

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DA DINÂMICA MOLECULAR DO METANOL POR MEIO DO
ESPALHAMENTO DE NÊUTRONS LENTOS**

ANTONIO MARTINS FIGUEIREDO NETO

**Dissertação apresentada para obtenção
do título de "Mestre em Ciências" - Área de
Concentração Tecnologia Nuclear".**

Orientador: Dr. Laércio Antonio Vinhas

**São Paulo
1978**

ANTONIO MARTINS FIGUEIREDO NETO

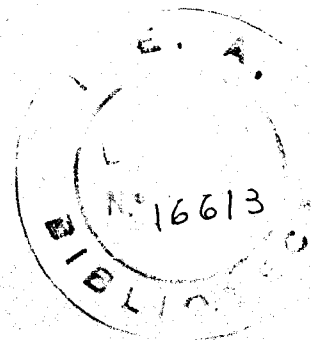
ESTUDO DA DINÂMICA MOLECULAR
DO METANOL POR MEIO DO
ESPALHAMENTO DE NÊUTRONS LENTOS

DISSERTAÇÃO APRESENTADA
PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM CIÊNCIAS" - ÁREA DE
CONCENTRAÇÃO TECNOLOGIA NUCLEAR

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

AUTARQUIA ASSOCIADA À

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO



SÃO PAULO 1978

<u>Página</u>	<u>Linha</u>	<u>Correção</u>
3	29	nas moléculas, estes
6	25	alguns isótopos pesados e
6	27	alguns isótopos leves
13	13	$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{\mu} a \delta(\vec{r})$
13	21	$\frac{d^2_{\sigma\text{COE}}}{d\Omega dE} = \frac{m}{2\pi^2\hbar^6} \frac{k}{k_0} W(\vec{K}) \sum_{\text{no}} p_{\text{no}} \sum_n \left \left[\sum_{j=1}^N \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_j) \right] \right ^2$
13	23	$\frac{d^2_{\sigma\text{INC}}}{d\Omega dE} = \frac{m}{2\pi^2\hbar^6} \frac{k}{k_0} W(\vec{K}) \sum_{\text{no}} p_{\text{no}} \sum_n \sum_{j=1}^N \left \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_j) \right ^2$
14	15	$S_{\text{COE}}(\vec{K}, \omega) = \sum_{\text{no}} p_{\text{no}} \sum_n \left \left[\sum_{j=1}^N \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_j) \right]_{\text{no}} \right ^2$
15	1	$S_{\text{INC}}(\vec{K}, \omega) = \sum_{\text{no}} p_{\text{no}} \sum_n \sum_{j=1}^N \left \left[\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_j) \right]_{\text{no}} \right ^2$
18	13	$S_{\text{COE}}(\vec{K}, \omega)$
23	20	$\frac{d^2}{dt^2} \langle u^2(t) \rangle = 2 \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle$
24	12	$Z(\omega) = \frac{4M}{\hbar\omega} \text{Senh} \left(\frac{\hbar\omega}{2K_B T} \right) \omega^2 \lim_{K \rightarrow 0}$
26	22	$S_{\text{COE}}(\alpha, \beta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{COE}}(\alpha, t) \exp(i\beta t) dt$ $S_{\text{INC}}(\alpha, \beta)$
29	3	$S_{\text{diff}}(\alpha, \beta)$
31	14	$S_{\text{r}}(\vec{K}, \omega) = j_0^2(K\bar{d}) \delta(\omega) + \sum_{\ell=1}^{\infty} (2\ell+1) j_{\ell}^2(K\bar{d}) \tilde{F}_{\ell}(\omega)$
44	8	b) da imprecisão
61	7	meia largura na meia altura
62	20	da ordem de 10^4 vezes menor
71	4	espectros $I(E)$;
72	14	$\exp \left[-\frac{1}{2} K^2 \rho(t) \right]$

<u>Página</u>	<u>Linha</u>	<u>Correção</u>
72	17	$\exp\left[-\frac{1}{2} K^2 \rho(\infty)\right] = \exp[-2W]$
82	15	(figuras 11 e 12)
82	25	em β das figuras 10, 11 e 12
84	10	$\frac{1}{3} \frac{\langle u^2 \rangle}{T} = \frac{3k_B^2 T}{Mk_B \theta}$
94	20	$\langle \epsilon^2 \rangle \sim \frac{\langle u_{ROT}^2 \rangle}{d^2 a}$
100	12	Enthalpies of Transition and Melting

Aos meus pais;

ã Ana Maria;

e ao Pequenino.

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas estiveram envolvidas na realização deste trabalho, tanto direta quanto indiretamente, e a elas, dedico meu mais profundo agradecimento :

→ ao Dr. Laercio Antonio Vinhas, orientador deste trabalho, pela dedicação e amizade presentes em todos os momentos em que nos dedicamos ao estudo proposto nesta pesquisa, qualidades estas fundamentais a um orientador de um trabalho científico;

à Dra. Lia Queiroz do Amaral, pelas valiosas discussões relativas principalmente à análise dos resultados obtidos experimentalmente;

aos colegas Celso Fuhrmann, Raphael Liguri Neto e Vilma Walder Vuolo por todo o apoio oferecido, com relação à tomada e análise dos dados experimentais;

ao pesquisador José Tadeu Modolo, pelo auxílio na confecção dos programas de computador utilizados na obtenção das curvas $\Delta E \times K^2$, bem como aos demais membros da Área de Processamento de Dados do IEA, em particular aos operadores, pela dedicação demonstrada;

aos membros da oficina mecânica do IEA, sem os quais este trabalho não poderia ser realizado. Os nomes daqueles que contribuíram com seu trabalho, fresando, torneando, soldando, muito embora não estejam aqui listados, estão e estarão sempre presentes em minha memória.

As Instituições não existem em si, elas são frias e ocas sem a presença das pessoas que dela fazem parte. É dentro desse espírito que agradeço ao Instituto de Energia Atômica, à Agência Internacional de Energia Atômica e à Comissão Nacional de Energia Nuclear, pelas facilidades e apoio financeiro que permitiram a realização deste trabalho.

R E S U M O

Propriedades relativas à dinâmica molecular do metanol foram estudadas por meio do Espalhamento de Neutrons Lentos.

Para tanto, foram utilizados o Espectrômetro de Três Eixos e o Espectrômetro de Tempo de Voo - Filtro de Berílio do reator IEA-R1.

A análise dos resultados experimentais referentes ao espectro de neutrons espalhados inelasticamente pela amostra de metanol, revelou frequências da ordem de (420 cm^{-1}), (240 e 160 cm^{-1}) (82 e 50 cm^{-1}) associados aos modos vibracionais da rede cristalina; ao estiramento das pontes de hidrogênio intermoleculares e aos modos libracionais internos de aglomerados de moléculas.

A análise do alargamento da linha quase-elástica na região de K^2 compreendida entre zero e 8.971 \AA^{-2} , indicou a existência no metanol líquido ($T=293 \text{ K}$) de um conjunto de aglomerados de moléculas com distância média do próton mais longínquo ao centro de massa do aglomerado (\bar{d}_a) da ordem de $3,9 \text{ \AA}$. Obtivemos, dessa forma, o valor de $2,2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ para o coeficiente de difusão rotacional.

O valor de \bar{d}_a encontrado, indicou a presença de polímeros de $\frac{M^*}{M}$ pequeno para os constituintes do conjunto de glóbulos.

O fator de Debye-Waller obtido por meio do estudo da variação da intensidade da linha quase-elástica, apresentou um valor de $\frac{1}{6} \langle r^2 \rangle$ da ordem de ($0,062 \pm 0,017$) \AA^2 .

A formulação teórica da sistemática de análise dos resultados provenientes do Espectrômetro de Três Eixos, com relação ao alargamento da linha quase-elástica, foi implantada por este trabalho.

A B S T R A C T

A study of the molecular dynamics of methyl alcohol by thermal neutron inelastic scattering is reported.

The measurements were performed using a Triple Axis Cristal Spectrometer and a Beryllium Filter Time-of Flight Spectrometer.

The neutron inelastic scattering spectra for liquid and solid methyl alcohol show evidences for events around 420 cm^{-1} ; 240 cm^{-1} ; 160 cm^{-1} ; 82 cm^{-1} and 50 cm^{-1} . The origin of the 420 cm^{-1} event is tentatively assigned to a lattice vibration mode. The events at 240 and 160 cm^{-1} are associated with O-H bond stretching modes. The origin of the 82 and 50 cm^{-1} are assigned to oscillations of CH_3OH units in dimers, trimers and tetramers.

The analysis of the quasi-elastic scattering according to globular models explain in a consistent way the experimental results obtained in the range of momentum transfer (K) of $0.7632 \leq K \leq 2.995 \text{ \AA}^{-1}$. This analysis indicates the existence of globules with the distance of the proton position to the center of gravity of the globule (d_g) 3.9 \AA . It indicates that the polimers with small numbers of molecules are the principal components of the globules. These results are in agreement with previous optical studies.

The Debye-Waller factor was obtained through the analysis of the integrated quasi-elastic neutron scattering intensity over the K^2 measured range. The value of $\frac{1}{6} \langle r^2 \rangle$ obtained, where $\langle r^2 \rangle$ is the mean square displacement from the equilibrium position, is $(0.062 \pm 0.017) \text{ \AA}^2$.

In this work, it was established the theoretical formulation and the sistematic analysis for the quasi-elastic scattering data obtained with the IEA Triple Axis Spectrometer.

I N D I C E

I. Introdução	1
II. Interação de Neutrons Lentos com a matéria	6
II.1. Fundamentos da Teoria de Espalhamento de neutrons lentos	6
II.1.1. Interação Neutron-Núcleo	6
II.1.2. Espalhamento coerente e incoerente de neutrons	7
II.1.3. Espalhamento de Neutrons Lentos por Líquidos	10
II.2. Função de Correlação de pares	12
II.3. Espectro de Frequências Generalizado	22
II.4. Modelos utilizados para o estudo da Linha Quase-Elástica	25
II.4.1. Difusão Translacional simples de um aglomerado de moléculas	25
II.4.2. Modelo de Difusão Rotacional de um aglomerado	30
III. Arranjo Experimental	35
III.1. Espectrômetro de Tempo de Vôo-Filtro de Be	35
III.1.1. Obtenção do Feixe Incidente	35
III.1.2. Sistema Porta-Amostra	37
III.1.3. Análise do Feixe Espalhado	40
III.1.4. Resolução do Espectrômetro	41
III.2. Espectrômetro de Três-Eixos	44

III.2.1. Obtenção do Feixe Incidente	45
III.2.2. Sistema Porta-Amostra	47
III.2.3. Análise dos Neutrons Espalhados	47
III.2.4. Resolução do Espectrômetro	48
IV. Procedimento Experimental: Obtenção e Tratamento dos dados	51
IV.1. Espalhamento Inelástico	51
IV.1.1. Espectros obtidos	51
IV.1.2. Correções aplicadas aos espectros obtidos	52
IV.2. Espalhamento Quase-Elástico	59
IV.2.1. Espectros obtidos	59
IV.2.2. Convulação dupla ajustada aos espectros medidos $I(E)$	60
IV.2.3. Intensidade da linha quase-elástica $\frac{d\sigma}{d\Omega}$	72
V. Análise dos Resultados	78
V.1. Análise do Espalhamento Inelástico	78
V.2. Análise do Espalhamento Quase-Elástico	83
V.3. Análise da Intensidade da Linha Quase-Elástica	92
VI. Conclusões Gerais	97
Bibliografia	100

I) INTRODUÇÃO

O metanol (fig. 1), CH_3OH , pertence à categoria dos compostos globulares (1,2), isto é, aqueles cujas moléculas apresentam aproximadamente a forma esférica, pela disposição geométrica de seus átomos ou resultante da rotação da molécula em torno de seu centro de massa. Essa categoria de compostos possui uma série de propriedades características, como por exemplo, baixa entropia de fusão e de transição (1,2,3,6).

De um modo geral, apresentam transições de fase no estado sólido, devido a diferentes ordenações de suas moléculas, dependendo da temperatura considerada.

Possuem uma fase cristalina estável com pouca simetria a baixa temperatura (cristal II) e outra de alta simetria (cristal I), com um certo grau de plasticidade, razão pela qual são também chamados cristais plásticos (4,5).

Em particular o metanol, com ponto tríplice em $175,59\text{K}$ (6), apresenta uma transição de fase de primeira ordem / em $T = 157,34\text{K}$ (6). Outra possível transição, em uma temperatura um pouco abaixo desta, está sendo estudada por diversos autores (6,7,8).

Em sua fase de cristal II, possui uma estrutura monoclinica e se cristaliza segundo a estrutura ortorrômbica (ou hexagonal) na fase de cristal I (9,10,11).

Apesar do metanol ser o mais simples dos alcoois e existir uma extensa bibliografia de estudos realizados a respeito de sua dinâmica molecular, muitas dúvidas ainda persistem / quanto a sua dinâmica (12,13,14,15,16).

Essa molécula apresenta um único plano de simetria / no qual se localizam o carbono, o oxigênio e um dos átomos de hidrogênio do grupo metil.

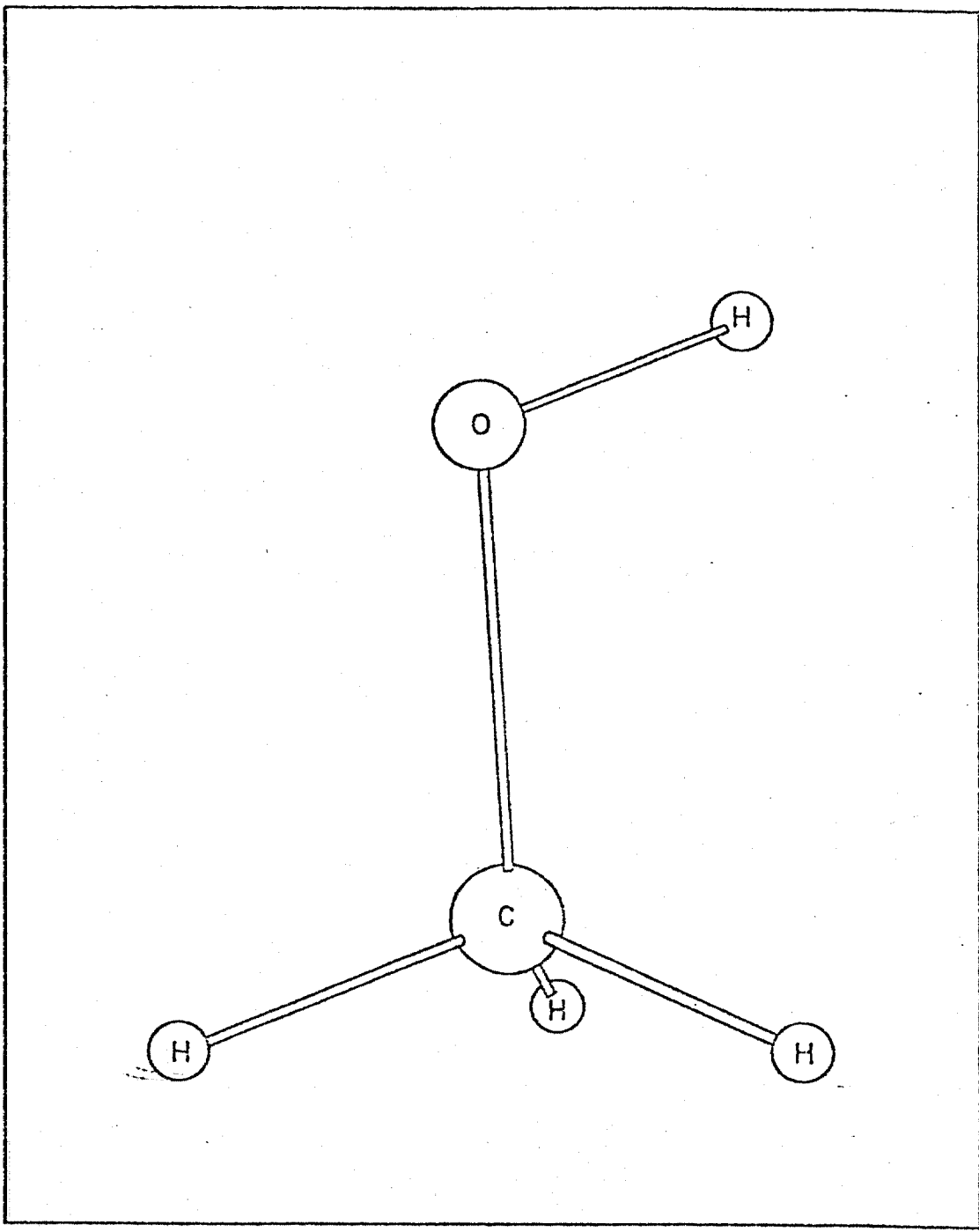


FIGURA-1: MOLÉCULA DO METANOL

Todas as frequências de vibração características / desse arranjo espacial de átomos com um único plano de simetria podem ser observadas por meio de espalhamento Raman e absorção infra vermelha.

As moléculas de metanol podem se associar em aglomerados, existindo ligações por pontes de hidrogênio entre o átomo de hidrogênio ligado ao oxigênio de uma molécula e o átomo / de oxigênio de outra. Muitos autores estudaram extensivamente / essa propriedade (14,16,17) sugerindo que as unidades de CH_3OH se unem em aglomerados em média com 3,5 moléculas.

A ocorrência das pontes de hidrogênio entre as moléculas é principalmente observada no estado líquido. Essas pontes possuem como característica uma pequena energia de ligação que se localiza no intervalo de 2-10 kcal/mole, muito menor do que as energias de ligação entre átomos.

O metanol, por se tratar de um composto hidrogenado, pode ser estudado por meio da técnica de espalhamento de neutrons lentos (ENL), isto é, neutrons cuja energia é menor que 1 keV. Isto porque a principal interação entre o neutron lento e a molécula de metanol se dá entre este e os átomos de hidrogênio existentes na molécula. Nessa interação, o neutron troca / energia e quantidade de movimento com esses átomos. Em termos / das secções de choque correspondentes, o hidrogênio apresenta / alta secção de choque para o espalhamento incoerente (cerca de 80 barns para neutrons lentos) comparada com a secção de choque para o espalhamento incoerente do carbono e oxigênio, constituintes da molécula de metanol.

Devido ao comprimento de onda dos neutrons lentos / ser da ordem das distâncias interatômicas nas moléculas, estas são um poderoso instrumento de análise da estrutura e dinâmica moleculares desses compostos.

Muitos autores (18,19,20,21,22) utilizando a técnica de ENL, estudaram as propriedades estruturais e dinâmicas do metanol. Um dos mais completos trabalhos foi realizado por Sampson (19), no qual propõe que os movimentos difusivos do aglomerado formado de aproximadamente 3,5 moléculas no metanol líquido, / são fundamentalmente translacionais.

A forma de glóbulos (aproximadamente esférica) que assumem os compostos globulares indica que a difusão rotacional é um fenômeno extremamente provável de ocorrer no metanol líquido.

Neste trabalho, estudamos a dinâmica molecular do metanol utilizando a técnica de ENL. Por meio da análise do espectro de neutrons espalhados inelasticamente pela amostra de metanol nas duas fases sólidas e no estado líquido, bem como / dos espectros referentes ao espalhamento quase-elástico de neutrons pelo metanol no estado líquido, obtivemos informações a respeito dessa dinâmica, principalmente relativas aos movimentos difusivos rotacionais.

No capítulo II apresentamos a teoria geral da interação de neutrons lentos com a matéria, enfatizando a obtenção do espectro de frequências generalizado característico do meio espalhador bem como os modelos utilizados no estudo dos espectros quase-elásticos.

No capítulo III, é feita uma descrição dos arranjos experimentais utilizados na obtenção dos espectros de neutrons espalhados, o Espectrômetro do Tempo de Vôo e o de Três Eixos, instalados no reator IEA-R1.

O capítulo IV consta do tratamento e obtenção dos dados e o procedimento experimental. A técnica de análise dos espectros quase-elásticos de neutrons obtidos com o Espectrômetro de Três Eixos foi formulada e implantada por meio de programas de computador, segundo a formulação proposta no item IV.2.

No capítulo V é feita a análise dos resultados provenientes do espalhamento inelástico e quase-elástico, finalizando no capítulo VI com as conclusões gerais.

II) INTERAÇÃO DE NEUTRONS LENTOS COM A MATÉRIA

II.1 - Fundamentos da teoria de espalhamento de neutrons lentos

II.1.1. Interação neutron-núcleo

Os neutrons interagem com a matéria fundamentalmente através de dois processos: por interação nuclear entre o neutron e o núcleo alvo e por interação eletromagnética, dado que o neutron possui um momento magnético não nulo.

A interação entre o neutron e um núcleo atômico / ocorre segundo dois processos:

- a) a formação de um núcleo intermediário (núcleo composto) e, logo após, o decaimento desse núcleo através de um dos canais de reação possíveis para a particular reação nuclear;
- b) o espalhamento do neutron pela interação com o centro espalhador, isto é, com o potencial de espalhamento, sem a formação do núcleo composto.

Este espalhamento é denominado "espalhamento potencial" ou do "tipo esfera dura".

Os canais de decaimento (canais de reação) para uma reação nuclear podem ser: espalhamento elástico e inelástico (espalhamento ressonante), emissão gama (captura radioativa), / emissão de partículas carregadas e fissão nuclear.

Para neutrons lentos, não é possível haver espalhamento inelástico com reação nuclear, dada a sua baixa energia / cinética; a fissão nuclear é observada para alguns isótopos e reações com emissão de partículas carregadas são observadas para alguns isótopos pesados.

O espalhamento elástico é aqui entendido de forma / que não haja variação na energia cinética do sistema neutron -

núcleo no referencial do centro de massa. No sistema de referência do laboratório, podem ocorrer variações nessa energia.

O espalhamento potencial e o ressonante são processos que ocorrem mutuamente na interação dos neutrons com o centro espalhador, não podendo assim ser totalmente separados.

Quando os neutrons lentos são utilizados como projetéis no canal de entrada de uma reação nuclear, o principal canal de reação é a emissão gama.

Em resumo, os processos de interação dos neutrons / lentos com a matéria são:

- a) espalhamento elástico nuclear (mistura de espalhamento potencial e espalhamento ressonante);
- b) captura radioativa;
- c) espalhamento magnético, da interação do momento magnético do neutron com o momento magnético do átomo

II.1.2. Espalhamento coerente e incoerente de neutrons

Os neutrons lentos podem ser espalhados pela interação com um único núcleo, ou pela interação com o potencial resultante da combinação dos diversos potenciais dos núcleos espalhadores constituintes do sistema.

O neutron lento é sensível a esse tipo de atuação / coletiva de um arranjo atômico pois seu comprimento de onda é da ordem de grandeza das distâncias interplanares em um cristal.

Um arranjo regular de núcleos espalhadores pode dar origem a ondas espalhadas, que, interferindo entre si, caracterizam o espalhamento coerente da onda que representa a partícula incidente, por esse arranjo regular. Quando não ocorrem fenômenos de interferência entre as ondas espalhadas por vários centros espalhadores, o espalhamento é dito incoerente.

Um átomo, pertencente a um particular grupo de átomos, pode participar do processo de espalhamento, tanto coletivamente como individualmente; deste modo, pode-se considerar a secção de choque total de espalhamento σ_T , como sendo a soma de duas secções de choque, uma coerente (σ_{COE}) e outra incoerente (σ_{INC}):

$$\sigma_{TOTAL} = \sigma_{COE} + \sigma_{INC}$$

Para o espalhamento coerente, são somadas as contribuições de todos os centros espalhadores, sendo a onda espalhada, a resultante da interferência entre as ondas espalhadas pelos diversos centros, possuindo uma amplitude de espalhamento característica do processo. O quadrado dessa amplitude, determina a componente coerente da secção de choque de espalhamento.

Para o espalhamento incoerente, cada centro espalhador contribui individualmente e o quadrado da amplitude de espalhamento característica deste processo é a soma dos quadrados das amplitudes de espalhamento de cada centro espalhador, de modo que:

$$\sigma_{COE} = \left(\sum_{i=1}^N a_i \right)^2 \sim N^2 \sigma_i$$

$$\sigma_{INC} = \left(\sum_{i=1}^N a_i^2 \right) \sim N \sigma_i$$

onde N é o número de centros espalhadores com secção de choque σ_i .

Para os neutrons lentos em um processo de interação com um particular grupo de átomos, as origens do espalhamento / incoerente são:

a) a existência de mais de um isótopo do núcleo alvo, cada um com uma amplitude de espalhamento característica, dando origem à "incoerência isotópica";

b) a orientação relativa do spin do neutron e do núcleo alvo, / cada qual também com uma amplitude de espalhamento característica dando origem à "incoerência de spin".

No caso da incoerência de spin, supondo o núcleo alvo com spin I e o neutron com spin $1/2$, na interação teremos para o momento angular do núcleo composto formado:

$$J = I \pm 1/2$$

correspondendo a amplitude de espalhamento características a_+ e a_- . Os pesos específicos de cada estado de spin resultante são respectivamente:

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

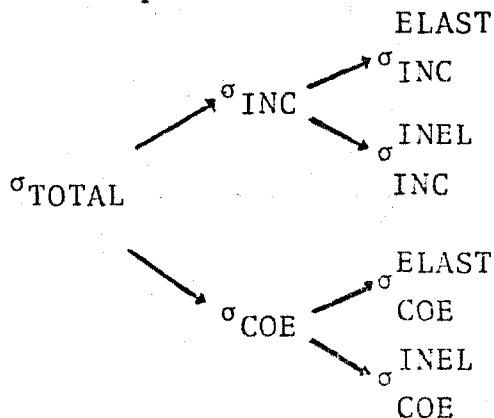
sendo a amplitude de espalhamento coerente expressa por:

$$a_{\text{COE}}^2 = (\omega_+ a_+ + \omega_- a_-)^2$$

e a amplitude de espalhamento incoerente por:

$$a_{\text{INC}}^2 = \omega_+ \omega_- (a_+ - a_-)^2$$

No espalhamento de neutrons por um meio espalhador, podemos distinguir os diversos processos caracterizados pelas / secção de choque correspondentes:



Aqui, os termos elástico e inelástico se referem ao espalhamento neutron núcleo no referencial do laboratório.

Como a atuação coletiva de um arranjo de átomos espalhadores dá origem ao espalhamento coerente, as componentes / coerentes da secção de choque fornecem informações a respeito / da estrutura atômica do sistema.

No estudo da dinâmica dos núcleos espalhadores, isto é, seus movimentos característicos transferindo energia e quantidade de movimento ao neutron espalhado, são considerados os termos inelásticos da secção de choque total.

A maior quantidade de informações sobre as propriedades estruturais e dinâmicas de um sistema espalhador é trazida pelo termo coerente inelástico, que é originário da atuação coletiva dos núcleos espalhadores e recebe (ou fornece) energia de (para) graus de liberdade característicos do sistema.

II.1.3. Espalhamento de neutrons lentos por líquidos

Os movimentos característicos das moléculas de um meio líquido são o resultado da combinação de movimentos individuais dessas moléculas e movimentos dos quais participam coletivamente um aglomerado de moléculas (graus de liberdade coletivos). Esses dois movimentos ocorrem aproximadamente com a mesma probabilidade. Dessa forma, as trocas de energia entre o neutron e as moléculas do líquido, envolvem transferências de energia tanto para graus de liberdade individuais quanto coletivos. Como a ocorrência de movimentos difusivos é característica nos líquidos, a secção de choque para o espalhamento elástico é desprezível.

Dessa forma, no espalhamento de neutrons lentos por um meio líquido, pode-se identificar uma região de energia do neutron espalhado referente ao espalhamento inelástico e outra ao

espalhamento quase-elástico.

Por se localizarem em uma situação intermediária entre os sólidos e os gases, os líquidos apresentam um maior grau de complexidade na formulação de modelos que descrevem a posição e quantidade de movimento de seus constituintes.

Em um gás, como a interação entre seus constituintes é fraca, uma descrição estatística de posições e quantidades de movimento pode ser aplicada. Por outro lado, nos sólidos cristalinos, pode-se considerar fixas no espaço posições de equilíbrio definidas em torno das quais as moléculas (átomos ou íons) efetuam seus movimentos característicos.

Através de uma análise dos valores de calor específico e coeficiente de expansão, constata-se ⁽²³⁾ que os líquidos "se aproximam" mais do estado sólido do que do gasoso, quanto à interação entre os constituintes e movimentos característicos.

Alguns líquidos possuem uma estrutura quase-cristalina, onde uma molécula interage com seus vizinhos mais próximos, formando um arranjo como o de um cristal, não significando a existência de uma simetria translacional para o sistema, mas sim uma ordem a curto alcance.

Moléculas que possuem momento de dipolo diferente de zero (moléculas polares), apresentam acentuadamente essa característica ⁽²³⁾.

Ligações por pontes de hidrogênio são também comuns em alguns tipos de compostos (como por exemplo os globulares), dando condições à formação de polímeros entre as moléculas do líquido.

