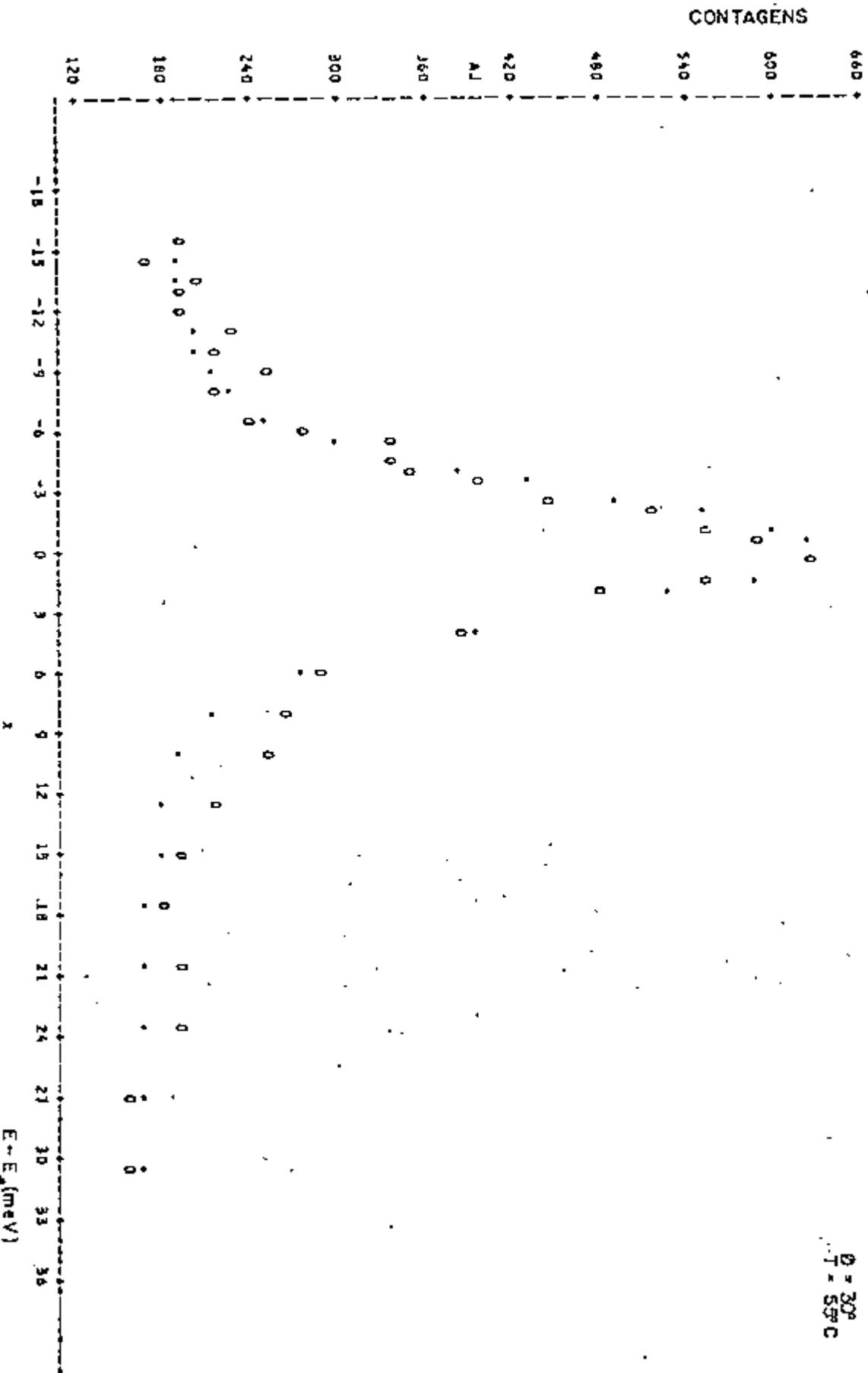


Figura 18- Idem à figura 10, para a temperatura de 55°C e para o ângulo de espalha

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM  
CONT=5

PLOT OF AJ\*X      SYMBOL USED IS .  
PLOT OF YPK      SYMBOL USED IS O

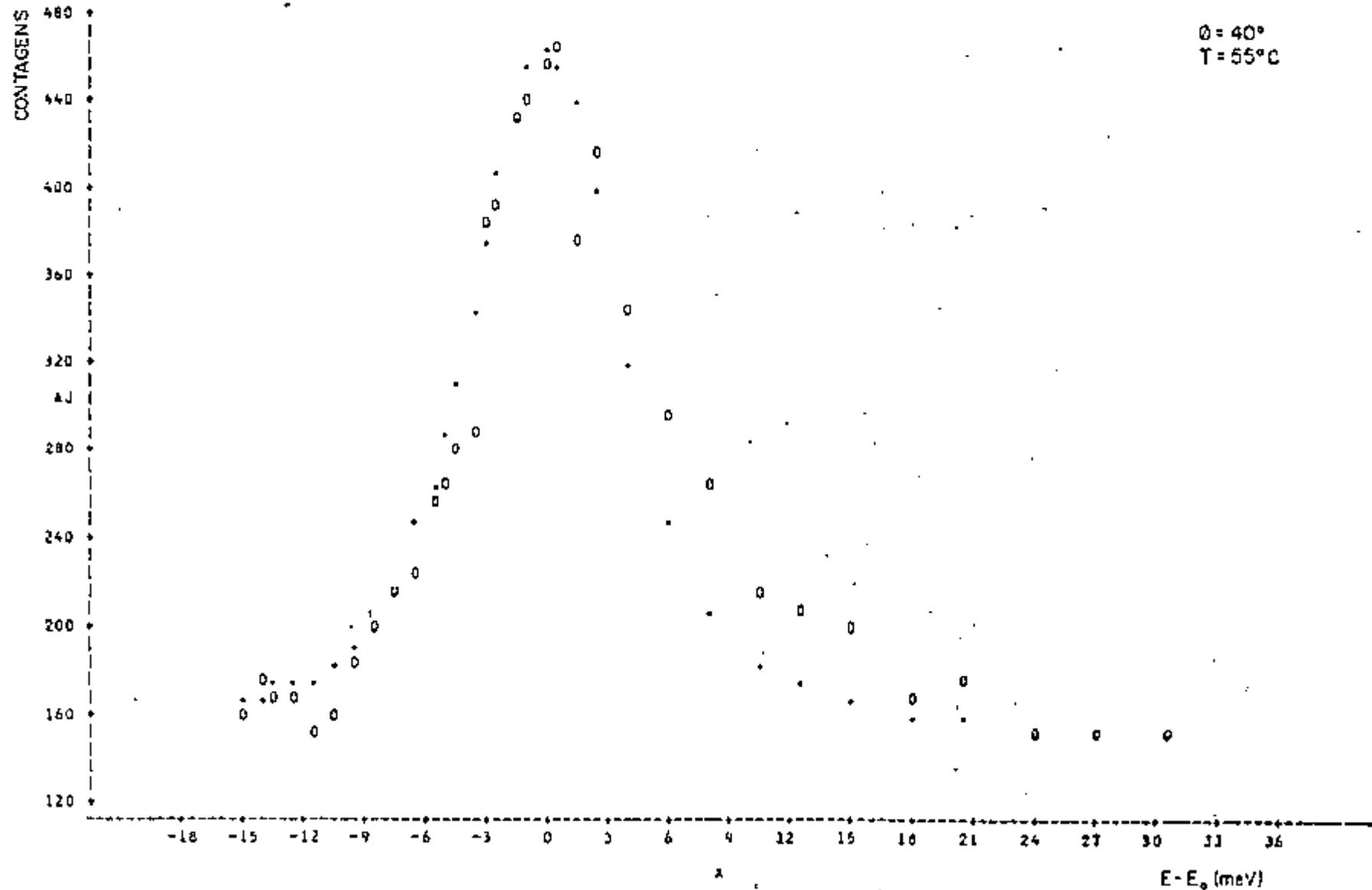


Figura 19- Idem à figura 10, para a temperatura de 55°C e para o ângulo de espalha



STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM  
CONT#5

PLOT OF AJPX      SYMBOL USED IS +  
PLOT OF YPX      SYMBOL USED IS 0

$\theta = 15^\circ$   
 $T = 70^\circ\text{C}$

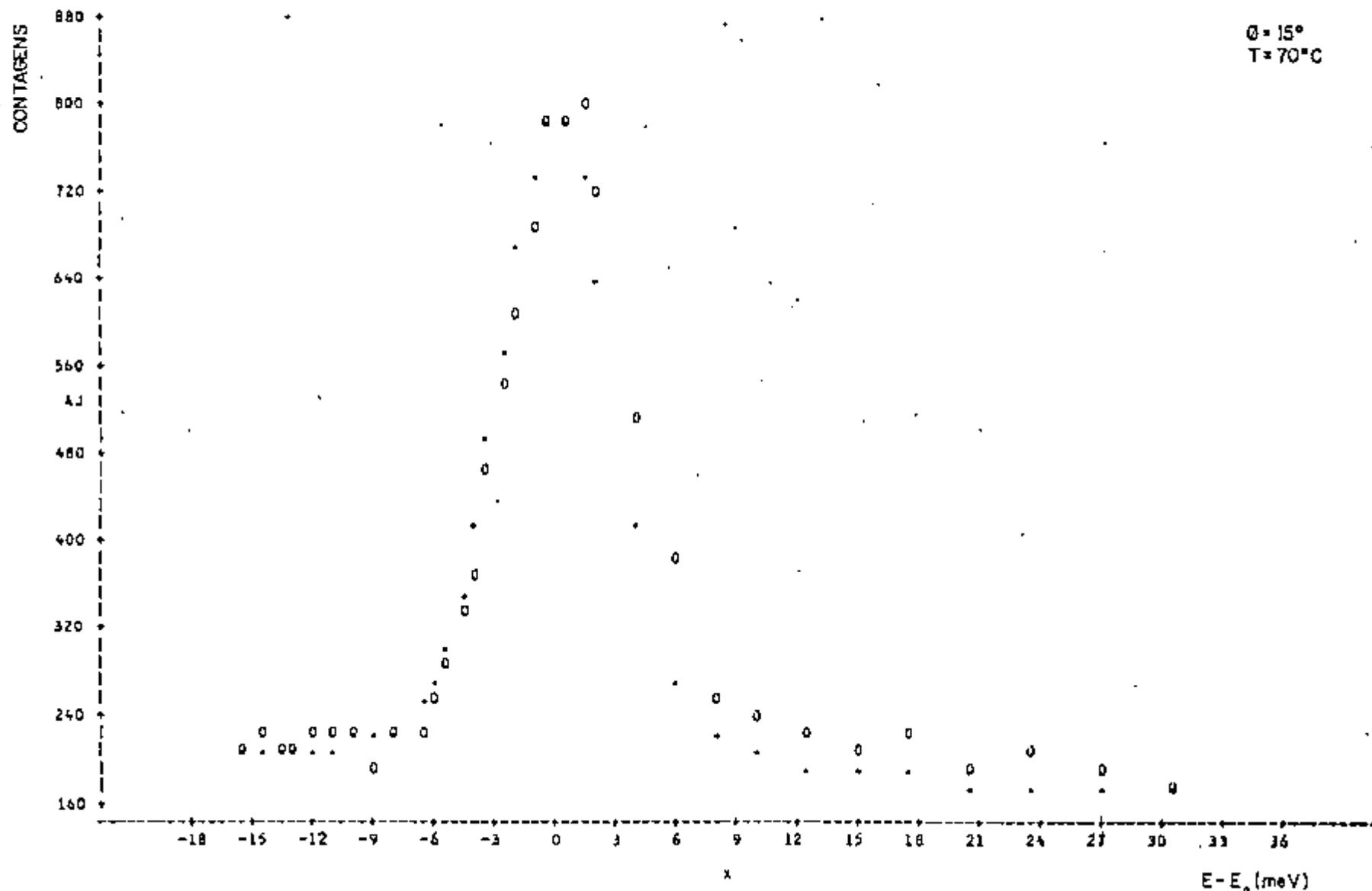


Figura 21- Idem à figura 10, para a temperatura de  $70^\circ\text{C}$  e para o ângulo de espalha

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM  
CONT=6

PLOT OF AJ\*X      SYMBOL USED IS .  
PLOT OF Y\*X      SYMBOL USED IS O

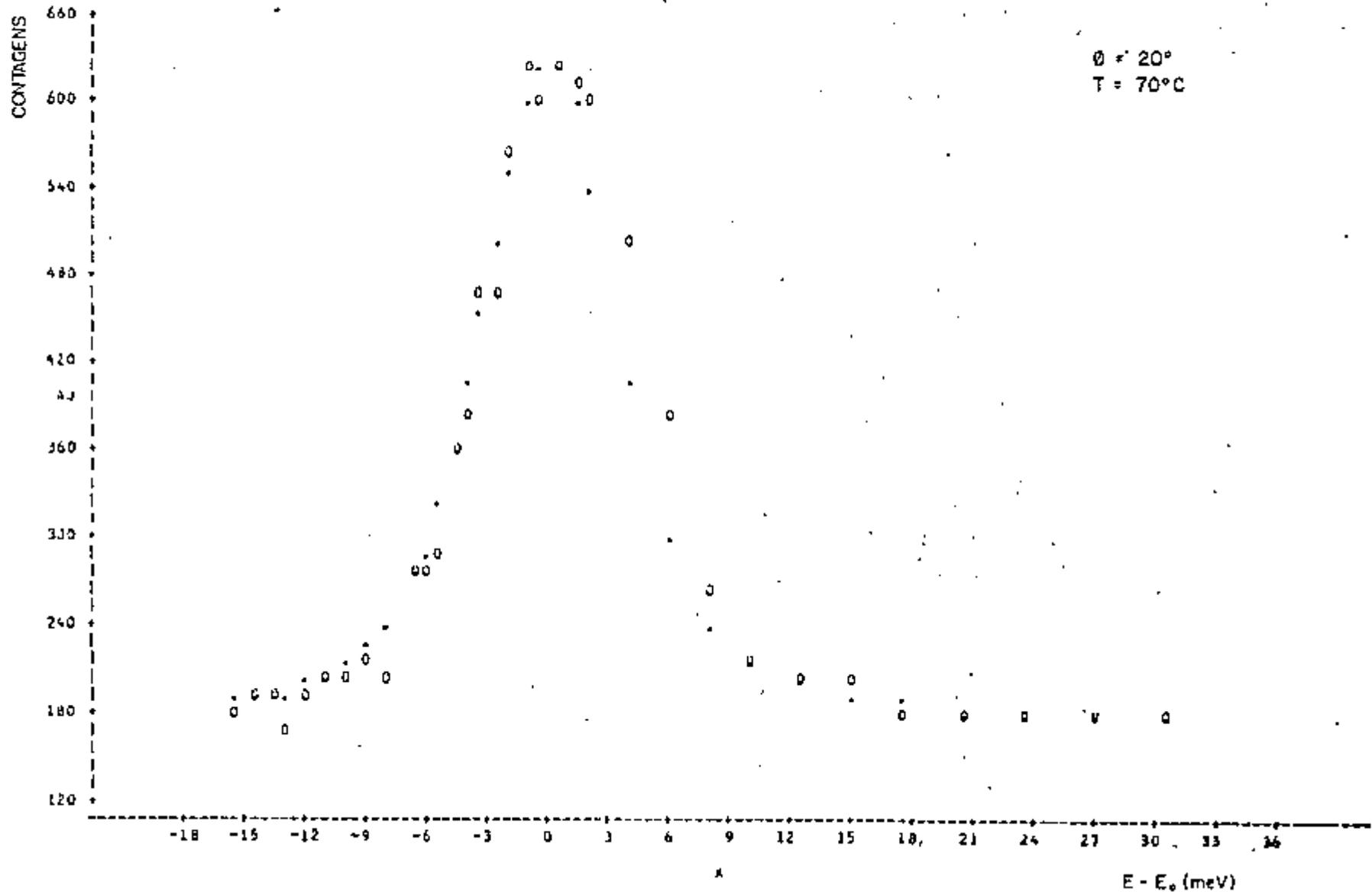


Figura 22- Idem à figura 10, para a temperatura de 70°C e para o ângulo de espalhamento de 20°.

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM  
CONT-1

PLOT OF AJ\*X      SYMBOL USED IS .  
PLOT OF Y\*X      SYMBOL USED IS O

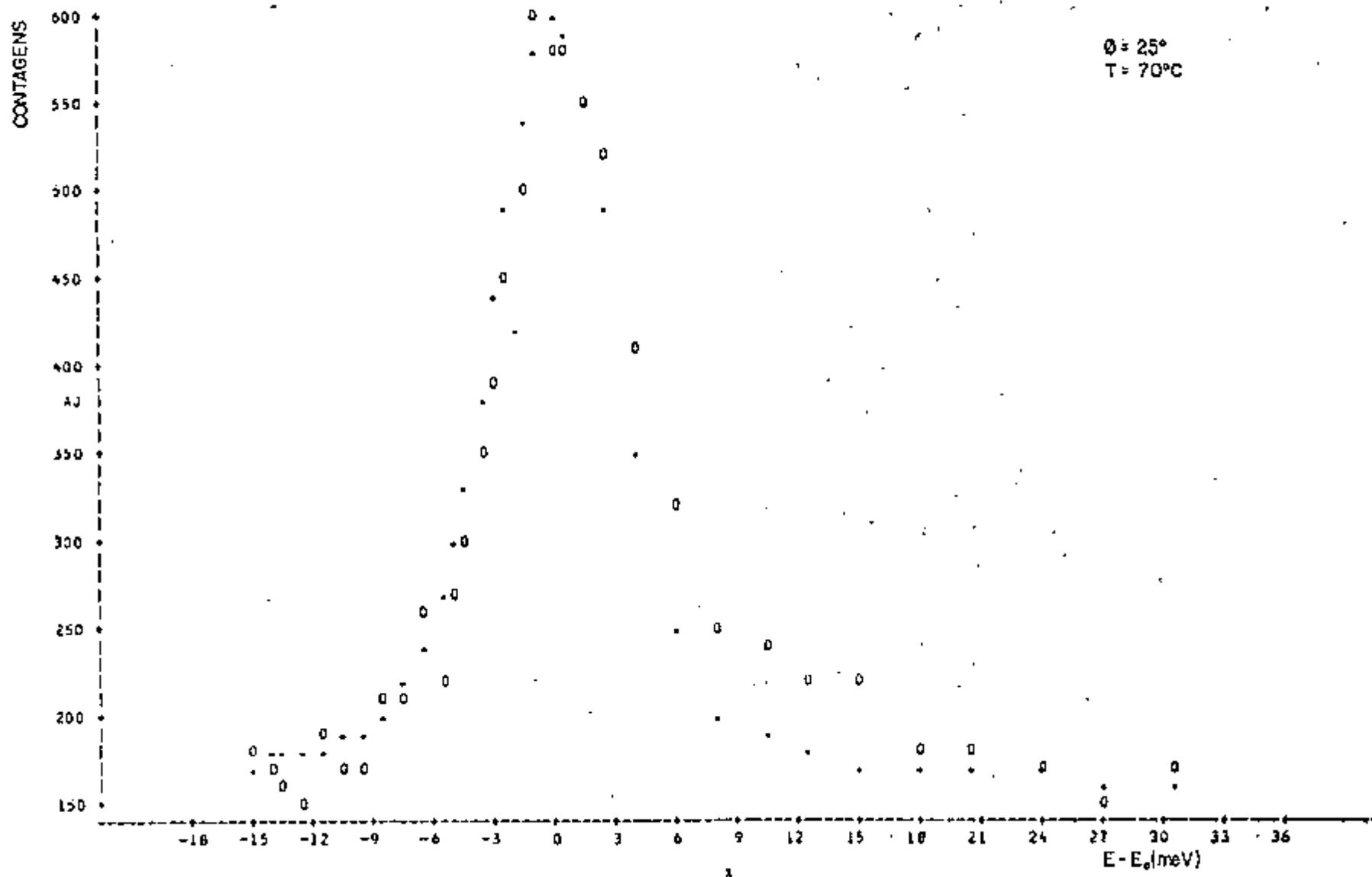


Figura 23- Idem à figura 10, para a temperatura de  $70^\circ\text{C}$  e para o ângulo de espalhamento de  $25^\circ$ .