Os movimentos nos líquidos podem ser divididos aproximadamente em:

a) vibrações moleculares internas (energia da ordem de 0,1 eV);

b) movimentos coletivos quantizados, rotações e translações moleculares restritas, esta última envolvendo movimentos vibracionais das moléculas no campo de forças de seus vizinhos (movimentos análogos aos responsáveis pelo ramo acústico das vibrações de uma rede cristalina);

c) translações clássicas;

esses dois últimos tipos de movimentos, correspondendo a energias da ordem de 0,01 eV ou menores, estão acoplados entre si e as propriedades que governam os efeitos de auto-difusão são provenientes da forma como se dá esse acoplamento.

De um modo geral, a auto-difusão pode ser descrita através de dois processos, a auto-difusão contínua, onde a molécula vibra em torno de uma posição de equilíbrio definida pela interação com seus vizinhos mais próximos e há uma gradual de formação de tal arranjo; e a auto-difusão por saltos, onde a molécula salta abruptamente de uma posição de equilíbrio para outra, lá reiniciando seu movimento vibratório.

II.2. Função de correlação de pares

O fenômeno do espalhamento inelástico de neutrons / lentos por um centro espalhador é caracterizado, fundamentalmente, pelo fato de que o neutron lento não possui energia suficiente para excitar níveis nucleares (ou moleculares) desse centro espalhador. Não há, portanto, a ocorrência de reação nuclear / nesse espalhamento.

O neutron lento ao interagir com o potencial definido por um determinado sistema recebe energia, levando consigo / as informações a respeito do sistema espalhador.

Vamos supor, por simplicidade, que o centro espalhador possui "spin zero". O potencial de interação é considerado

isotrópico e central, dependendo somente da distância relativa entre os interagentes (e se fosse o caso, da orientação mútua / de seus spins).

Estamos supondo que a energia de interação é muito maior do que a energia do neutron incidente e a região, onde a função de onda do neutron incidente apresenta mudanças significativas em seu comportamento de antes da interação, é muito pequena.

Fermi propôs ⁽²⁴⁾ que o potencial de interação entre o neutron e o núcleo atômico fosse representado por uma função do tipo "delta" em consonância com a primeira aproximação de Born:

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

μ é a massa reduzida do sistema núcleo alvo-neutron.

a é a amplitude de espalhamento para o núcleo livre.

Utilizando a primeira aproximação de Born para o espalhamento inelástico de neutrons lentos, onde o potencial de interação é o "pseudo potencial de Fermi", obtemos, para as seções de choque duplamente diferenciais coerente e incoerente, / respectivamente:

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

$$\frac{d^2 \sigma_{INC}}{d\Omega dE} = \frac{m}{2\pi^2 \hbar^6} \frac{k}{k_0} W(\vec{K}) \sum_{n_0} p_{n_0} \sum_n \left| \left[\sum_{j=i}^N \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_j) \right]_{n_0}^n \right|^2$$

$$\left. \cdot \vec{r}_j \right]_{n_0}^n \left| \delta \left\{ k^2 - k_0^2 + \frac{2m}{\hbar^2} (E_n - E_{n_0}) \right\} \right.$$

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

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

$$\hbar \omega = \frac{\hbar^2 (k_0^2 - k^2)}{2m} \quad \text{é a energia transferida.}$$

Podemos reescrever as expressões para as secções de choque duplamente diferenciais da forma proposta por VanHove⁽²⁵⁾:

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{COE}}}{d\Omega dE} = A S_{\text{COE}}(\vec{K}, \omega) \quad \text{II.2.(1)}$$

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{INC}}}{d\Omega dE} = A S_{\text{INC}}(\vec{K}, \omega) \quad \text{II.2.(2)}$$

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

$$e S_{\text{COE}}(\vec{K}, \omega) = \sum_{n_0} p_{n_0} \sum_n \left| \left[\sum_{j=i}^N \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_j) \right]_{n_0}^n \right|^2.$$

$$\cdot \delta \left(\omega + \frac{E_{n_0} - E_n}{\hbar} \right) \quad \text{II.2.(3)}$$

$$S_{\text{INC}}(\vec{K}, \omega) = \sum_{n_0} p_{n_0} \sum_n \sum_{j=i}^N \left| \left[\exp(i \vec{K} \cdot \vec{r}_j) \right]_{n_0}^n \right|^2$$

$$\cdot \delta\left(\omega + \frac{E_{n_0} - E_n}{\hbar}\right) \quad \text{II.2.(4)}$$

Deste modo, para uma dada transferência de quantidade de movimento e energia (\vec{K}, ω) , $S(\vec{K}, \omega)$ é unicamente determinado e independente da massa e energia da partícula espalhada, bem como do potencial de interação.

A depende exclusivamente das propriedades individuais das partículas e do potencial espalhador.

$S_{\text{COE}}^{\text{INC}}(\vec{K}, \omega)$ é chamada "Lei de espalhamento coerente e incoerente respectivamente do sistema S".

Define-se como função de correlação de pares a dupla transformada de Fourier da lei de espalhamento:

$$S_{\text{COE}}(\vec{K}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int \exp\left[i(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t)\right]$$

$$\cdot G_{\text{COE}}(\vec{r}, t) d\vec{r} dt \quad \text{II.2.(5)}$$

$$S_{\text{INC}}(\vec{K}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int \exp\left[i(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t)\right]$$

$$\cdot G_{\text{INC}}(\vec{r}, t) d\vec{r} dt \quad \text{II.2.(6)}$$

Os sub-índices COE e INC colocados tanto nas leis de espalhamento quanto nas funções de correlação se referem à procedência dessas funções com respeito às sec

ções de choque características do processo de espalhamento coerente e incoerente. Dessa forma, ao considerarmos, por exemplo, a secção de choque coerente inelástica, obteremos uma descrição do sistema espalhador em termos de $G_{\text{COE}}(\vec{r}, t)$ que se refere às propriedades coletivas desse sistema.

A partir do espectro em energia dos neutrons espalhados pelo sistema S que é proporcional à secção de choque duplamente diferencial $(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE})$, obtemos informações a respeito da dinâmica molecular analisando as funções $S(\vec{K}, \omega)$ e $G(\vec{r}, t)$.

Para um tratamento completo das moléculas de um líquido, necessitamos do conhecimento de suas posições e quantidade de movimento em função do tempo. Podemos, então, definir uma função da posição (\vec{r}), quantidade movimento (\vec{p}) e tempo (t), que descreva a distribuição em um instante (t_2) relativa a uma distribuição inicial no instante (t_1) com ($t_2 > t_1$).

Seja a função $f = f(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t_1; \vec{r}_2, \vec{p}_2, t_2)$ a probabilidade de encontrar um átomo na posição (\vec{r}_2) com quantidade / de movimento (\vec{p}_2) no tempo (t_2), se existia um átomo em ($\vec{r}_1, \vec{p}_1, t_1$). Definimos, então, a função $G_{\text{COE}}(\vec{r}, t)$ como sendo:

$$G_{\text{COE}}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2, t_2 - t_1) = \iint f(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t_1; \vec{r}_2, \vec{p}_2, t_2) d\vec{p}_1 d\vec{p}_2$$

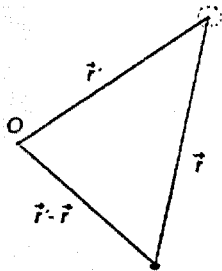
$G_{\text{COE}}(\vec{r}, t)$ é proporcional à probabilidade de se encontrar um átomo em (\vec{r}_2, t_2) se existia um átomo em (\vec{r}_1, t_1).

Como estamos supondo o equilíbrio térmico para esse líquido e a origem do sistema de coordenadas não é relevante, isto é, supomos um meio isotrópico, teremos que:

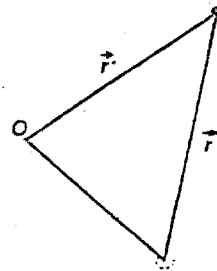
$$G_{\text{COE}} (\vec{r}_1 - \vec{r}_2 ; t_2 - t_1) = G_{\text{COE}} (\vec{r}, t)$$

Consideremos os seguintes esquemas no interior dos líquidos:

$t = 0$



$t = t$



aqui $\vec{r}_i (0) = \vec{r}' - \vec{r}$ é a posição em $t=0$ do i - ésimo átomo

$\vec{r}_j (0)$ é a posição em $t=0$ do j - ésimo átomo

A representação matemática dessas duas situações pode ser descrita como sendo:

$$t = 0 \quad \delta [\vec{r} + \vec{r}_i (0) - \vec{r}']$$

$$t = t \quad \delta [\vec{r}' - \vec{r}_j (t)]$$

que combinadas fornecem:

$$\delta [\vec{r} + \vec{r}_i (0) - \vec{r}'] \cdot \delta [\vec{r}' - \vec{r}_j (t)]$$

obrigando a ocorrência simultânea das duas para que a integral do produto das funções "delta" não se anule.

Como a escolha da origem no meio líquido é arbitrária, podemos escrever:

$$\int_V d\vec{r}' \delta [\vec{r} + \vec{r}_i (0) - \vec{r}'] \delta [\vec{r}' - \vec{r}_j (t)]$$

somando sobre todos os pares e introduzindo uma constante de normalização conveniente (N é o número de átomos em S) teremos:

$$\frac{1}{N} \sum_{i,j} \int_V d\vec{r}' \delta[\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}'] \delta[\vec{r}' - \vec{r}_j(t)]$$

Finalmente, introduzindo uma média térmica, que consta fundamentalmente em utilizar a distribuição estatística de Boltzmann em energia para as moléculas no líquido, obtemos:

$$G_{\text{COE}}(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} \int_V d\vec{r}' \delta[\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}'] \cdot \delta[\vec{r}' - \vec{r}_j(t)] \right\rangle$$

e para o espalhamento incoerente:

$$G_{\text{INC}}(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \int_V d\vec{r}' \delta[\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}'] \cdot \delta[\vec{r}' - \vec{r}_i(t)] \right\rangle$$

$G_{\text{COE}}(\vec{r}, t)$ é uma função complexa que possui simetria hermiteana, de modo que $S_{\text{COE}}(\vec{k}, \omega)$ é real. No limite clássico $G_{\text{COE}}(\vec{r}, t)$ possui uma interpretação física simples, fornecendo a densidade média de partículas na posição (\vec{r}, t) se existia um átomo em $(\vec{r} = 0, t = 0)$, correlacionando átomos diferentes em coordenadas espaço-temporais diferentes.

Definimos então:

$$G_{\text{COE}}(\vec{r}, t) = G_{\text{INC}}(\vec{r}, t) + G_d(\vec{r}, t) \quad \text{II.2.(7)}$$

de modo que o primeiro termo da soma é a "função de auto-correlação" - que no limite clássico fornece a probabilidade de uma partícula possuir as coordenadas (\vec{r}, t) se já possuiu as coordenadas $(\vec{r} = 0, t = 0)$. $G_d(\vec{r}, t)$ é a "função de correlação distinta", que correlaciona pares de partículas distintas. Essa função inclui todos os efeitos de interferência entre os diversos pares distintos de moléculas (no caso de um líquido por exemplo) constituintes de um sistema espalhador.

Para $t = 0$, no limite clássico temos que:

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

onde $g(\vec{r})$ descreve a distribuição instantânea de partículas no sistema relativa a uma dada partícula situada na origem.

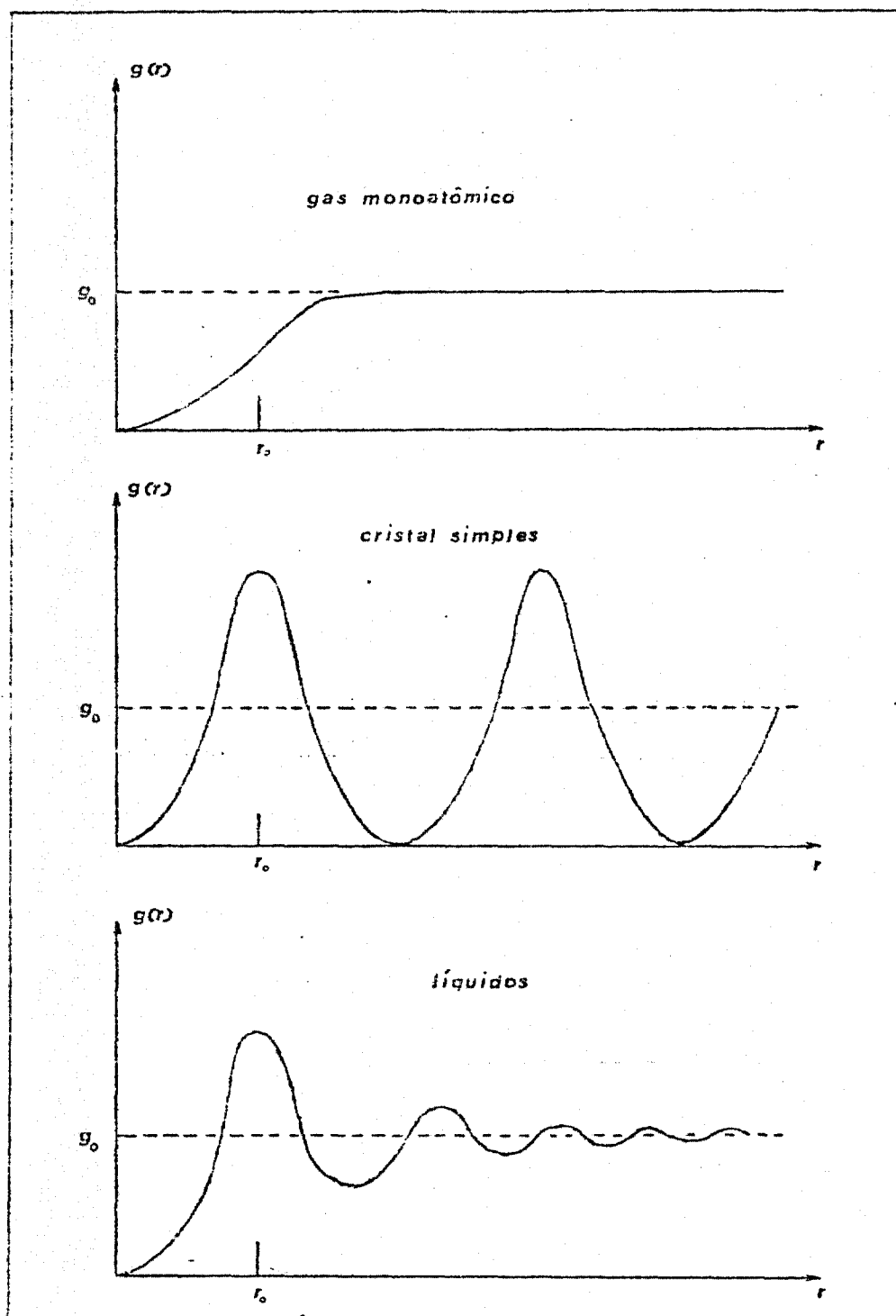
Na figura 2 foram colocados três exemplos de $g(\vec{r})$ para um gás monoatômico, um cristal simples e para os líquidos.

Vemos, portanto, que os líquidos se situam "entre" / os sólidos e os gases, aproximando suas características (em termos de $g(\vec{r})$) às dos sólidos. A tendência a $g_0 = \text{constante}$ para os líquidos, denota a propriedade da não existência de forças / de longo alcance entre os constituintes.

A correlação entre partículas (moléculas) trás a necessidade da definição de um alcance e um tempo de relaxação característicos, que determinam a ordem de grandeza das energias e quantidades de movimento trocadas no processo de espalhamento.

Quando $G(\vec{r}, t)$ varia temporalmente, afeta o espalhamento e a distribuição angular somente para aquelas partículas que permanecem dentro do alcance de correlação um tempo pelo menos igual ao tempo de relaxação característico.

Como o sistema S se encontra em equilíbrio térmico / para um dada temperatura T, a condição de balanço detalhado de

FIGURA 2 - FUNÇÃO $g(r)$

ve ser satisfeita pelas funções que o descrevem, a lei de espalhamento e a função de correlação.

A condição de balanço detalhado considera que os neutrons, após sofrerem colisões com os núcleos alvo, entram em equilíbrio térmico com estes, de modo que o número de neutrons que perdem uma certa energia, deve ser igual ao número dos que ganham a mesma quantidade. Pode-se mostrar ⁽²⁶⁾ que a probabilidade de um neutron perder uma energia $\hbar \omega$ é igual a $\exp\left(\frac{\hbar \omega}{K_B T}\right)$ vezes a probabilidade do neutron ganhar essa mesma energia, o que matematicamente significa

$$S(\vec{k}, \omega) = \exp\left(\frac{\hbar \omega}{K_B T}\right) S(-\vec{k}, -\omega)$$

As secções de choque para ganho e perda de energia / para os processos de espalhamento (tanto COE quanto INC), são / relacionados através da condição de balanço detalhado, por meio de um fator de população ⁽³⁾.

Schofield ⁽³⁾ mostrou que introduzindo a lei de espalhamento simetrizada $\tilde{S}(\vec{k}, \omega)$ como sendo:

$$\tilde{S}(\vec{k}, \omega) = \exp\left[-\frac{\hbar \omega}{2K_B T}\right] S(\vec{k}, \omega)$$

a condição de balanço detalhado já está contida.

Como $G_{COE}(\vec{r}, t)$ não é simples de ser obtida e $G_{INC}(\vec{r}, t)$ pode ser representada por uma função que nos forneça $g(\vec{r})$ no limite clássico, podemos obter $G_{COE}(\vec{r}, t)$ em termos de $G_{INC}(\vec{r}, t)$.

Suponhamos uma partícula A na origem em $t=0$; $g(\vec{r}')d\vec{r}'$ é a probabilidade de encontrar uma partícula B na posição \vec{r}' no mesmo instante. Seja $H(\vec{r}, \vec{r}'; t)$ a probabilidade de B estar nas vizinhanças do ponto \vec{r} no instante t . Assim, poderemos ter

para $G_{\text{COE}}(\vec{r}, t)$:

$$G_{\text{COE}}(\vec{r}, t) = G_{\text{INC}}(\vec{r}, t) + \int d\vec{r}' g(\vec{r}').$$

$$\cdot H(\vec{r}, \vec{r}'; t)$$

onde consideramos $G_d(\vec{r}, t)$ separável em uma parte dependente e outra independente de t . Se supusermos agora um grande número de partículas e uma grande separação (em termos de espaço e tempo) entre a partícula na origem e aquela que estamos calculando a correlação, podemos aproximar:

$$H(\vec{r}, \vec{r}'; t) \approx G_{\text{INC}}(\vec{r} - \vec{r}'; t)$$

isto é, B "esquece" a existência de A, e

$$G_{\text{COE}}(\vec{r}, t) \approx G_{\text{INC}}(\vec{r}, t) + \int d\vec{r}' g(\vec{r}').$$

$$\cdot G_{\text{INC}}(\vec{r} - \vec{r}'; t)$$

A função $G_{\text{INC}}(\vec{r}, t)$, para $t \rightarrow \infty$, fornece informações a respeito da difusão de uma molécula no interior de um líquido.

Quando analisamos a função $G_{\text{INC}}(\vec{r}, t)$ para tempos pequenos ($t \rightarrow 0$), isto é, logo após o processo de espalhamento, quando o sistema espalhador não atingiu novamente seu estado de equilíbrio, temos informações a respeito de maiores trocas de energia entre o neutron e o núcleo alvo.

II.3 - Espectro de frequência generalizado

Vineyard ⁽²⁷⁾ propôs para $G_{\text{INC}}(\vec{r}, t)$ uma função gaussiana

na no espaço de modo que:

$$G_{\text{INC}}(\vec{r}, t) = \left[4\pi \rho(t) \right]^{3/2} \exp \left[- \frac{r^2}{4 \rho(t)} \right]$$

II.3.(1)

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

Essa aproximação introduzida por Vineyard é decorrência da observação de que para um gás ideal e um sólido harmônico, $G_{\text{INC}}(\vec{r}, t)$ possui essa forma, com larguras dependentes do tempo. Como os líquidos se situam "entre" o estado sólido e o gasoso, a aproximação gaussiana fornece bons resultados. Isto se justifica porque o cálculo de $G_{\text{INC}}(\vec{r}, t)$ para uma partícula, que se difunde de acordo com a equação de difusão simples / ou segundo a equação de Langevin, resulta numa forma gaussiana.

Quando essa aproximação é utilizada, é conveniente / tratar o problema em termos de uma função que forneça informações a respeito das velocidades dos constituintes do meio espalhador. Tratamos, então, da função de auto-correlação de velocidades (3,25,26) ao invés da auto-correlação em posições.

A função largura $\rho(t)$, que na aproximação gaussiana é dada classicamente por:

$$\rho(t) = \frac{1}{6} \langle u^2(t) \rangle \quad e$$

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

para um sistema clássico em equilíbrio térmico; levando em conta a condição de balanço detalhado, a função largura pode ser / escrita como:

$$\rho(t) = \frac{k^2}{8 M K_B T} + \frac{1}{3} \int_0^t (t - t_1) \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t_1) \rangle dt_1$$

$$\cdot \vec{v} (t_1) >_{\text{CLÁSSICO}} d t_1$$

onde o deslocamento $\langle u^2 (t) \rangle$ é o deslocamento quadrático médio e M é a massa do átomo espalhador.

Egelstaff (28,29) utilizando a aproximação gaussiana, propôs uma descrição do sistema espalhador em termos do "espectro de frequências generalizado" $Z (\omega)$, definido como a transformada de Fourier da parte imaginária da função de auto-correlação de velocidades:

$$\text{Im} \langle \vec{v} (0) \cdot \vec{v} (t) \rangle_T = \frac{3 \hbar}{2 M} \int_0^\infty \omega Z (\omega) \text{Sen} (\omega t) d \omega$$

Esse espectro de frequências pode ser relacionado / com a lei de espalhamento através da relação:

$$Z (\omega) = \frac{4 M}{\hbar \omega} \text{Senh} \left(\frac{\hbar \omega}{2 K_B T} \right) \omega^2 \lim_{\vec{K} \rightarrow 0} \frac{\tilde{S}_{\text{INC}} (\vec{K}, \omega)}{K^2}, \quad \text{e} \quad \int_0^\infty Z (\omega) d \omega = 1 \quad \text{II.3.(2)}$$

A função $Z (\omega)$ traz toda a informação sobre o sistema espalhador relativa à secção de choque incoerente. Traduz em termos das frequências ω características do sistema S os movimentos responsáveis por essa particular transferência de energia e quantidade de movimento.

Por meio de medidas da secção de choque incoerente, podemos obter informações a respeito do espectro de frequências e a lei de espalhamento do sistema espalhador, já que $\frac{d^2 \tilde{\sigma}}{d \Omega d E}$ (medido experimentalmente) se relaciona com $S (\vec{K}, \omega)$ através da relação II.2.(2) e este por sua vez se relaciona com $Z (\omega)$

através da equação II.3.(1).

Como não existem direções preferenciais para a troca de quantidade de movimento \vec{K} , geralmente a lei de espalhamento é escrita em termos de K^2 , isto é, $\tilde{S}(K^2, \omega)$.

O limite para $K \rightarrow 0$ na equação II.3.(2) foi estudado por Egelstaff (28,30) e um fator de Debye-Waller (2W) é introduzido na expressão de $S(K^2, \omega)$ obtendo bons resultados para a interpretação das curvas de secção de choque incoerente (3).

Apesar de a análise da região inelástica do espectro de neutrons espalhados por uma amostra ser feita por meio do estudo de $Z(\omega)$, para pequenas transferências de energia, espalhamento quase-elástico, esse tipo de análise não fornece bons resultados (28, 30). Esse estudo é feito em termos da aplicação de modelos de difusão específicos aos resultados experimentais.

II. 4 - Modelos utilizados para o estudo da linha quase-elástica.

II.4.1. Difusão translacional simples de um aglomerado de moléculas.

Neste modelo, a auto-difusão é considerada um fenômeno cooperativo no qual as moléculas vizinhas mais próximas movem-se coletivamente em movimento Browniano. A lei de espalhamento é separada em duas componentes, uma que descreve o movimento dos átomos em relação ao centro de massa da molécula e outra que descreve os movimentos difusivos do centro de massa. Esta última é considerada no cálculo do alargamento da linha quase-elástica.

Egelstaff (23, 26, 29) introduz as variáveis adimensionais

$$\alpha = \frac{1}{AK_B T} \left[E + E_0 - 2 (E E_0)^{1/2} \cos \theta \right] = \frac{\hbar^2 K^2}{2K_B T A m_n}$$

$$\beta = \frac{1}{K_B T} (E - E_0)$$

onde A é a massa da molécula (M) em unidades de massa do neutron (m_n), isto é,

$$M = A m_n$$

T é a temperatura do sistema

K_B é a constante de Boltzmann

E_0 é a energia inicial do neutron

E é a energia final do neutron

θ é o angulo de espalhamento

A partir delas, utilizando-se a expressão II.2.(7)

define-se a lei de espalhamento como sendo:

$$S_{COE}(\alpha, \beta) = S_{INC}(\alpha, \beta) + \frac{|\langle a \rangle|^2}{\langle |a|^2 \rangle} S_d(\alpha, \beta)$$

onde a é o comprimento de espalhamento do átomo espalhador ligado à molécula. Os sub-índices COE, INC e d já foram definidos anteriormente segundo a interpretação de Van Hove; $\langle \rangle$ representa o valor médio.

Considerando t uma variável também adimensional, ou seja representa o tempo medido em unidades de $\frac{\hbar}{K_B T}$, é conveniente proceder à uma mudança de espaço em relação à variável β de modo que a função $S_{COE}(\alpha, \beta)$ transforma-se em $I_{COE}(\alpha, t)$:

$$S_{COE}(\alpha, \beta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I_{COE}(\alpha, t) \exp(i\beta t) dt$$

As propriedades das funções $I_{\text{COE}}^{\text{INC}}(\alpha, t)$ foram discuti

das por diversos autores ⁽³¹⁾, sendo que uma delas revela que para tempos pequenos e grandes, $I_{\text{INC}}(\alpha, t + \frac{i}{2})$ possui a forma

$$I_{\text{INC}}(\alpha, t + \frac{i}{2}) = \exp \left[-\alpha \omega_1(t) \right]$$

onde $\omega_1(t)$ é proporcional ao deslocamento quadrático médio do átomo depois de um tempo t .

Schofield ⁽³¹⁾ mostrou que a equação acima é uma boa aproximação, sendo as diferenças entre o valor exato de I_{INC} e a aproximação, da ordem de α^2 e t^2 para tempos pequenos e no limite de altas temperaturas, da ordem de t^8 .

Essa aproximação é correspondente à aproximação gaussiana, no espaço, introduzida por Vineyard ⁽²⁷⁾ para a função de auto correlação.

É conveniente separar as funções $S(\alpha, \beta)$ e $I(\alpha, t)$ em uma componente gaussiana e outra não gaussiana, sendo a contribuição não gaussiana, da ordem de α^2 .

Para pequenos valores de α , a contribuição gaussiana da lei de espalhamento pode ser obtida por meio da expansão de "quase-fonon", onde a função $\omega(t) = \omega_1(t = \frac{i}{2})$ é separada / em duas componentes:

$$\omega(t) = \omega_d(t) + \omega_b(t) \quad \text{II.4.1.(1)}$$

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

Fisicamente, a relação II.4.1.(1) traduz a separação do movimento do átomo espalhador em duas partes: o movimento /

deste em relação ao centro de massa da molécula e o movimento / do centro de massa em relação a um referencial fixo no laboratório. Considera-se também que esses movimentos são independentes.

A separação de $\omega(t)$ em duas componentes, em termos da lei de espalhamento, permite escrever para a contribuição / gaussiana:

$$S_g(\alpha, \beta) = \int_{-\infty}^{\infty} S_{\text{diff}}(\alpha, \beta') S_b(\alpha, \beta - \beta') d\beta' \quad \text{II.4.1.(3)}$$

onde $S_{\text{diff}}(\alpha, \beta)$ é a lei de espalhamento referente aos movimentos ligados.

Egelstaff e Shofield ⁽²⁹⁾ propuseram para $\omega_d(t)$ a forma:

$$\omega_d(t) = 2 d \left[\left(t^2 + c^2 + \frac{1}{4} \right)^{1/2} - c \right] \quad \text{II.4.1.(2)}$$

onde d é o coeficiente de auto-difusão em unidades de $\frac{\hbar}{M}$, isto é, $D = d \frac{\hbar}{M}$.

Considerando-se a forma II.4.1.(2) para $\omega_d(t)$ obtemos para $S_{\text{diff}}(\alpha, \beta)$:

$$S_{\text{diff}}(\alpha, \beta) = \frac{1}{\pi} \exp(2d\alpha) \frac{2(c^2 + 1/4)^{1/2} d\alpha}{[\beta^2 + (2d\alpha)^2]^{1/2}} K_1 \left\{ (c^2 + \frac{1}{4})^{1/2} [\beta^2 + (2d\alpha)^2]^{1/2} \right\} \quad \text{II.4.1.(4)}$$

onde $K_1(x)$ é a função de Bessel modificada de segunda ordem ⁽³²⁾.

Nesta representação simplificada do movimento difusivo do centro espalhador, o parâmetro c é interpretado como sendo uma medida do tempo de permanência desse centro espalhador em uma posição inicial (oscilando em torno dela) antes de continuar a se difundir livremente. Para tempos pequenos, representa

o movimento de uma partícula de massa $\frac{c}{d}$ vezes a massa real / dessa partícula, isto é, da idéia do tamanho do aglomerado de átomos que se difunde segundo $S_{diff}(\alpha, \rho)$.

Assim, se denotarmos por M^* a massa efetiva desse / aglomerado (que pode ser, por exemplo, algumas moléculas liga - das formando polímeros teremos:

$$\frac{M^*}{M} = \frac{c \hbar}{D M} \quad e \quad r = a \left(\frac{3}{4\pi} \frac{c \hbar}{D M} \right)^{1/3}$$

onde r é o raio do aglomerado e a o raio de uma molécula.

A equação II.4.1.(4) pode ser utilizada na avaliação de $S_g(\alpha, \beta)$ por meio da equação II.4.1.(3) e a expressão que re - presenta o pico referente ao espalhamento quase-elástico se re - duz à equação II.4.1.(4) multiplicada por um fator de Debye - Waller.

A meia largura na meia altura da função II.4.1.(4) / para valores de α pequenos corresponde à meia largura de uma cur - va lorentziana de modo que:

para $x \rightarrow 0$; $K_1(x) \rightarrow 1/x$

$$e \quad S_{diff}(\vec{K}, \omega) = \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{\hbar}{K_B T}\right) \frac{1}{\pi \hbar} \frac{K^2 D}{\omega^2 + (K^2 D)^2}$$

já substituídos α e β por seus correspondentes dimensionais.

Deste modo, sendo ΔE a meia largura na meia altura da curva que descreve o espalhamento quase-elástico, teremos:

$$\Delta E_{K \rightarrow 0} = D \hbar K^2 \quad \text{II.4.1.(5)}$$

que corresponde à largura de um pico lorentziano que descreve a difusão simples.

Para valores grandes de α , isto é, de K^2 ,

$$K_1(x) \rightarrow \left[\frac{\pi}{2x} \right]^{1/2} \exp(-x)$$

$$e S_{\text{diff}}(\vec{K}, \omega) = \frac{1}{\hbar} \left\{ \frac{(c^2 + 1/4)^{1/2}}{2 \pi K^2 D'} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\hbar \omega}{K_B T} + \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{2} \frac{(c^2 + 1/4)^{1/2} \omega^2}{K^2 D'} \right\} \right.$$

já constituídos α e β por seus correspondentes dimensionais e

$$D' = \frac{DK_B T}{\hbar}$$

Portanto,

$$\Delta E_{K^2 \rightarrow \infty} = \left[\frac{2 \ln 2 D \hbar K_B T}{(c^2 + \frac{1}{4})^{1/2}} \right]^{1/2} K \quad \text{II.4.1.(6)}$$

que corresponde à meia largura na meia altura de uma curva gaussiana.

Essas expressões podem ser comparadas diretamente / com a experiência, construída a curva $\Delta E \times K^2$.

O modelo da difusão de uma aglomerado (globulo) introduzido por Egelstaff é fisicamente um dos mais razoáveis modelos que podem ser aplicados ao metanol associado em glóbulos, / cujos resultados são mostrados no capítulo IV.

Através da aplicação desse modelo, pode-se obter o coeficiente de auto-difusão do particular composto e uma avaliação do tamanho do aglomerado formado pelas moléculas.

II.4.2. - Modelo de difusão rotacional de um aglomerado:

Este modelo desenvolvido por Egelstaff ⁽³⁵⁾ considera o movimento difusivo rotacional das moléculas de um composto,

um fenômeno cooperativo.

As condições impostas ao problema para tornar possível sua resolução são que:

- a) a molécula se encontra em seu estado fundamental (vibracional) e não é excitada durante o processo de espalhamento;
- b) o movimento do centro de massa da molécula não é correlacionado com o seu movimento de rotação.

Partindo dessas hipóteses iniciais, pode-se escrever a secção de choque duplamente diferencial em termos da lei de espalhamento referente à contribuição rotacional do movimento das moléculas como:

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

onde

$$S_R(\vec{K}, \omega) = j_0^2(K \bar{d}) \delta(\omega) + \sum_{\ell=1}^{\infty} (2\ell+1) j_\ell^2(K \bar{d}) \tilde{F}_\ell(\omega)$$

e

$$F_\ell(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt \exp(-i\omega t) F_\ell(t)$$

onde \bar{d} é a distância do átomo espalhador até o centro de massa da molécula (ou do aglomerado); E e E_0 as energias final e inicial do neutrão, u^2 é definido pela relação:

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

sendo $\vec{R}(t)$ o vetor posição do centro de massa do aglomerado em relação a um dado sistema de referência e j_ℓ são funções de Bessel de ordem ℓ .

A presença do termo $\delta(\omega)$ para $\ell = 0$ revela que no fenômeno de espalhamento rotacional, o movimento do centro de massa não contribui.

Consideremos uma molécula (ou aglomerado) com movimento rotacional em uma posição definida do espaço (como um ponto de uma rede cristalina). Em média, o movimento dessa molécula (ou aglomerado) consiste em:

- a) partindo de um tempo inicial ($t = s$) alguns modos de curto período (como por exemplo, oscilações torsionais, pequenos saltos angulares, rotações livres, etc.) são observados;
- b) as forças entre as moléculas (ou aglomerados) no cristal, causam eventualmente uma "perda de memória" com 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 uma combinação de saltos aleatórios no eixo molecular / ou uma mudança aleatória na sua velocidade angular;
- c) depois desse tempo, modos de período curto voltam a ocorrer e assim por diante, repetindo-se o ciclo para um novo tempo τ . O movimento para tempos grandes é composto, então, por uma sucessão aleatória dos processos descritos acima.

Três casos são compatíveis com a descrição anterior do movimento rotacional:

- a) difusão simples, onde a difusão rotacional é considerada como a composição de uma série de pequenas rotações ao acaso;
- b) difusão por salto, onde o eixo molecular possui uma direção definida no espaço por um tempo τ e logo salta instantaneamente para uma nova orientação espacial;
- c) difusão livre, no qual a direção do eixo molecular (feita a média com relação aos movimentos de curta duração) possui um movimento rotacional livre durante o tempo τ e então salta instantaneamente para uma nova direção.

Muitos autores consideraram os diversos tipos de posições para o movimento rotacional das moléculas (ou aglomerados)^{33, 34} e introduzindo D_r como o coeficiente de difusão rotacional obtem-

se para a meia largura na meia altura da função $\tilde{F}_\ell(\omega)$:

$$\text{a) difusão simples: } \tilde{F}_\ell(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\ell(\ell+1)D_r}{\omega^2 + |\ell(\ell+1)D_r|^2}$$

$$\Delta\omega_\ell = \ell(\ell+1)D_r$$

b) difusão por saltos:

$$\Delta\omega_\ell = \frac{\ell(\ell+1)D_r}{1 + \ell(\ell+1)D_r\tau}$$

c) difusão livre:

$$\Delta\omega_\ell = \frac{\ell(\ell+1)D_r}{|1 + \ell(\ell+1)D_r\tau|^{1/2}}$$

Pode-se mostrar que para $\frac{1}{\tau} \gg D_r$, todos os modelos são equivalentes ao da difusão simples.

Aqui, cada $\Delta\omega_\ell$ dá a contribuição da particular componente do momento angular total da molécula ou aglomerado em movimento rotatório. Entretanto, o que obtemos experimentalmente é a meia largura total, isto é, com os diversos valores de $\Delta\omega_\ell$ já combinados.

Montrose (33,34) calculou as secções de choque utilizando o modelo de difusão simples e Egelstaff apresenta (33) uma figura de $\frac{\Delta\omega_{\text{ROTACIONAL}}}{D_r} \times K^2 \bar{d}^2$ a qual relaciona a meia largura observada experimentalmente e o ângulo de espalhamento, conhecido o coeficiente de difusão rotacional e \bar{d} .

Dessa forma, obtidas experimentalmente as meias larguras na meia altura das curvas que descrevem a secção de choque incoerente para o espalhamento quase-elástico de neutrons lentos por um composto globular como é o caso do metanol, podemos aplicar combinadamente os modelos de difusão translacional sim

ples e difusão rotacional simples do aglomerado de moléculas ob
tendo os parâmetros característicos do comportamento físico do
metanol para uma determinada temperatura.

III - ARRANJO EXPERIMENTAL

Para a obtenção das curvas proporcionais a $\frac{d^2\sigma_{INC}}{d\Omega dE}$ e $\frac{d^2\sigma_{INC}}{d\Omega dE}$ tratadas neste trabalho, utilizamos o Espectrômetro de Tempo de Voo-Filtro de Be e o Espectrômetro de Três Eixos, instalados nos canais de irradiação 3 e 10 respectivamente, do reator IEA-R1, utilizado como fonte de neutrons.

III.1. Espectrômetro de Tempo de Voo-Filtro de Be

Esse dispositivo foi utilizado para a obtenção do espectro de neutrons espalhados pela amostra de metanol em um certo ângulo sólido $\Delta\Omega$ e no intervalo de tempo de voo dt . Deste modo, obtivemos o espectro de neutrons espalhados inelasticamente (com ganho de energia pelo neutron) e o pico referente ao espalhamento quase-elástico.

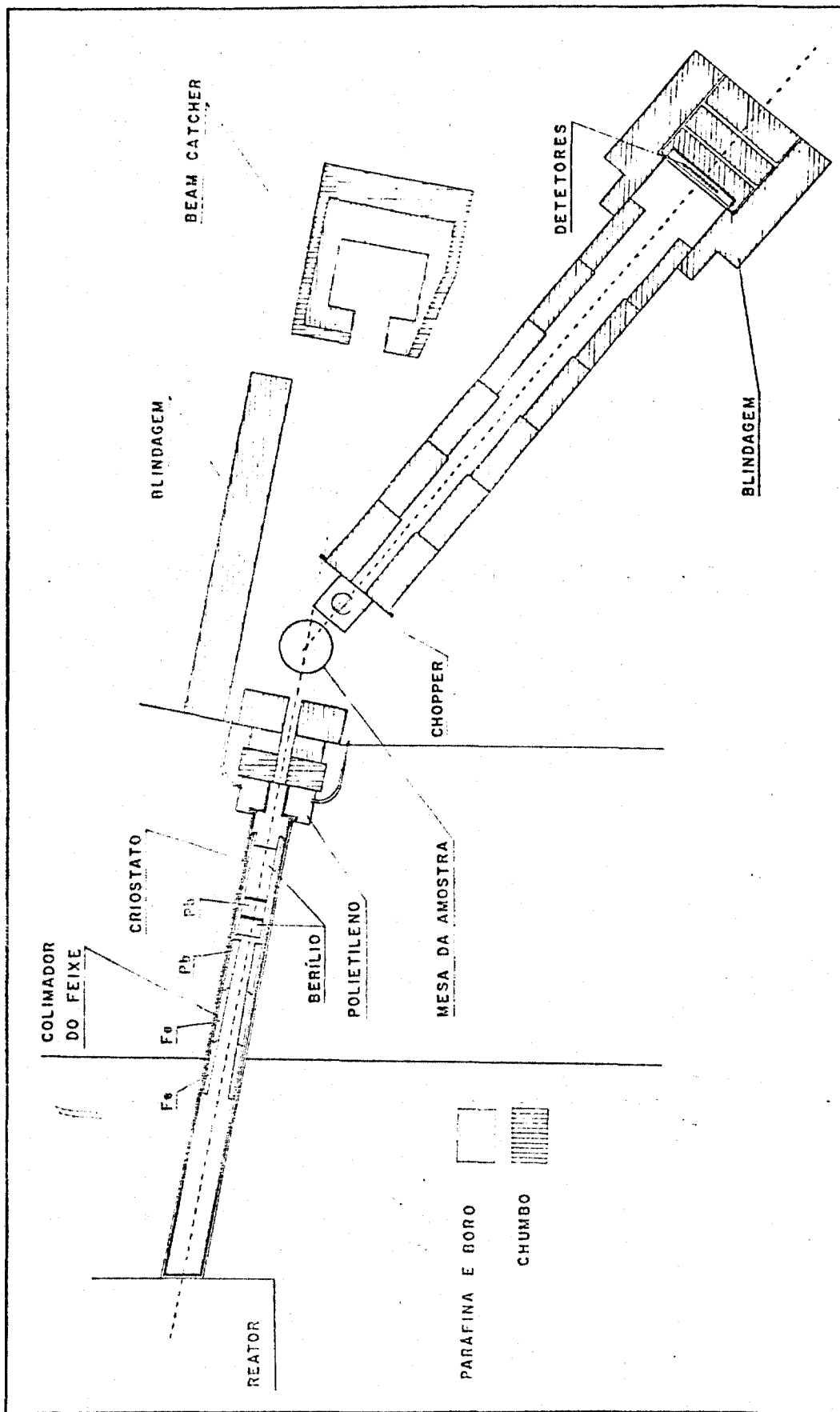
Descrições detalhadas desse arranjo foram feitas por diversos autores (3, 20). Na figura 3 é mostrado, de forma esquemática, o espectrômetro.

Fundamentalmente é feito incidir na amostra um feixe de neutrons "quase-monoenergético" que é espalhado por esta em todas as direções. O feixe espalhado segundo um ângulo de espalhamento θ é pulsado, utilizando-se um pulsador mecânico ("chopper"); sendo em seguida analisado por meio da técnica de tempo de voo.

A seguir, procedemos a uma descrição sucinta dos diversos constituintes desse arranjo experimental:

III.1.1. Obtenção do feixe incidente

O feixe incidente na amostra é representado por um espectro de neutrons frios. Este é conseguido fazendo-se com que o



feixe de neutrons do reator, que na entrada de um canal de irradiação apresenta um espectro de forma aproximadamente maxwelliana, seja "filtrado" por um filtro de Be policristalino. Esse filtro permite a passagem de neutrons de $\lambda > 3,96 \text{ \AA}$.

Esse espectro incidente de neutrons frios, está mostrado na figura 4.

A energia média desse espectro é 3,5 meV possuindo / uma largura em energia de aproximadamente 2 meV.

Para aumentar a intensidade do feixe incidente, resfria-se o Be à temperatura do nitrogênio líquido, pois nessa região de temperatura a secção de choque para o espalhamento inelástico de neutrons frios é consideravelmente menor do que à temperatura ambiente.

Um filtro de Pb é também utilizado para a redução da radiação gama, cuja finalidade primordial é a redução da dose de radiação na região do Espectrômetro.

Com os filtros refrigerados à temperatura do nitrogênio líquido, conseguimos um fator aproximadamente igual a 10 no número de neutrons contados no monitor do feixe.

O canal de irradiação onde se localizam os colimadores do feixe de neutrons e os filtros, é mantido à vácuo por meio de um sistema convencional de bombas mecânica e de difusão. Dessa forma, é possível o resfriamento dos filtros sem o perigo de que estes sirvam de pontos frios onde se depositariam materiais residuais que prejudicariam a experiência, reduzindo a intensidade do feixe incidente.

Na entrada do canal de irradiação foi instalada uma câmara de fissão de baixa eficiência para a monitoração.

III.1.2. Sistema porta-amostra

A amostra de metanol foi colocada em um porta-amostra

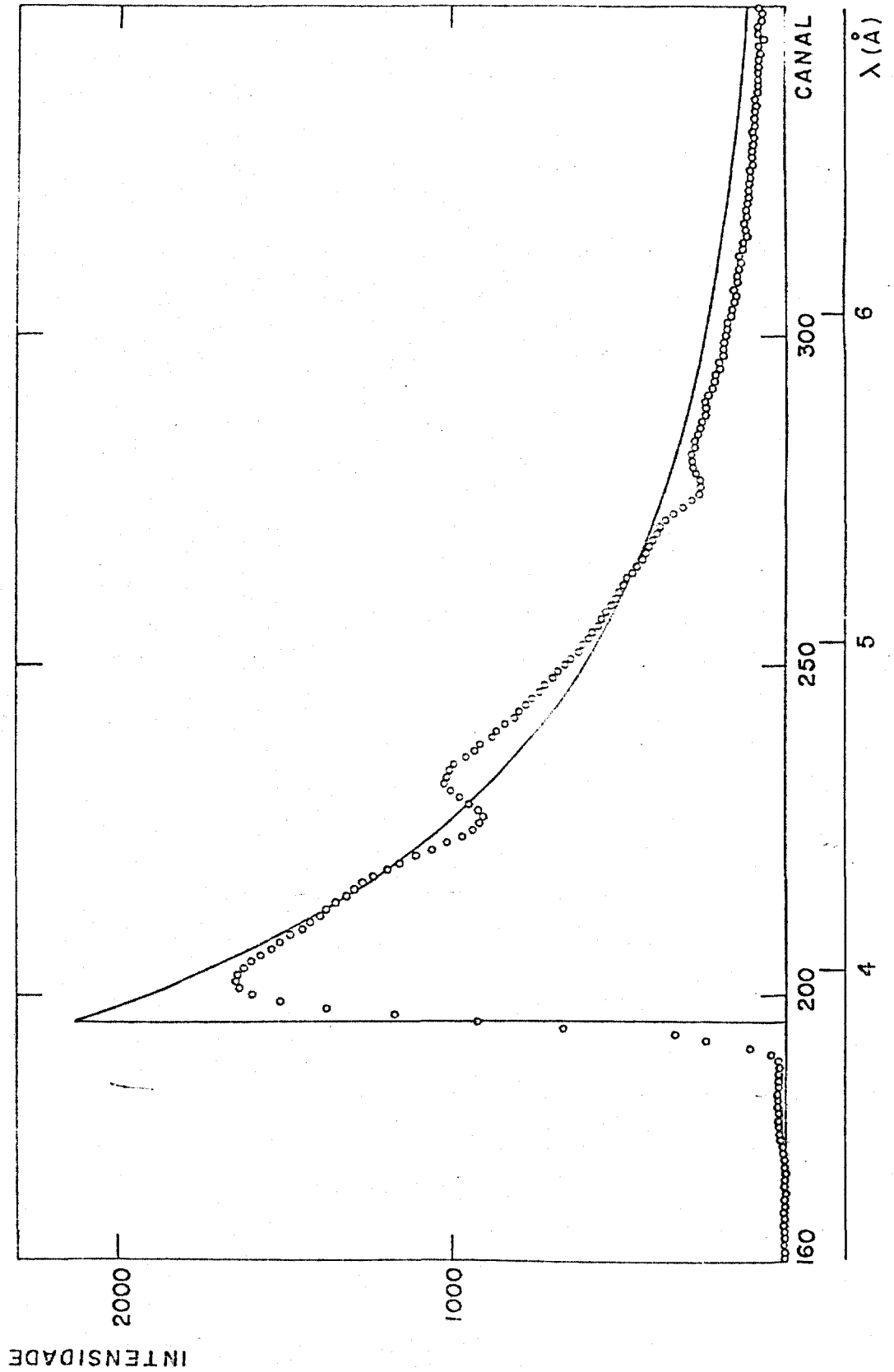


FIGURA 4 - ESPECTRO DE NÊUTRONS FRIOS

de alumínio, praticamente transparente à neutrons, de forma re-
tangular no qual existe um espaço cilíndrico para o álcool, com
12cm. de diâmetro e altura 0,2mm.

A espessura de 0,2mm. foi escolhida de tal forma que
foram minimizados os efeitos de espalhamento múltiplo de neu-
trons na amostra.

O posicionamento em relação ao feixe é feito de ma-
neira que a base do cilindro de 12cm. de diâmetro forme um ângu-
lo de 45 graus com o feixe incidente.

Esse conjunto se localiza no interior de um criosta-
to da "Sulfrian Cryogenic Inc.", que permite a tomada de dados /
à temperaturas que variam desde a ambiente até o do He líquido.
A fonte fria consta de um reservatório térmico cilíndrico de al-
tura aproximadamente igual 24 polegadas e diâmetro de aproxima-
damente 6 polegadas, para He ou N líquido, cujo eixo se situa /
verticalmente sobre o porta-amostra.

O contato térmico entre a amostra e a fonte fria é /
feito por meio de um cilindro de ferro de diâmetro aproximado de
uma polegada e altura de três polegadas em torno do qual foi enr-
rolado um fio resistivo, alimentado por uma fonte variável de
tensão, utilizado como fonte quente.

Uma chapa de ferro de espessura 3/8 de polegada e ou-
tra de cobre de espessura 1/16 de polegada foram interpostas en-
tre o porta-amostra e o cilindro de ferro para tornar mais efici-
ente o contato térmico.

Quatro termo pares de cobre-constantan foram coloca-
dos em posições diametralmente opostas duas a duas no porta- /
amostra de alumínio, de modo a se conseguir um controle da tem-
peratura.

A estabilização das temperaturas nas quais fizemos /
as medidas foi conseguida por meio de um controlador automático

da "Leeds and Northrup" que acionava, ou desativava, a fonte / quente sempre que a temperatura da amostra ultrapassava 2°C da / desejada.

Um sistema de vácuo convencional composto de uma bom ba de difusão, mecânica e "trap" mantém a pressão da ordem de 10^{-5} mmHg na região interna do criostato ao redor da amostra.

III.1.3. Análise do feixe espalhado

Após serem espalhados pela amostra em um determinado ângulo, os neutrons atingem um pulsador mecânico de placas para lelas ligeiramente curvadas ("chopper").

É utilizado para a formação do feixe de neutrons / pulsado que será analisado pela técnica de tempo de voo.

O obturador é constituído de placas de aço inox de 0,5mm. de espessura, cadmiadas em ambas as faces, com dimensões: 4,5cm. de largura; 11,0cm. de comprimento e 74,5cm. de raio de curvatura nominal. A separação entre as 11 placas é feita de / alumínio com 0,397cm. de espessura e todo esse conjunto é colocado dentro de um cilindro de alumínio. Os espaços vazios entre o conjunto de placas e o cilindro foram preenchidos com uma mis tura de araldite e B_4C , materiais absorvedores de neutrons.

O rotor foi colocado dentro de uma caixa de ferro de aproximadamente uma polegada de espessura com aberturas laterais por onde passam os neutrons.

No eixo do cilindro é acoplado elásticamente um motor universal que permite rotações da ordem de 1300 rpm, que foi / utilizada neste trabalho.

Na base de sustentação de ferro se localiza uma bobi na e fixo ao rotor existe um ímã permanente. Sempre que um pul so de neutrons é formado no centro do obturador, o ímã se encon

tra sobre a bobina e esta produz um sinal que é enviado a um / sistema de análise de tempo de voo. Fixa-se assim o inicio da / contagem de tempo para esse particular pulso de neutron.

Na figura 5 encontramos um desenho esquemático do "chopper". O pulso de neutrons ao sair do obturador percorre um percurso de voo de 3,15m (diâmetro do tubo de voo = 48cm), visto na figura 6.

No interior desse tubo de ferro existem colimadores de parafina e ácido bórico cuja fenda tem a forma de troncos piramidais de base retangular revestidas com cádmio para reduzir a radiação de fundo.

Os neutrons são detetados no final do percurso de voo por um banco de 10 detetores de He^3 , de 1 polegada de diâmetro, 12 polegadas de comprimento e uma pressão de 2 atmosferas.

Os detetores são posicionados verticalmente, lado a lado, e se localizam dentro de uma blindagem cúbica de parafina, ácido bórico e cádmio. A eletrônica usada é convencional.

Um analisador multicanal TMC de 1024 canais foi utilizado para a análise do tempo de voo dos neutrons. Utilizamos 256 canais nas experiências, com a largura de $16 \mu\text{s}$ cada.

O "chopper" é calibrado de modo que quando o feixe pulsado de neutrons é formado, iniciando o percurso de voo, há a formação de um sinal na bobina localizada em sua base de sustentação. Esse sinal é formado pela energização da bobina, causa da pela passagem próxima do ímã permanente localizado no rotor do "chopper". Um circuito formador de pulsos recebe o sinal da bobina e envia um pulso padrão ao analisador multicanal que inicia o ciclo de análise em tempo de voo.

III.1.4. Resolução do Espectrômetro

- A - SUPORTE DAS PLACAS
 B - CAMISA DE ALUMÍNIO
 C - MATERIAL OPACO A NÊUTRONS LENTOS
 D - CAIXA DE AÇO
 E - IMÃ SOLIDÁRIO AO ROTOR
 F - BOBINA FIXA

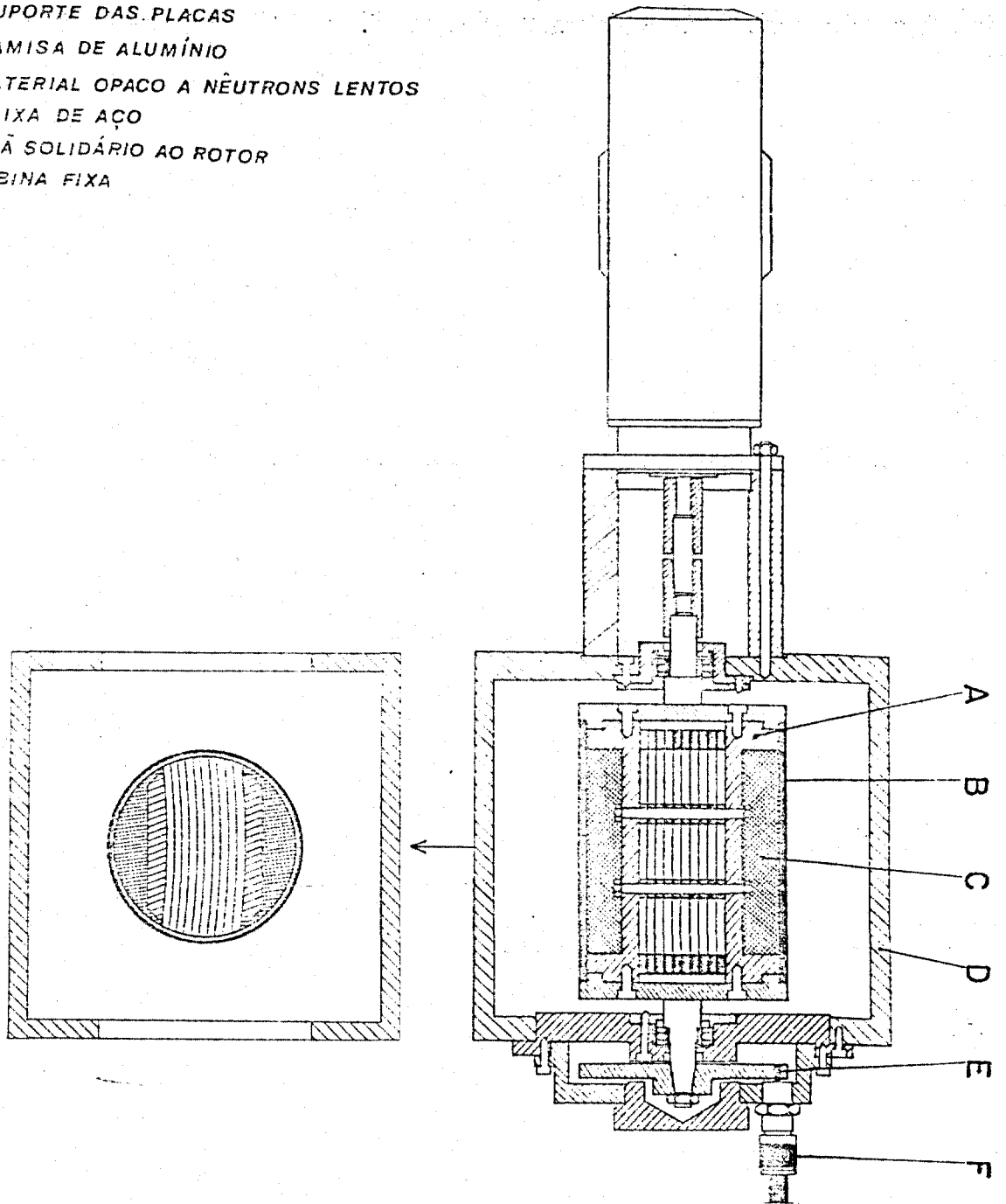


FIGURA 5- "CHOPPER"

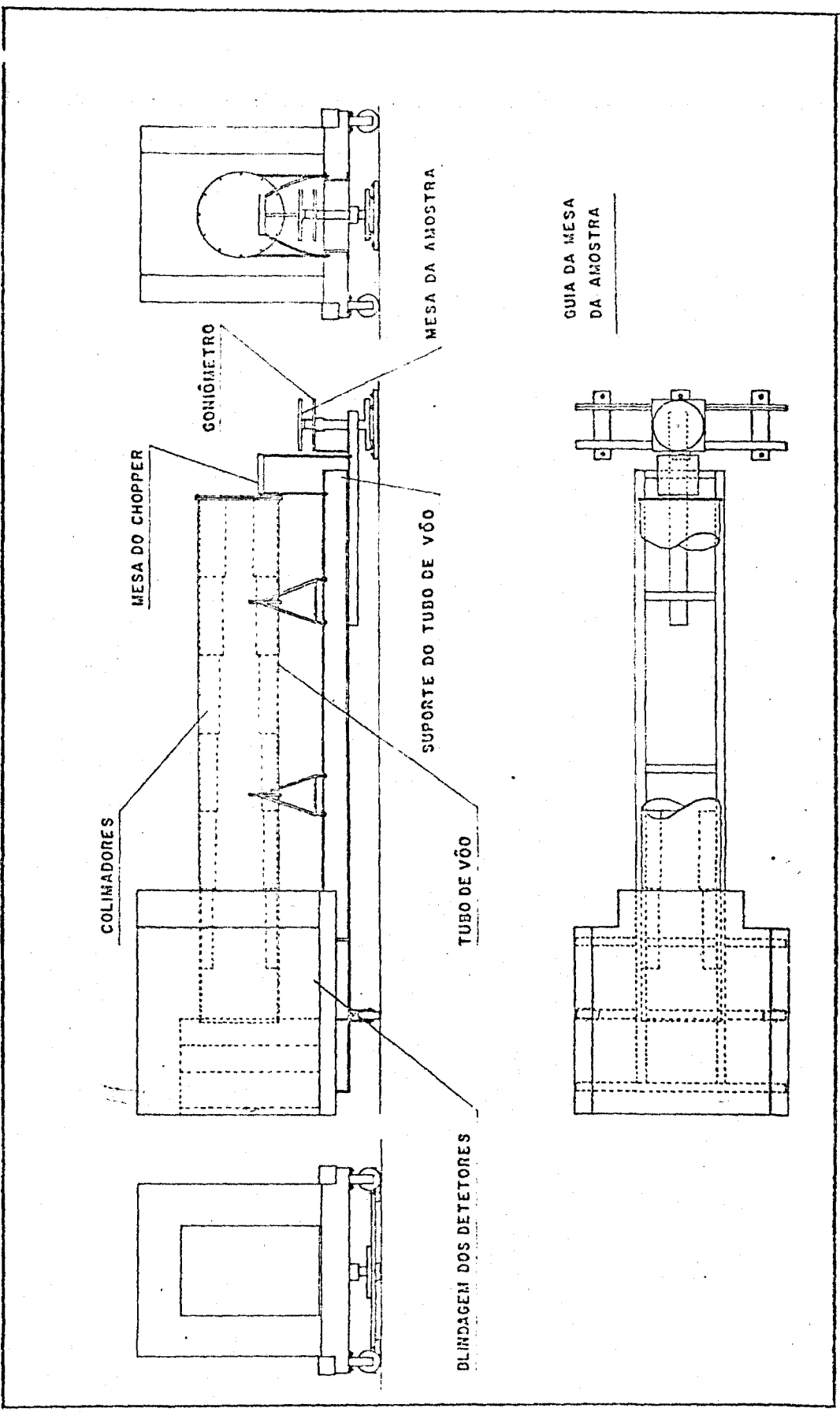


FIGURA 6 - PERCURSO DE VÃO

Existem duas maneiras de se obter a resolução do Espectrômetro de Tempo de Vôo.