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM  
CONT=2

PLOT OF AJ\*X      SYMBOL USED IS -  
PLOT OF Y\*X      SYMBOL USED IS 0

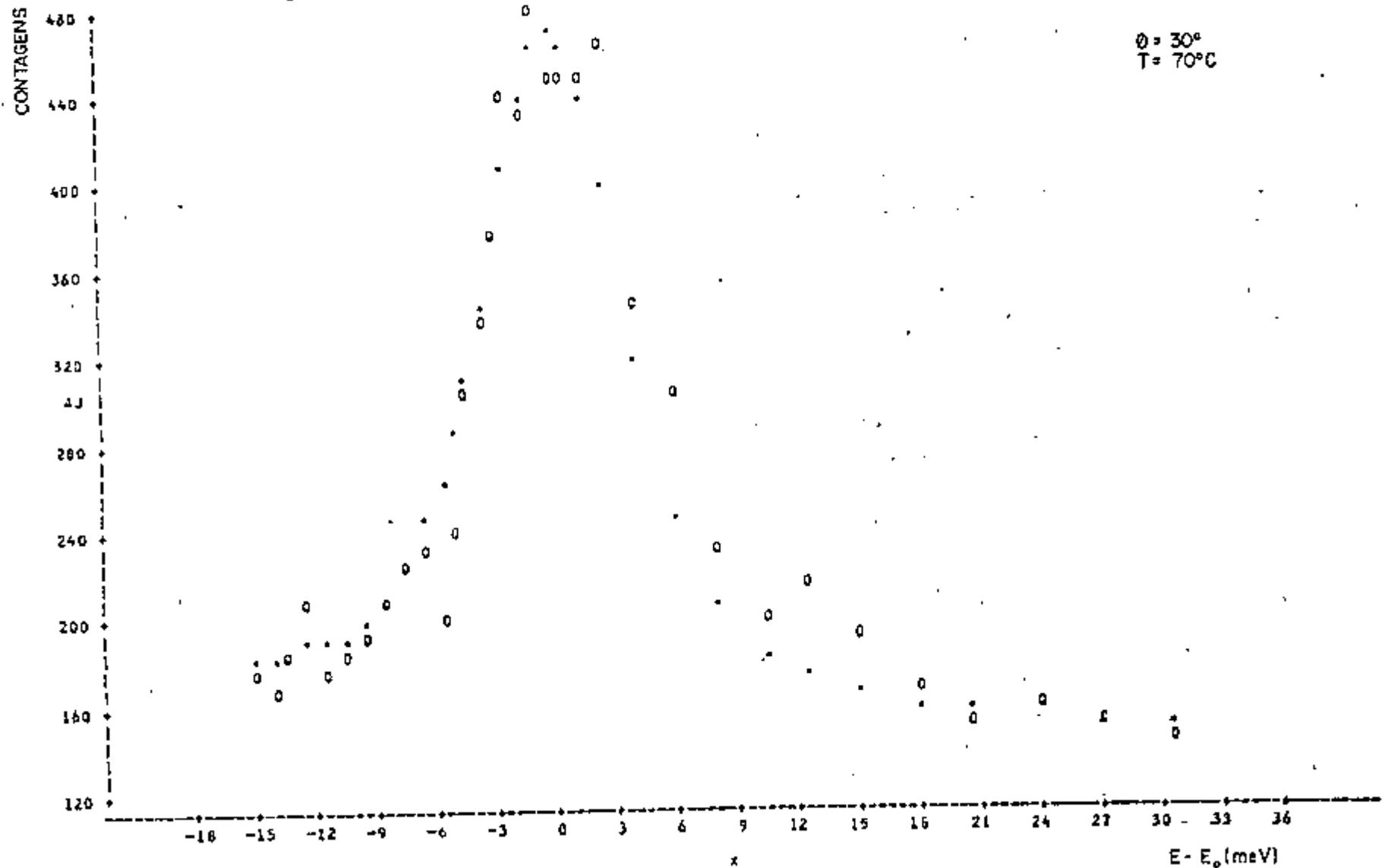


Figura 24- Idem à figura 10, para a temperatura de  $70^\circ\text{C}$  e para o ângulo de espalha

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM  
CASO-1

PLOT OF Y\*X    SYMBOL USED IS \*

$\theta = 20^\circ$   
 $T = 30^\circ\text{C}$

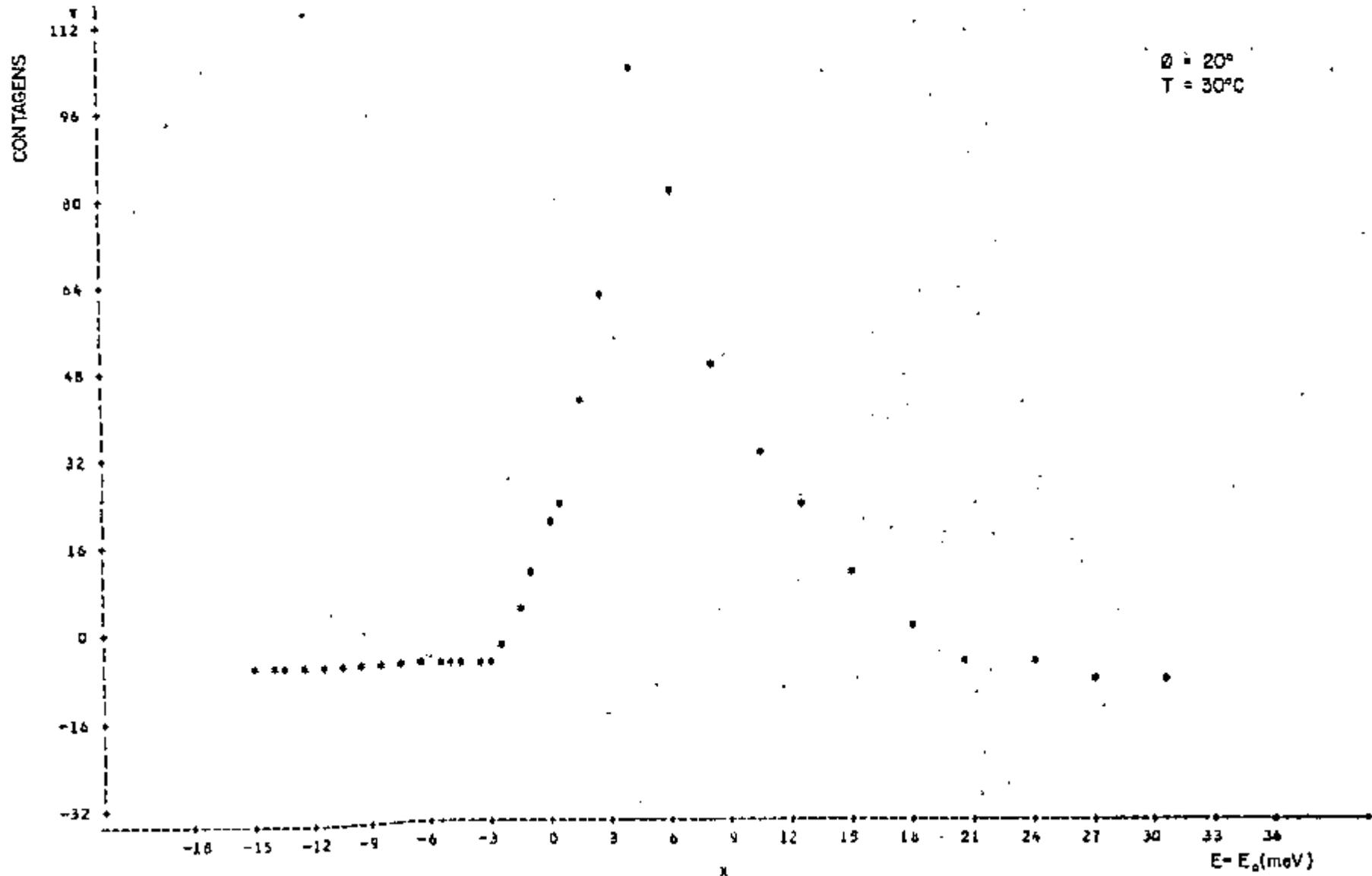


Figura 26- Radiação de fundo representada por uma curva, para a temperatura de 30°C

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM  
CASO-4

PLUOT OF Y\*X SYMBOL USED IS \*

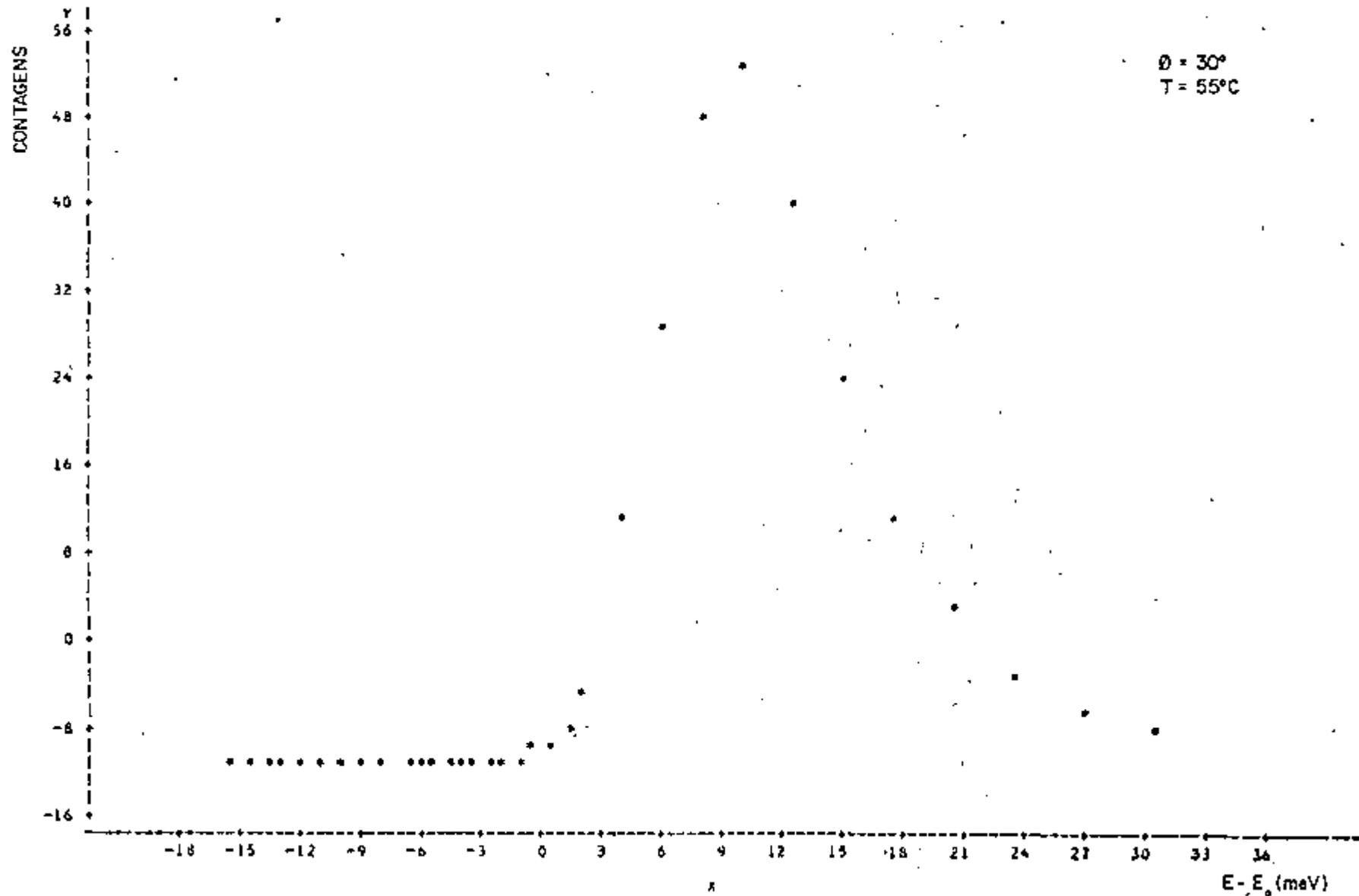


Figura 27- Radiação de fundo representada por uma curva, para a temperatura de 55°C e ângulo de espalhamento de 30°.

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM  
CONT-3

PLOT OF AJ\*X      SYMBOL USED IS .  
PLOT OF Y\*X      SYMBOL USED IS O

$\theta = 40^\circ$   
 $T = 70^\circ\text{C}$

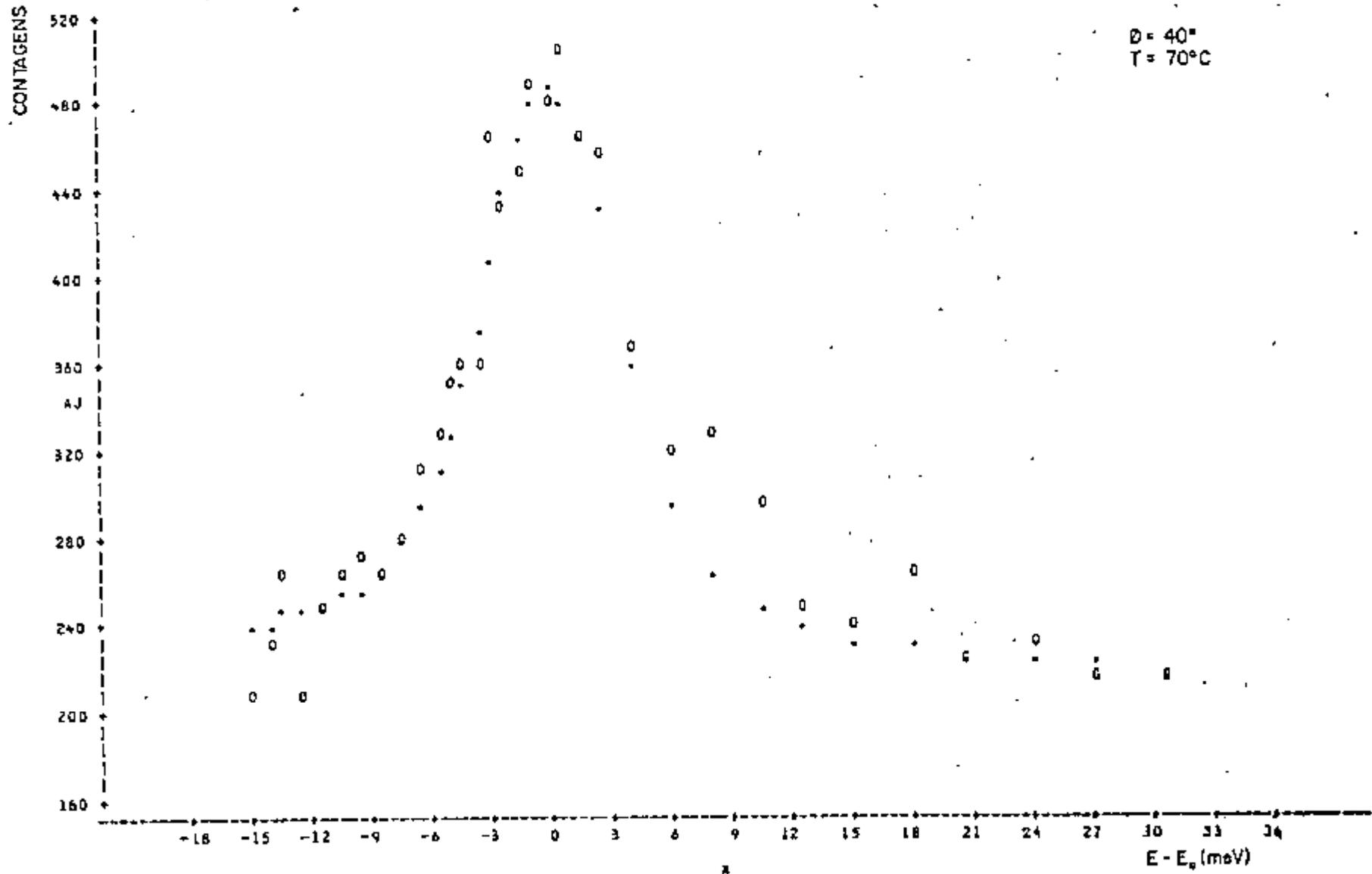


Figura 25- Idem à figura 10, para a temperatura de  $70^\circ\text{C}$  e para o ângulo de espalhamento de  $40^\circ$ .