Podemos ter uma avaliação de seu valor, considerando as diferentes contribuições provenientes:

- a) da largura em tempo do pulso de neutrons que o obturador mecânico origina, fornecendo uma imprecisão no instante da formação do pulso (a principal contribuição);
- b) da imprecisão na determinação da distância de vôo, pois o detector possui espessura finita;
- c) da largura de canal do multicanal.

Amaral ⁽³⁾ calculou essa resolução supondo expressões simples para as funções envolvidas, obtendo para neutrons de $\lambda = 3,965\text{Å}$, $\delta t = 54\mu\text{s}$. Para neutrons de $\lambda = 1\text{Å}$, $\delta t = 51\mu\text{s}$. Concluiu que a resolução em tempo esperada para neutrons de 4Å é de 17%, chegando a 6,4% para neutrons de 1Å .

Outra forma de se obter a resolução do Espectrômetro é experimentalmente, por meio da medida da transmissão de neutrons por substâncias policristalinas (Fe, Be) que possuem graus de Bragg característicos.

Na determinação da resolução foi utilizada uma amostra de vanádio metálica ⁽³⁾, espalhador tipicamente incoerente, com espalhamento quase-elástico desprezível, obtendo-se o valor de $\delta t = (54 \pm 4)\mu\text{s}$.

A calibração do Espectrômetro também foi feita por meio dessas medidas ⁽³⁾.

III.2. Espectrômetro de Três Eixos

Esse dispositivo foi utilizado para a obtenção dos espectros de neutrons espalhados pela amostra de metanol para o estudo do alargamento da linha quase-elástica, num grande inter

valo de transferência de quantidade de movimento.

Fundamentalmente, é feito incidir em uma amostra de metanol um feixe monoenergético de neutrons provenientes da reflexão do feixe maxwelliano do reator em um plano de Bragg de um cristal de cobre. O feixe espalhado segundo um ângulo fixo, é / analisado por reflexão em um cristal de grafita pirolítico.

A seguir, procedemos a uma descrição sucinta do arranjo experimental.

Maiores detalhes são encontrados em (35). Na figura 7 encontramos um esquema do Espectrômetro.

III.2.1. Obtenção do feixe incidente

No interior do canal de irradiação, foram colocados uma sequência de quatro colimadores.

O primeiro cônico de Fe seguido por um cilindrico de Pb de 3 polegadas de diâmetro interno, um colimador C_1 do tipo "soller" constituído de placas paralelas de bronze fosforoso / (com divergência angular da ordem de 30 minutos) envolto por / concreto de alta densidade e finalmente o quarto colimador que restringe, na direção vertical, a divergência angular para 1,5 graus.

Após colimado, o feixe de neutrons atinge um cristal monocromador de cobre que seleciona neutrons, segundo uma direção fixa, $2\theta_M \approx 40^\circ$, com $\lambda_0 = 1.435\text{Å}$.

Todo esse sistema está envolto em uma blindagem composta fundamentalmente de água, blocos de concreto de alta densidade e pequenos pedaços de granito. Dessa forma consegue-se / reduzir significativamente a radiação de fundo e a dose na região do Espectrômetro.

Na direção do feixe direto, há uma blindagem especial

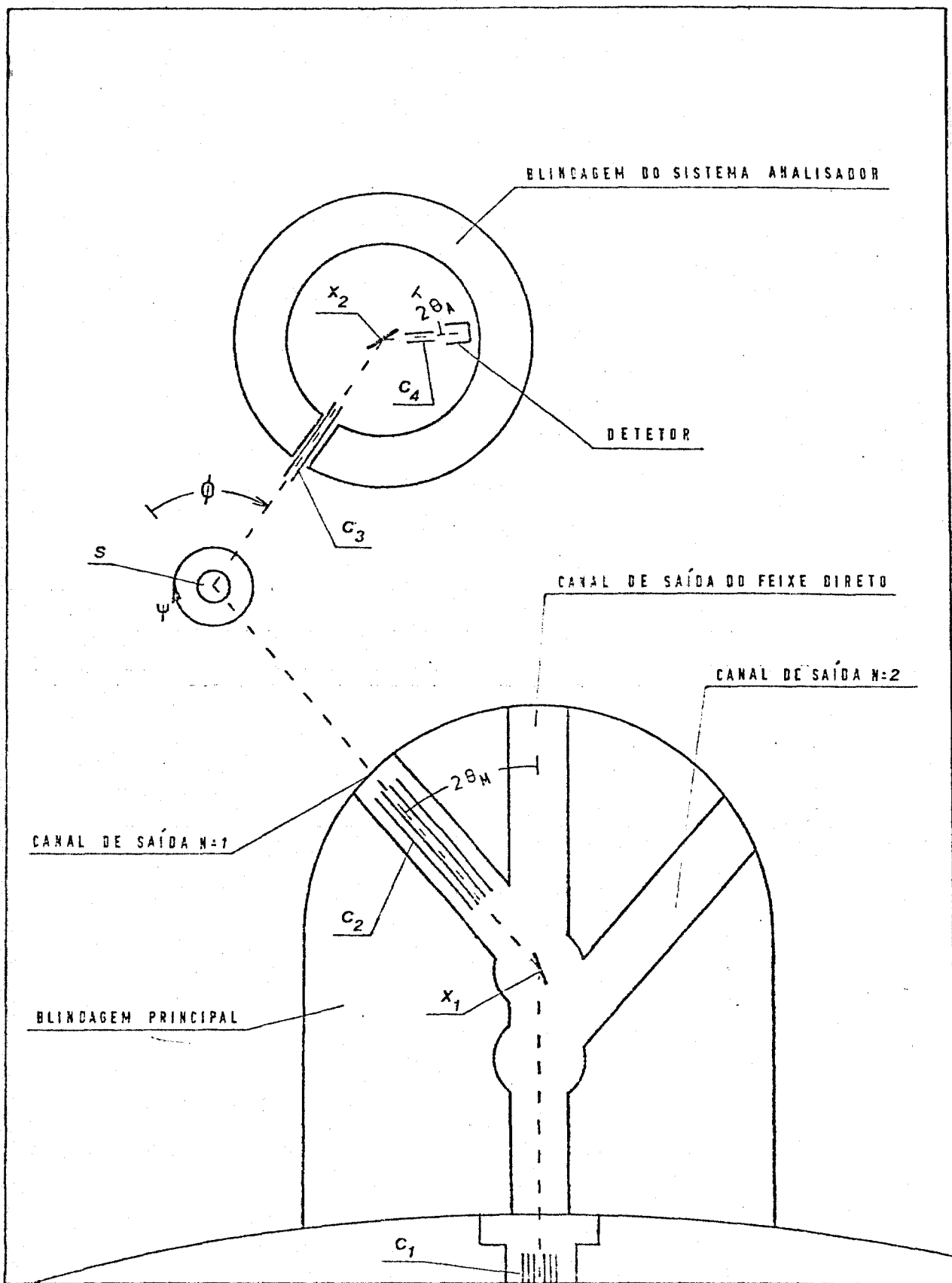


FIGURA 7 - ESPECTRÔMETRO DE TRÊS EIXOS

de Fe, concreto, Pb, parafina e ácido bórico para conter os neutrons rápidos provenientes do reator, que não sofreram interação com o cristal monocromador.

Dessa forma, somente os neutrons de $\lambda_0 = 1.435\text{\AA}$ refletidos pelo cristal, são colimados para fora da blindagem / através do segundo colimador (C_2) exatamente igual ao (C_1), com divergência angular da ordem de 30 minutos.

Uma câmara de fissão de baixa eficiência foi utilizada para a monitoração do feixe monocromático, localizada na saída do segundo colimador,

III.2.2. Sistema porta-amostra

A amostra de metanol foi acondicionada em um porta amostra de alumínio de dimensões idênticas àquele utilizado no Espectrômetro de Tempo de Voo.

No diagrama da figura 7, se localiza na posição S.

O eixo do cilindro de altura igual a 0,2mm. e diâmetro igual a 12cm. da amostra espalhadora, foi posicionado paralelamente à direção de incidência do feixe de neutrons.

Foram feitos alguns testes com amostras mais espessas, da ordem de 0,5 mm e o ângulo entre o eixo do cilindro e \vec{K} incidente igual a 45 graus, não fornecendo bons resultados, devido fundamentalmente a problemas de espalhamento múltiplo.

O porta-amostras é colocada sobre uma placa de cádmio e circundado parcialmente por uma chapa cilíndrica também / de cádmio com a finalidade de reduzir a radiação de fundo.

III.2.3. Análise dos neutrons espalhados

O feixe de neutrons ao interagir com a amostra de metanol é espalhado e analisado fixando-se uma direção, na figura 7 o ângulo ϕ define essa direção.

Na posição X_2 está localizado um cristal analisador de grafita pirolítico com distância interplanar de $3,354\text{\AA}$ montado sobre uma mesa goniométrica.

Para uma melhor definição do feixe espalhado que incidirá no cristal, foi colocado um colimador (C_3) do tipo "soller" com divergência angular de 48,5 minutos.

Os neutrons após sofrerem reflexão no cristal de grafita, são detetados por um detetor de ^3He , à pressão de 4 atmosferas, cilíndrico de 4 polegadas de altura por 2 polegadas de diâmetro, posicionado verticalmente em relação ao plano de reflexão.

Um quarto colimador (C_4), também do tipo "soller", com divergência angular de 1,6 minutos, se localiza entre o cristal analisador e o detetor.

Todo esse sistema se encontra envolvido por uma blindagem de forma cilíndrica, construída de parafina, ácido bórico e cádmio, para reduzir a radiação de fundo.

Fixa uma direção de análise, ϕ , podemos variar o ângulo $2\theta_A$ (e na razão 1:2 o ângulo entre o cristal analisador e o feixe que nele incide, isto é, θ_A).

A eletrônica utilizada foi convencional.

III.2.4. Resolução do Espectrômetro

Para a obtenção da resolução do Espectrômetro de Três Eixos, utilizamos o método experimental de medida do alargamento (largura na meia altura) da curva-intensidade espalhada X energia do neutron espalhado-produzido no espalhamento de neutrons por uma amostra de vanádio, já citada na discussão da resolução do Espectrômetro de Tempo de Vão.

O vanádio, espalhador tipicamente incoetente, apresenta uma secção de choque para o espalhamento quase-elástico des

prezível.

Dessa forma o alargamento da linha quase-elástica / observado nas medidas do vanádio é devido fundamentalmente à resolução do Espectrômetro.

Foram realizadas medidas desse alargamento para os ângulos de espalhamento ϕ de 10; 15; 23; 30; 35; 45; graus⁽³⁵⁾.

Esses valores foram colocados na figura 8 e ajusta - mos, com o auxílio de um programa de computador, a melhor curva do tipo polinomial de grau 2 que os descrevesse. A escolha do grau 2 para esse ajuste se deve principalmente à comparação entre a resolução calculada para difratômetros de neutrons⁽³⁶⁾ no intervalo de K^2 considerado. Dessa forma, no intervalo / $0 \leq K^2 \leq 12.0 \text{ \AA}^{-2}$ a resolução do Espectrômetro é representada por uma gaussiana em energia⁽³⁷⁾ cuja largura na meia altura Γ_g varia com K^2 segundo a expressão:

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

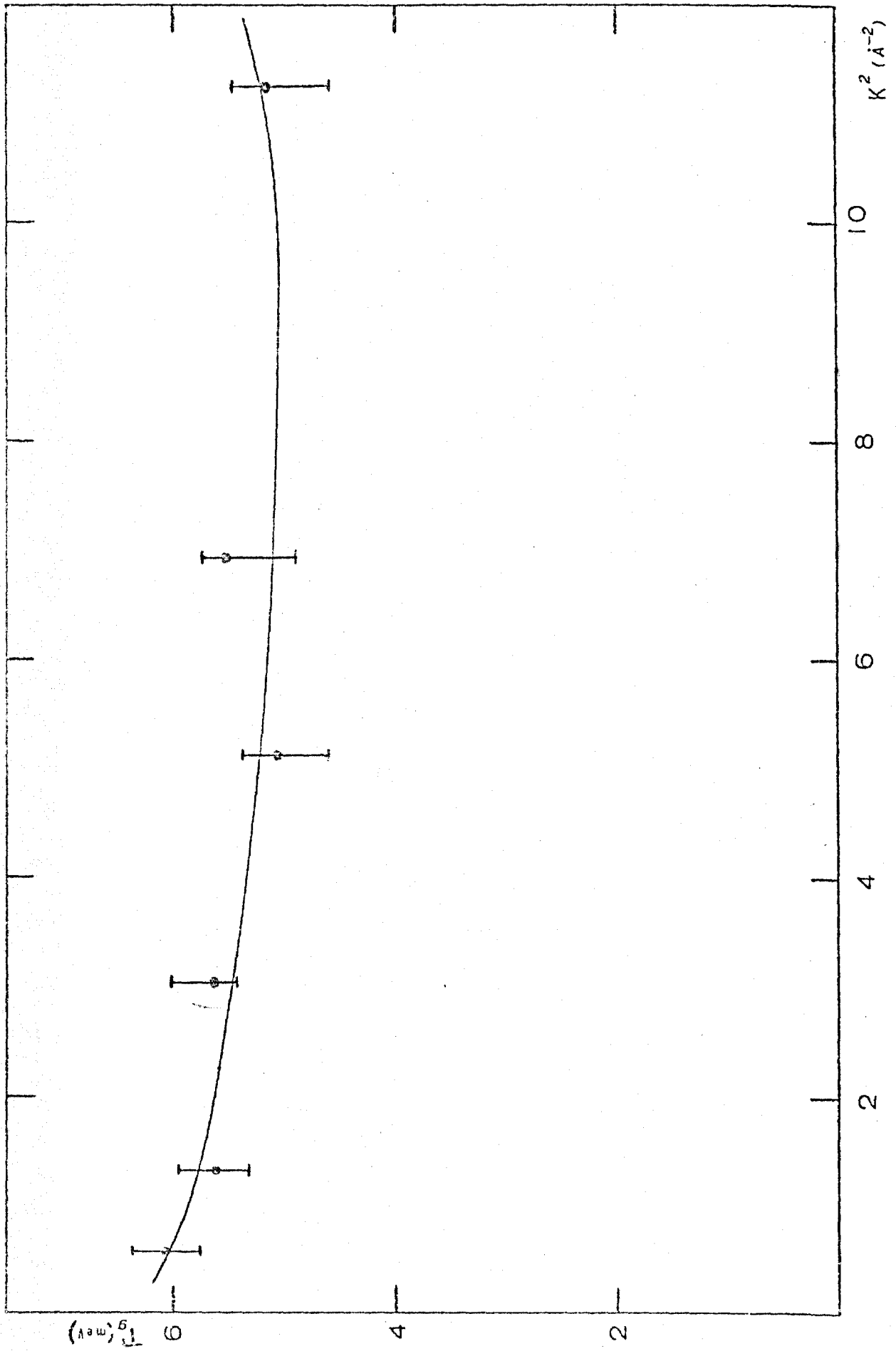


FIGURA 8 - RESOLUÇÃO DO ESPECTRÔMETRO DE TRÊS EIXOS

IV - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: OBTENÇÃO E TRATAMENTO DOS DADOS

IV.1. Espalhamento inelástico

Para o estudo do espalhamento incoerente inelástico de neutrons lentos pelas moléculas de metanol, foram feitas medidas em três temperaturas diferentes, 298 K, 166 K e 140 K de modo a possibilitar a verificação de possíveis mudanças estruturais referentes à dinâmica dos constituintes do composto entre o estado líquido e sólido, bem como nas duas fases do estado sólido, responsáveis por movimentos intra e intermoleculares.

As medidas foram feitas para o ângulo de espalhamento de 40 graus.

A amostra de metanol utilizada foi do laboratório "J.T. / Baker", com dosagem de 99,5%; 0,20% de presença de água e resíduo após a evaporação de 0,001%.

IV.1.1. Espectros obtidos

Os espectros de neutrons acumulados no analisador / multicanal, citado no item III.1.3, são o resultado de uma sequência de medidas diárias efetuadas em um tempo aproximado de 6 horas cada. A medida, para um ângulo e temperatura, é considerada acabada quando conseguimos uma definição razoável dos acidentes característicos do espectro. Em geral, isto é conseguido quando para o pico quase-elástico temos uma contagem acumulada de aproximadamente 8000.

O espectro obtido por meio dessas medidas fornece, depois de aplicadas as correções necessárias, valores que são proporcionais ao número de neutrons espalhados dentro de um ângulo sólido $d\Omega$ em um intervalo de tempo de $v\,dt$.

Como há uma proporcionalidade entre a secção de choque duplamente diferencial em termos da energia do neutron espalhado e em termos do percurso de vôo cumprido pelo neutron, expressa pela relação:

$$\frac{d^2\sigma_{INC}}{d\Omega dE} = \left[-m_n L^2 2^{-3/2} \right] E^{-3/2} \frac{d^2\sigma_{INC}}{d\Omega dt}$$

onde m_n é a massa do neutron

L é o percurso de vôo

podemos relacionar o espectro medido que é proporcional a $\frac{d^2\sigma_{INC}}{d\Omega dE}$ e este com $S_{INC}(\vec{K}, \omega)$; $G_{INC}(\vec{r}, t)$ e $Z(\omega)$ do sistema espalhador.

IV.1.2. Correções aplicadas aos espectros obtidos

Uma série de correções são necessárias para a obtenção do espectro proporcional a $\frac{d^2\sigma_{INC}}{d\Omega dt}$, algumas destas constantes para todo o espectro e outras variáveis segundo a energia / do neutron espalhado.

A primeira correção a ser feita é a subtração da radiação de fundo presente nas medidas. Consideramos constante o valor da radiação de fundo para todo o espectro, tendo por base estudos feitos por outros autores ⁽³⁾ que mostraram ser razoável essa aproximação, não afetando significativamente os resultados finais. Esses valores foram obtidos por meio de leitura / gráfica para a região correspondente aos canais 20 e 24 do analisador multicanal, correspondendo à região de mais alta transferência de energia para o neutron. Nessa região de energia, o fator de população dos níveis de energia apresenta uma redução

significativa, implicando numa intensidade de neutrons espalhados desprezível.

Em seguida, são feitas as correções dependentes da energia do neutron, referentes ao espalhamento e absorção no ar, já que o interior do tubo de vôo não foi mantido à vácuo; à eficiência dos detetores e à função transmissão do "chopper".

O fator de correção devido à eficiência dos detetores foi calculado segundo a expressão:

$$FEF = \frac{1}{\epsilon \left\{ 1 - \exp\left(-N \frac{\sigma_a}{1,81} \lambda \bar{\ell}\right) \right\}} = \frac{1}{\text{EFICIÊNCIA DO DETETOR}}$$

onde ϵ é a fração de interações que resulta em um pulso de saída

N é o número de átomos por cm^3 de gás

λ é o comprimento de onda do neutron

$\bar{\ell}$ é a espessura média do detetor

σ_a é a secção de choque para a energia térmica

No caso dos detetores de ^3He utilizados obtivemos:

$$FEF = \{1 - \exp(-0,3007\lambda)\}^{-1}$$

O fator de correção devido à absorção e espalhamento no ar que preenche a trajetória de vôo foi calculado segundo a expressão:

$$FAR = \exp \{d [N_N \sigma_N(\lambda) + N_O \sigma_O(\lambda)]\}$$

onde d é a espessura de ar

N_N é o número de átomos de nitrogênio por cm^3

N_O é o número de átomos de oxigênio por cm^3

$\sigma_N(\lambda)$ é a secção de choque de espalhamento no nitrogênio

$\sigma_O(\lambda)$ é a secção de choque de espalhamento do oxigênio

Rodriguez (38) calculou esse fator de correção em função de λ obtendo:

$$FAR = \exp \{ 0,00204 [0,788\sigma_N(\lambda) + 0,212\sigma_O(\lambda)] \}$$

O fator devido à transmissão do "chopper" pode ser calculado a partir das expressões da transmissão em função da energia do neutron. Muitos autores se detiveram no cálculo dessa função (39,40, 41,42) e nas expressões correspondentes a um obturador cilindrico de placas curvas de comprimento $2r$, raio de curvatura R_0 e fendas de espessura $2d$ são:

$$T(\omega, \lambda) \begin{cases} = \frac{d}{r} \left\{ 1 - \frac{2r^4 m^2}{3d^2 h^2} (\omega \Delta \lambda)^2 \right\} ; & 0 \leq \omega \lambda \leq \frac{hd}{2r^2 m} \\ \\ = \frac{8}{3} \frac{2m}{h} d \omega \Delta \lambda - \frac{4m}{h} r \omega \Delta \lambda + \frac{2m^2 r^3}{3h^2 d} (\omega \Delta \lambda)^2 ; \\ \\ ; \frac{hd}{2mr^2} < \omega \Delta \lambda \leq \frac{2hd}{mr^2} \end{cases}$$

onde ω é a frequência de rotação

λ_0 é o comprimento de onda para máxima transmissão

m é a massa do neutron

h é a constante de Planck

$$\Delta \lambda = |\lambda - \lambda_0| \quad \text{PARA A POSIÇÃO } 0^\circ$$

$$\Delta \lambda = |\lambda + \lambda_0| \quad \text{PARA A POSIÇÃO } 180^\circ$$

$$\lambda_0 = \frac{h}{2m\omega R_0}$$

O fator de correção total aos espectros obtidos experimentalmente é formado pelo produto dos três fatores acima considerados.

Na figura 9 temos a curva característica da transmissão e o fator de correção total aplicado aos espectros medidos.

A correção devida ao tempo morto do analisador multi

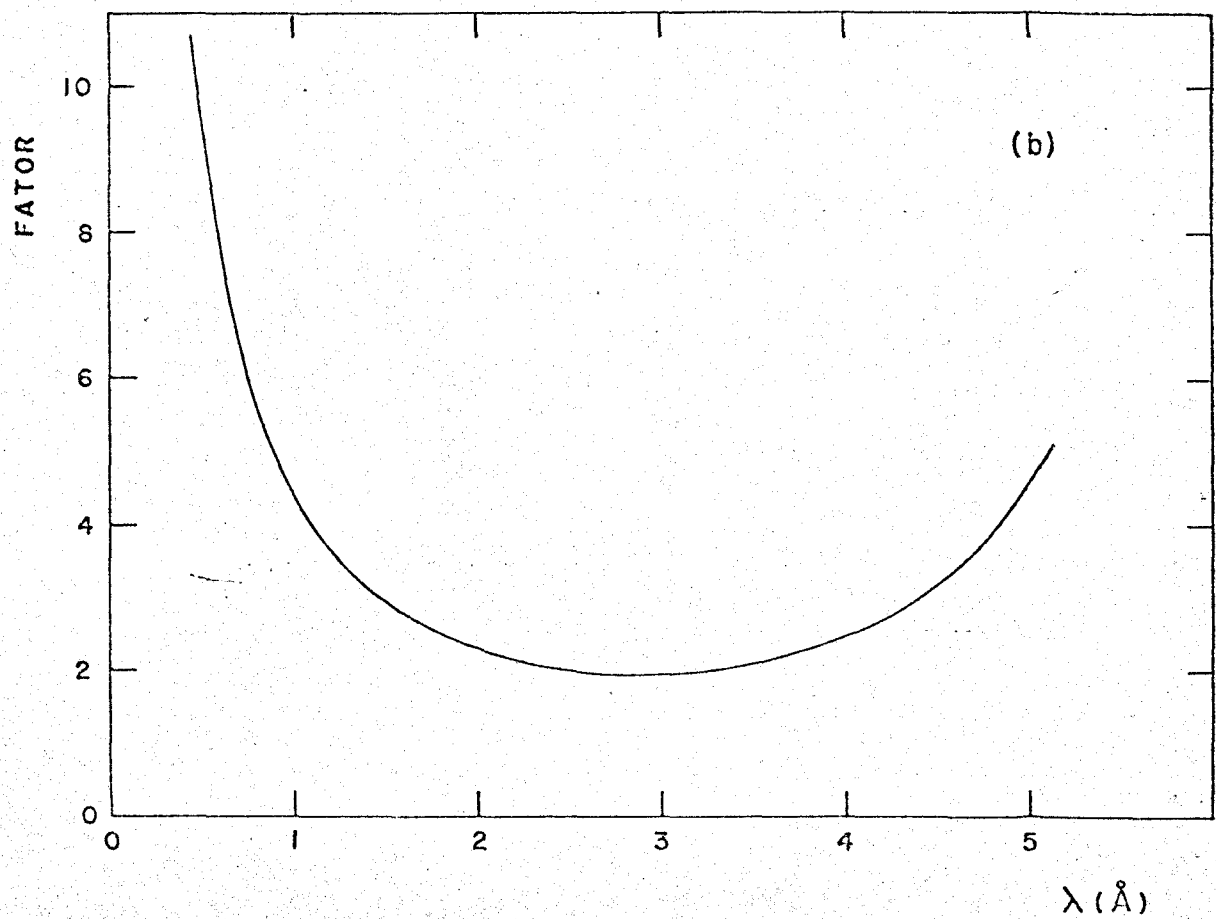
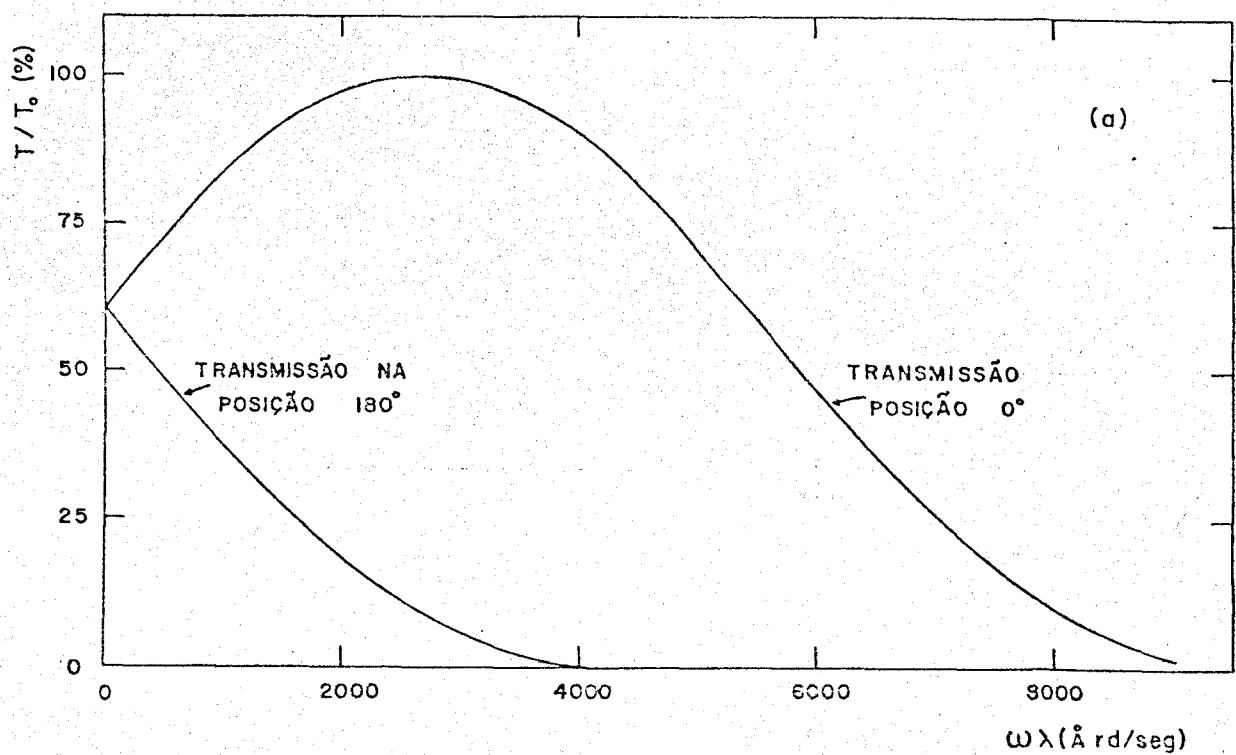


FIGURA 9 - (a) - Função de transmissão do "chopper".
 (b) - Fator de correção multiplicativo total, incluindo a transmissão do "chopper", o espalhamento no ar e a eficiência dos detetores.

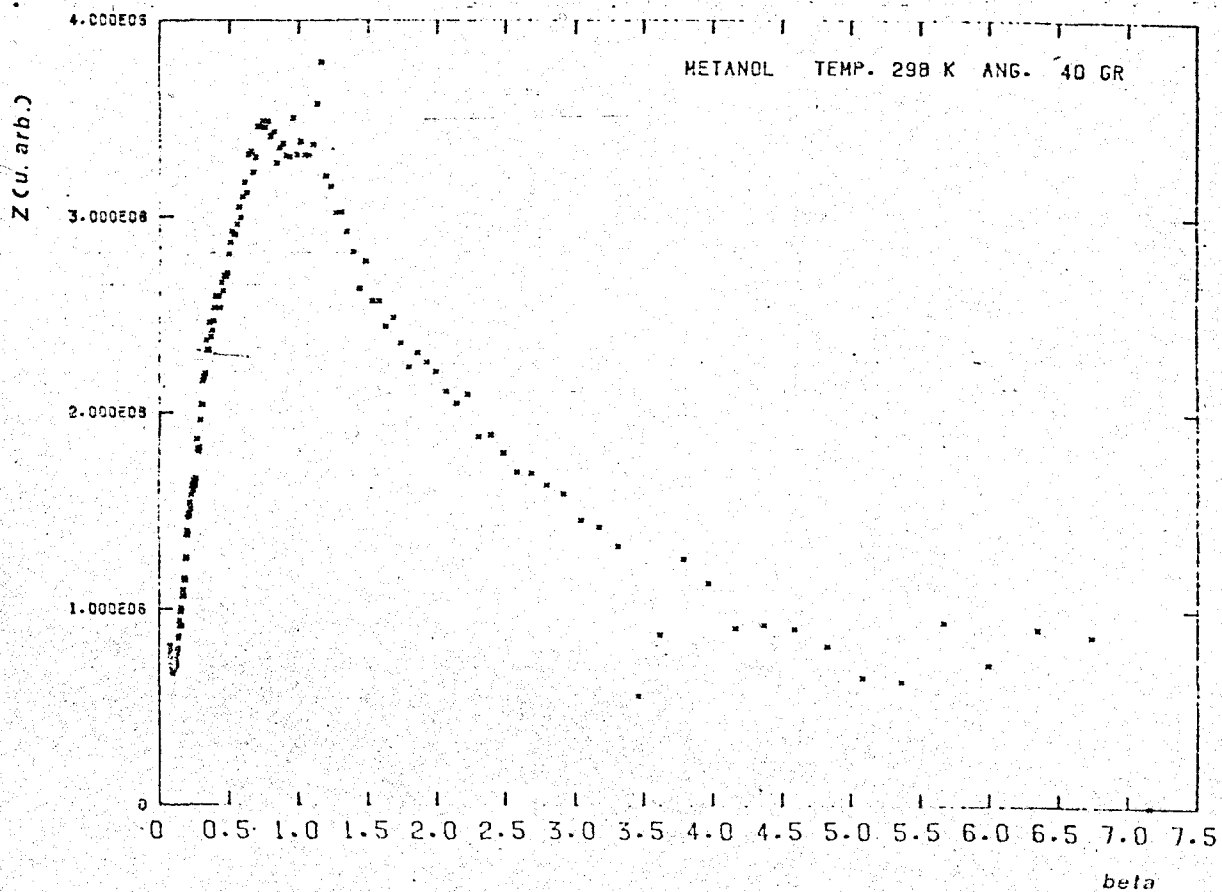
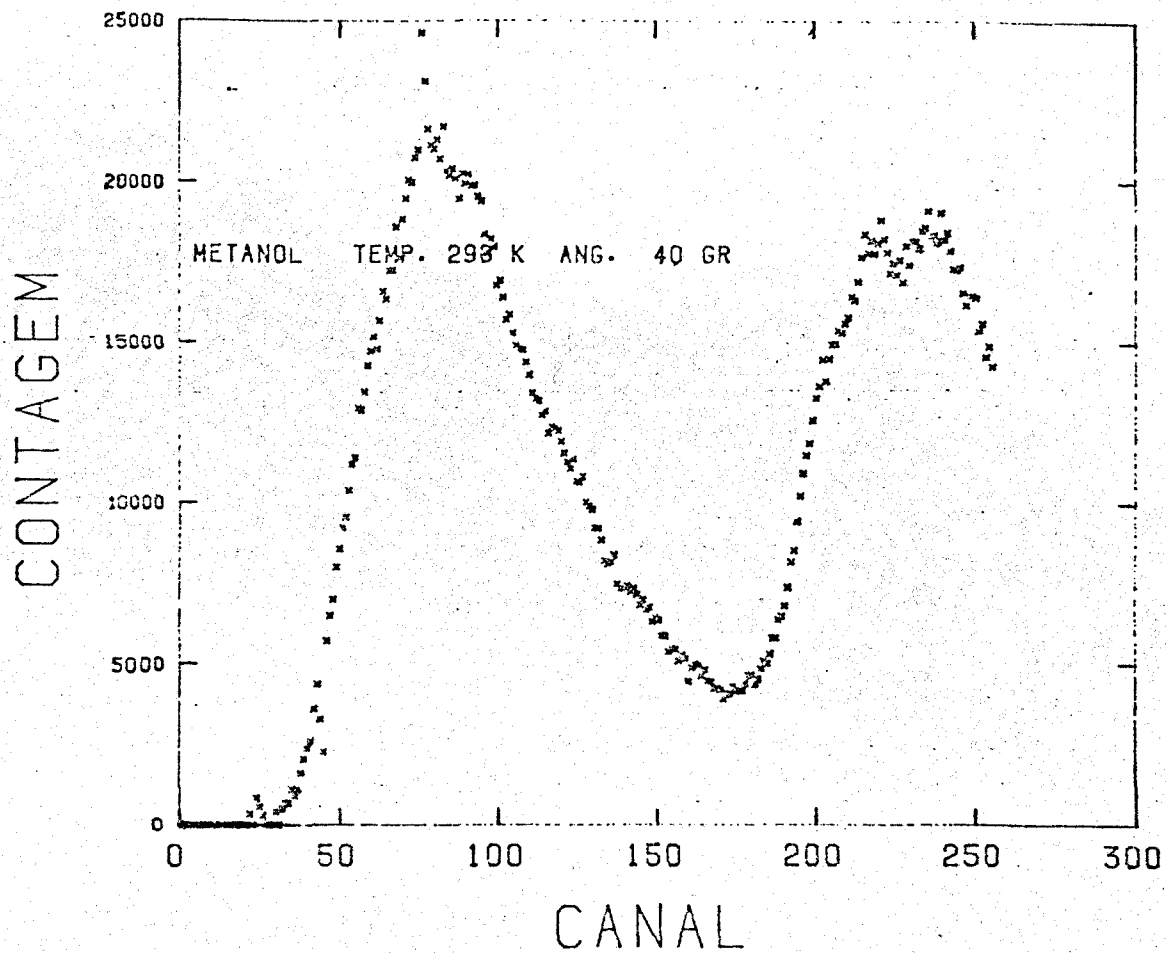
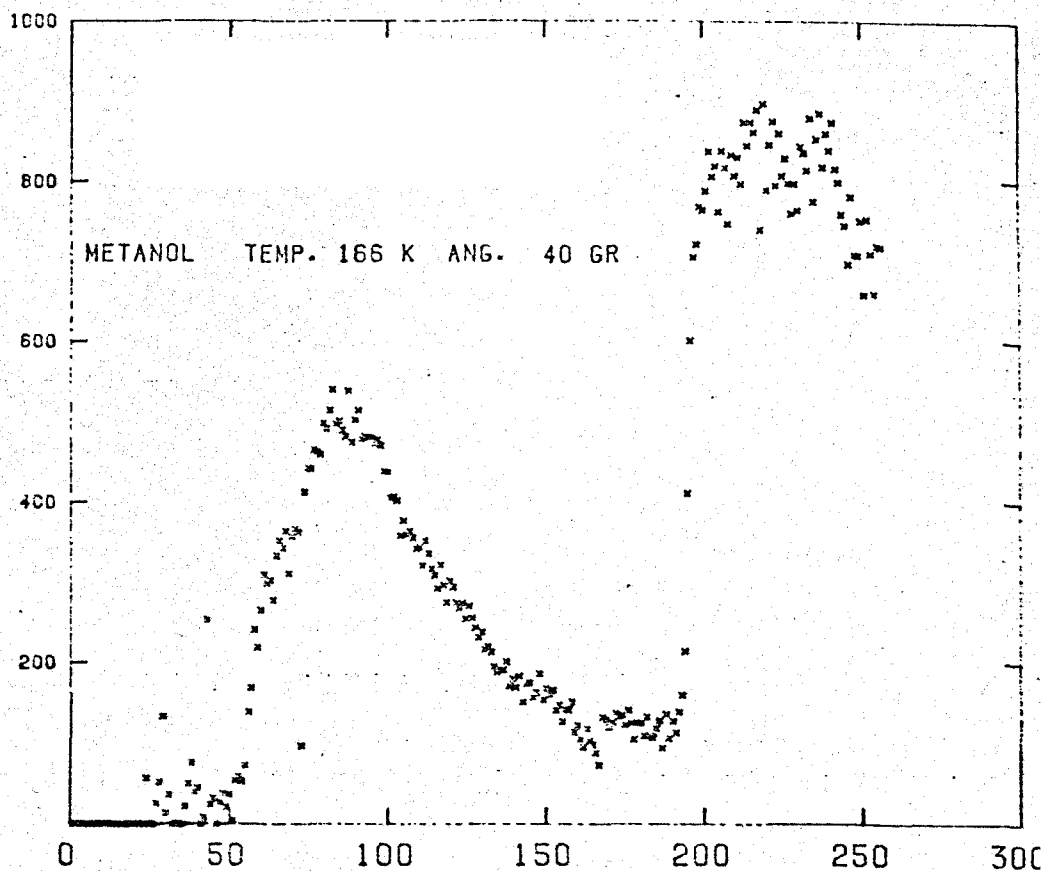


FIGURA 10

CONTAGEM



CANAL

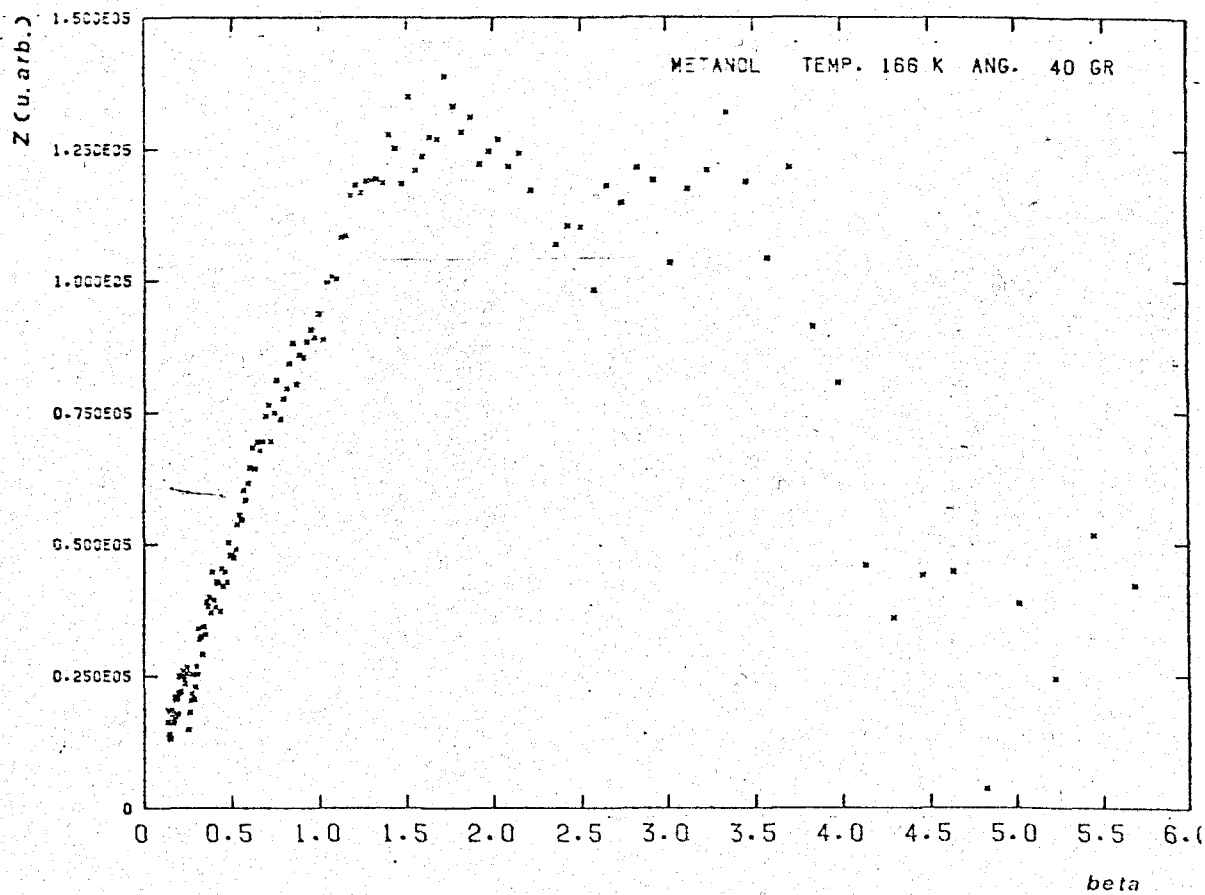


FIGURA 11

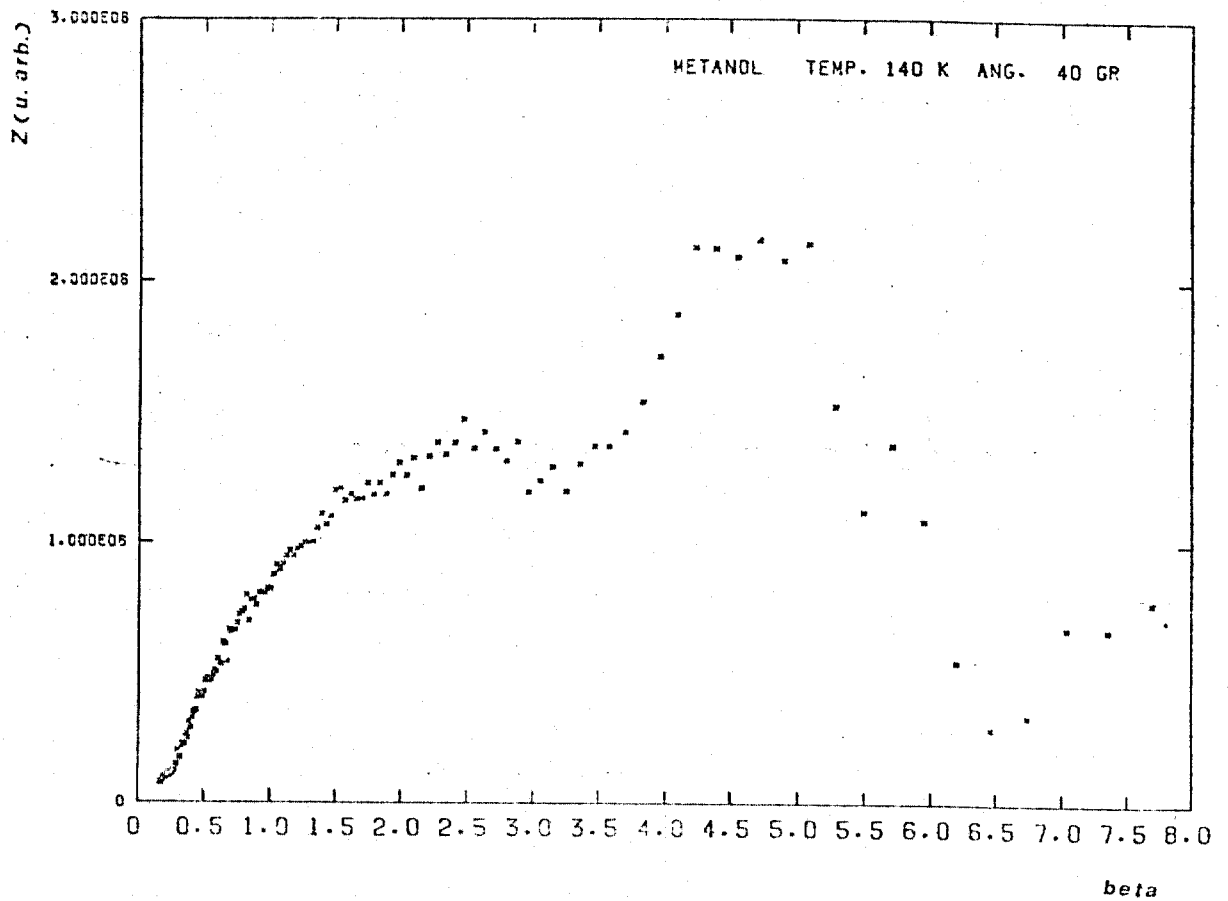
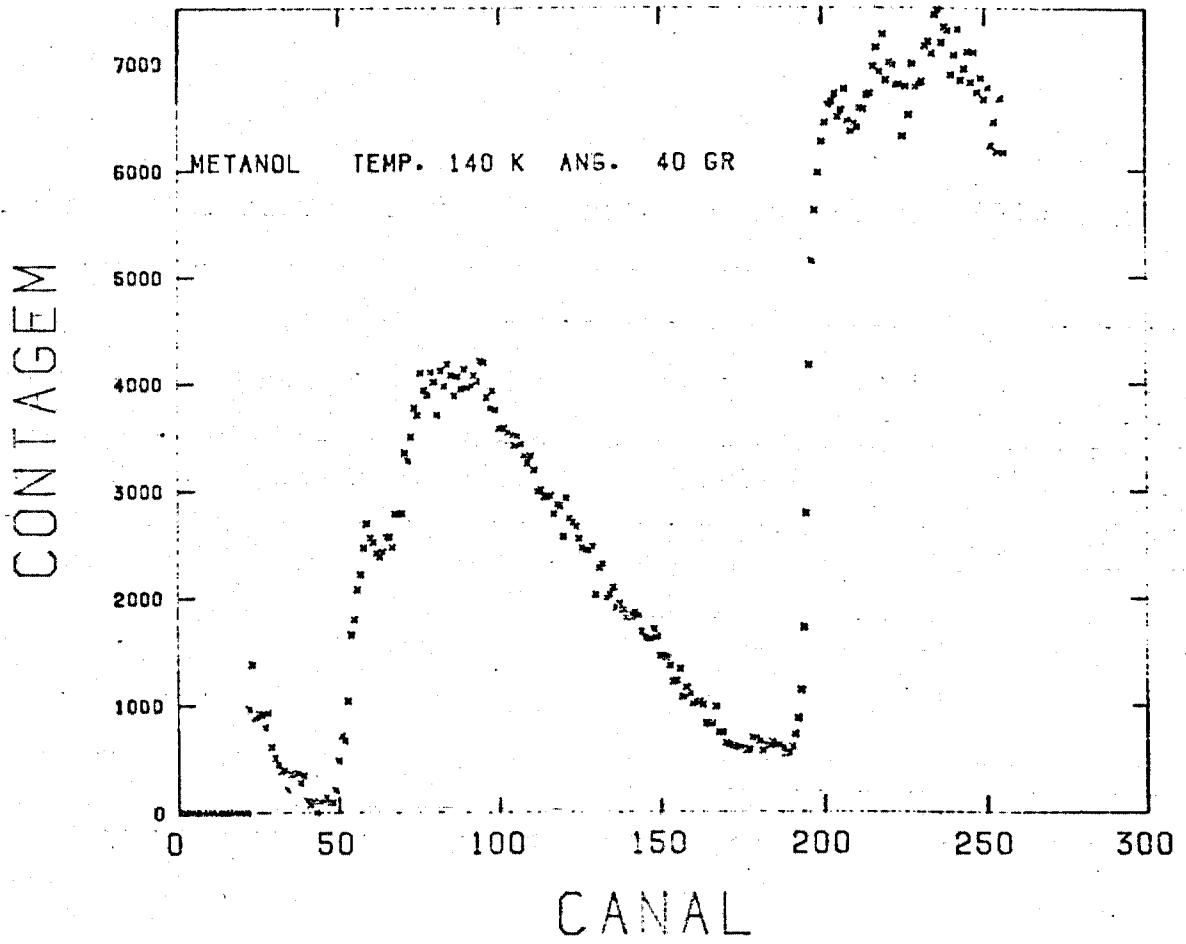


FIGURA 12

canal é considerada desprezível em medidas de espalhamento (43).

O programa de computador TV COR, foi utilizado na obtenção dos espectros corrigidos e dos espectros de frequências correspondentes. Aqui, na realidade, não obtemos a função $Z(\omega)$ mas sim uma curva proporcional a ela, de modo que as unidades / referentes à ordenada são arbitrárias.

Todas as curvas apresentadas estão normalizadas por monitor em relação à medida feita à temperatura ambiente.

Para o cálculo de $Z(\omega)$ utilizamos a expressão II.3. (1) com o limite para $K^2 \rightarrow 0$ sendo substituído por um fator de Debye-Waller (3).

Nas figuras 10, 11 e 12 apresentamos os espectros / corrigidos com os respectivos $Z(\omega)$.

IV. 2. Espalhamento quase-elástico

Na obtenção dos espectros referentes ao espalhamento incoerente quase-elástico de neutrons lentos, foi utilizado um porta-amostra de alumínio semelhante àquele descrito no ítem / III.1.2., posicionando a base do cilindro formado pela amostra de metanol perpendicularmente à direção do vetor de onda do neu tron incidente. A amostra utilizada foi a mesma descrita no / ítem IV.1.

IV.2.1. Espectros obtidos

Foram feitas medidas na tempertura ambiente para os ângulos de espalhamento de 10° ; 14° ; 15° ; 17° ; 19° ; 20° ; 23° ; 25° ; 30° ; 35° ; 40° .

Todas as medidas foram realizadas para uma contagem fixa de monitor no caso, 80000, que permitiu a obtenção de uma estatística razoável nas medidas. Dessa forma, todos os espec -

tros já se encontram normalizados para o monitor.

Foram consideradas desprezíveis: as correções devido à absorção e espalhamento incoerente de neutrons pelo cristal / analisador, dada a sua alta refletividade; as correções devido à absorção e espalhamento no ar, dadas as pequenas dimensões envolvidas em seu cálculo, e também devido à região de energia do neutron espalhado ser pequena (espalhamento quase-elástico).

O efeito referente à eficiência do detetor foi suposto constante nesse intervalo de medidas.

Como a intensidade absoluta do pico quase-elástico / não é relevante para o nosso estudo, mas sim uma análise comparativa entre as intensidades dos diversos picos referentes aos ângulos de espalhamento medidos, as correções aos espectros, descritas anteriormente, não foram necessárias. Tratamos os valores das ordenadas dos espectros em unidades arbitrárias.

A radiação de fundo foi considerada como sendo descrita por uma linha reta nesse intervalo de energia, determinada através de ajuste aos pontos do espectro longe da região do pico quase-elástico.

IV.2.2. Convolução dupla ajustada ao espectros medidos

(I(E)):

Na interpretação das curvas I(E), para os diversos / ângulos de espalhamento, supusemos primeiramente, que o espectro incidente na amostra de metanol era monoenergético, representado por:

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

A resolução do espectrômetro possui a forma gaussiana em energia, conforme tratado no item III.2.4., de modo que:

$$R(E) = A_G \exp\left(-\frac{E^2}{a}\right)$$

Uma série de evidências experimentais, bem como os / diversos modelos que se aplicam ao estudo da linha quase-elástica, descrevem a lei de espalhamento, para essa região de energia, por meio de uma curva lorentziana em energia (44).

Ou seja:

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

onde $\Delta E = \frac{1}{2} \Gamma$ é a meia largura na meia altura da curva lorentziana $L(E)$.

Como nesta formulação, tanto a gaussiana como a lorentziana estão centradas na origem, E cumpre o papel de energia transferida ao neutron no processo de espalhamento, ou seja:

$$E = E_{\text{ESPALHADO}} - E_{\text{INCIDENTE}}$$

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:

$$I'(E) = \int_{-\infty}^{\infty} L(E-E_0) \delta(E_0) dE_0 = L(E)$$

$$I''(E) = \int_{-\infty}^{\infty} I'(E-E_0) R(E_0) dE_0 = \int_{-\infty}^{\infty} L(E-E_0) R(E_0) dE_0$$

$$I(E) = (C1)E + (C2) + (C3) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-E_0^2/a)}{(C4) + \frac{(E-E_0)^2}{(C4)}} dE_0$$

onde $C(I)$ são constantes e $a = \frac{\Gamma_g^2}{4 \ln 2}$ e Γ_g é a largura na meia altura da função resolução, medido para um dado ângulo de espalhamento por meio do espalhamento incoerente no vanádio.

As constantes (C1) e (C2) foram obtidas por meio de ajuste de reta aos pontos da curva $I(E)$ nas regiões afastadas / do pico quase-elástico e a constante (C4), que respresenta a / meia largura na meia altura da função lorentziana $L(E)$, foi ajus_ tada pelo método de mínimos quadrados, para valores de (C3) que reproduzissem a intensidade da curva $I(E)$, para transferências de energia iguais a zero, isto é, no ajuste da constante (C4), uti_ lizamos, para (C3), a expressão:

$$(C3) = \frac{I(0) - (C2)}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-E_0^2/a)}{(C4) + \frac{E_0^2}{(C4)}} dE_0}$$

Para o ajuste da função $I(E)$ aos resultados experi_ mentais, foi feita uma aproximação no cálculo da integral que / descreve a convulação. Foi substituída por uma somatória no in_ tervalo de transferência de energia:

$$- 30,0 \text{ meV} \leq E \leq 30,0 \text{ meV}$$

composta de 2000 termos equiespaçados de 0,03 meV:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-E_0^2/a)}{(C4) + \frac{(E-E_0)^2}{(C4)}} dE_0 \xrightarrow{\text{APROXIMAÇÃO}} \sum_{i=1}^{2000} \frac{\exp(-E_i^2/a)}{(C4) + \frac{(E-E_i)^2}{(C4)}}$$

O intervalo escolhido para o cálculo da somatória, de - 30,0 meV a 30,0 meV, em termos de energia transferida no espa_ lhamento quase-elástico, é razoável, pois para esses valores, a função lorentziana é da ordem de 10 vezes menor do que seu va_ lor para $E=0$, de modo que a contribuição à somatória para

$|E| > 30,0$ meV, pode ser desprezada.

O número de pontos, em que foi dividido o intervalo, foi escolhido de tal modo que, se mais pontos fossem considerados, o que significa subdividir o intervalo em mais de 2000 intervalos, o resultado do ajuste do parâmetro (C4) variaria dentro do erro característico do método de ajuste desse parâmetro.

O parâmetro a , que é característico do ângulo de espalhamento, foi obtido por meio da leitura gráfica do parâmetro Γ_g na curva $\Gamma_g(K^2)$ apresentada na figura 8 e discutida no item III.2.4.