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM  
CONT-2

PLT OF AJ\*X      SYMBOL USED IS .  
PLT OF Y\*X      SYMBOL USED IS O

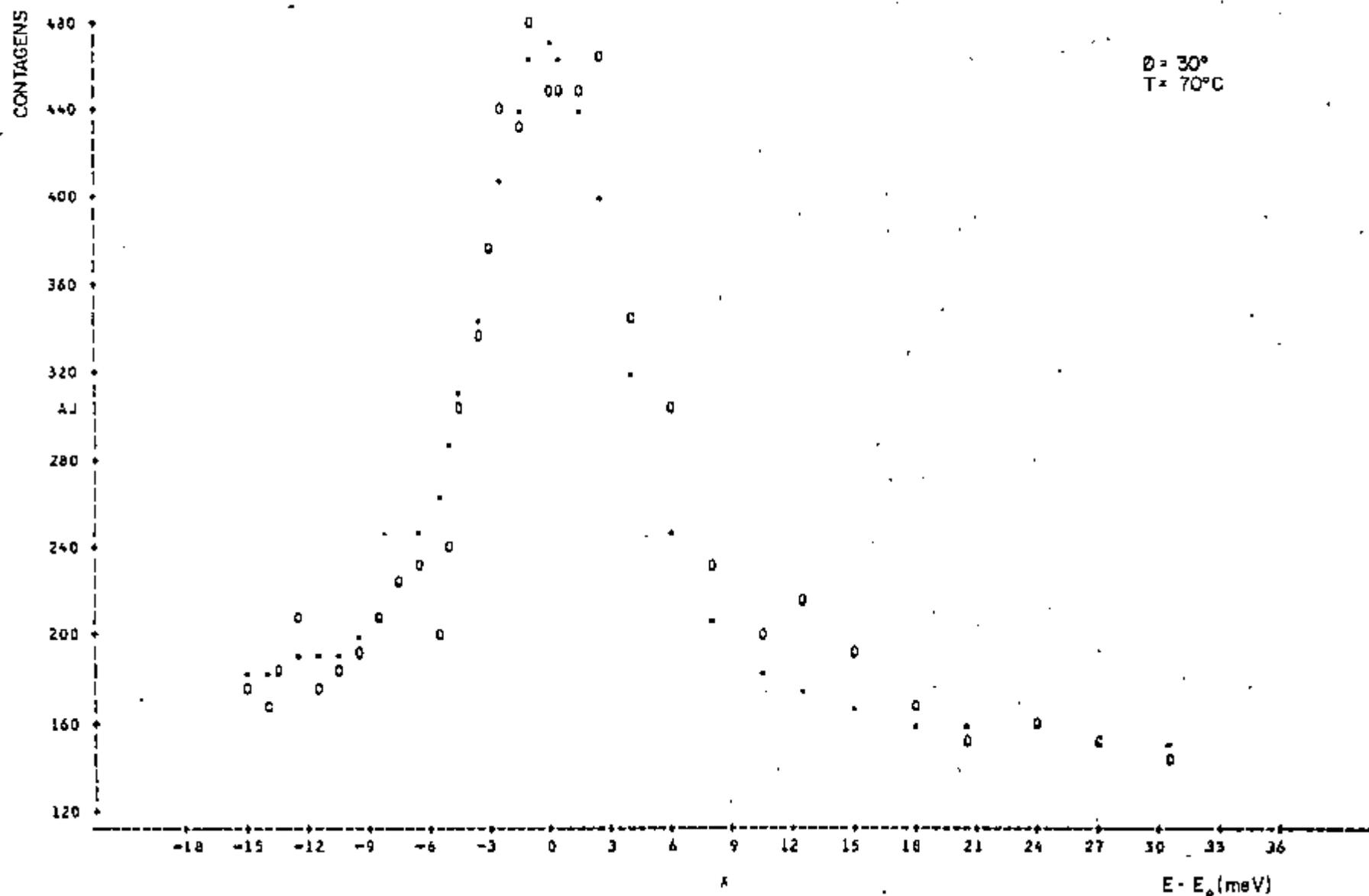


Figura 24- Idem à figura 10, para a temperatura de 70°C e para o ângulo de espalhamento de 30°.

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM  
CASO=3

PLOT OF Y\*X SYMBOL USED IS \*

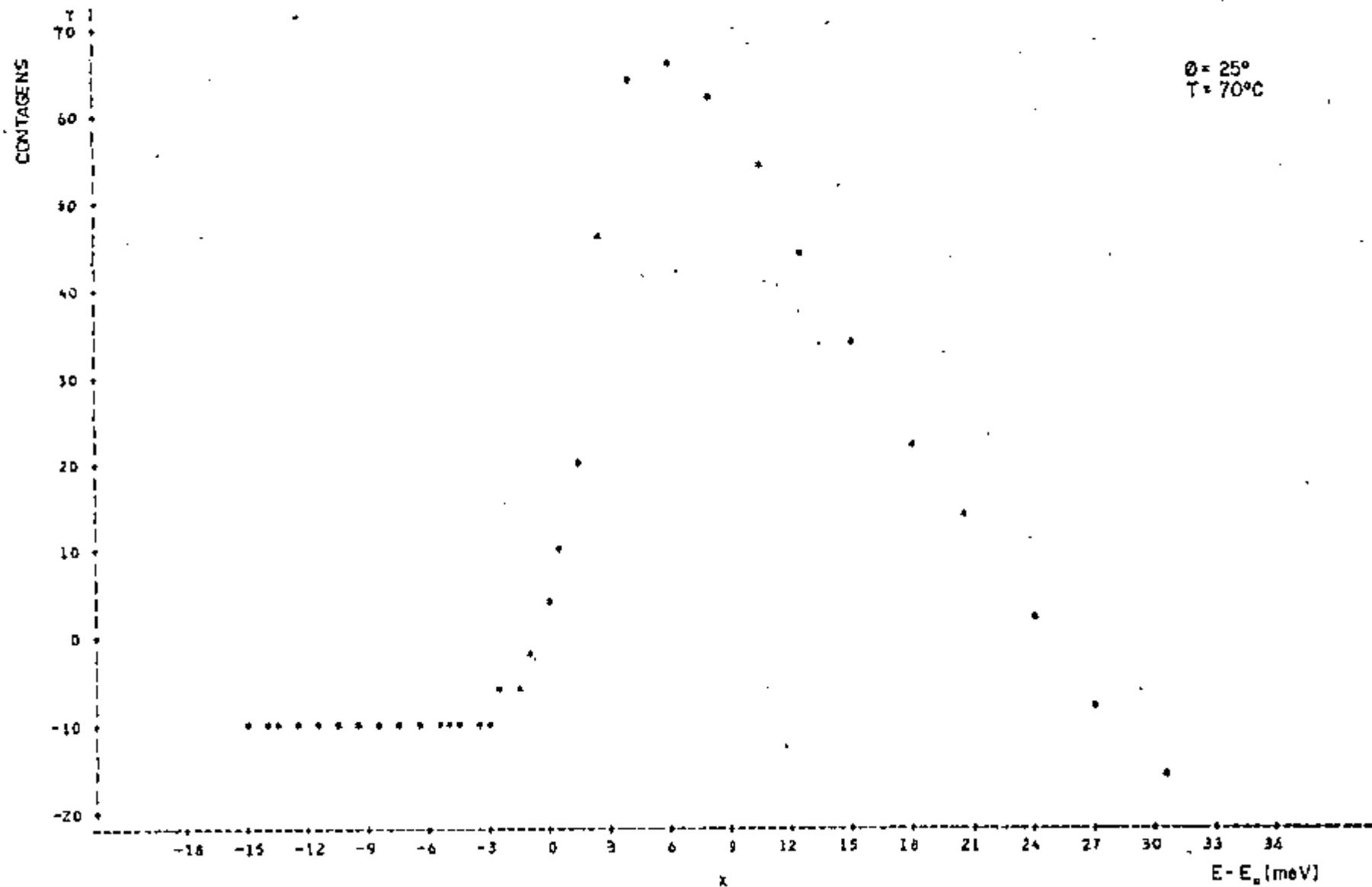


Figura 28- Radiação de fundo representada por uma curva, para a temperatura de  $70^\circ\text{C}$  e ângulo de espalhamento de  $25^\circ$ .

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM  
CONF#2

PLOT OF Y\*Y SYMBOL USED IS \*  
PLOT OF Y\*X SYMBOL USED IS O

$\theta = 20^\circ$   
 $T = 30^\circ\text{C}$

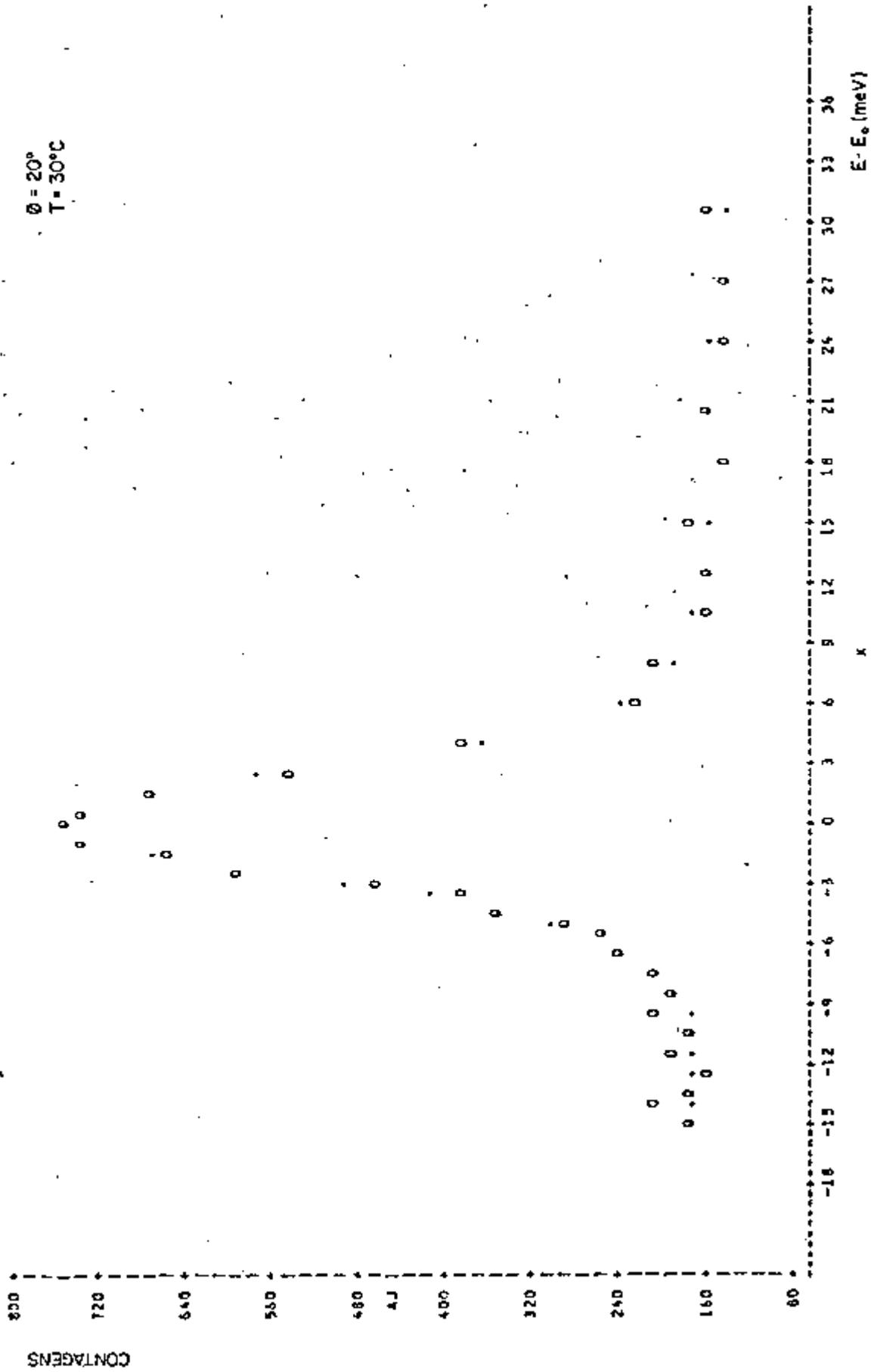


Figura 29- Espectros ajustados da convolução dupla entre as funções  $\theta(E)$ ,  $R(E)$  e

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM  
CONT=1

PLOT OF AJ\*X      SYMBOL USED IS .  
PLOT OF Y\*X      SYMBOL USED IS O

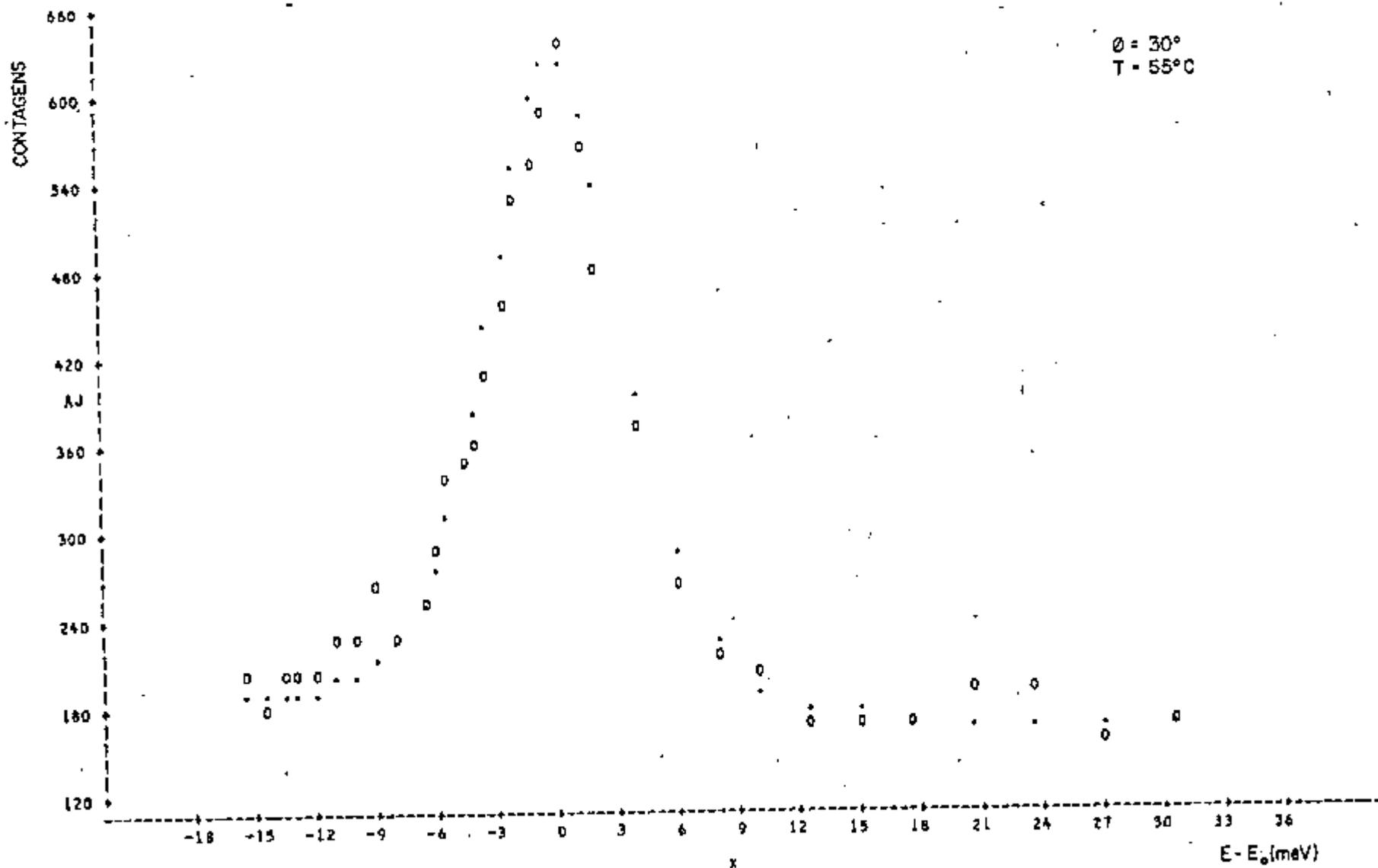


Figura 30- Espectros ajustados da convolução dupla entre as funções  $\Theta(E)$ ,  $R(E)$  e  $L(E)$ , depois de subtrair a curva da figura 27.



trados concordam, dentro dos desvios, com os valores obtidos inicialmente. Portanto, não houve variação significativa nos valores de  $\Delta E$  ao considerarmos que a radiação de fundo fosse representada por uma curva.

Os dois valores de  $\Delta E$  obtidos, estão na tabela 2.

Tabela 1 - Resultados experimentais do alargamento da linha quase-elástica para a água nas temperaturas de 30°, 55° e 70°

$\theta(^{\circ})$	$K^2(\text{\AA}^{-2})$	$T = 30^{\circ}\text{C}$	$T = 55^{\circ}\text{C}$	$T = 70^{\circ}\text{C}$
		$\Delta E(\text{meV})$	$\Delta E(\text{meV})$	$\Delta E(\text{meV})$
10	$0,5817 \pm 0,0008$	$0,44 \pm 0,14$	$0,69 \pm 0,20$	$0,20 \pm 0,15$
15	$1,305 \pm 0,002$	$0,66 \pm 0,25$		$0,68 \pm 0,25$
20	$2,309 \pm 0,003$	$0,95 \pm 0,30$	$0,96 \pm 0,30$	$1,9 \pm 0,2$
25	$3,587 \pm 0,005$	$1,9 \pm 0,3$		$1,5 \pm 0,3$
30	$5,130 \pm 0,007$	$2,0 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,4$
40	$8,958 \pm 0,013$	$2,4 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,5$	$2,3 \pm 0,5$

Tabela 2 - Comparação entre os alargamentos da linha quase-elástica obtidos, considerando diferentes formas do espectro da radiação de fundo

$\theta(^{\circ})$	$T(^{\circ}\text{C})$	<u>radiação de fundo representada por uma reta</u> $\Delta E(\text{meV})$	<u>radiação de fundo representada por uma curva</u> $\Delta E(\text{meV})$
20	30	$0,95 \pm 0,30$	$0,87 \pm 0,20$
30	55	$1,7 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,2$
25	70	$1,5 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,2$

Logo, para o ajuste de todos os espectros, considerou-se pela facilidade que acarreta no tratamento de dados, a radiação de fundo representada por uma reta.

#### IV.3 - Intensidade da linha quase elástica

No ítem II.2, vimos que em compostos hidrogenados, a secção de choque de espalhamento duplamente diferencial, no formalismo de Van Hove<sup>(4B)</sup> é dada por:

$$\frac{d^2\sigma_{inc}}{d\Omega d\epsilon} = \frac{a_{inc}^2}{\hbar} \left( \frac{k}{k_0} \right) S_{inc}(\vec{K}, \omega) \quad 45$$

A lei de espalhamento para o espalhamento quase-elástico é dada pela seguinte relação<sup>(42)</sup>:

$$S_{q.e.}^{inc}(\vec{K}, \omega) = \frac{e^{-2W}}{\pi} \frac{p(K)}{\omega^2 + [p(K)]^2} \quad 46$$

e a largura total é dada por:

$$\Delta E = 2 \hbar p(K)$$

A forma de  $p(K)$  varia de autor para autor e de acordo com os modelos utilizados no estudo do alargamento da linha quase-elástica.

$e^{-2W}$  é chamado fator de Debye-Waller, ou fator térmico, sendo igual a<sup>(4,19,23,24)</sup>:

$$e^{-2W} = e^{-K^2 u^2} = e^{(-K^2(1/6) \langle r^2 \rangle)} \quad 47$$

$\langle r^2 \rangle$  é o deslocamento quadrático médio da vibração molecular, como resultado de vibrações térmicas.

Portanto, das equações 45 e 46, temos que a intensidade do pico quase-elástico varia com o ângulo de espalhamento devido principalmente à contribuição do fator de Debye-Waller.

Para obter-se intensidade da linha quase-elástica, em um certo ângulo de espalhamento, deve-se integrar a equação 45 sobre a energia espalhada pela amostra. Logo, a secção de choque diferencial medida será dada por<sup>(4,24)</sup>:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\epsilon} d\epsilon \propto e^{-2W} \quad 48$$

Dessa forma, a intensidade da linha quase-

-elástica medida é proporcional ao fator  $\exp(-2W)$ :

$$I \sim e^{-2W}$$

Foram calculadas com um planímetro as áreas sob as curvas, correspondentes às figuras 10 a 25, descontada a radiação de fundo.

Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3 e em escala semilogarítmica nas figuras 32 a 35.

Tabela 3 - Intensidade integrada sob a linha quase-elástica

$\theta(^{\circ})$	$K^2(\text{Å}^{-2})$	$T = 30^{\circ}\text{C}$	$T = 55^{\circ}\text{C}$	$T = 70^{\circ}\text{C}$
		ÁREA ( $\text{cm}^2$ )	ÁREA ( $\text{cm}^2$ )	ÁREA ( $\text{cm}^2$ )
10	$0,5817 \pm 0,0008$	$60,2 \pm 6,7$	$51,8 \pm 5,7$	$48,5 \pm 5,4$
15	$1,305 \pm 0,002$	$55,6 \pm 6,5$		$49,2 \pm 7,2$
20	$2,309 \pm 0,003$	$48,5 \pm 7,1$	$42,4 \pm 8,2$	$44,6 \pm 8,5$
25	$3,587 \pm 0,005$	$58,4 \pm 8,5$		$40,8 \pm 9,5$
30	$5,130 \pm 0,007$	$39,4 \pm 9,1$	$40,0 \pm 7,7$	$30,6 \pm 8,9$
40	$8,958 \pm 0,013$	$36,4 \pm 8,4$	$32,8 \pm 9,5$	$27,2 \pm 7,9$

Os valores de  $(1/6) \langle r^2 \rangle$  obtidos, ajustado pelo método dos mínimos quadrados, para as várias temperaturas, está mostrado na tabela 4:

Tabela 4 - Coeficiente angular das retas ajustadas por mínimos quadrados aos pontos experimentais da intensidade integrada em função de  $K^2$

$T(^{\circ}\text{C})$	$(1/6) \langle r^2 \rangle (\text{Å}^2)$
30	$0,060 \pm 0,012$
55	$0,050 \pm 0,009$
70	$0,078 \pm 0,011$

Observando as figuras 32 a 35, notamos que a dependência em  $K^2$  da secção de choque diferencial é consequência principalmente do fator de Debye-Waller, pois as curvas de intensidade da linha quase-elástica em função de  $K^2$  mostradas nessas figuras apresentam um comportamento linear.

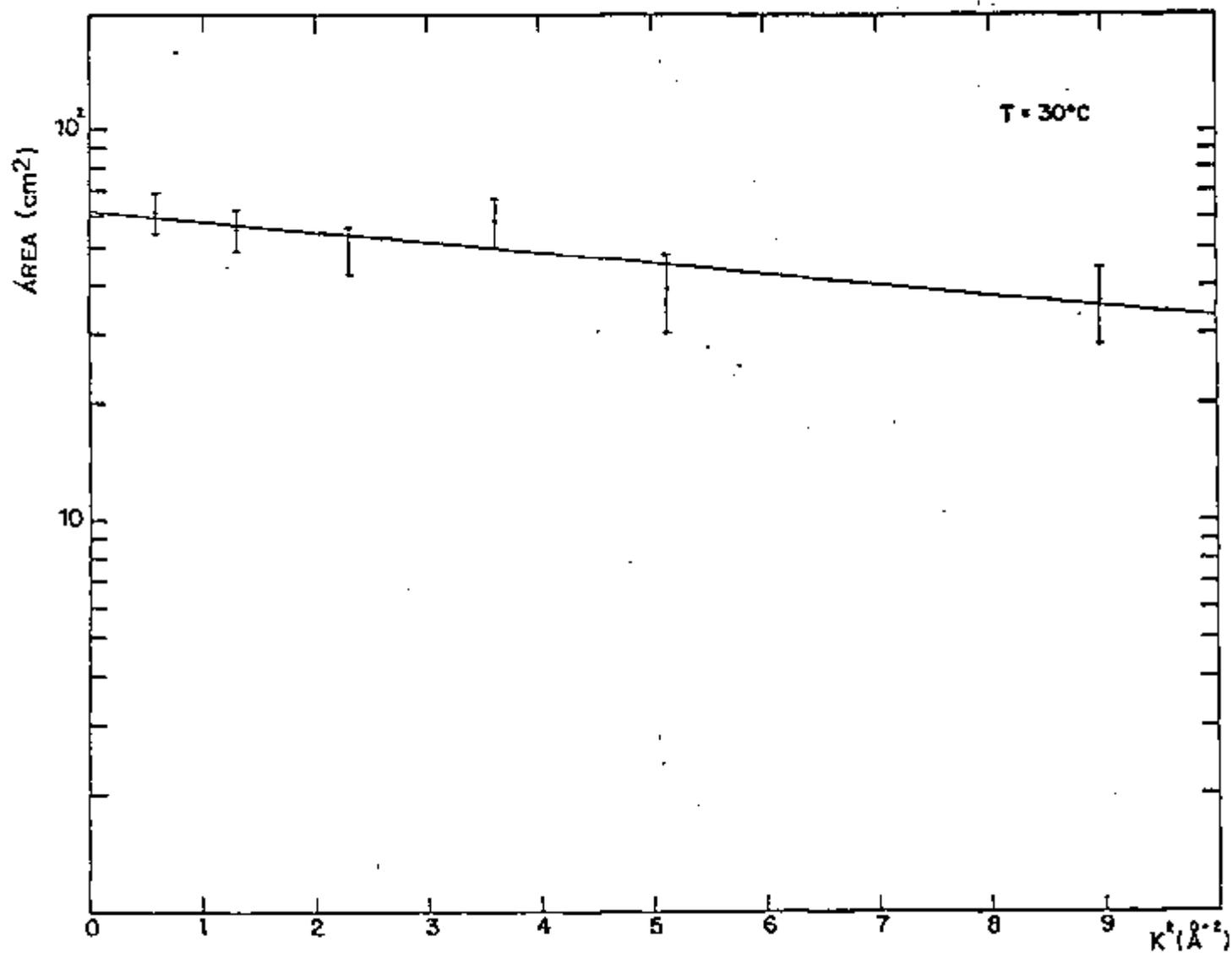


Figura 32- Intensidade integrada do pico quase-elástico em função do quadrado da transferência de quantidade de movimento, para a água a 30°C, utilizando nêutrons de energia 39,7 meV.

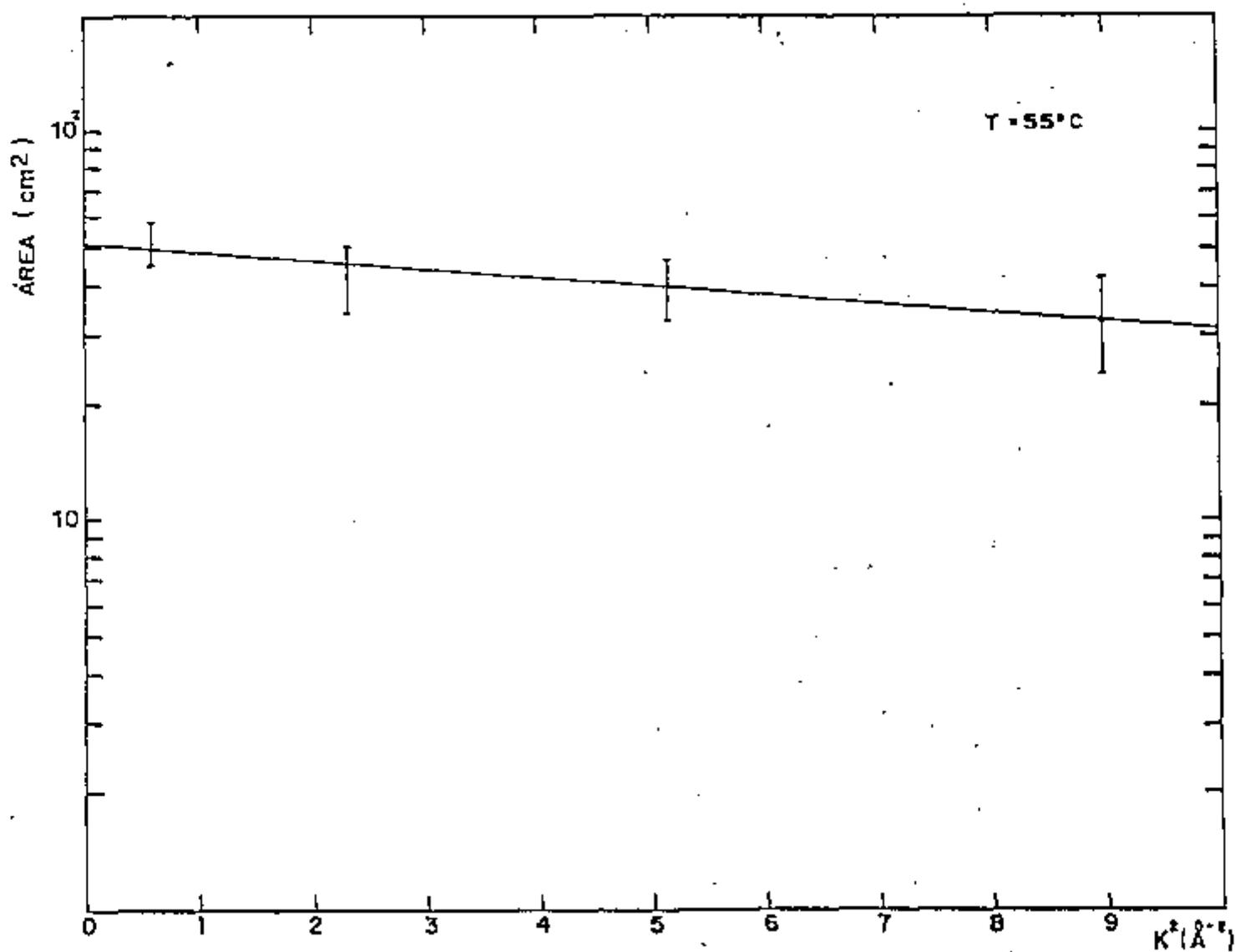


Figura 33- Intensidade integrada do pico quase-elástico em função do quadrado da transferência de quantidade de movimento, para a água a 55°C, utilizando nêutrons de energia 39,7 meV.

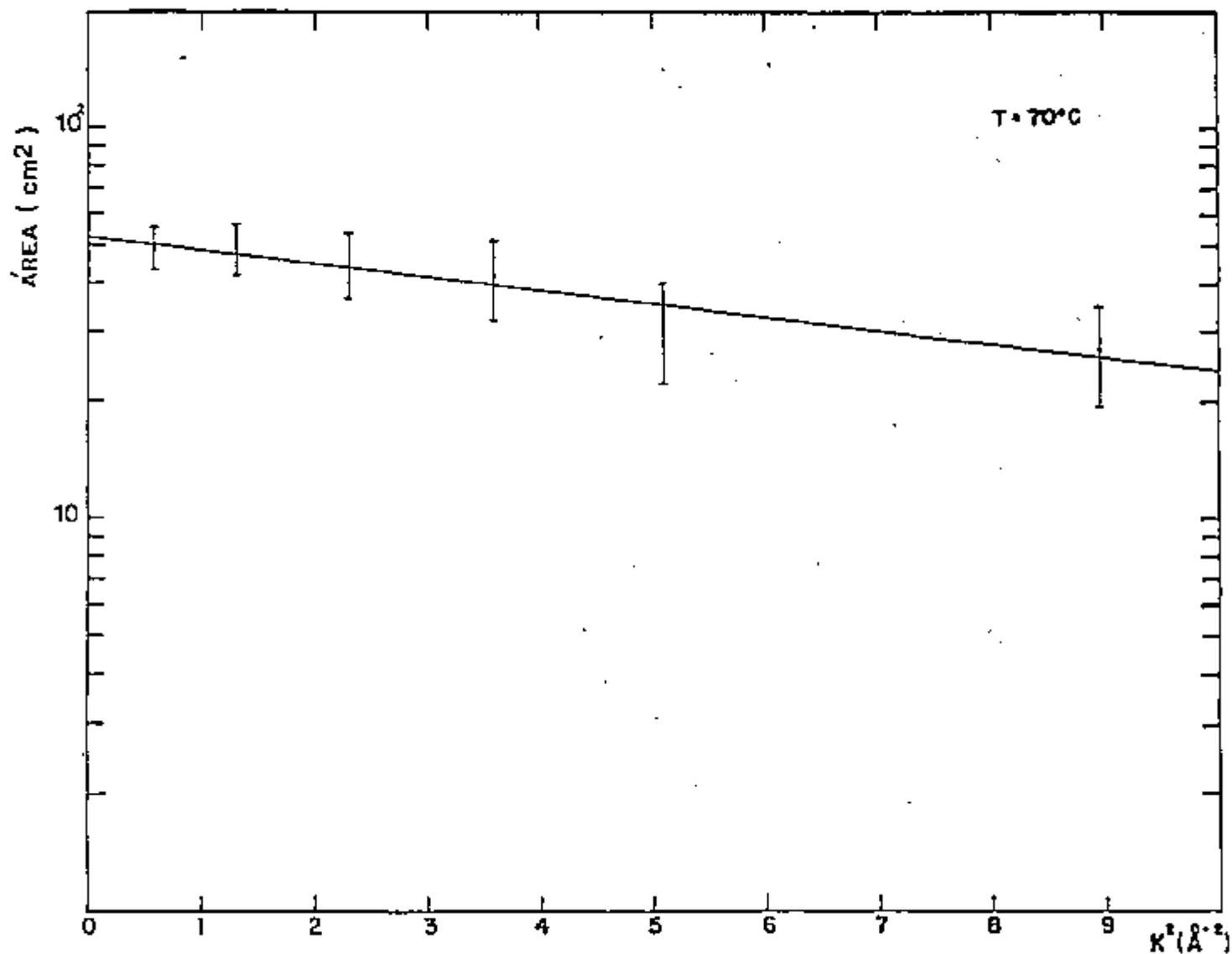


Figura 34- Intensidade integrada do pico quase-elástico em função do quadrado da transferência de quantidade de movimento, para a água a 70°C, utilizando nêutrons de energia 39,7 meV.

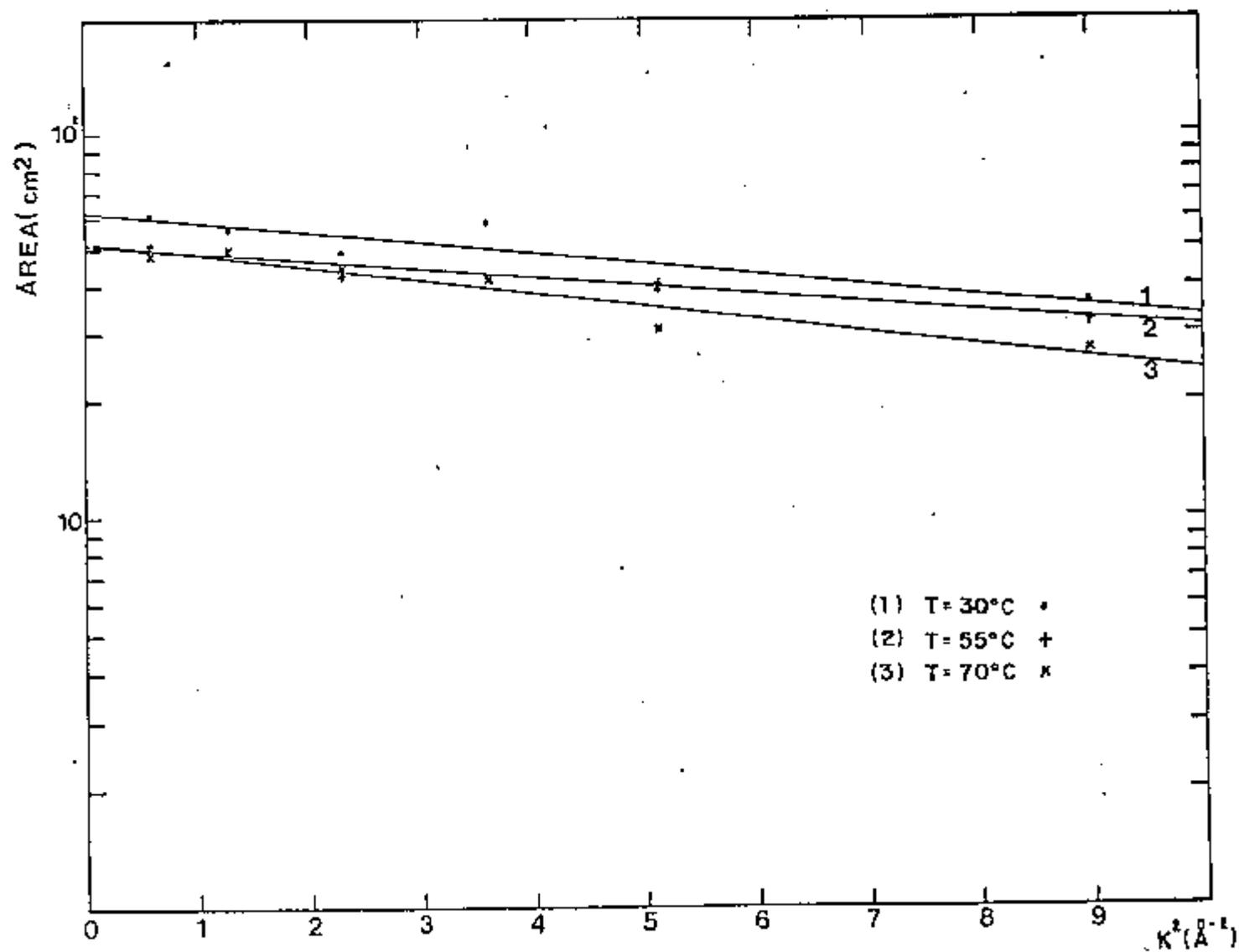


Figura 35- Intensidade integrada do pico quase-elástico em função do quadrado da transferência de quantidade de movimento, para a água a 30°, 55° e 70°C, utilizando nêutrons de energia 39,7 meV.

## CAPÍTULO V

### ANÁLISE DOS RESULTADOS

#### V.1 - Análise do alargamento da linha quase-elástica

Para a análise do alargamento da linha quase elástica ( $\Delta E$ ), apresentada nas figuras 36 a 38, aplicou-se os modelos de difusão globular de Egelstaff, pois os mesmos descrevem de maneira satisfatória, o comportamento da água no intervalo de temperatura considerado.

Egelstaff (8) considera que os glóbulos possuem tanto graus de liberdade translacionais como rotacionais.