No ajuste de mínimos quadrados, utilizamos um programa em Fortran IV para o computador IBM/370 MODELO 155, que utiliza o método de Bevington ⁽⁴⁵⁾, estando os resultados colocados na tabela 1, onde K^2 é o quadrado da transferência de quantidade de movimento calculado por meio da expressão:

$$K^2 = 4 k_0^2 \text{ Sen}^2 \frac{\theta}{2}$$

onde $k_0 = 4.379 \text{ \AA}^{-1}$ é o módulo do vetor de onda do neutron incidente e θ é o ângulo de espalhamento.

As curvas obtidas por meio dos parâmetros ajustados / constam das figuras 13, 14, 15, 16, 17 e 18 bem como os pontos obtidos experimentalmente.

ϕ ($^{\circ}$)	k^2 (\AA^{-2})	ΔE (meV)
10	0,5825	$0,4078 \pm 0,1286$
14	1,139	$0,9717 \pm 0,1671$
15	1,307	$1,046 \pm 0,174$
17	1,675	$0,9760 \pm 0,1125$
19	2,089	$0,8851 \pm 0,2623$
20	2,312	$1,059 \pm 0,187$
23	3,048	$1,064 \pm 0,222$
25	3,592	$1,609 \pm 0,199$
30	5,137	$1,442 \pm 0,274$
35	6,934	$2,116 \pm 0,381$
40	8,971	$3,058 \pm 0,283$

TABELA 1

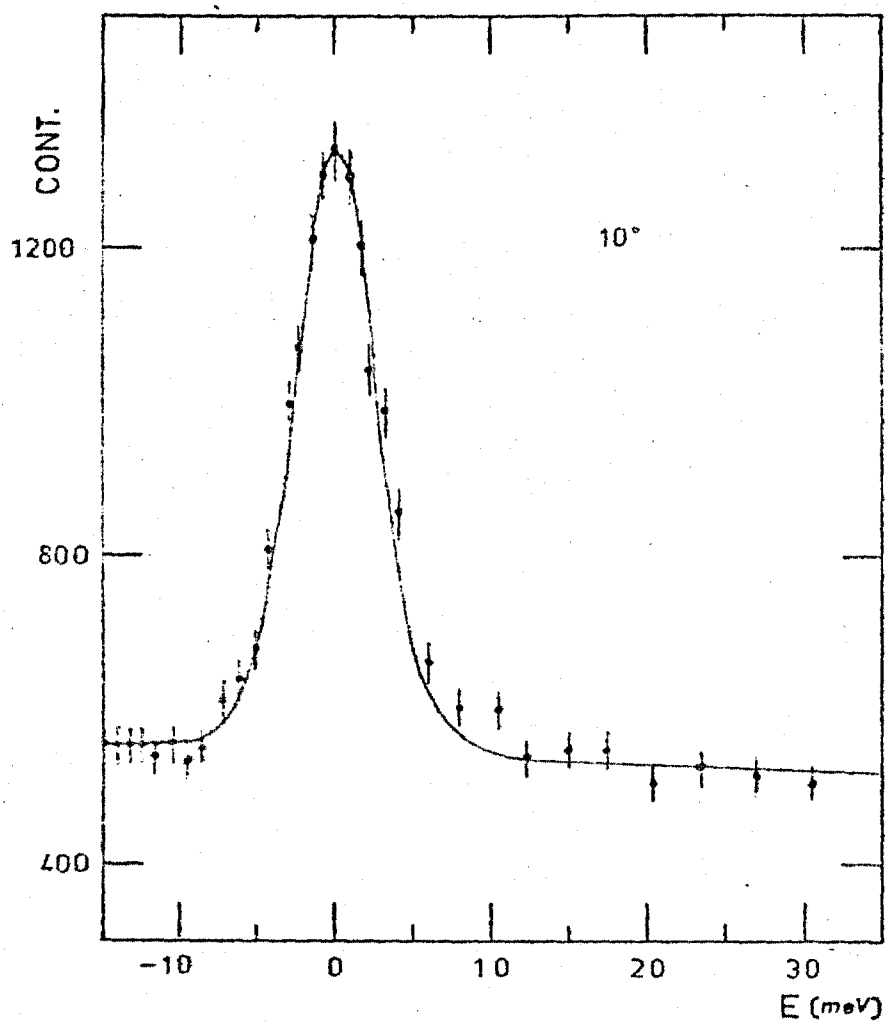


FIGURA 13- ESPECTRO QUASE-ELÁSTICO

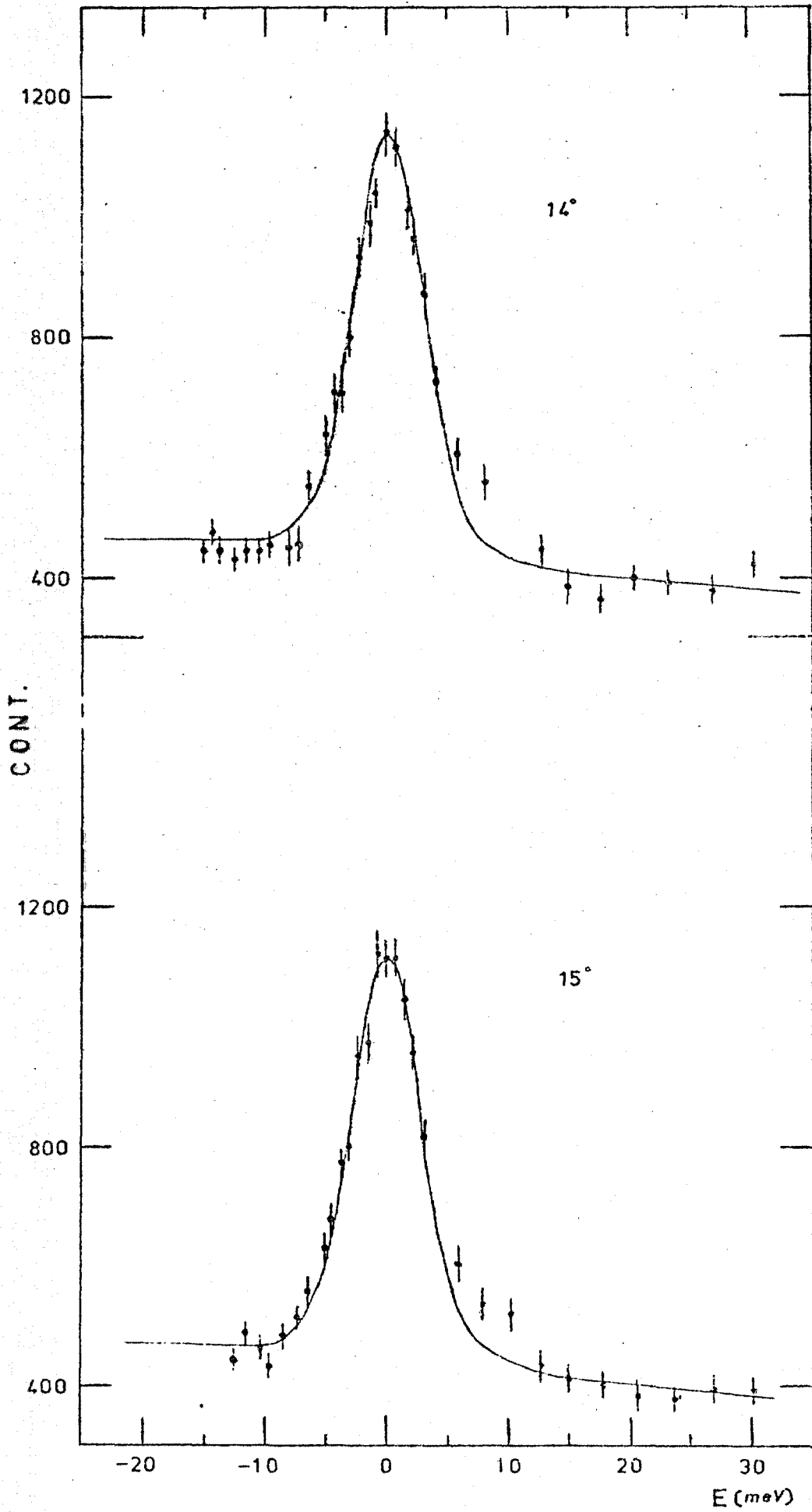


FIGURA 14- ESPECTRO QUASE-ELÁSTICO

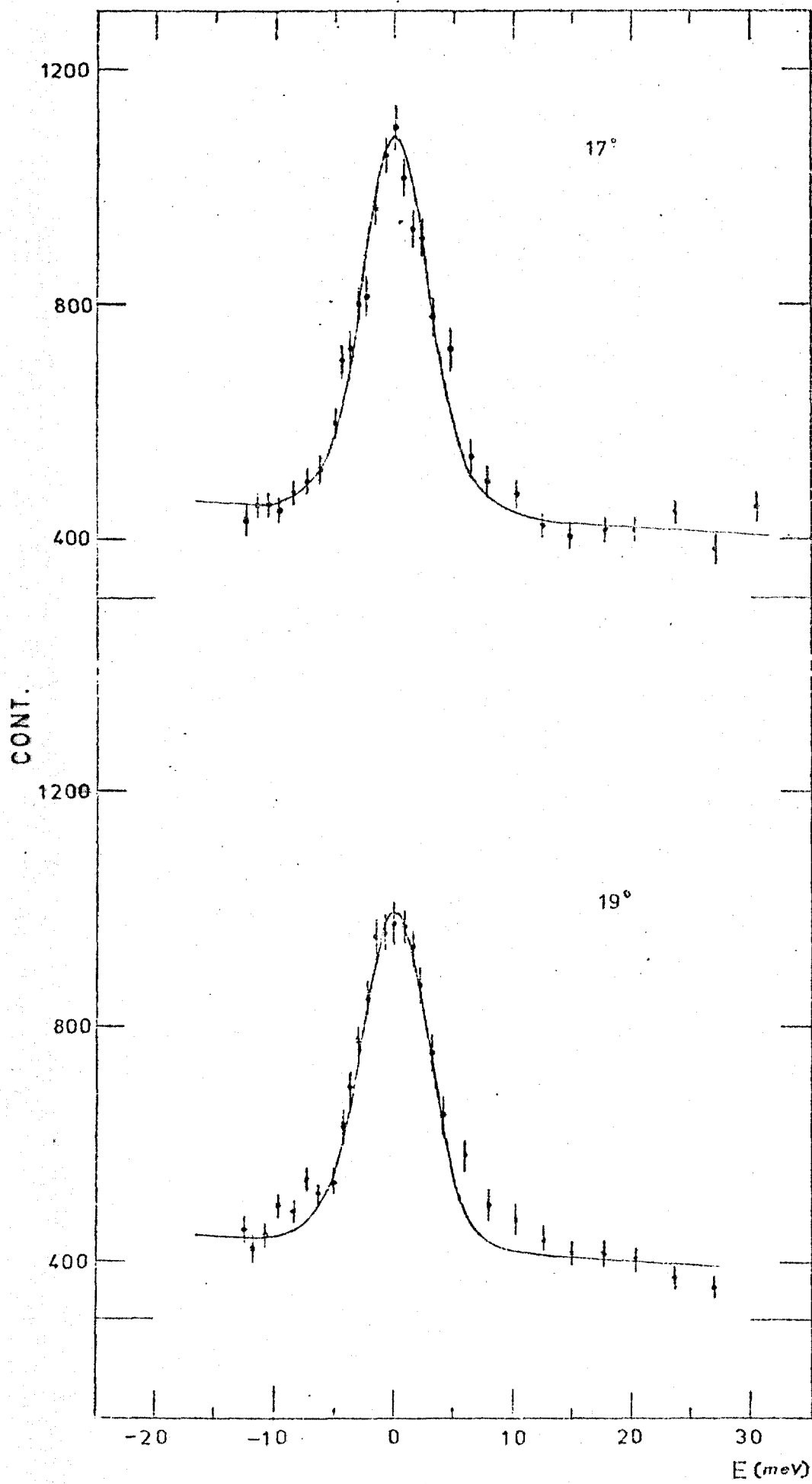


FIGURA 15-ESPECTRO QUASE-ELÁSTICO

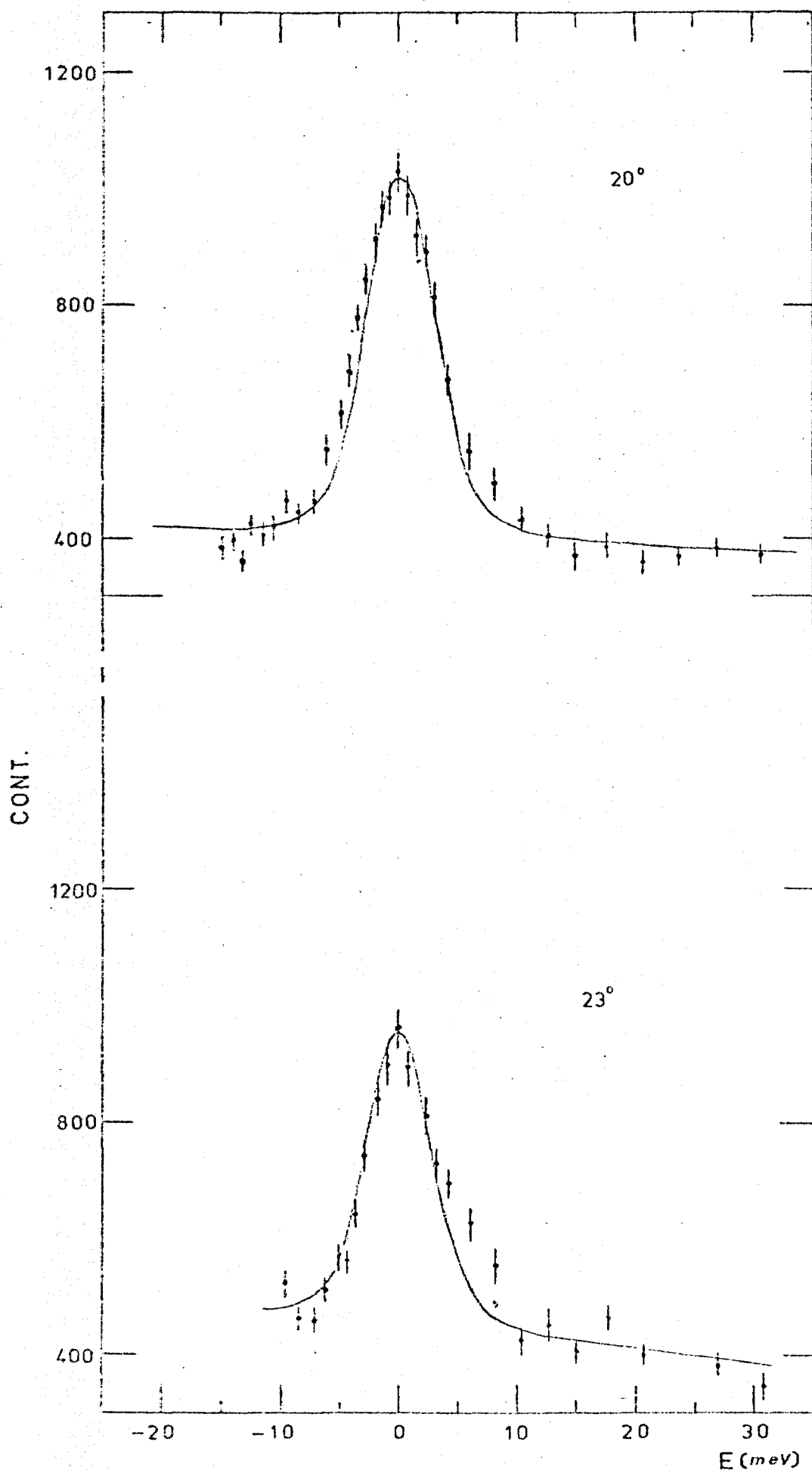


FIGURA 16 - ESPECTRO QUASE-ELASTICO

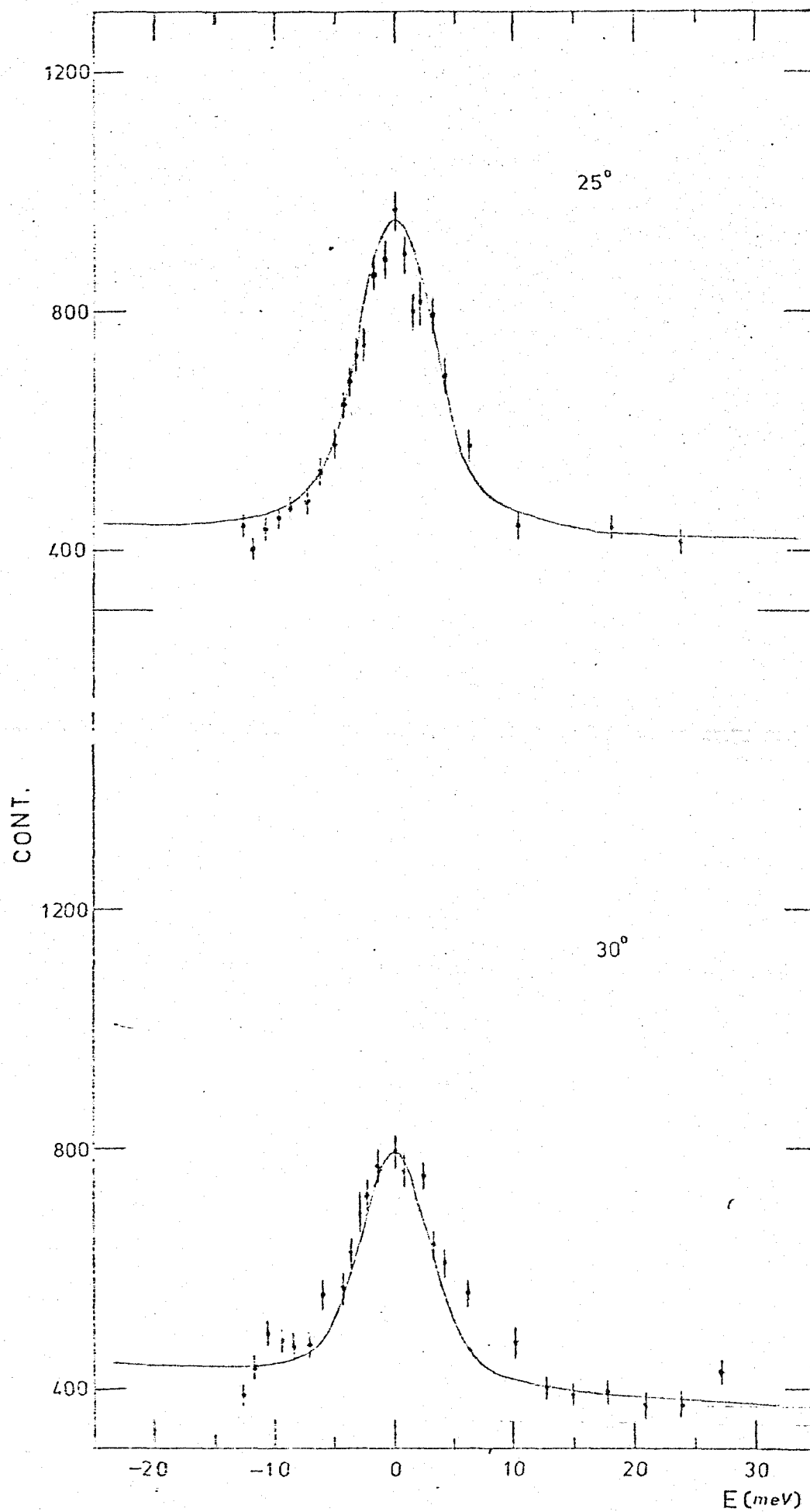


FIGURA 17 - ESPECTRO QUASE-ELÁSTICO

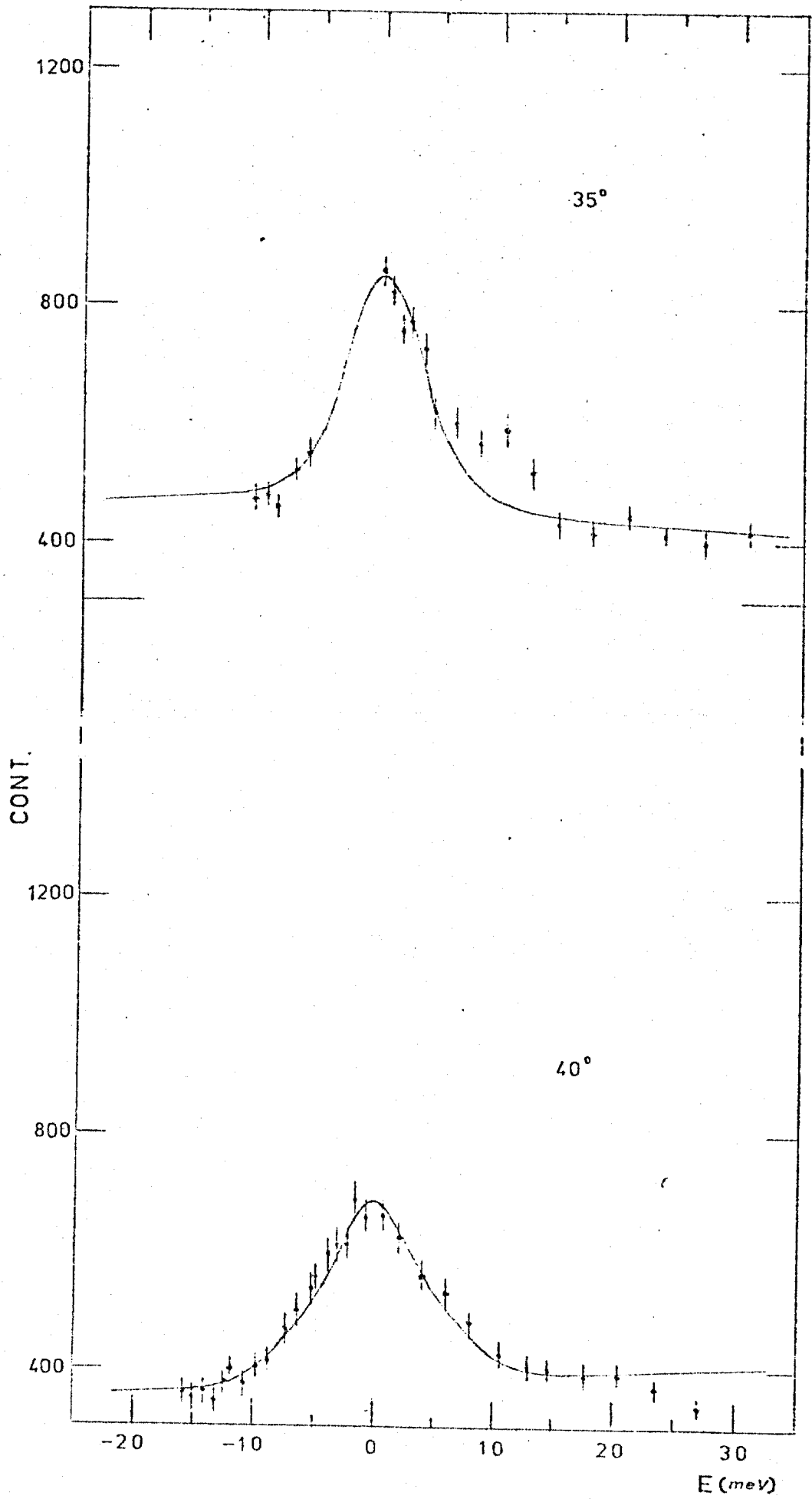


FIGURA 18-ESPECTRO QUASE-ELÁSTICO

As fontes de erro na determinação do parâmetro ΔE são fundamentalmente:

- a) a determinação da reta que representa a radiação de fundos nos espectros $\pm (E)$;
- b) a determinação de a para a resolução do espectrômetro de / três eixos ⁽³⁵⁾;
- c) os erros característicos do método de ajuste por mínimos quadrados segundo o método de Bevington.

As ordens de grandeza dos erros provenientes das duas primeiras fontes de erro, que são as principais, foram avaliadas ajustando o parâmetro (C4) para valores ($a \pm$ erro em a), / ($C1 \pm$ erro $C1$) e ($C2 \pm$ erro em $C2$), comparados aos ajustes para (a); ($C1$) e ($C2$).

A subtração da radiação de fundo (fonte a) é de fundamental importância quanto ao erro introduzido na determinação / de ΔE . Sampson ⁽¹⁹⁾ propôs a existência de um espectro inelástico na região do pico quase-elástico, referente a modos de muito baixa frequência da molécula de metanol. Calcula, utilizando alguns modelos teóricos, a forma desse espectro inelástico, procedendo em seguida à sua subtração e ao ajuste da convolução dupla ao espectro corrigido.

O ajuste do espectro inelástico, feito aos pontos afastados do pico quase-elástico, utilizando-se o modelo para gases de Krieger-Nelkin ⁽⁴⁶⁾ e a expansão de multifonon de Sjölander, ⁽⁴⁷⁾, resultaram em espectros ligeiramente diferentes, na região do ajuste. Sob o pico quase-elástico, os espectros variaram sensivelmente, não fornecendo assim nenhuma informação conclusiva sobre o modelo que melhor se ajustasse.

Em nosso caso, não obtivemos uma definição desse espectro inelástico, que justificasse uma análise em termos de modelos mais elaborados. Além disso, estamos levando em considera

ção que os modos de baixa frequência, fundamentalmente devido à rotação do grupo metil, praticamente não colaboram para o alargamento da linha quase-elástica (48,49,50).

As barras de erro apresentadas na figura 19 foram avaliadas segundo esse critério, levando em consideração as principais fontes de erro envolvidas na determinação de ΔE .

IV. 2.3. Intensidade da linha quase-elástica $\frac{d\sigma}{d\Omega}$:

Considerando a aproximação gaussiana no espaço para a função de auto-correlação de van Hove, conforme tratado no item II.2., pode-se mostrar que ao se considerar a região referente ao espalhamento quase-elástico, a função largura $\rho(t)$ utilizada na expressão II.3.(1) deve ser calculada para $t \rightarrow \infty$ de modo que a expressão:

$$\exp \left| - \frac{1}{2} K^2 \rho(t) \right|$$

que aparece no cálculo da secção de choque duplamente diferencial, pode ser substituída por:

$$\exp \left| - \frac{1}{2} K^2 \rho(\infty) \right| = \exp \left| - 2 W \right|$$

onde W é o fator de Debye Waller (3, 28, 30, 51).

Como

$$2W = \frac{1}{6} \langle r^2 \rangle K^2,$$

ele concentra as informações a respeito dos movimentos característicos do núcleo espalhador, responsáveis pelo particular $\langle r^2 \rangle$.

Supondo que a dependência em K^2 da secção de choque duplamente diferencial seja expressa predominantemente pelo fator de Debye Waller, pode-se escrever:

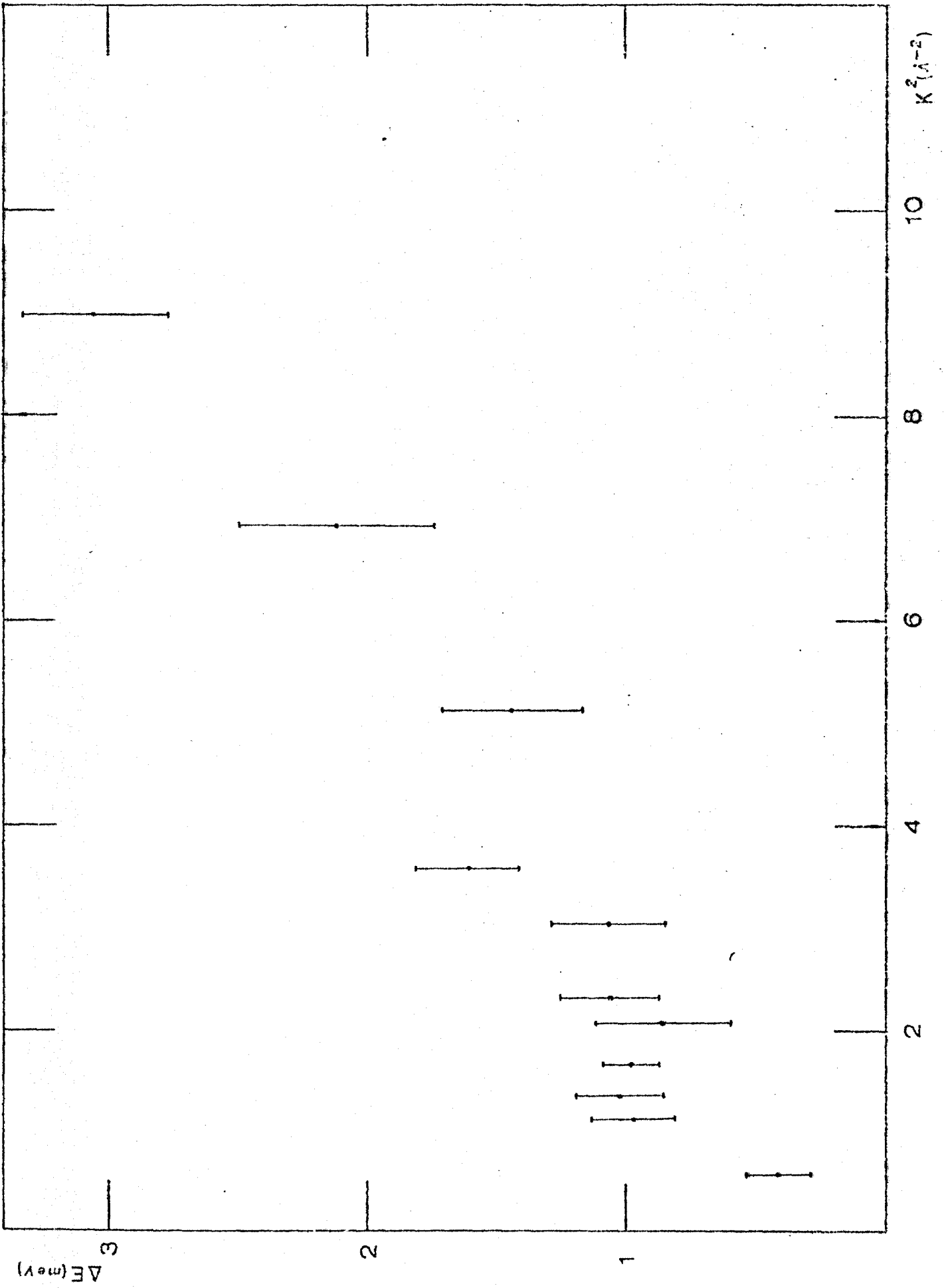


FIGURA 10 - AUMENTO DA LINHA QUASE-ELÁSTICA

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int dE \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \propto \exp(-2W)$$

Dessa forma, a intensidade da linha quase-elástica medida é proporcional ao fator $\exp(-2W)$.