O coeficiente de auto-difusão macroscópico da água foi medida em função da temperatura por Wang (51), usando o método de traçadores radioativos. Os valores utilizados para cada temperatura estão mostrados na tabela abaixo:

Tabela 5 - Coeficientes de auto-difusão macroscópico da água para várias temperaturas

T(°C)	D(10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /s)
30	2,72
55	4,88
70	6,68

Esses valores foram utilizados nas expres

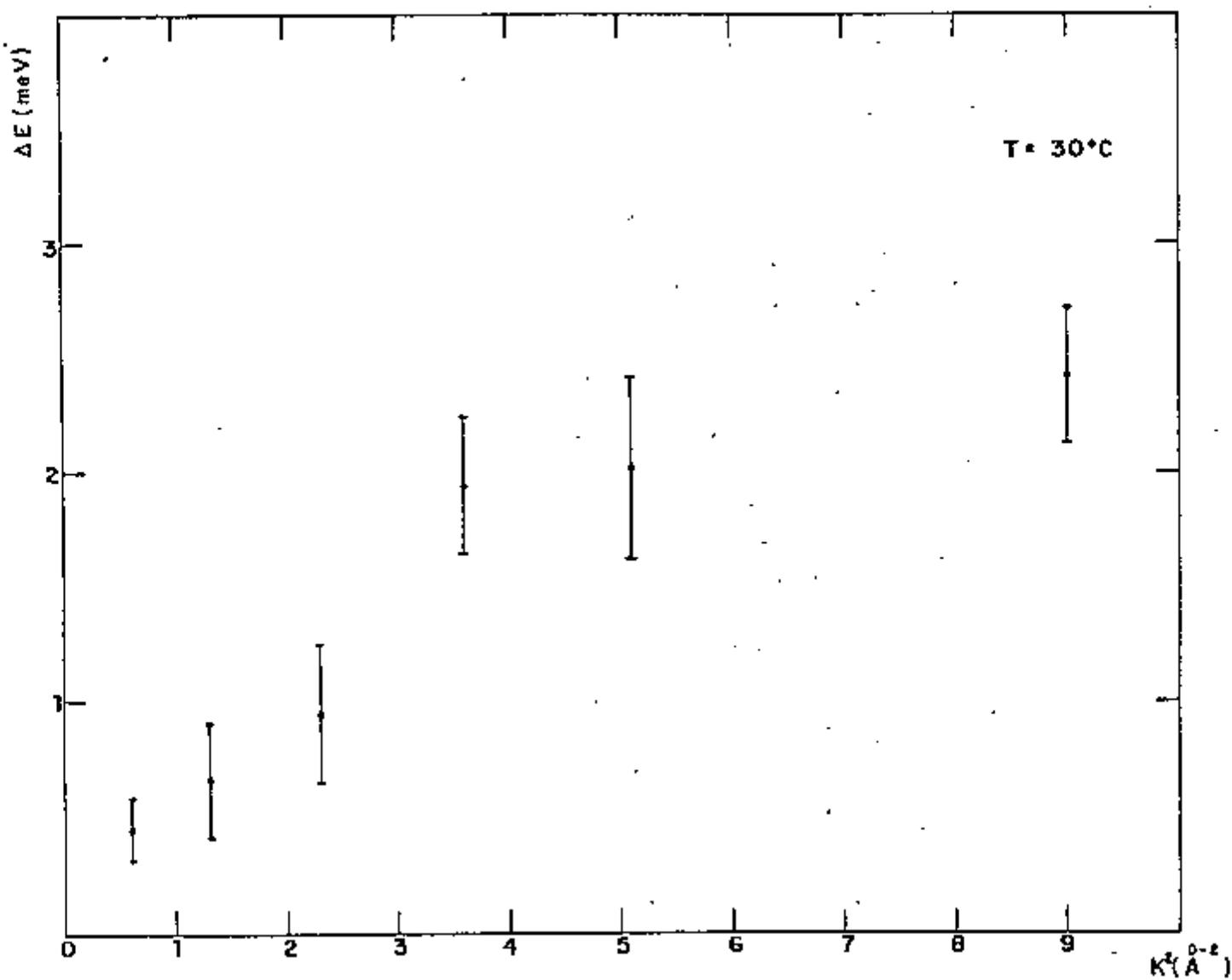


Figura 36- Alargamento da linha quase-elástica,  $\Delta E$ , em função do quadrado da transferência de quantidade de movimento, para a

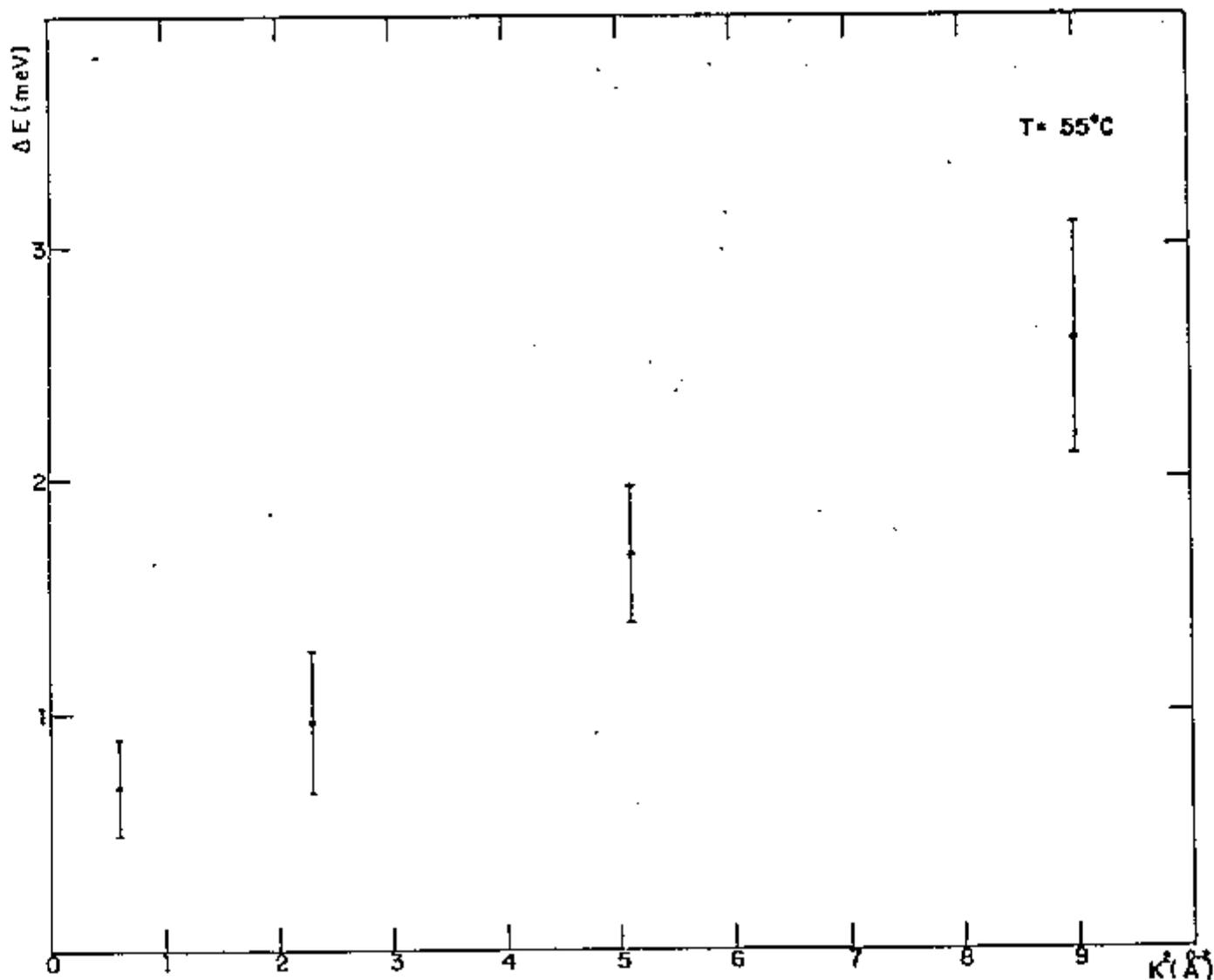


Figura 37- Alargamento da linha quase-elástica,  $\Delta E$ , em função do quadrado da transferência de quantidade de movimento, para a temperatura de  $55^\circ\text{C}$ .

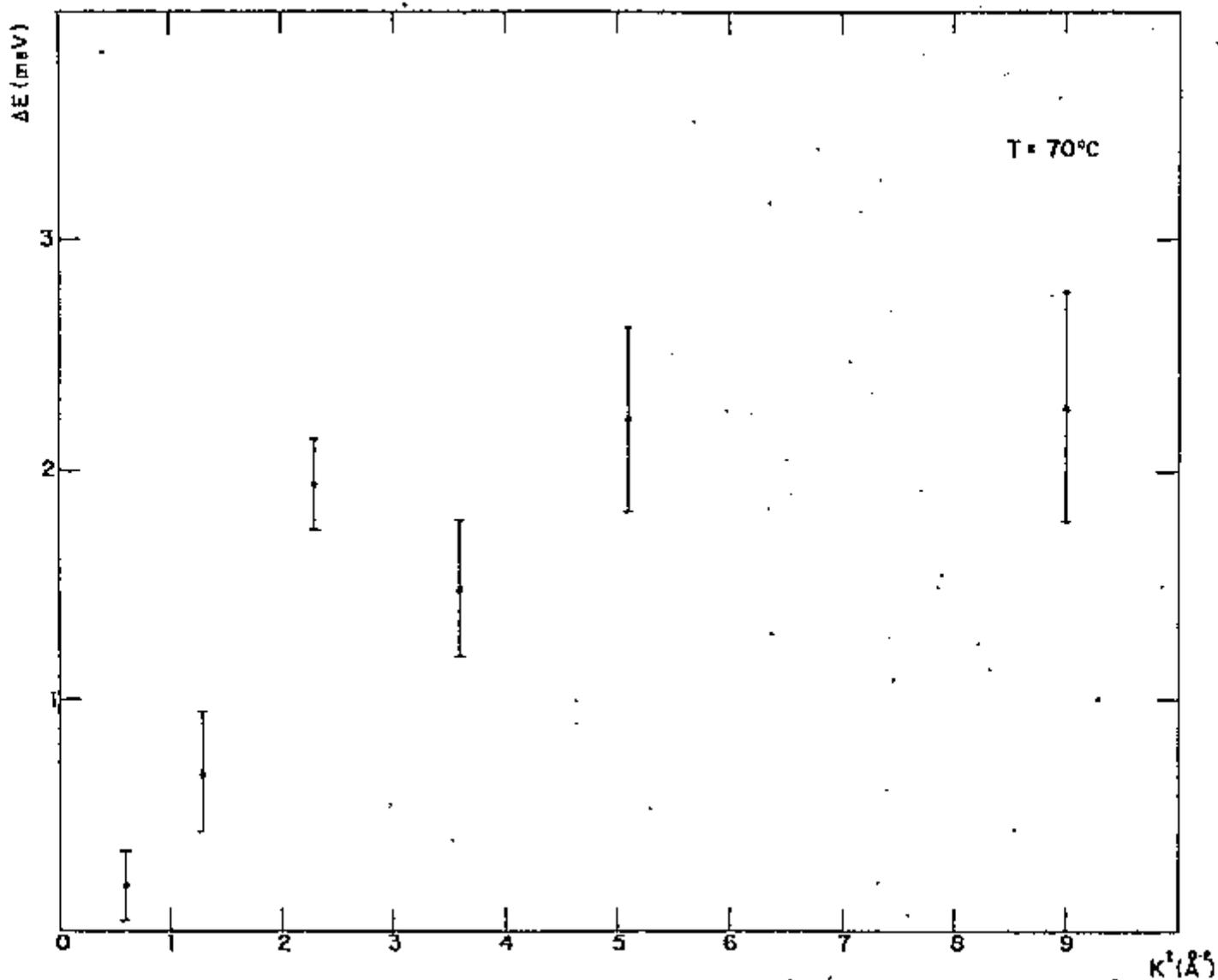


Figura 38- Alargamento da linha quase-elástica,  $\Delta E$ , em função do quadrado da transferência de quantidade de movimento, para a água à temperatura de 70°C.

sões 18 e 19 para análise do alargamento da linha quase-elástica, utilizando o modelo globular translacional simples de Egelstaff e Schofield.

Para a construção da curva  $\Delta E_{tr} \times K^2$ , determinamos o intervalo de validade das expressões 18 e 19, para cada temperatura. O critério utilizado está descrito a seguir (12);

$$K^2 D / \xi = 0,15, \text{ que satisfaz a condição } K^2 D / \xi \ll 1$$

$$K^2 D / \xi = 1,85, \text{ que satisfaz a condição } K^2 D / \xi \gg 1$$

Para que o modelo da difusão globular simples se ajustasse aos pontos experimentais obtidos, fizemos várias tentativas com o objetivo de encontrar o valor de  $M^*$  mais conveniente. Obtivemos que, em média, a massa de um glóbulo de molécula de água é 13 vezes a massa de uma molécula.

Utilizando o valor de  $M^*$  correspondente a 13 moléculas, obtivemos o intervalo de validade para as três temperaturas, que estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6 - Intervalo de validade das expressões 18 e 19, correspondentes ao modelo globular translacional simples, para as temperaturas de 30°, 55° e 70°C.

T (°C)	$\Delta E_{tr} = \hbar D K^2$	$\Delta E_{tr} = \hbar \sqrt{2 \ln 2} \sqrt{D \xi'} K$
30	$0 \leq K^2 \leq 2,2 \text{ \AA}^{-2}$	$K^2 \geq 26,9 \text{ \AA}^{-2}$
55	$0 \leq K^2 \leq 0,73 \text{ \AA}^{-2}$	$K^2 \geq 9,0 \text{ \AA}^{-2}$
70	$0 \leq K^2 \leq 0,41 \text{ \AA}^{-2}$	$K^2 \geq 5,1 \text{ \AA}^{-2}$

$$1/\xi' \text{ é definido como } (1/\xi^2 + \hbar^2/(k_B^2 T^2 \lambda))^2.$$

O parâmetro  $1/\xi$  está relacionado, no caso da difusão simples, com a massa (e conseqüentemente com o tamanho) do aglomerado e representa o tempo médio em que o centro de massa permanece vibrando antes de recomençar os movimentos difusivos:

$$\frac{1}{\xi} = \frac{M^* D}{k_B T}; \quad M^* = \text{massa do glóbulo}$$

Os valores de  $1/\xi$  obtidos para as três

temperaturas estão mostrados na tabela abaixo:

Tabela 7 - Parâmetro  $1/\xi$

T(°C)	$1/\xi$ ( $10^{-13}$ s)
30	2,5
55	4,2
70	5,5

Para a obtenção da componente translacional do centro de massa do glóbulo de água apresentada nas figuras 39 a 41, a curva  $\Delta E_{tr} \times K^2$  foi construída segundo as expressões da tabela 6. As linhas pontilhadas intermediárias foram traçadas manualmente de maneira a unir, de forma concordante, as curvas calculadas em  $K^2D/\xi \ll 1$  e  $K^2D/\xi \gg 1$ .

Através dessas figuras, podemos notar que o modelo globular translacional simples ajusta-se de maneira razoável aos pontos experimentais das temperaturas correspondentes a 55°C e 70°C. Mas, para a temperatura de 30°C, esse modelo não é suficiente para explicar satisfatoriamente o tipo de movimento difusivo que ocorre nessa temperatura.

Para  $T = 30^\circ\text{C}$ , supusemos que além da componente translacional do centro de massa do aglomerado possuindo, em média, 13 moléculas de água, existe também uma contribuição rotacional para o alargamento da linha quase-elástica.

Para o cálculo da componente rotacional, consideramos que as contribuições translacional e rotacional são totalmente independentes, não havendo um termo de acoplamento entre ambas. Dessa forma, o alargamento da linha quase-elástica obtido experimentalmente representa a soma dessas duas contribuições:

$$\Delta E_{exp} = \Delta E_{rot} + \Delta E_{tr}$$

Subtraímos a componente translacional dos valores da curva  $\Delta E_{exp} \times K^2$ . Em seguida aplicamos o modelo globular rotacional descrito no item II.3.2.

Utilizando o gráfico  $(\Delta\omega_{rot}/R_r)$  em função

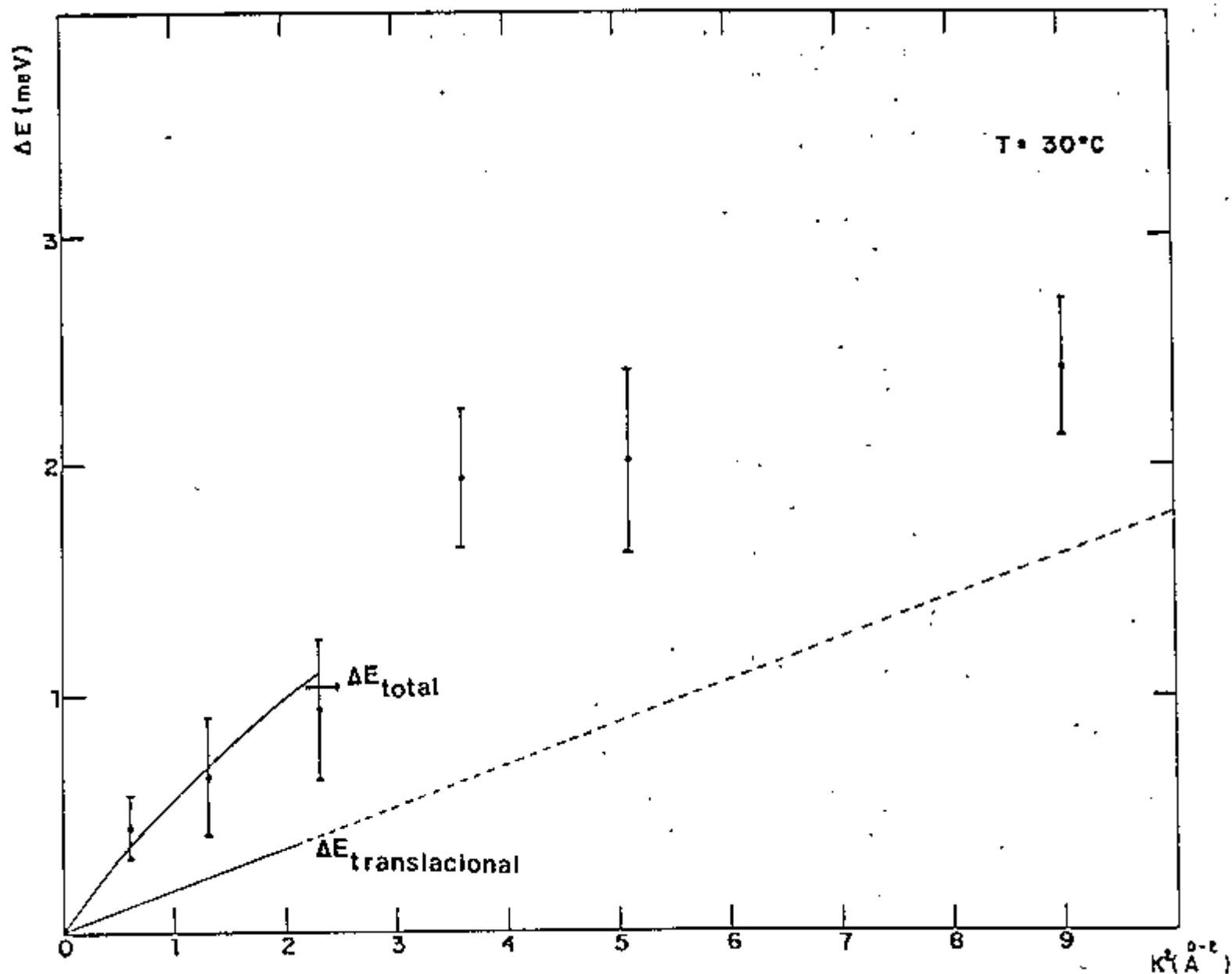


Figura 39- Alargamento da linha quase-elástica em função do quadrado da transferência de quantidade de movimento. A curva ajustada aos pontos experimentais para a temperatura de  $30^\circ\text{C}$  é calculada tomando-se a componente