Tratando a intensidade da linha em unidades arbitrárias teremos:

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

Para os valores da K^2 medidos, foram calculadas / com um planímetro as áreas sob as curvas $I(E)$, descontada a ra diação de fundo. Os resultados obtidos são apresentado na tabe la 2 e em papel semi-log na figura 20.

$K^2 (\text{\AA}^{-2})$	ÁREA (cm^2)
0,5825	10,76
1,139	11,25
1,307	10,66
1,675	9,36
2,089	8,20
2,312	9,76
3,048	7,71
3,592	9,33
5,137	6,32
8,971	6,84

TABELA 2

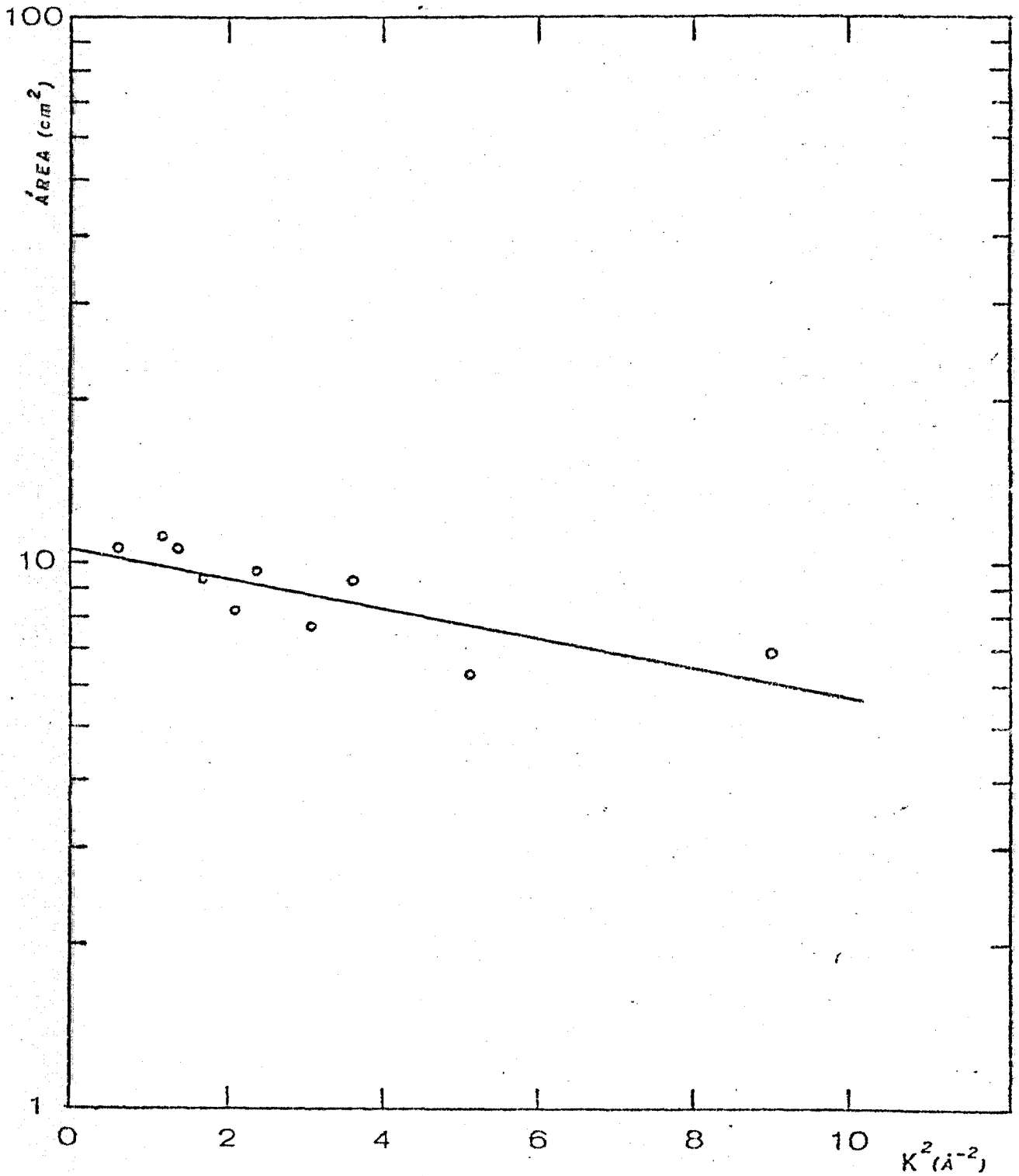


FIGURA 20—INTENSIDADE DA LINHA QUASE-ELÁSTICA

O valor de $\frac{1}{6} \langle r^2 \rangle$ ajustado por mínimos quadrados utilizando-se o método de Bevington ⁽⁴⁵⁾ foi:

$$\frac{1}{6} \langle r^2 \rangle = (0,062 \pm 0,017) \text{ \AA}^2$$

Observando que os valores colocados na figura 20 possuem um comportamento linear reto, vemos que a hipótese de que a principal contribuição da dependência em K^2 da secção de choque duplamente diferencial provém do fator de Debye Waller é responsável.

V - ANÁLISE DOS RESULTADOS

V.1. Análise do espalhamento inelástico

A análise do espectro inelástico de neutrons espalhados pelo metanol apresentada neste trabalho, consta basicamente da marcação dos picos existentes nos espectros de frequência obtidos no ítem IV.1., sua identificação e uma discussão a respeito de sua ocorrência nas diversas fases e estados físicos medidos.

A marcação dos picos foi feita visualmente, observando-se tanto os espectros corrigidos, quanto os espectros de frequência correspondentes:

Fixo o canal em torno do qual observamos a existência de um pico no espectro de neutrons espalhados, podemos calcular a energia correspondente ao neutron espalhado, que subtraída da energia do neutron incidente, nos fornece a energia transferida no processo de espalhamento.

Em espectroscopia é comum tratar as frequências em unidades de cm^{-1} , de modo que:

$$E_{\text{TRANSFERIDA}} = h \omega$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\omega}{2\pi c} \quad \text{onde } c \text{ é a velocidade da luz}$$

Nos espectros apresentados nas figuras 10, 11, 12 podemos observar a existência de 5 picos, cujas frequências (f) características são apresentadas na tabela 3.

CANAL	f (cm ⁻¹)
60	420
79	240
94	160
120	82
144	50

TABELA 3

A identificação desses acidentes foi feita comparando os valores de f com os obtidos por meio de outras técnicas, principalmente Raman e infra-vermelho e com outras medidas realizadas com neutrons.

O pico referente à frequência de 420 cm⁻¹ é atribuído a modos vibracionais da rede cristalina (52). Na fase de cristal II, onde há uma ordenação maior das moléculas de metanol / (figura 12), observamos uma boa definição desse pico. Já na fase de cristal I (figura 11), onde a ordenação da rede cristalina não é tão acentuada quanto na fase de cristal II, notamos / uma diminuição em sua intensidade. Na medida realizada à temperatura ambiente (figura 10) não observamos esse acidente.

Esse modo vibracional da rede cristalina, em nossas medidas, é o responsável pela maior troca de energia entre o neutron e o sistema espalhador.

Nos espectros de frequência, mostrados nas figuras 11, 12, cuja abcissa está expressa em termos de $\beta = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$, ob-

tivemos:

$$T = 140 \text{ K} \quad \beta_{140} \approx 4,4$$

$$T = 166 \text{ K} \quad \beta_{166} \approx 3,3$$

No espectro de frequências correspondente ao estado líquido, figura 10 não observamos a existência desse acidente.

Evidências experimentais, obtidas utilizando-se a técnica de Raman, indicam a existência de movimentos característicos do estiramento das pontes de hidrogênio intermoleculares do metanol (53, 54), para a região de frequências da ordem de 190 cm^{-1} , 235 cm^{-1} , 264 cm^{-1} e 295 cm^{-1} para o estado líquido.

As frequências de 240 cm^{-1} e 160 cm^{-1} , observadas em todas as medidas efetuadas neste trabalho, foi associado este movimento característico do estiramento da ponte de hidrogênio.

A existência desse tipo de ligação entre as moléculas de metanol foi verificada experimentalmente por diversos autores (17,55) e um estudo mais geral é apresentado no ítem IV.2.

No estado líquido, observamos a predominância desse movimento (figura 10). Já para a fase de cristal II, (figura 12), há uma significativa diminuição da intensidade dos picos / associados ao movimento de estiramento da ponte. Isto se deve à inibição de graus de liberdade individuais das moléculas, causada pela sua ordenação na rede cristalina, favorecendo a predominância de graus de liberdade coletivos (vibrações da rede).

Na fase de cristal I (figura 11), observamos tanto os movimentos característicos do estiramento da ponte de hidrogênio (que é predominante no estado líquido), quanto os movimentos característicos de graus de liberdade coletivos do sistema

(vibrações da rede), os dois com praticamente a mesma intensidade. Isto caracteriza a fase de cristal I enquanto intermediária, em termos das propriedades dinâmicas e estruturais das moléculas, entre o estado líquido e a fase de cristal II, onde há uma ordenação maior dessas moléculas na rede cristalina.

Alguns autores (56) atribuem ao movimento torsional da molécula de metanol (modos de rotação interna) uma frequência da ordem de 190 cm^{-1} . Medidas realizadas, para o metanol, / com Raman e Infra Vermelho (14, 15, 16), revelaram que, para o metanol em vapor, esse valor é da ordem de 270 cm^{-1} , sendo maiores (da ordem de 650 cm^{-1}), para o estado líquido. Com base nesses resultados, e observando que as intensidades dos picos referentes às frequências de 240 cm^{-1} (que é devido ao estiramento da ponte de hidrogênio) e 160 cm^{-1} apresentam aproximadamente a mesma intensidade, identificamos o valor de 160 cm^{-1} como uma / frequência característica do estiramento da ponte. Se fosse associada a modos de rotação internos da molécula, devido ao maior número de hidrogênios envolvidos no movimento torsional, observaríamos uma intensidade desse pico maior do que a observada para o associado à frequência de 240 cm^{-1} .

Nos espectros de frequência (figuras 9,10,11) os valores de β correspondentes às frequências características do estiramento da ponte de hidrogênio, são apresentados na tabela 4.

T (K)	β_{240}	β_{160}
298	1,2	0,82
166	1,9	1,3
140	2,5	1,6

TABELA 4

Para regiões do espectro de frequência correspondente a pequenas trocas de energia entre o neutron e as moléculas de metanol, são previstos picos característicos de modos vibracionais e torsionais das moléculas constituintes de aglomerados (glóbulos) (17, 18, 19, 53, 55). Em experiências realizadas com Raman, foram observados picos em 64 cm^{-1} e 128 cm^{-1} , aproximadamente, os quais foram descritos em termos de possíveis modos libracionais das unidades de CH_3OH em dímeros, trímeros e tetrâmeros (16, 21, 22).

Em nossos espectros, na região localizada entre os canais 100 e 150, podemos distinguir dois acidentes, que podem ser descritos por esse tipo de movimento do aglomerado.

No estado líquido, (figura 10), obtivemos uma melhor definição desses acidentes, muito embora tenham sido observados também nas fases sólidas (figura 10 e 11). Na fase de cristal I, devido à baixa estatística das medidas realizadas, não conseguimos uma boa definição desses acidentes.

As frequências características desses movimentos, bem como os valores de β correspondentes, constam da tabela 5.

T (K)	β_{82}	β_{50}
298	0,45	0,25
140	0,88	0,49

TABELA 5

Para uma melhor visualização desses acidentes associados aos movimentos do aglomerado, pode ser expandida a escala em β das figuras 9, 10 e 11 no intervalo de $0 < \beta < 1,0$.

A determinação mais precisa dos valores de β para

as diversas frequências identificadas neste trabalho, poderia / ser conseguida por meio do tratamento proposto por Amaral (3) que supõe o espectro de frequências descrito por uma soma de / funções de Gauss, centradas nos valores de β correspondentes / aos acidentes observados. Levando-se em consideração que uma / marcação mais precisa dos picos não foi feita, não foi realiza- do o estudo de possíveis deslocamentos dos picos variando-se a fase e o estado em que se encontrava o metanol.

V.2. Análise do espalhamento quase-elástico

Dada a existência de fortes ligações inter-molecu- lares por meio de pontes de hidrogênio (18, 19), o modelo globu- lar de Egelstaff é fisicamente o de mais razoável aplicação ao metanol associado.

Consideramos que o alargamento da linha quase-elás- tica (ΔE), mostrado na figura 19, é resultado da soma das duas contribuições independentes referentes aos movimentos translacio- nal e rotacional de aglomerados formados pelas moléculas de me- tanol (57).

Sampson e Carpenter (18) determinaram experim^{en}tal- mente, por meio da técnica de tempo de vôo, que a massa de um / aglomerado de moléculas de metanol líquido (globulo) era aproxi- madamente 3,5 vezes a massa de uma molécula, resultado este em boa concordância com determinações realizadas por meio de ou- tros métodos (9, 58, 59).

A rotação interna do grupo CH_3 poderia contribuir para o alargamento da linha quase-elástica. Entretanto, a exis- tência de uma barreira da ordem de algumas kcal/mol, inibindo / essa rotação interna, implica em grandes tempos de relaxação, ca- racterísticos para esse tipo de movimento; deste modo, em medi-

das com neutrons, (48, 49, 50), geralmente se considera que não há uma contribuição significativa dessa rotação no alargamento da linha quase-elástica,

A provável existência desse aglomerado no metanol, no estado líquido, foi verificada neste trabalho, primeiramente por meio da análise do fator de Debye-Waller, discutido no item V.3. Verificamos que, considerando o movimento de uma única molécula, o valor da média do quadrado do deslocamento referente à contribuição translacional expresso por (60)

$$\frac{1}{3} \langle u_T^2 \rangle = \frac{3k^2 T}{Mk_2 \theta} \quad \text{com} \quad \begin{array}{l} T: \text{temperatura do sistema} \\ (293K) \\ \theta: \text{temperatura de Debye} \\ (-100K) \end{array}$$

onde foi assumido o espectro de Debye para as vibrações translacionais, fornecia um valor maior do que o valor de $\langle r^2 \rangle$ ajustado para a figura 20. Como $\langle r^2 \rangle$ deve conter tanto a contribuição translacional quanto a rotacional, conclui-se que o valor / de M sendo igual à massa de uma única molécula de metanol, se afasta bastante dos resultados experimentais. A suposição da / existência de graus de liberdade rotacionais para o aglomerado é razoável, devido à forma aproximadamente esférica, assumida pelo metanol associado, que é um composto globular (2).

O coeficiente de auto-difusão macroscópico do metanol, determinado pelo método de traçadores radioativos, foi obtido por Rathbun (61). Para a temperatura de 293 K, $D = 2,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Utilizamos este valor nas expressões II.4.1.(5) e (6) que descrevem o alargamento da linha quase-elástica, referente à contribuição translacional do centro de massa de um glóbulo do modelo translacional simples de Egelstaff e Schofield.

Para a construção da curva $\Delta E_{\text{TRANSL}} \times K^2$ utilizando as expressões nos limites $K^2 \rightarrow 0$ e $K^2 \rightarrow \infty$, temos que verificar, de acordo com os parâmetros do problema (D ; τ_0), quais as regiões de validade de cada expressão.

O intervalo de aplicabilidade da expressão II.4.1 (5) é para K^2 tal que $D\tau_0 K^2 \ll 1$ (19,29) e da expressão II.4.1.(6) para K^2 satisfazendo $D\tau_0 K^2 \gg 1$. O critério que utilizamos na determinação desses limites foi:

$$D\tau_0 K^2 \approx 0,15 \quad \text{satisfaz a condição } D\tau_0 K^2 \ll 1$$

$$D\tau_0 K^2 \approx 1,85 \quad \text{satisfaz a condição } D\tau_0 K^2 \gg 1$$

Dessa forma obtivemos:

$$\Delta E_{\text{TRANSL}} = D\hbar K^2 \quad , \quad 0 \leq K^2 \leq 4,8 \text{ \AA}^{-2}$$

$$\Delta E_{\text{TRANSL}} = \left[\frac{2 \ln 2 \hbar^2 D}{\tau_0} \right]^{1/2} K \quad , \quad K^2 \geq 59 \text{ \AA}^{-2}$$

onde $\tau_0 = 0,15 \times 10^{-12}$ s representa o tempo de permanência do centro de massa de um glóbulo de 3,5 moléculas em um estado vibracional antes de reiniciar a difusão simples. É definido por:

$$\tau_0 = \frac{M^* D}{K_B T} = \frac{\hbar c}{K_B T} \quad ; \quad M^* = 3,5 M$$

Construímos a curva $\Delta E_{\text{TOTAL}} \times K^2$ segundo as expressões e a curva intermediária, na região de $4,8 \text{ \AA}^{-2}$ até 59 \AA^{-2} , foi ajustada visualmente.

Dessa forma obtivemos a componente translacional / da difusão simples do centro de massa do glóbulo de aproximadamente 3,5 moléculas de metanol, apresentado na figura 23. Podemos verificar que o comportamento da contribuição translacional

ao alargamento da linha quase-elástica é praticamente descrito pelo modelo da difusão simples, se afastando muito pouco para o intervalo $4,8 \lesssim K^2 \lesssim 8,971 \text{ \AA}^{-2}$.

Supuzemos aqui, que as contribuições translacional e rotacional do movimento do glóbulo possam ser separadas totalmente, sem um termo de acoplamento, de modo que a soma dessas duas contribuições represente o alargamento da linha quase-elástica medido experimentalmente:

$$\Delta E = \Delta E_{\text{ROT}} + \Delta E_{\text{TRANSL}}$$

A contribuição translacional do movimento do glóbulo foi então subtraída da curva $\Delta E \times K^2$ para a aplicação do modelo globular rotacional descrito no item II.4.

Egelstaff ⁽³³⁾ apresenta um gráfico de $\left(\frac{\Delta\omega_{\text{ROT}}}{D_r}\right)$ em função de $K^2\bar{d}^2$ onde D_r é o coeficiente de difusão rotacional

$$\Delta\omega_{\text{ROT}} = \frac{1}{K} \Delta E_{\text{ROT}}$$

\bar{d} é a distância média do próton mais distante ao centro de massa do glóbulo.

Dempster e Zerbi ⁽⁶²⁾, Tauer e Lipscomb ⁽⁹⁾ obtiveram distâncias interatômicas e ângulos referentes à disposição espacial das moléculas de metanol no estado sólido.

Em primeira aproximação, as distâncias interatômicas dos possíveis polímeros existentes no metanol líquido são / as mesmas obtidas para o estado sólido da fase de sólido / I (T=163 K).

Esses valores são:

C - O	ligado	1,42	±	0,03	$\overset{\circ}{\text{A}}$
O ... O	ponte H	2,66	±	0,03	$\overset{\circ}{\text{A}}$

C-C...O...	ângulo	—	$(118,9 \pm 2)^\circ$
CH ₃ ...CH ₃	_____		3,88 e 4,01 Å ^o
CH ₃ ...O	_____		3,86 e 4,09 Å ^o

Por meio de uma avaliação geométrica, obtivemos \bar{d} para uma única molécula, para um dímero e um trímero, de modo que:

$$\bar{d}_1 \text{ aproximadamente } 1,8 \text{ Å}^\circ$$

$$\bar{d}_2 \text{ aproximadamente } 2,6 \text{ Å}^\circ$$

$$\bar{d}_3 \text{ aproximadamente } 3,0 \text{ Å}^\circ$$

Utilizando a curva $(\frac{\Delta\omega_{ROT}}{D_r}) \times K^2 \bar{d}^{-2}$, nossos valores experimentais de ΔE , a contribuição translacional e os valores de \bar{d} iguais a 1,8 Å^o; 2,6 Å^o; e 3,9 Å^o obtivemos as curvas $\Delta E \times K^2$ apresentadas nas figuras 21, 22 e 23 onde ΔE significa a soma das contribuições rotacional e translacional do movimento do globulo.

Podemos observar a existência de uma "corcova" nesses espectros, cuja localização é característica do valor de \bar{d} utilizado no cálculo.

Na curva $\Delta E \times K^2$ experimental (figura 19) observamos uma região em torno de $K^2 = 1,307 \text{ Å}^{-2}$ que apresenta aproximadamente esse comportamento.

Ajustamos visualmente a melhor curva que descrevesse essa região, obtendo para \bar{d} e D_r :

$$\bar{d}_a = 3,9 \text{ Å}^\circ$$

$$D_{ra} = 2,2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

que forneceram a curva $\Delta E \times K^2$ apresentada na figura 23.

Quanto maior o tamanho do globulo, isto é, maior o valor de \bar{d} , mais difícil se torna sua mobilidade (em termos rota

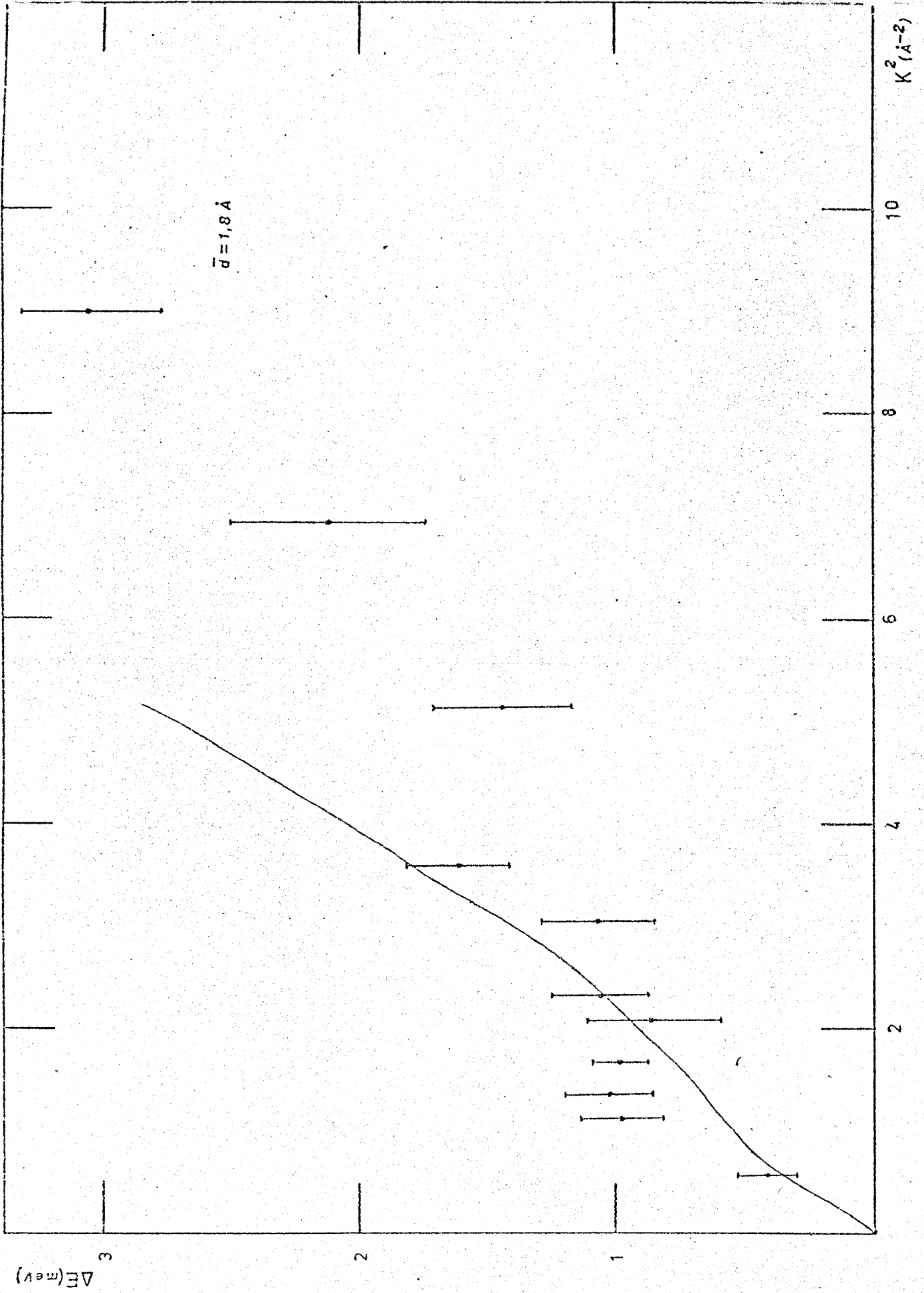


FIGURA 21 - MODELO ROTACIONAL.