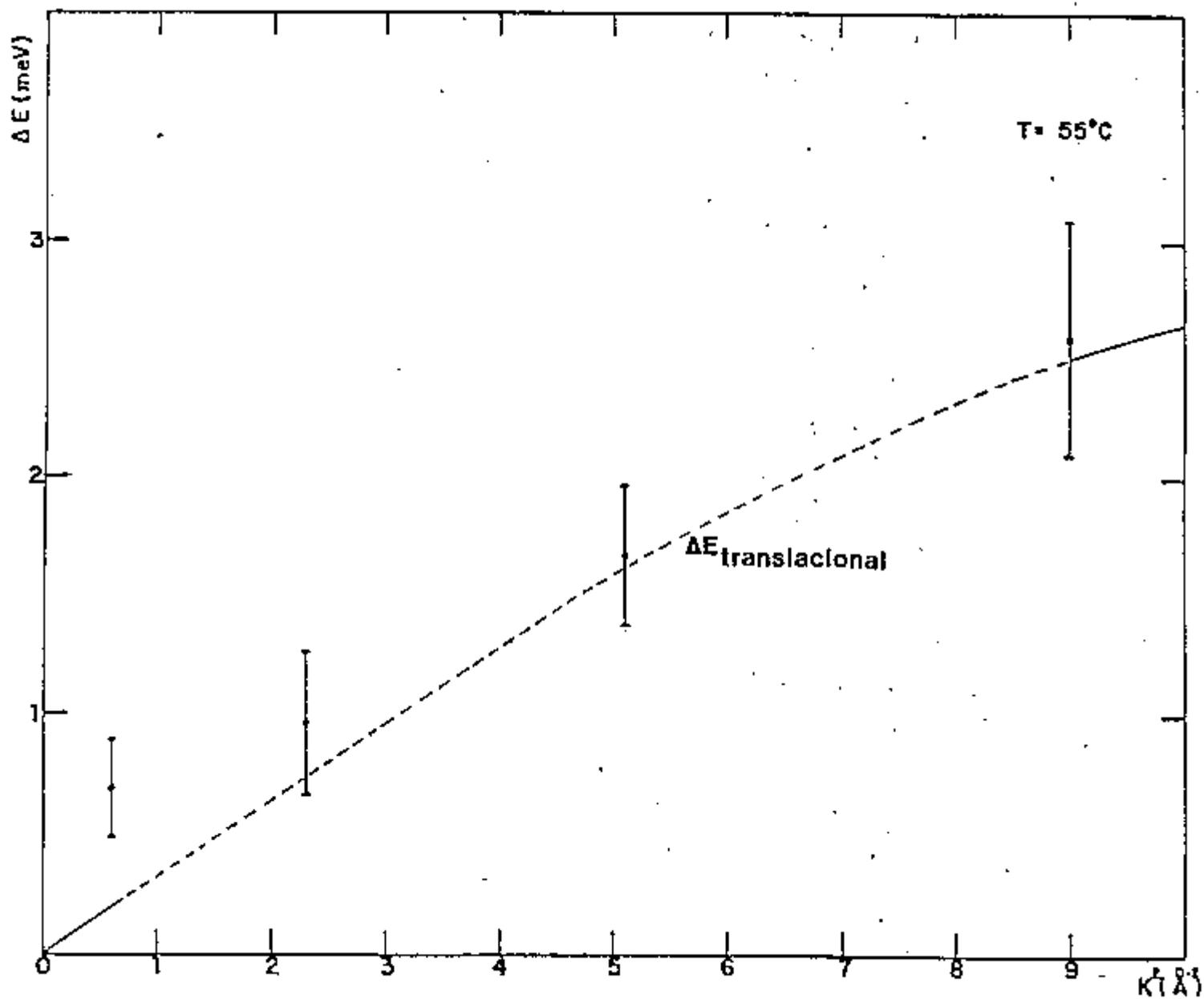


Figura 40- Alargamento da linha quase-elástica em função do quadrado da transferência de quantidade de movimento. A curva ajustada aos pontos experimentais

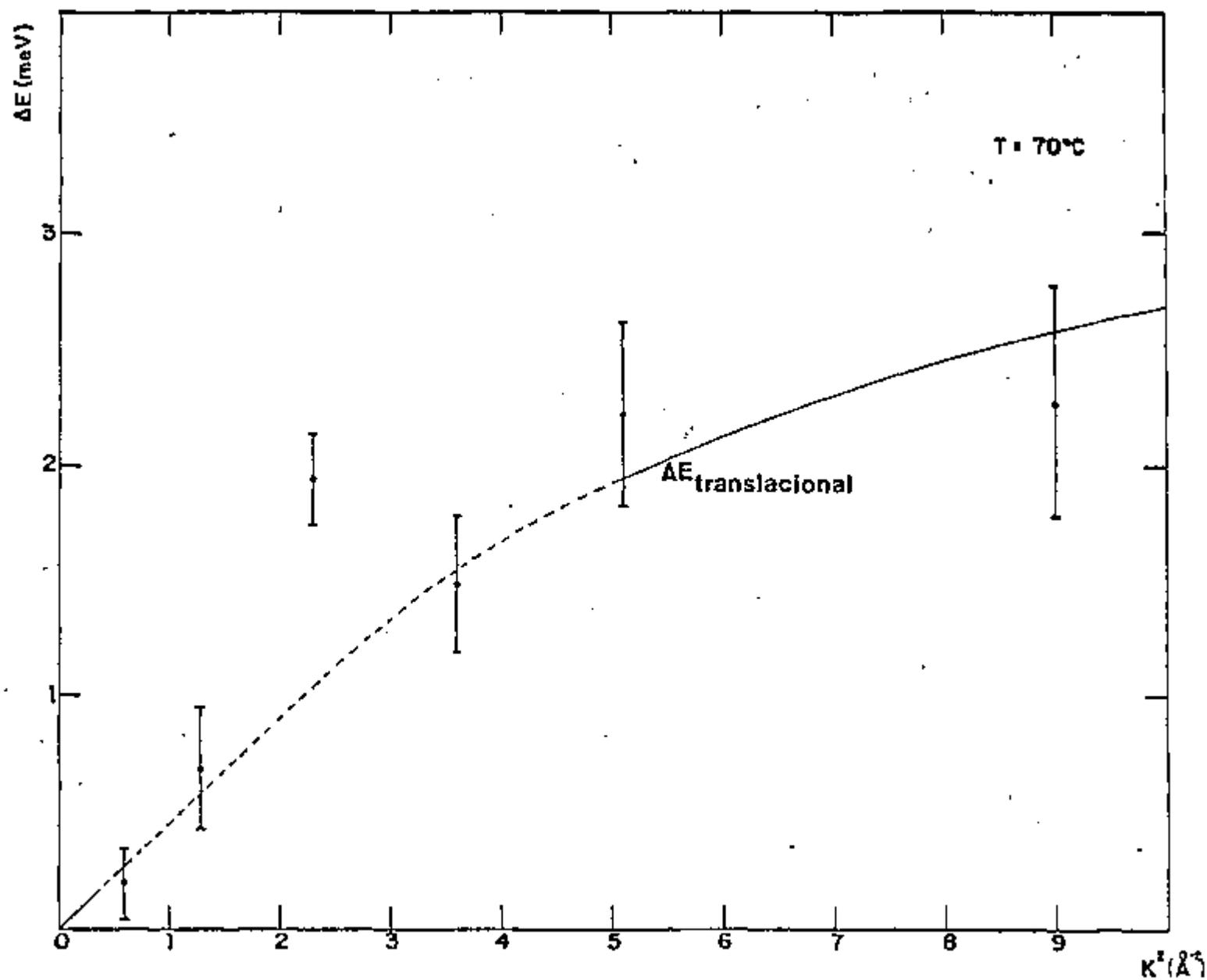


Figura 41- Alargamento da linha quase-elástica em função do quadrado da transferência de quantidade de movimento. A curva ajustada aos pontos experimentais, para a temperatura de  $70^\circ\text{C}$ , é calculada pelo modelo globular translacional simples.

de  $K^2 \bar{d}^2$  apresentado por Egelstaff<sup>(6)</sup>, obtivemos o valor do coeficiente de difusão rotacional  $D_r$ , onde  $\bar{d}$  é a distância média do próton mais distante ao centro de massa do glóbulo de água.

Em primeira aproximação, consideramos o valor de  $\bar{d}$  como sendo o raio,  $R_g$ , do glóbulo. Sendo  $v_a$  o volume ocupado por uma molécula, calculamos  $R_g$  pela fórmula<sup>(7)</sup>:

$$\frac{4\pi}{3} R_g^3 = v_a \frac{M^*}{M}$$

$M^*$  é a massa do glóbulo e  $M$  é a massa de uma molécula.

Foi necessário fazer-se essa aproximação pois o agrupamento das moléculas de água é um tanto complexo e difere bastante dos demais líquidos<sup>(1)</sup>, dificultando o cálculo da distância do centro de massa do agrupamento constituído por, em média, 13 moléculas ao hidrogênio mais distante.

Após ajustar a curva que melhor representa os pontos experimentais correspondente à temperatura de 30°C, obtivemos o seguinte valor de  $D_r$ :

$$D_r = 1,4 \cdot 10^{11} \text{ l/s}$$

A curva de  $\Delta E_{\text{total}} \times K^2$ , calculada usando para descrever a difusão translacional o modelo de Egelstaff e Schofield<sup>(10)</sup> e para a difusão rotacional a curva  $(\Delta \omega_{\text{rot}}/D_r) \times K^2 \bar{d}^2$  apresentada por Egelstaff<sup>(6)</sup>, com o valor de  $\bar{d}$  igual a 4,5 Å e o valor de  $D_r$  determinado acima, está mostrada na figura 39 junto com os resultados experimentais. A curva de  $\Delta E_{\text{total}}$  calculada representa a soma das componentes translacional e rotacional do movimento do aglomerado.

Com o valor de  $\bar{d}$  obtido através do ajuste aos pontos experimentais, em princípio, não podemos afirmar que existem somente glóbulos compostos por 13 moléculas. Entretanto podemos concluir pela aplicação do modelo aos resultados experimentais que na água existe predominantemente um conjunto de glóbulos formados por aproximadamente 13 moléculas, apresentando um valor médio de  $\bar{d}$  da ordem de 4,5 Å.

Para a temperatura de  $30^{\circ}\text{C}$ , tanto o movimento translacional globular quanto o rotacional globular simples contribuem para o alargamento da linha quase-elástica. Portanto, para essa temperatura, os movimentos difusivos podem ser considerados como a composição desses dois movimentos num aglomerado constituído por, em média, 13 moléculas de água.

Para as temperaturas correspondentes a  $55^{\circ}\text{C}$  e  $70^{\circ}\text{C}$ , nota-se que há predominância da componente translacional do centro de massa desses aglomerados.

Portanto, à medida que aumenta a temperatura, ocorre a diminuição da componente rotacional, havendo predominância do movimento translacional.

Isto pode ser interpretado da seguinte maneira: à medida que a temperatura se eleva, a componente rotacional expande-se em direção aos pontos afastados do pico quase-elástico. Isto faz com que o alargamento da linha quase-elástica para temperaturas mais altas seja devido, principalmente, à componente translacional da difusão simples do centro de massa dos glóbulos. Para temperaturas mais baixas, esse alargamento pode ser considerado como composição das contribuições translacional e rotacional dos aglomerados de moléculas de água.

Este resultado é compatível com o trabalho de Egelstaff<sup>(8)</sup>, onde são apresentados vários líquidos possuindo comportamento semelhantes com o obtido no presente trabalho.

Com o valor obtido de  $M^*$ , que corresponde em média, a um aglomerado formado por 13 moléculas de água, verificamos que nossos resultados experimentais não estão incompatíveis com o modelo quase-cristalino da água, originalmente proposto por Bernal e Fowler<sup>(1)</sup>.

Vários autores, utilizando-se da técnica de espalhamento de nêutrons frios, obtiveram evidências de que os líquidos assemelham-se a cristais (possuindo uma estrutura quase-cristalina) mas, somente numa região muito pequena, faltando porém a ordem a longo alcance característica dos sólidos cristalinos<sup>(21,27,41)</sup>.

Estudos realizados por meio de difração por raios X e por nêutrons também forneceram fortes evidências da existência de arranjos regulares de átomos em líquidos indicando a existência de uma ordem a curto alcance <sup>(21)</sup>.

A existência de glóbulos formados por moléculas de água também foi confirmado, no presente trabalho, através da aplicação do modelo de gás, descrito no item II.3.3, aos nossos resultados experimentais.

Inicialmente aplicamos, para as três temperaturas, o modelo de gás com massa 18 e verificamos que não houve concordância com os pontos experimentais obtidos.

Para que esse modelo se ajustasse aos nossos dados experimentais, correspondentes às três temperaturas, fizemos várias tentativas com o objetivo de encontrar a massa do gás mais conveniente.

O modelo de gás possuindo massa 261 foi o que melhor descreveu os pontos experimentais. As curvas das figuras 42 a 44 foram calculadas utilizando-se o modelo de gás que possui, em média, massa 261.

Portanto, através da aplicação desse modelo, verificamos que a colisão de nêutrons com a água é equivalente à colisão com um "ponto" constituído, em média, por um agrupamento formado por 14,5 moléculas de água, possuindo massa 261. Com esse resultado, obtivemos novamente a evidência da existência de aglomerados formados por moléculas de água.

Comparando os valores de  $\Delta E$  medidos por outros autores com os nossos resultados experimentais, para o mesmo intervalo de  $K^2$ , podemos verificar que as larguras obtidas no presente trabalho são maiores do que as obtidas em experiências realizadas utilizando-se técnicas de espalhamento de nêutrons frios <sup>(13,27,35,36)</sup>. Entretanto, nossos resultados concordam de maneira razoável, com os valores obtidos por Kottwitz <sup>(23)</sup>, que utiliza a mesma técnica empregada nesse trabalho. Este fato pode ser visualizado na figura 45.

Observando a figura, constata-se que a lar

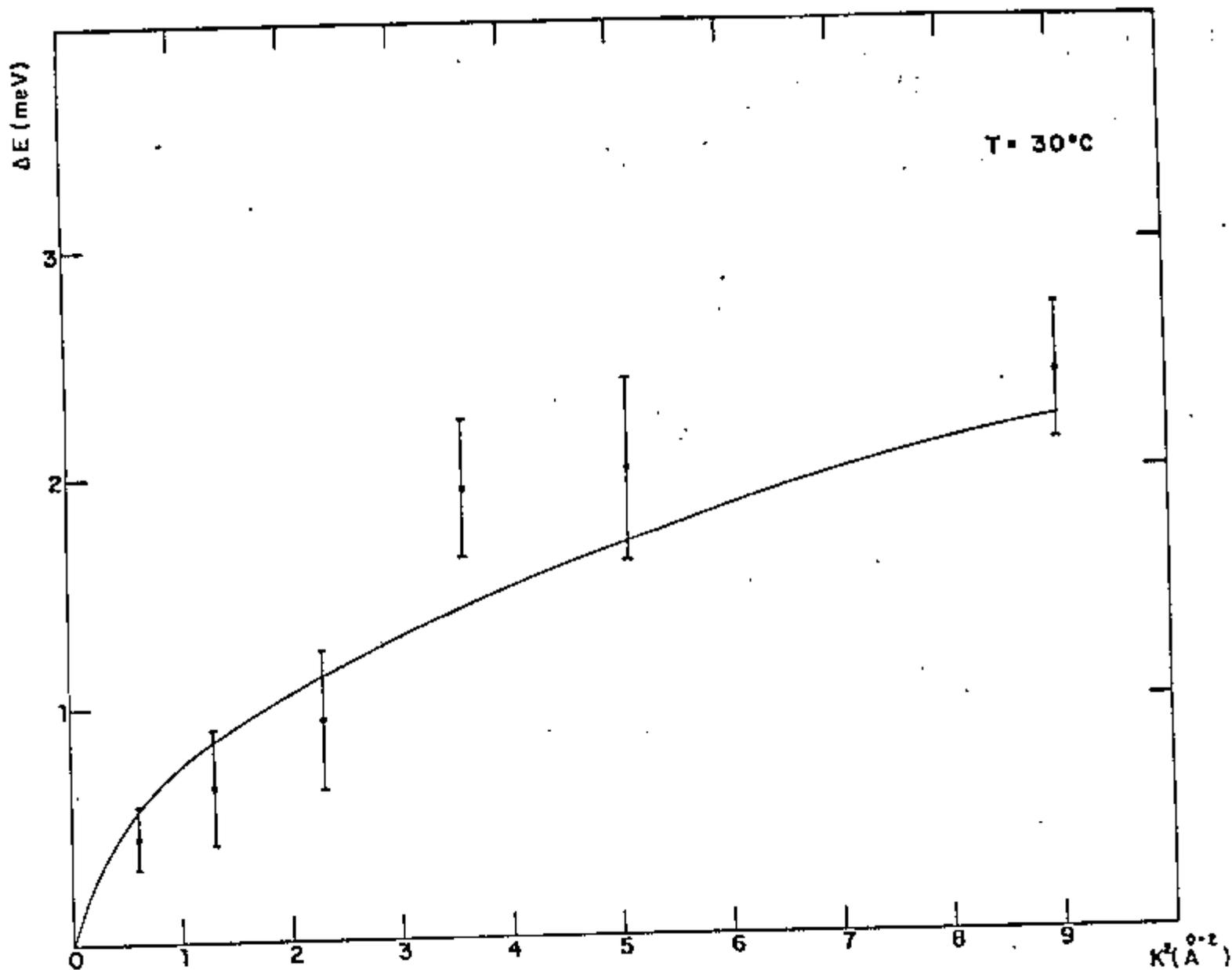


Figura 42- Alargamento da linha quase-elástica em função do quadrado da transferência de quantidade de movimento. A curva ajustada aos pontos experimentais, para a temperatura de  $30^\circ\text{C}$ , é calculada pelo modelo de gás de massa