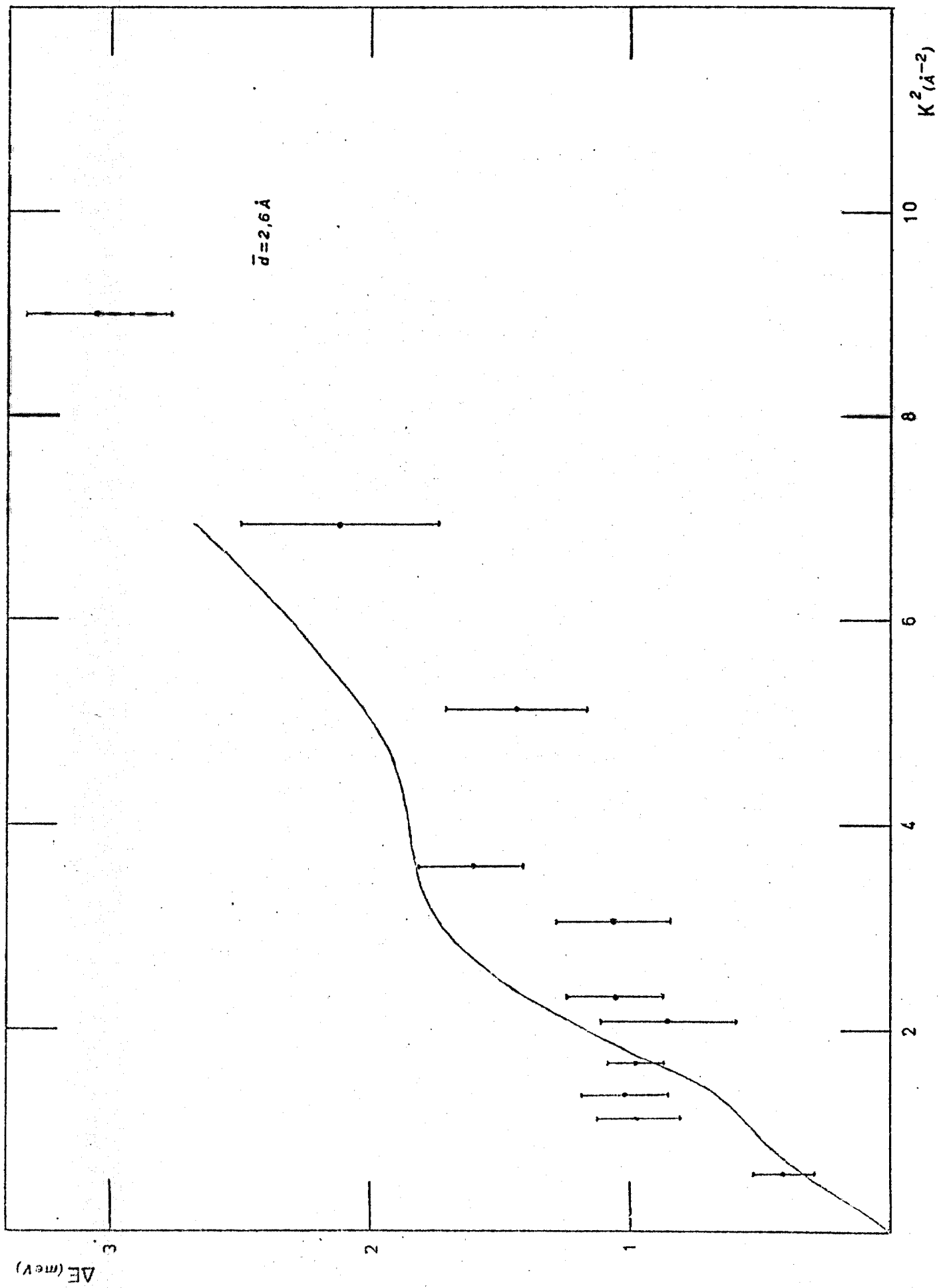


FIGURA 22 - MODELO RECTANGULAR

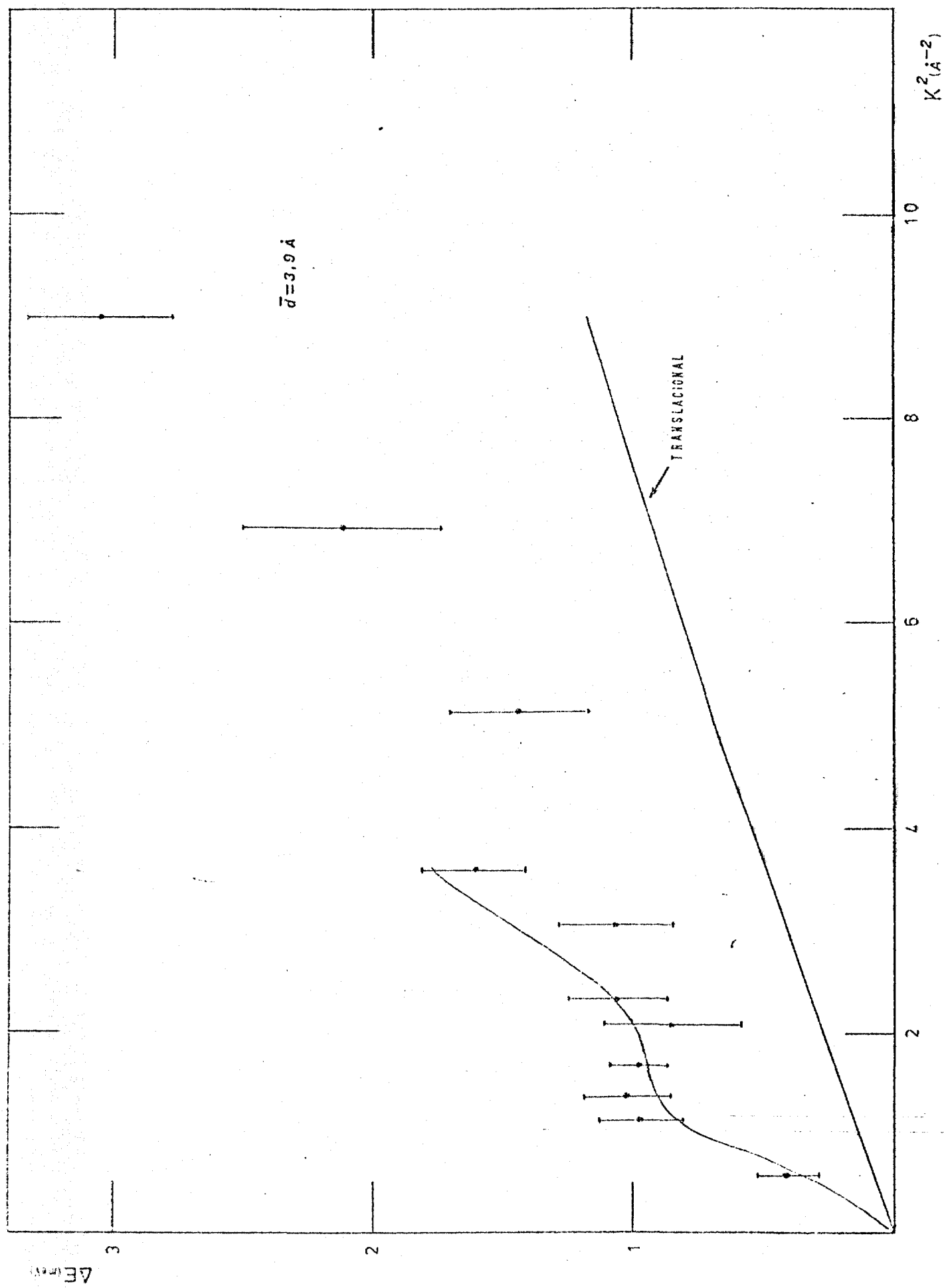


FIGURA 23 - MODELO POTENCIAL

cionais) no meio líquido. Isto pode ser constatado da observação dos valores dos coeficientes de difusão rotacional para os diversos \bar{d} apresentados.

O valor de \bar{d}_a ajustado aos resultados experimentais não significa, em princípio, a existência de somente um tipo de glóbulo com essa distância média característica. O que podemos concluir da aplicação de modelo aos resultados experimentais, levando-se em conta a resolução do espectrômetro de três eixos, é que existe predominantemente um conjunto de glóbulos no metanol líquido ($T = 293 \text{ K}$).

Esse conjunto de glóbulos apresenta um valor médio de \bar{d} da ordem de $3,9 \text{ \AA}$.

Comparando essa distância com as avaliadas para moléculas simples, dímeros e trímeros, vemos que \bar{d}_a pode ser obtido por uma combinação conveniente de moléculas simples e polímeros com valores de $\frac{M^*}{M}$ pequenos. Isto pode ser verificado da observação das figuras 21, 22 e 23 que trazem as curvas $\Delta E \times K^2$ para moléculas simples (\bar{d} da ordem de $1,8 \text{ \AA}$) e \bar{d} da ordem dos característicos para dímeros e trímeros.

Para \bar{d} maiores do que $3,9 \text{ \AA}$ a corcova se localiza em regiões de K^2 menores do que $1,3 \text{ \AA}^{-2}$ não mais descrevendo os resultados experimentais.

Dessa forma, é coerente a hipótese inicial da existência predominante no metanol líquido, de glóbulos formados da ligação entre aproximadamente 3,5 moléculas.

Este resultado é compatível com o obtido por meio de outras técnicas de medida (17, 55, 63) que indicam a presença predominante de polímeros de $\frac{M^*}{M}$ pequeno, isto é, dímeros, trímeros e tetrâmeros no metanol líquido à temperatura ambiente.

Na figura 23 apresentamos os pontos experimentais,

a contribuição translacional ao alargamento da linha quase-elástica para o intervalo $0 \leq K^2 \leq 8,971 \text{ \AA}^{-2}$ e a curva total ajustada $\Delta E \times K^2$ para o intervalo $0 \leq K^2 \leq 3,592 \text{ \AA}^{-2}$.

Como não foi observada a tendência a um valor de / saturação para os valores experimentais de ΔE no intervalo de K^2 considerado, o modelo de difusão rotacional por saltos, que apresenta esse comportamento ⁽⁶⁰⁾ não fornece bons resultados.

Na figura 24 estão colocados também os pontos obtidos por Sampson ⁽¹⁸⁾ e Rodriguez ⁽²⁰⁾ utilizando a técnica de tempo de voo.

Nossos resultados indicam que não há uma predominância de um aspecto do movimento difusivo do glóbulo de metanol. Tanto a translação quanto a rotação contribuem significativamente para o alargamento da linha.

Portanto, os movimentos difusivos do metanol líquido ($T = 293 \text{ K}$) podem ser considerados como a composição do movimento translacional e rotacional simples de um glóbulo formado, em média, por 3,5 unidades de CH_3OH .

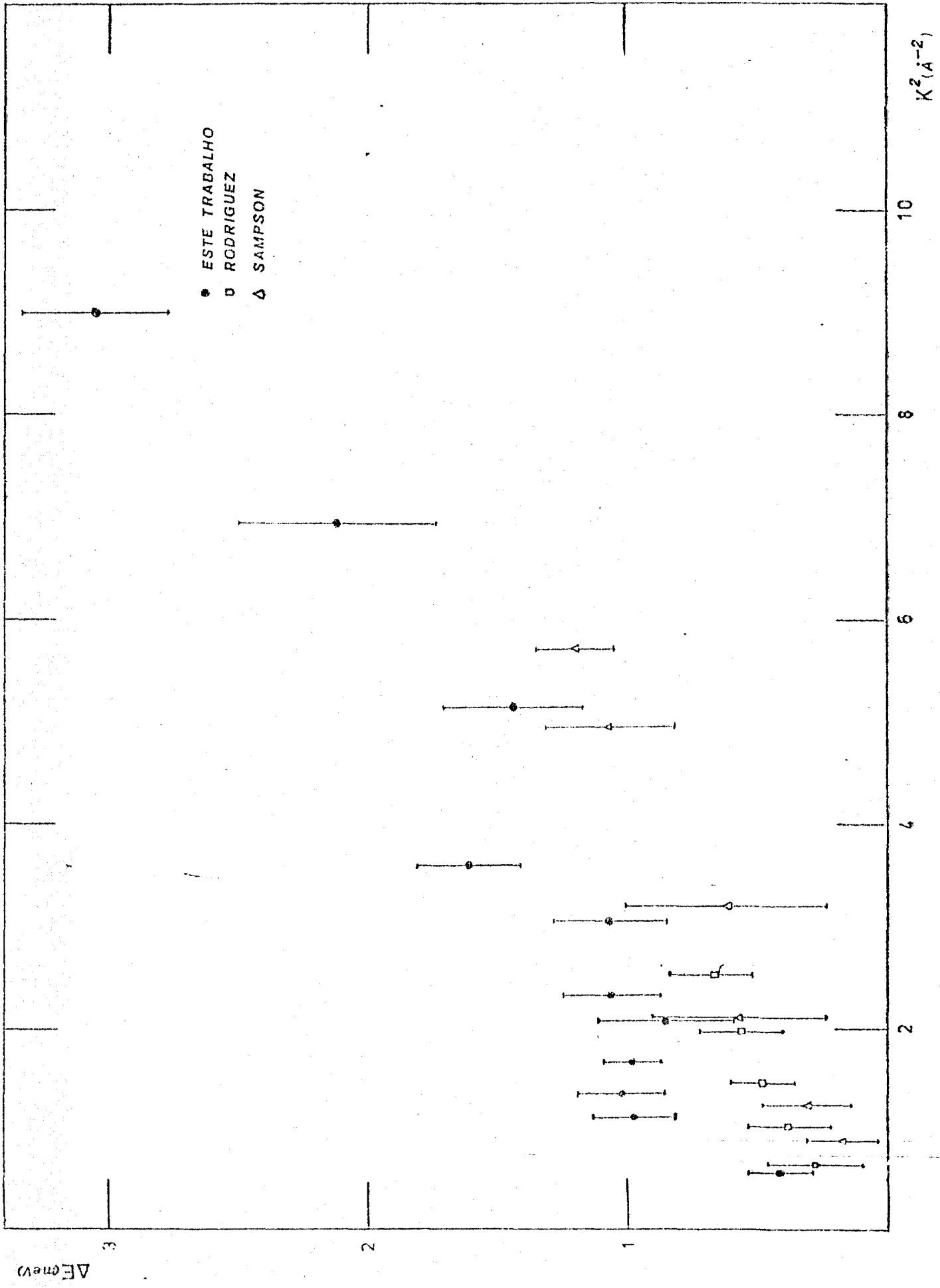
V.3. Análise da intensidade da linha quase-elástica:

Na figura 20 foram colocados os valores das áreas sob as curvas ajustadas aos espectros medidos, descontada a radiação de fundo.

A reta ajustada aos pontos experimentais forneceu para a média do quadrado do deslocamento total do glóbulo de metanol:

$$\langle r^2 \rangle = (0,37 \pm 0,10) \text{ \AA}^2$$

Supondo que a contribuição translacional e rotacional possam ser separadas totalmente, podemos estimar os valores dessas duas contribuições em termos dos $\langle u^2 \rangle$ escrevendo: ⁽⁶⁰⁾



$$\exp(-2W) = \exp(-2W_T) \exp(-2W_{ROT})$$

$$2W = 2W_T + 2W_{ROT}$$

De modo que

$$\frac{1}{6} \langle r^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle u_T^2 \rangle + \langle u_{ROT}^2 \rangle \quad \text{V.3.(1)}$$

Assumindo o espectro de Debye para vibrações translacionais,

$$\frac{1}{3} \langle u_T^2 \rangle = \frac{3k^2 T}{M^* K_B \theta}$$

e usando $T = 293 \text{ K}$

$$\theta = 100 \text{ K}$$

$$M^* = 3,5 \text{ M}$$

obtemos:

$$\frac{1}{3} \langle u_T^2 \rangle \sim 0,039 \text{ \AA}^2$$

Da relação V.3.(1) estimamos o valor de $\langle u_{ROT}^2 \rangle$:

$$\langle u_{ROT}^2 \rangle \sim 0,071 \text{ \AA}^2$$

Considerando ϵ o ângulo de giro do glóbulo em torno da posição de equilíbrio podemos relacionar $\langle u_{ROT}^2 \rangle$ com $\langle \epsilon^2 \rangle$ supondo que o arco u_{ROT} seja descrito pelo movimento do átomo / de hidrogênio mais distante do centro de massa do glóbulo (de / distância \bar{d}_a):

$$\langle \epsilon^2 \rangle \sim \frac{\langle u_{ROT}^2 \rangle}{\bar{d}_a^2}$$

obtendo

$$\langle \epsilon^2 \rangle \sim 0,0046$$

O fator de Debye-Waller para o CH_3OH líquido pode

ser estimado por meio de medidas feitas com o CH_3OD e CD_3OH que fornece (56):

$$\exp(-2W) = \exp(-0,14 K^2), \text{ para o } \text{CD}_3\text{OH}$$

$$\exp(-2W) = \exp(-0,6 K^2), \text{ para o } \text{CH}_3\text{OD}$$

Sampson considera para o CH_3OH uma combinação dos fatores de Debye-Waller acima:

$$\exp(-2W) = \exp(-0,6 K^2) + \frac{1}{3} \exp(-0,14 K^2),$$

V.3.(2)

supondo que a presença conjunta dos 4 hidrogênios do metanol / (CH_3OH) não afeta significativamente as duas componentes da soma na expressão V.3.(2), de modo a introduzir um termo de acoplamento entre elas.

Os valores de $\exp(-2W)$ para diversos valores de K^2 estão colocados na tabela 6 comparados com os nossos valores. As diferenças entre os dois métodos de cálculo variaram, sendo / da ordem de 5% para K^2 da ordem de $0,5825 \text{ \AA}^{-2}$ até 82% para K^2 da ordem de $8,971 \text{ \AA}^{-2}$.

TABELA 6

K^2 (\AA^{-2})	e^{-2W} SAMPSON	e^{-2W} ESTE TRABALHO
0,5825	1,0	0,96
1,139	0,79	0,93
1,307	0,73	0,92
1,675	0,63	0,90
2,312	0,49	0,87
5,137	0,21	0,73
8,971	0,10	0,57

A avaliação do fator de Debye-Waller feita neste / trabalho, por meio da variação da intensidade da linha quase - elástica com K^2 , leva em conta o termo de acoplamento não pre sente na formulação proposta por Sampson ao separar as componentes devido aos hidrogênios do grupo metil e ao hidrogênio do O-H.

V. CONCLUSÕES GERAIS

Em termos globais, a realização deste trabalho permitiu a obtenção de informações a respeito da dinâmica molecular do metanol, principalmente no estado líquido ($T = 293 \text{ K}$).

Foi observada a transição de fase do álcool no estado sólido, por meio do estudo do espectro inelástico. Na fase de cristal II observamos, predominantemente, a existência de uma frequência característica de modos vibracionais da rede cristalina (cerca de 420 cm^{-1}). Na fase de sólido I, este pico ainda foi observado, não o sendo na medida efetuada no estado líquido.

Duas frequências características do estiramento das pontes de hidrogênio intermoleculares foram observadas nos espectros de frequência em todas as medidas efetuadas, sendo da ordem de 240 cm^{-1} e 160 cm^{-1} . Na medida efetuada no estado líquido, observamos a predominância desse movimento. O espectro de frequência obtido para a fase de sólido I, mostrou não haver uma predominância dos movimentos característicos do estado líquido em relação aos movimentos característicos da dinâmica e estrutura da rede cristalina para a fase de cristal II.

As frequências de aproximadamente 50 e 82 cm^{-1} foram atribuídas a modos libracionais internos de aglomerados de moléculas de metanol (dímeros, trímeros e tetrameros). A existência desses aglomerados também foi verificada neste trabalho, por meio do estudo do alargamento, da linha quase-elástica, para o álcool no estado líquido ($T = 293 \text{ K}$).

Os resultados experimentais obtidos podem ser compreendidos supondo-se que, à temperatura de 293 K , as unidades de CH_3OH se aglomeram formando polímeros, com aproximadamente 3,5 moléculas.

O valor de \bar{d}_g obtido indica a existência de um conjunto de glóbulos cuja distância média ao centro de massa / do próton mais longínquo é de aproximadamente $3,9 \text{ \AA}$. Isso mos tra que polímeros de $\frac{M^*}{M}$ pequeno (da ordem de três ou quatro) são os que predominantemente constituem esse conjunto de glôbu los, resultado este que concorda com o obtido por meio de ou tras técnicas de medida (17,55,63).

A existência predominante de frequências caracte rísticas do estiramento de pontes de hidrogênio no estado lí quido, observada no estudo do espectro inelástico, está de / acordo com este resultado, já que esse tipo de ligação intermo lecular é um dos que propicia a formação dos aglomerados de mo léculas.

Com relação aos movimentos difusivos desse conjun to de glóbulos, a análise do alargamento da linha quase-elásti ca indicou a ocorrência tanto de movimentos translacionais quan to rotacionais simples, não havendo uma predominância de um de les.

Obtivemos o valor de $2,2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ para o coefici ente de difusão rotacional do conjunto de glóbulos.

Os modelos de Egelstaff e Schofield e Egelstaff / para as contribuições translacional e rotacional respectivamen te, mostraram-se ótimos na descrição dos movimentos difusivos dos glóbulos.

A análise da variação da intensidade da linha qua se-elástica com K^2 permitiu uma avaliação do fator de Debye - Waller para o metanol líquido. A partir desse fator, obtivemos uma estimativa do deslocamento quadrático médio para os movi - mentos vibracionais dos glóbulos.

Os resultados referentes ao estudo do alargamento e intensidade da linha quase-elástica foram obtidos por meio /

de uma sistemática de tratamento de dados provenientes do Es
pectrômetro de Três Eixos do IEA implantada por este trabalho.
A sistemática consta desde a formulação teórica do problema até
a confecção de programas de computador utilizados em sua solu
ção (item IV.2.). O Espectrômetro de Três Eixos do IEA, possuín
do uma boa resolução, mostrou-se uma poderosa ferramenta no es
tudo de modelos descritivos dos movimentos difusivos em líqui -
dos hidrogenados.

BIBLIOGRAFIA

1. J.Timmermans, J.Chem. Phys. (1938) 331.
2. J.Timmermans, "Plastic Crystals: A Historical Review", in (4)1
3. L.Q.Amaral, "Estudo dos movimentos do t-Butanol por espalhamento de neutrons lentos", Tese de doutoramento apresentada à Universidade de São Paulo, (1972).
4. Proc. Symp. Plastic Crystals and Rotation in the Solid State, Oxford, 1960 - J.Phys.Chem.Solids 18(1961) 1-92.
5. XV^e Reunion Soc.Chim.Phys., Mouvements et Changements de phase dans les solides moleculaires, Paris, 1965 - J.Chim. Phys. 63(1966) 1-206.
6. H.G.Carlson and Edgar F.Westrum, Jr., "Methanol: Heat Capacity, Enthalpies of transition and melting, and thermodynamics properties from 5-300^oK", J.Chem.Phys. 54(1971) 1464.
7. L.A.K.Staveley and M.A.P.Hogg, "A Dilatometric Study of Transition in Methyl Alcohol", J.Chem.Soc., 1013(1954).
8. D.W.Davidson, "A Dilatometric Study of Solid Methanol-d", Can. J.Chem., 34(1956)1243.
9. Kenneth J.Tauer and William N.Lipscomb, "On the Crystal Structures, Residual Entropy and Dielectric Anomaly of Methanol", Acta Cryst., 5(1952)606.
10. G.S.R. Krishna Murti, "On the Crystal Structure of Methanol at - 180^oC", Indian J. Phys., 33(1959) 485.
11. B.Dreyfus-Alain and R.Viallard, Compt. Rend. 234(1952)536.
12. P.K.Narayanaswamy, "Raman Spectra of Methyl Alcohol, Ethyl Alcohol and N-Heptane", Proc. Indian Acad. Sci. A26, 121 (1947).
13. Frederick Halverson, "The use of Deuterium in the Analysis of Vibrational Spectra", Revs.Mod.Phys., 19(1947) 87.

14. M.Falk and E.Whalley, "Infrared Spectra of Methanol and Deuterated Methanols in Gas, Liquid, and Solid Phases", J.Chem.Phys., 34(1961) 1554
15. Monique Margottin-Maclou, "Caleil du Chanys de Force et Interprétation des Spectres de Vibration de L'Alcool Méthilique (CH_3OH , CH_3OD , CD_3OH et CD_3OD)", Phys.Radium, 21 (1960) 634.
16. K.Khrishnan, "The Raman Spectra of Organic Compound. Part I. Methyl, Ethyl, M-Propyl and M-Buthyl Alcohols", Proc. Indian Acad. Sci. 53A, 151(1961).
17. A.D.Cohen and C.Reid, "Hydrogen Bonding by NMR", J.Chem. Phys. 25(1956)790.
18. T.E.Sampson and J.M. Carpenter, "Quasielastic Scattering of Thermal Neutrons by CH_3OH and CH_3SH ", J.Chem.Phys., 51 (1969)5543
19. T.E.Sampson, "Thermal Neutron Inelastic Scattering by Methyl Alcohol and Methyl Mercaptan", Tecnical Report, PhD Tesis presented Univ. Michigan (1969).
20. C.Rodriguez, L.Q.Amaral, L.A.Vinhas, and S.B.Herdade, "Proton Motions in Methanol by Cold Neutron Scattering", J.Chem. Phys., 56(1972)3118.
21. J.A.Janik, "Investigation of the Molecular Structure of Methyl Alcohol by the Scattering of Thermal Neutrons", Acta Phys. Polon., 12(1953)45.
22. J.A.Janik, "Scattering of 80°K Neutrons by CH_3OH and CH_3I Molecules", Acta Phys.Polon., 13(1954)167.
23. P.A.Egelstaff, "An Introduction to the Liquid State", Acad. Press, 1967.
24. E.Fermi, Ricerca Scientifica, 1(1936)13, 7(1936)13.
25. L.van Hove; "Correlations in Space and Time and Born Aproximation Scattering in Systems of Interacting Particles", Phys.

- Rev., 95(1954)249.
26. W.Marshall and S.W.Lovesey, "Theory of Thermal Neutron Scattering", Oxford at the Clarendon Press (1971), London.
 27. G.H.Vineyard, "Scattering of Slow Neutrons by a Liquid", 110(1958)999.
 28. P.A.Egelstaff et al in "Inelastic Scat. of Neutr. in Solids and Liquids", Proc.Symp. Vienna (1960), IAEA (1961), "The Theory of Thermal Neutron Scattering Law", 25; "A four Rotor Thermal-Neutron Analysesr, 165; "The Thermal Neutron Scattering Law for Light and Heavy Water", 309; "The Phonon Frequency Distribution in Graphite at several Temperatures", 569.
 29. P.A. Egelstaff, "The Scattering of Thermal Neutrons by Moderators, Nucl.Sci.Eng., 12(1962)250.
 30. P.A.Egelstaff et al in "Inelastic Scattering of Neutrons and Solids and Liquids", Proc.Symp.Chalk River (1962) IAEA (1963), "Practical Analysis of Neutron Scattering Data into Self and Interference Terms", I, 65; "The Motion of Hydrogen in Water", I, 343.
 31. P.Schofield, Proc.Symp. on Slow Neutron Scattering" pp.39, IAEA, Vienna, 1960.
 32. A.Erdélyi et al., "Higer Transcendental Functions", vol.2, pp.5, Mc Graw Hill, N.York, 1953.
 33. P.A.Egelstaff, "Cooperative Rotation of Spherical Molecules", Journ. Chem.Phys., 53(1970)2590.
 34. C.Montrose-Private Communication to P.A.Egelstaff (33).
 35. C.Fuhrmann, Dissertação de Mestrado (1978).
 36. P.K.Iyengar, "Crystal Diffraction Tecniques", in "Thermal Neutron Scattering", ed. P.A.Egelstaff.
 37. G.Caglioti and D.Tocchetti, "Resolution and Luminosity of a Triple Axis Spectrometer in Experiments of Elastic Neutron

- Diffraction"., Nuclear Instr. and Meth., 32(1965)181.
38. C.Rodriguez, "Contribuição ao Estudo dos Movimentos Atômicos no Metanol através do Espalhamento de Neutrons Lentos", tese de doutoramento apresentada à Universidade de Campinas (1970).
 39. P.A.Egelstaff, "The Operation of Thermal Neutron Time-of Flight Spectrometer", J.Nucl.Energy, 1(1954)57.
 40. V.I.Mostovoi, M.I.Pevzner and A.P.Tsitovich, "Proc. of the 1st International Conference on the Peacefull Uses of Atomic Energy", vol. IV, pp.12 - UN Geneva (1955).
 41. S.T.Stone and R.E.Slovacek, Report Kapl 1499.
 42. M.Marseguerra and G. Pauli, "Neutron Transmission Probability Through a curved Revolving Slit", 4(1959)140.
 43. S.B.Herdade, L.Q.Amaral, C.Rodriguez and L.A.Vinhas, "Experimental Study of a curved Slit Slow-Neutron Chopper and Time-of-Flight Spectromêter", IEA Report, 136(1967).
 44. K.E.Larsson and U.Dahlborg, "Proton Motion in some Hydrogenous Liquids Studied by Cold Neutron Scattering", Physica, 30 (1964)1561.
 45. P.R.Bevington, "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences", M.Graw Hill (1969).
 46. T.J.Krieger and M.S.Nelkin, "Slow Neutron Scattering by Molecules", Phys.Rev. 106(1957)290.
 47. ALF Sjölander, "Multi-Phonon Processes in Slow Neutron Scattering by Crystal", Arkiv Pysik, 14(1958)315.
 48. L.A. de Graaf, "Cold Neutron Scattering Experiments on cyclic Hydrocarbons with a Rotatin-Crystal Spectrometer", PhD. Thesis, Delft Univ., Holanda (1967).
 49. R.E.Lechner, J.M.Rowe, K.Sköld and J.J.Rush, Chem.Phys.Let. 4(1969)444.
 50. U. Dahlborg, C.Gräslund and K.E.Larsson, "Phase Transitions

- in Neopentane Studied by Cold Neutrons", *Physica*, 59(1972) 672.
51. V.S.Oskotskii, "Theory of the Quasi-Elastic Scattering of Cold Neutrons in Liquids", *Soviet Phys. Solid State*, 5 (1963)789.
 52. M.Falk and E.Whalley, "Infrared Spectra of Methanol and Deuteron Methanols in Gas, Liquid and Solid Phases", *J.Chem.Phys.* 34(1961)1554.
 53. G.C.Pimentel and A.L. McClellan, "The Hydrogen Bond", W. Freeman and Co., San Francisco (1960).
 54. D.Hadzi, "Hydrogen Bonding", (Pergamon, London) 1957.
 55. M.Saunders and J.B.Hyne, "Study of Hydrogen Bonding in Systems of Hydroxylic Compounds in Carbon Tetrachloride Through the use of NMR", *J.Chem.Phys.* 29(1958)1319.
 56. B.K.Aldren, R.C.Eden, and J.W.White, "Neutron Scattering Spectroscopy of Liquids", *Disc.Far .Soc.*, 43(1967)169.
 57. E.T.Beynon Jr. and J.J. McKetta, *J.Phys.Chem.* 67(1963)2761.
 58. G.G.Harvey, "Fourier Analysis of Liquid Methil Alcohol". *J.Chem.Phys.* 6(1938)111.
 59. B.Jacobson, "Association Numbers in Liquid Systems from Intermocular Free Lenght Relations Hips", *Acta Chem.Scand.*, 9(1955)997.
 60. A.J.Leadbetter, D.Litchinsky, A.Turnbull, "Rotational Motions in the Plastic Crystal Phases of C_6F_{12} , $C_6F_{11}H$ and $C_6F_9H_3$ ", in (NS72)⁽³⁾ SM 155/B-5 (Preprint).
 61. R.E.Rathbun and A.L.Babb, "Self-Diffusion in Liquids. III. Temperature Dependence in Pure Liquids", *J.Phys.Chem.* 65(1961)1072.
 62. G.Zerbi, J.Overend, and B.Crawford,Jr., "Urey Bradley Force Constants of Methanol", *J.Chem.Phys.* 38(1963)122.
 63. E.D.Becker, "NMR Studies of Hydrogen Bonding in Alcohols and Phenol", *J.Chem.Phys.*, 31(1959)269.