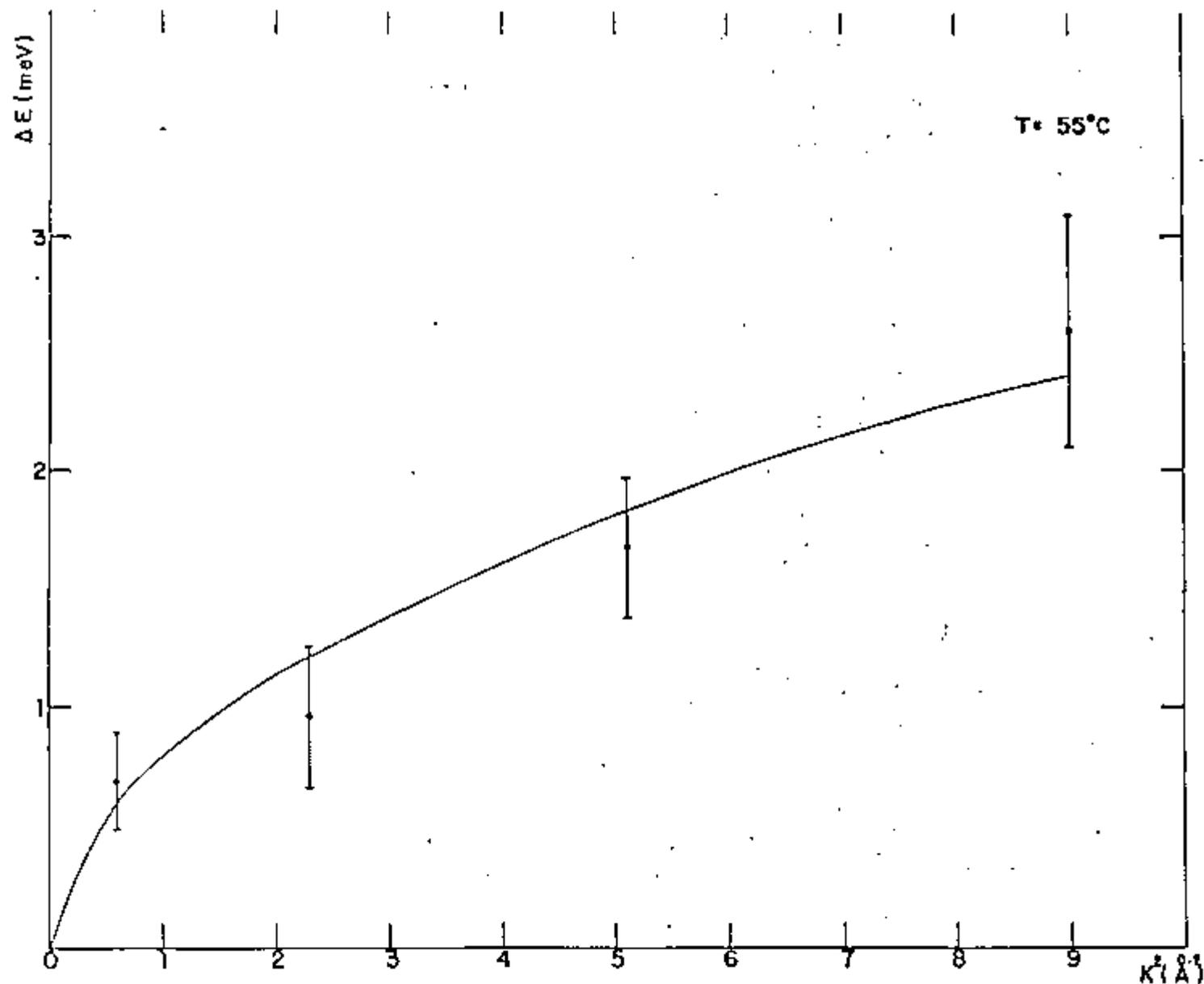


Figura 43- Alargamento da linha quase-elástica em função do quadrado da transferência de quantidade de movimento. A curva ajustada aos pontos experimentais, para a temperatura de  $55^\circ\text{C}$ , é calculada pelo modelo de gás de massa 261.

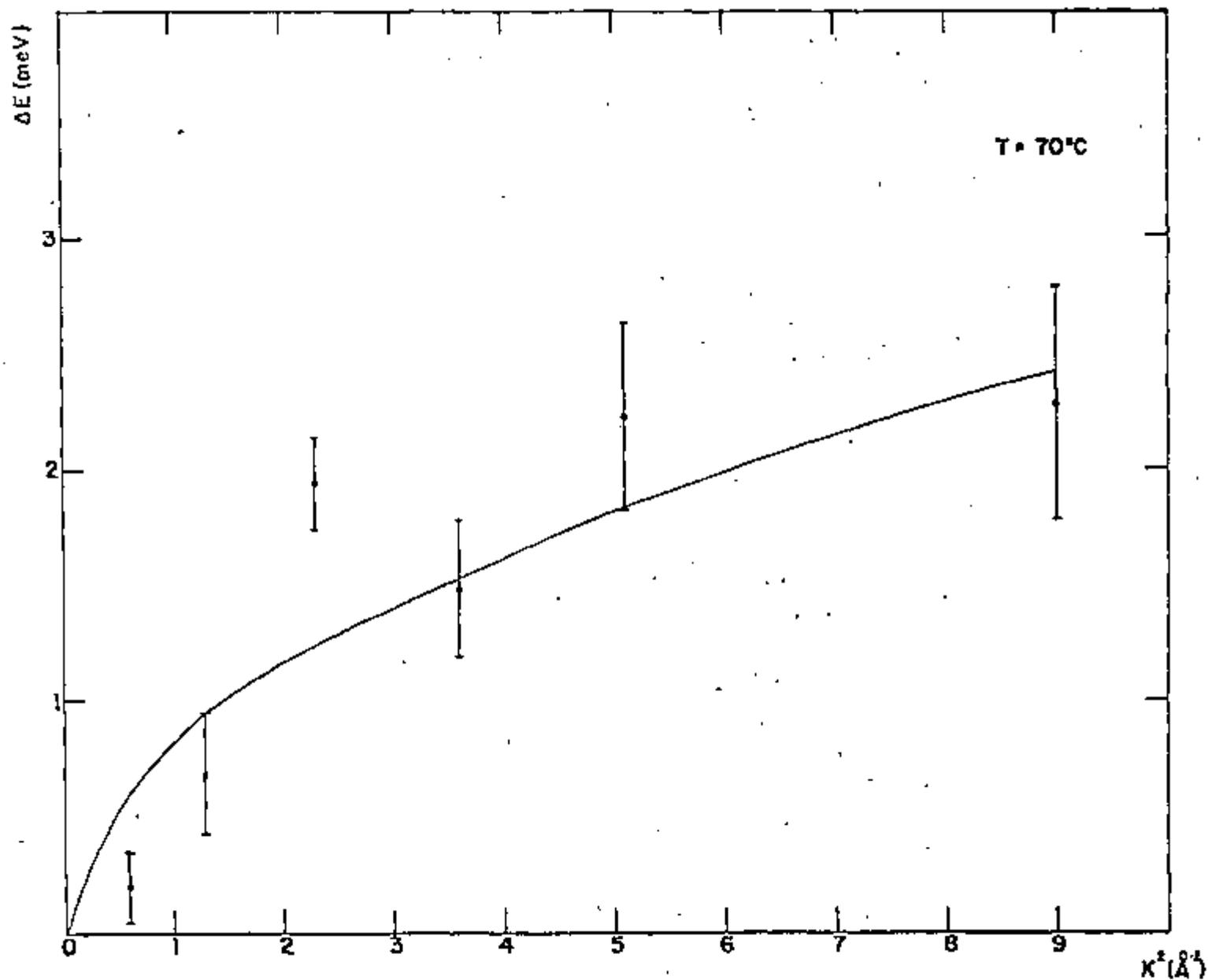


Figura 44- Alargamento da linha quase-elástica em função do quadrado da transferência de quantidade de movimento. A curva ajustada aos pontos experimentais, para a temperatura de  $70^\circ\text{C}$ , é calculada pelo modelo de gás de massa

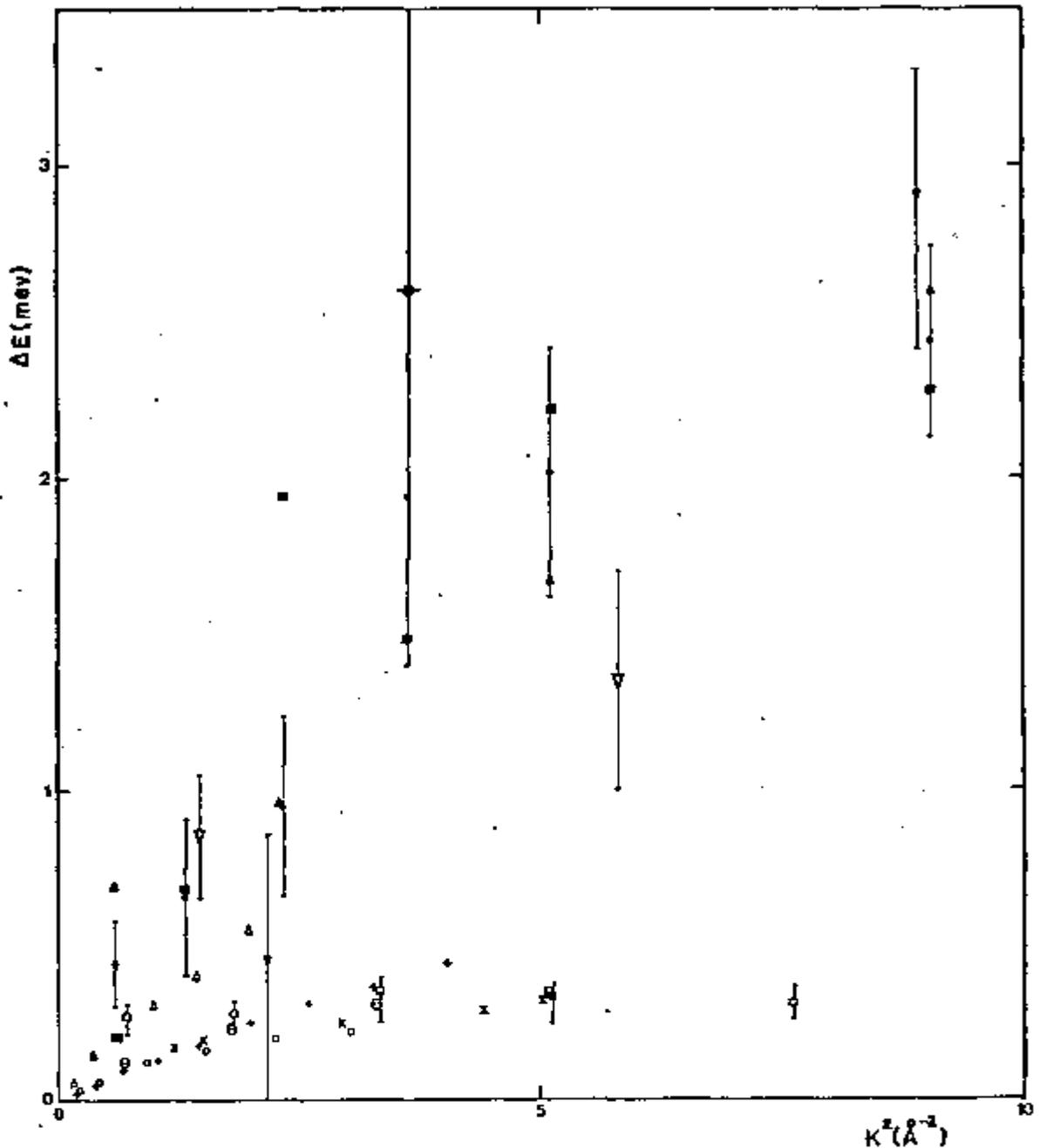


Figura 45- Alargamento da linha quase-elástica em função de  $K^2$  determinada experimentalmente por diversos autores. As barras de erro foram calculadas para valores da energia incidente,  $E_0$ , igual a 5,2; 39,7; 100; 147 e 247 meV, para fins de comparação.

O Franks et al (13),  $T=21^\circ\text{C}$ ,  $E_0=3,1$  meV; + Sakamoto et al (36),  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $E_0=5,0$  meV;  $\Delta$  Sakamoto et al (36),  $T=75^\circ\text{C}$ ,  $E_0=5,0$  meV; X Safford et al (35),  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $E_0=5,2$  meV;  $\square$  Larsson et al (27),  $T=22^\circ\text{C}$ ,  $E_0=5,2$  meV;  $\ominus$  Presente trabalho,  $T=30^\circ\text{C}$ ,  $E_0=39,7$  meV;  $\blacktriangle$  Presente trabalho,  $T=55^\circ\text{C}$ ,  $E_0=39,7$  meV;  $\blacksquare$  Presente trabalho,  $T=70^\circ\text{C}$ ,  $E_0=39,7$  meV;  $\nabla$  Kottwitz et al (23),  $T=22^\circ\text{C}$ ,  $E_0=100$  meV;  $\nabla$  Kottwitz et al (23),  $T=22^\circ\text{C}$ ,  $E_0=147$  meV;  $\ominus$  Kottwitz et al (23),  $T=22^\circ\text{C}$ ,  $E_0=247$  meV.

gura da linha quase-elástica aumenta à medida que aumenta a energia do nêutron incidente na amostra.

Esse fato parece indicar que os vários movimentos existentes no líquido contribuem de maneira diferente no espalhamento quase-elástico de nêutrons, dependendo da energia dos nêutrons incidentes na amostra.

Por outro lado, a principal fonte de erro na determinação de  $\Delta E$  é a subtração da componente devida ao espalhamento inelástico. Movimentos vibratórios de baixa frequência podem dar origem a um espectro que devido a resolução experimental pode se superpor ao pico quase-elástico provocando um alargamento adicional na largura da linha quase-elástica, particularmente quando a energia dos nêutrons incidentes na amostra é relativamente e levada.

## V.2 - Análise da intensidade da linha quase-elástica

Como consequência da propriedade quase-cristalina apresentada pela água, que se associa em grupos por meio das ligações hidrogênio, a intensidade da linha quase-elástica é governada pelo fator de Debye-Waller (4,31,41).

A área do pico quase-elástico varia com o ângulo de espalhamento e este efeito pode ser interpretado em termos de um fator de Debye-Waller efetivo.

Nas figuras 32 a 35 estão colocados os valores das áreas sob os espectros medidos em função de  $K^2$ , já descontada a radiação de fundo, juntamente com as retas ajustadas pelo método dos mínimos quadrados.

O fator de Debye-Waller, normalmente denotado por  $2W$ , é definido pela relação (41) :

$$2W = (1/6)K^2 \langle r^2 \rangle = K^2 \left( \frac{\hbar^2}{2Mk_b \Theta} - \frac{6T}{\Theta} \right) \quad 49$$

$\Theta$  é a temperatura de Debye para a água com estrutura quase-cristalina,  $M$  é a massa da molécula de água,  $T$  é a temperatura e  $k_b$  é a constante de Boltzmann.

Da equação 49 temos que, quanto maior T, maior é o deslocamento quadrático médio das moléculas.

Os valores experimentais de  $\langle r^2 \rangle$  obtidos para as temperaturas estudadas estão apresentadas na tabela 8.

Tabela 8 - Deslocamento quadrático médio das moléculas de água

T(°)	$\langle r^2 \rangle \text{ \AA}^2$
30	$0,36 \pm 0,07$
55	$0,30 \pm 0,05$
70	$0,47 \pm 0,07$

Considerando os desvios em  $\langle r^2 \rangle$ , verificamos que nossos valores experimentais concordam com a equação 49, onde  $\langle r^2 \rangle$  varia diretamente com a temperatura.

Podemos obter, além de  $\langle r^2 \rangle$ , os valores de u da seguinte maneira:

$$2W = (1/6) \langle r^2 \rangle K^2 = u^2 K^2$$

Portanto,

$$u = \sqrt{(1/6) \langle r^2 \rangle},$$

que é a amplitude da raiz quadrática média da vibração dos glóbulos.

Os valores de u, obtidos por meio de outras técnicas, estão colocados na tabela 9, para compararmos com os nossos valores experimentais.

Tabela 9 - Amplitude da raiz quadrática média da vibração dos glóbulos,  $u$ , encontrados na literatura, comparadas com os valores obtidos nesse trabalho

T(°C)	Método	$u(\text{Å})$	Referên- cia
-269	Medidas de transmissão de nêutrons frios	0,19	(45)
-5	Função densidade espectral, obtido por espalhamento inelástico de nêutrons	0,15	(20)
20	Espalhamento quase-elástico de nêutrons frios	0,38	(27)
21	Espalhamento quase-elástico de nêutrons frios	0,58	(13)
22	Espalhamento quase-elástico de nêutrons térmicos	0,16 0,17	(23)
23	Espalhamento quase-elástico de nêutrons térmicos	0,4	(4)
25	Medidas de transmissão de nêutrons frios	0,30	(45)
26	Função densidade espectral, obtido por espalhamento inelástico de nêutrons	0,23	(20)
30±2	Espalhamento quase-elástico de nêutrons térmicos	(0,24 ± 0,02)	*
55±2	Espalhamento quase-elástico de nêutrons térmicos	(0,22 ± 0,02)	*
70±2	Espalhamento quase-elástico de nêutrons térmicos	(0,28 ± 0,02)	*

\*presente trabalho

Os valores obtidos por Springer e Wiedemann, quando extrapolados para temperaturas entre  $-5^{\circ}\text{C}$  a  $25^{\circ}\text{C}$ , é  $u = 0,30 \text{ Å}$  (20).

Podemos verificar que nossos valores de  $u$  concordam, em ordem de grandeza, com os valores obtidos por meio de outras técnicas.

O valor de  $u$  determinado experimentalmente parece depender da energia do nêutron incidente usada. Os valores por nós determinados são menores que aqueles encontrados por pesquisadores que utilizaram nêutrons frios em suas medidas, e maiores

quando comparados com os resultados obtidos em experiências semelhantes as nossas, porém onde a energia dos nêutrons incidentes era mais alta, como é o caso dos resultados apresentados por Kottwitz (23).

Este fato poderia ser explicado considerando que nêutrons de diferentes energias quando interagem com um sistema espalhador podem sentir movimentos diferentes dos átomos e moléculas na amostra, ou pelo menos, os vários movimentos encontrados na amostra contribuem de maneira diferente no espalhamento de nêutrons com energias diferentes.

### V.3 - Cálculo da energia de ativação

Em líquidos, o coeficiente de auto-difusão aumenta com a temperatura. Esta variação pode ser descrita satisfatoriamente pela relação (7,25) :

$$D = D_0 \exp \left[ -\frac{E_a}{k_b T} \right] \quad 50$$

Portanto, o coeficiente de auto-difusão pode ser descrito por uma energia de ativação  $E_a$ .

A energia de ativação para difusão foi calculada através da inclinação da reta da curva,  $\ln D$  v.s.  $(1/T) \cdot 10^3$ , apresentada na figura 46.

Os valores de  $D$  utilizados para a construção da curva estão mostrados na tabela 5.

O valor obtido foi  $E_a = 4,6$  kcal/mol, para o intervalo de temperatura considerado.

Esses valores do coeficiente de auto-difusão, que consta na referência (51), foram utilizados no presente trabalho pois, quando substituídos no modelo globular de Egelstaff, explicaram de maneira satisfatória os nossos resultados experimentais.

Logo, o valor obtido da energia de ativação é o mesmo da referência (51), concordando também com as referências (18) e (50), sendo ligeiramente menor do que o obtido na referência (30).

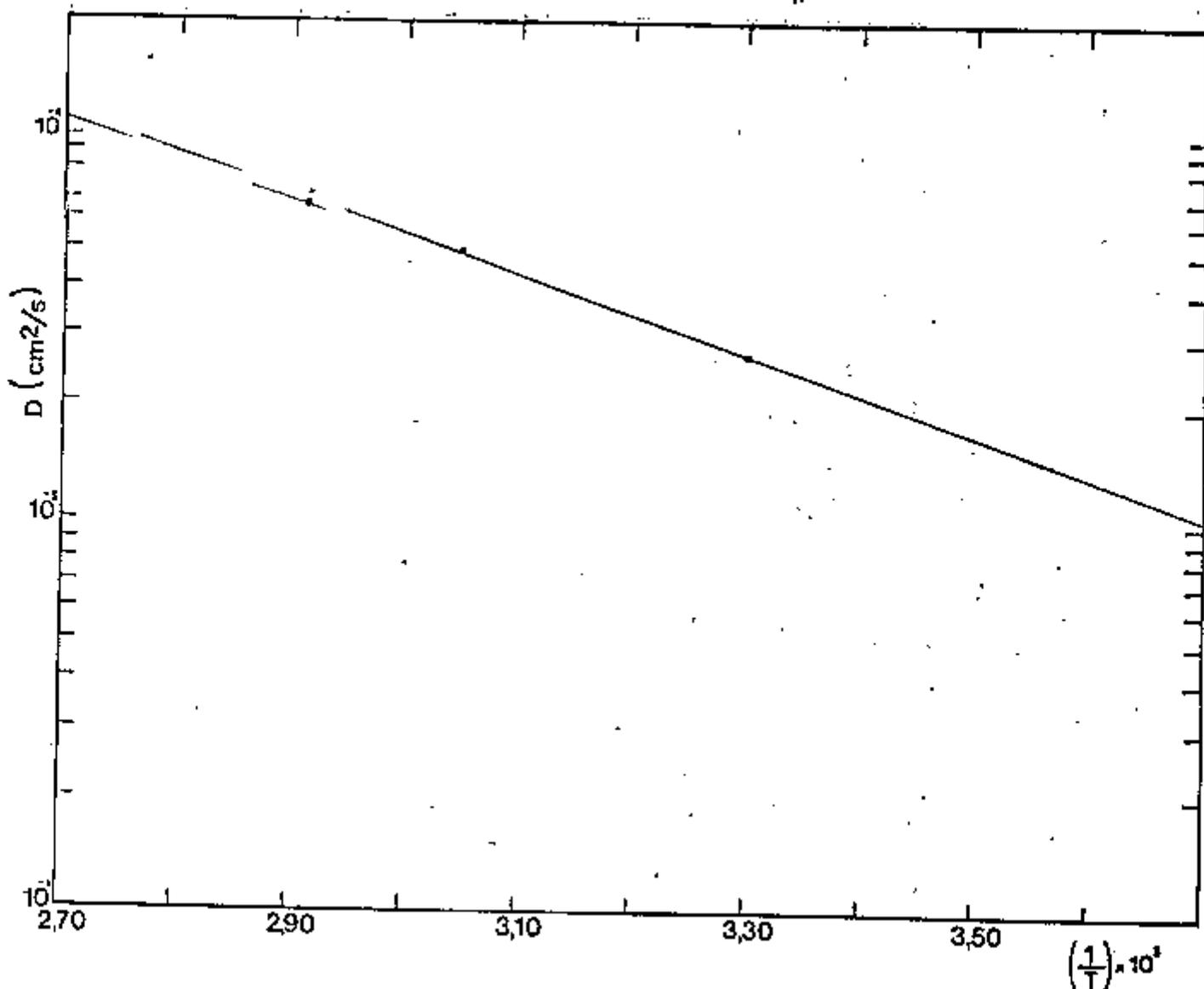


Figura 46-  $\ln D$  em função de  $(1/T) \times 10^3$ , para a água. Os valores de  $D$  utilizados foram obtidos pelo método de traçado res radioativos

Porém, cabe fazermos um comentário a respeito do valor da energia de ativação calculada no presente trabalho, utilizando-se da equação 50, com os valores de D e T da tabela 5.

Como as moléculas na água são mantidas juntas devido, principalmente, às interações dipolo-dipolo entre O-H, supõe-se que a energia de ativação esteja relacionada com a energia de cada ligação hidrogênio e ao número médio de ligações hidrogênio a que cada molécula de água está sujeita.

Se considerarmos, numa primeira aproximação, que a energia de auto-difusão na água é igual à energia necessária para romper as ligações hidrogênio entre a molécula que se difunde e suas vizinhas mais próximas, utilizando-se a energia de ativação igual a 4,6 kcal/mol, obtida no presente trabalho, e a energia aproximada de 4,5 kcal/mol, dada por Pauling<sup>(33)</sup>, para cada ligação de hidrogênio, podemos calcular o número médio de ligações hidrogênio por molécula de água para o intervalo de temperatura entre 30 e 70°C:

$$\frac{4,6}{4,5} = 1,02$$

Desde que cada ligação hidrogênio é dividida por duas moléculas de água, este resultado mostra que o número médio de átomo de hidrogênio ligado em cada molécula é um pouco maior do que dois e que ocorrem somente pequenas alterações na estrutura da água no intervalo de temperatura estudado.

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSÕES GERAIS

Os resultados obtidos no presente trabalho possibilitaram a obtenção de informações sobre os movimentos difusivos na água, em uma escala microscópica, em três temperaturas, 30°, 55° e 70°C.

Considerando a existência de pontes de hidrogênio na água, os resultados experimentais referentes ao alargamento da linha quase-elástica foram analisados por meio de modelos de difusão translacional e rotacional de aglomerados de moléculas.

Esta análise mostrou que o modelo de difusão translacional simples considerando um glóbulo formado por 13 moléculas descreve de maneira satisfatória os resultados experimentais obtidos para a água a 55° e 70°C. Por outro lado, este modelo não é suficiente para explicar os resultados obtidos para a temperatura de 30°C. Estes são melhor explicados se considerarmos, além da componente translacional, a difusão rotacional dos glóbulos constituídos por 13 moléculas. O valor do coeficiente de difusão rotacional obtido para esse conjunto de glóbulos foi  $D_r = 1,4 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ .

Portanto, com base nesta análise, podemos concluir que para água a 30°C os movimentos difusivos podem ser considerados como a composição dos movimentos difusivos translacional e rotacional do aglomerado. Com o aumento da temperatura

ra, ocorre a inibição dos movimentos difusivos rotacionais, havendo então predominância do movimento difusivo translacional.

A existência dos aglomerados, nas três temperaturas estudadas, foi verificada também por meio da análise dos resultados experimentais considerando-se o modelo de gás. Esta análise foi feita levando em conta a energia relativamente grande dos nêutrons incidentes na amostra.

A constatação da existência de glóbulos constituídos por 13 moléculas na água corroboram a idéia de estrutura quase-cristalina na água sugerida por Bernal e Fowler.

A análise da variação da intensidade da linha quase-elástica em função do quadrado da transferência da quantidade de movimento possibilitou a obtenção de uma estimativa do deslocamento quadrático médio dos movimentos vibracionais dos glóbulos para as três temperaturas estudadas.

Considerando a grande dispersão existente entre os resultados encontrados na literatura para o alargamento da linha correspondente ao espalhamento quase-elástico de nêutrons pela água, nossos resultados obtidos com nêutrons de energia média em comparação com as energias utilizadas nesses trabalhos representam uma contribuição para evidenciar a dependência do alargamento da linha quase-elástica com a energia do nêutron incidente.

Este fato indica que os movimentos existentes na água contribuem de maneira diferente no espalhamento quase-elástico de nêutrons, dependendo da energia dos nêutrons incidentes na amostra.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. BERNAL, J.D. & FOWLER, R.H. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. J. Chem. Phys., 1(8): 515-48, 1933.
2. BEVINGTON, P.R. Data reduction and error analysis for the physical sciences. McGraw-Hill, 1969 apud FIGUEIREDO NETO, A.M. Estudo dos movimentos atômicos do metanol por espalhamento de nêutrons lentos. São Paulo, 1978. (Dissertação de mestrado, Instituto de Energia Atômica). p. 63.
3. BROCKHOUSE, B.N. Diffusive motions in liquids and neutron scattering. Phys. Rev. Lett., 2(7): 287-89, 1959.
4. BROCKHOUSE, B.N. Structural dynamics of water by neutron spectrometry. Nuovo Cim., 9(Suppl. 1): 45-70, 1958.
5. CRIBIER, D. & JACROT, B. Diffusion quase-élastique des neutrons froids par l'eau et coefficient d'auto-diffusion du liquide. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids: proceedings of a symposium on ... held in Vienna, 11-14 October, 1960. Vienna, 1961. p. 347-50. (Proceedings series).
6. EGELSTAFF, P.A. Cooperative rotation of spherical molecules. J. Chem. Phys., 53(7): 2590-98, 1970.
7. EGELSTAFF, P.A., editor. Thermal neutron scattering. London, Academic Press, 1965.
8. EGELSTAFF, P.A. Neutron scattering studies of liquid diffusion. Adv. Phys., 11(43): 203-32, 1962.
9. EGELSTAFF, P.A. The theory of the thermal-neutron scattering law. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids: proceed

- ings of a symposium on ... held in Vienna, 11-14 October, 1960. Vienna, 1961. p. 25-37. (Proceedings series).
10. EGELSTAFF, P.A. & SCHOFIELD, P. On the evaluation of the thermal neutron scattering law. Nucl. Sci. Engng., 12: 260-70, 1962.
  11. EYRING, H. Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates. J. Chem. Phys., 4(4): 283-91, 1936.
  12. FIGUEIREDO NETO, A.M. Estudo dos movimentos atômicos do metanol por espalhamento de nêutrons lentos. São Paulo, 1978. (Dissertação de mestrado, Instituto de Energia Atômica).
  13. FRANKS, F.; RAVENHILL, J.; EGELSTAFF, P.A.; PAGE, D.I. Motions of water molecules in dilute aqueous solutions of tertiary butyl alcohol; a neutron scattering study of hydrophobic hydration. Proc. R. Soc. (London), Ser. A, 319(1537):189-208, 1970.
  14. FUHRMANN, C.; FULFARO, R.; VINHAS, L.A. Desempenho do espectrômetro de cristal de 3 eixos do IEA: medida das relações de dispersão do cobre. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, abr. 1978. (IEA-Publ-504)
  15. FULFARO, R.; VINHAS, L.A.; FUHRMANN, C.; LIGUORI NETO, R.; PARENTE, C.B.R. Projeto, construção e características de um espectrômetro de cristal de 3 eixos para nêutrons. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, maio 1977. (IEA-Publ-477)
  16. FURRY, W.H. Isotropic rotational brownian motion. Phys. Rev., 107(1): 7-13, 1957.
  17. GAGLIOTI, G. & TOCCHETTI, D. Resolution and luminosity of a triple axis crystal spectrometer in experiments of elastic neutron diffraction. Nuclear Instr. Meth., 32: 181-89, 1965 apud FIGUEIREDO NETO, A.M. Estudo dos movimentos atômicos

do metanol por espalhamento de nêutrons lentos. São Paulo, 1978. (Dissertação de mestrado, Instituto de Energia Atômica). p. 49.

18. GRAUPNER, K. & WINTER, E.R.S. Some measurements of the self-diffusion coefficients of liquids. J. Chem. Soc., 1145-50, 1952.
19. GUREVICH, I.I. & TARASOV, L.V. Low-energy neutron physics. Amsterdam, North-Holland, 1968.
20. HARLING, O.K. Slow neutron inelastic scattering study of light water and ice. J. Chem. Phys., 50(12): 5295, 1969.
21. HUGHES, D.J.; PALEVSKY, H.; KLEY, W.; TUNKELO, E. Atomic motions in water by scattering of cold neutrons. Phys. Rev., 119(3): 872-81, 1960.
22. KOTTWITZ, D.A. & LEONARD JR., B.R. The scattering law for room temperature light water. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids: proceedings of a symposium on ... held in Chalk River, Canada, 10-14 September, 1962, v.1. Vienna, 1963. p. 359-71. (Proceedings series).
23. KOTTWITZ, D.A.; LEONARD JR., B.R.; SMITH, R.B. Quasi-elastic scattering by room temperature light water. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids: proceedings of a symposium on ... held in Chalk River, Canada, 10-14 September, 1962, v. 1. Vienna, 1963. p. 373-82. (Proceedings series).
24. LARSSON, K.E. Experimental results on liquids. In: EGELSTAFF, P.A., editor. Thermal neutron scattering. London, Academic, 1965. p. 347-411.
25. LARSSON, K.E. & DAHLBORG, U. Proton motion in some hydrogenous liquids studied by cold neutron scattering. Physica, 30:

1561-99, 1964.

26. LARSSON, K.E. & DAHLBORG, U. Some vibrational properties of solid and liquid  $H_2O$  e  $D_2O$  derived from differential cross-section measurements. Reac. Sci. Tech., 16: 81-9, 1962.
27. LARSSON, K.E.; HOLMRYD, S.; OTNES, K. Cold-neutron scattering experiments on light and heavy water. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids: proceedings of a symposium on ... held in Vienna, 11-14 October, 1960. Vienna, 1961. p. 329-41. (Proceedings series).
28. NELKIN, M. Scattering of slow neutrons by water. Phys. Rev., 119(2): 741-46, 1960.
29. NOVIKOV, A.G. & ISKENDEROV, S.M. Temperature dependence of quasi-elastic scattering of slow neutrons by water. Soviet At. Energy, 42(6): 571-74, 1977.
30. ORR, W.J.C. & BUTLER, J.A.V. The rate of diffusion of deuterium hydroxide in water. J. Chem. Soc., 1273-77, 1935.
31. OSKOTSKII, V.S. Theory of the quasi-elastic scattering of cold neutrons in liquids. Sov. Phys.-Solid State, 5(4):789-91, 1963.
32. PALEVSKY, H. A study of the diffusive motions of liquids by means of cold-neutron scattering experiments. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids: proceedings of a symposium on ... held in Vienna, 11-14 October, 1960. Vienna, 1961. p. 265-74. (Proceedings series).
33. PAULING, L. The nature of the chemical bond. Cornell University Press, 1940 apud WANG, J.H.; ROBINSON, C.V.; EDELMAN, I. S. Self-diffusion and structure of liquid water. III. Measurement of the self-diffusion of liquid water with  $H^2$ ,  $H^3$  and  $O^{18}$  as tracers. J. Am. Chem. Soc., 75(2): 466-70, 1953.

34. RAHMAN, A.; SINGWI, K.S.; SJOLANDER, A. Theory of slow neutron scattering by liquids. I. Phys. Rev., 126(3): 986-96, 1962.
35. SAFFORD, G.J.; SCHAFFER, P.C.; LEUNG, P.S.; DOEBBLER, G.F.; BRADY, G.H.; LYDEN, E.F.X. Neutron inelastic scattering and X-ray studies of aqueous solutions of dimethylsulphoxide and dimethylsulphone. J. Chem. Phys., 50(5):2140-59, 1969.
36. SAKAMOTO, M.; BROCKHOUSE, B.N.; JOHNSON, R.G.; POPE, N.K. Neutron inelastic scattering study of water. J. Phys. Soc.Jpn., 17(Suppl. B-II): 370-73, 1962.
37. SCHOFIELD, P. Some properties of the space-time correlation function. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids: proceedings of a symposium on ... held in Vienna, 11-14 October, 1960. Vienna, 1961. p. 39-49. (Proceedings series).
38. SCHOFIELD, P. Space-time correlation function formalism for slow neutron scattering. Phys. Rev. Lett., 4(5): 239 - 40, 1960.
39. SEARS, V.F. Theory of cold neutron scattering by homonuclear diatomic liquids. I. Free rotation. Can. J. Phys., 44(6): 1279-97, 1966.
40. SEARS, V.F. Theory of cold neutron scattering by homonuclear diatomic liquids. II. Hindered rotation. Can. J. Phys., 44(6): 1299-311, 1966.
41. SINGWI, K.S. & SJOLANDER, A. Diffusive motions in water and cold neutron scattering. Phys. Rev., 119(3): 863-71, 1960.
42. SJÖLANDER, A. Theory of neutron scattering by liquids. In: EGELSTAFF, P.A., editor. Thermal neutron scattering. London, Academic, 1965. p. 291-345.
43. SPRINGER, T. Die Streuung von Langsamen Neutronen an Wasser,

Eis und Wasserdampf. Nukleonik, 3: 110-32, 1961.

44. SPRINGER, T. Quasi-elastic neutron scattering for the investigation of diffusive motions in solids and liquids. Springer Tracts Modern Phys., 64, 1972.
45. SPRINGER, T. & WIEDEMANN, W. Z. Phys., 164: 111, 1961 apud HARLING, O.K. Slow neutron inelastic scattering study of light water and ice. J. Chem. Phys., 50(12): 5295, 1969.
46. STILLER, H.H. & DANNER, H.R. Quasi-elastic and inelastic scattering of cold neutrons from water. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids: proceedings of a symposium on ... held in Vienna, 11-14 October, 1960. Vienna, 1961. p. 363-73. (Proceedings series).
47. VAN HOVE, L. A remark on the time-dependent pair distribution. Physica, 24: 404-08, 1958.
48. VAN HOVE, L. Correlations in space and time and born approximation scattering in systems of interacting particles. Phys. Rev., 95(1): 249-62, 1954.
49. VINEYARD, G.H. Scattering of slow neutrons by a liquid. Phys. Rev., 110(5): 999-1010, 1958.
50. WANG, J.H. Self-diffusion and structure of liquid water. I. Measurement of self-diffusion of liquid water with deuterium as tracer. J. Am. Chem. Soc., 73(2): 510-13, 1951.
51. WANG, J.H.; ROBINSON, C.V.; EDELMAN, I.S. Self-diffusion and structure of liquid water. III. Measurement of the self-diffusion of liquid water with  $H^2$ ,  $H^3$  and  $O^{18}$  as tracers. J. Am. Chem. Soc., 75(2): 466-70, 1953.
52. WOODS, A.D.B.; BROCKHOUSE, B.N.; SAKAMOTO, M.; SINCLAIR, R.N.

Energy distributions of neutrons scattered from graphite, light and heavy water, ice, zirconium hydride, lithium hydride, sodium hydride and ammonium chloride by the beryllium detector method. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. In elastic scattering of neutrons in solids and liquids: proceedings of a symposium on ... held in Vienna, 11-14 October, 1960. Vienna, 1961. p. 487-97. (Proceedings series).