

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DOS MOVIMENTOS ATÔMICOS NO METANOL
ATRAVÉS DO ESPALHAMENTO DE NÊUTRONS LENTOS**

Claudio Rodrigues

**Tese para obtenção do Título de "Doutor em Ciências"
Orientador Prof. Dr. Marcello Damy de Souza Santos.
Apresentada e defendida em 08 de junho de 1970,
à Universidade Estadual de Campinas.**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO - BRASIL**

**FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
BIBLIOTECA**

SUMÁRIO

Página

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO	2
------------------	---

CAPÍTULO II

APARELHAGEM	7
-------------------	---

II.1 – Espectrômetro de Tempo de Vôo para Medidas de Transmissão	7
--	---

II.1.1 – Sistema de Pulsação do Feixe: Obturador Mecânico	9
---	---

II.1.2 – Sistema de Detecção de Nêutrons	12
--	----

A – Feixe Transmitido	12
-----------------------------	----

B – Feixe Incidente: Monitoração	13
--	----

II.1.3 – Sistema de Análise por Tempo de Vôo	13
--	----

A – Sinal de Disparo	13
----------------------------	----

B – Analisador Multicanal	14
---------------------------------	----

II.1.4 – Função de Transmissão do Obturador	16
---	----

II.1.5 – Calibração e Resolução do Espectrômetro	17
--	----

A – Considerações sobre a Calibração e a Resolução de Espectrômetros de Tempo de Vôo	17
---	----

B – Cálculo da Função Resolução	20
---------------------------------------	----

C – Calibração e Determinação Experimental da Resolução	22
---	----

II.1.6 – Radiação de Fundo	22
----------------------------------	----

II.2 – Espectrômetro de Tempo de Vôo para Medidas Diferenciais	25
--	----

II.2.1 – Sistema de Monocromatização	27
--	----

II.2.2 – Sistema de Pulsação e Análise do Feixe Espalhado	29
---	----

II.2.3 – Sistema de Detecção de Nêutrons	31
--	----

A – Feixe Espalhado	31
---------------------------	----

B – Feixe Incidente: Monitoração	31
--	----

II.2.4 – Função Resolução do Espectrômetro	31
--	----

CAPÍTULO III

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE ESPALHAMENTO DE NÊUTRONS	36
---	----

III.1 – Observações Gerais	36
III.2 – Formulação Matemática	39

CAPÍTULO IV

OBTENÇÃO E TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS	45
IV.1 – Medidas Integrais	45
IV.1.1 – Detalhes Experimentais	45
IV.1.2 – Amostras e Porta-Amostras	46
IV.1.3 – Procedimento Experimental: Secção de Choque de Espalhamento por Próton ..	49
IV.2 – Medidas Diferenciais	52
IV.2.1 – Detalhes Experimentais	52
IV.2.2 – Correções Aplicadas ao Espectro Medido	53
IV.2.3 – Procedimento Experimental: Espalhamento Quase-Elastico	55

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
V.1 – Secção de Choque Total de Espalhamento por Próton	56
V.2 – Secção de Choque de Espalhamento Quase-Elastico	64

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES GERAIS	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DOS MOVIMENTOS ATÔMICOS NO METANOL ATRAVÉS DO ESPALHAMENTO DE NÊUTRONS LENTOS

Claudio Rodrigues

RESUMO

São apresentadas medidas do espalhamento de nêutrons frios pelo álcool metílico na fase líquida, na temperatura ambiente. O espalhamento quase-elástico é interpretado de acordo com o modelo de Larsson-Bergstedt (L-B), que leva em conta movimentos intra-moleculares e difusão molecular. Resulta um valor $2,4 \times 10^{-12}$ s para o tempo de relaxação da rotação restrita do grupo CH_3 na molécula. A análise do espalhamento quase-elástico, de acordo com o modelo L-B, explica de maneira consistente os resultados experimentais no intervalo de transferência de quantidade de movimento de 0,80 a $1,55 \text{ \AA}^{-1}$. Na região inelástica alguma estrutura é observada para transferências de energia 22,17 e 5 meV. A transferência de energia em 17 meV é associada com a transição $1 \rightarrow 0$ das oscilações torsionais do grupo metil. A energia de ativação para esse movimento resulta 1,3 kcal/mol, em bom acordo com o valor da altura da barreira para rotação interna do CH_3 no metanol, obtida por técnica de microondas.

PREFÁCIO

Nêutrons lentos (nêutrons cuja energia é menor do que 1 eV e, conseqüentemente, o comprimento da onda é maior do que $0,3 \text{ \AA}$) são partículas de prova com características quase perfeitas para a investigação da estrutura atômica e da dinâmica dos movimentos microscópicos em sólidos, líquidos e gases.

Se bem que a potencialidade da espectrometria de nêutrons lentos tenha sido mostrada poucos anos após a descoberta do nêutron, somente nos últimos anos, com o advento dos reatores nucleares de fluxo de nêutrons relativamente intenso é que essa técnica teve o desenvolvimento compatível com sua importância. As dificuldades que aparecem são as usuais num campo relativamente novo e tão amplo, ou seja, a inexistência de uma teoria unificada para o estudo dos vários fenômenos, exigindo ainda, interpretações mais fenomenológicas e, em alguns casos, apenas qualitativas.

Por ocasião do "Study Group Meeting on the Utilization of Research Reactors" realizado em São Paulo em 1963, aproveitando a presença do Prof. K. E. Larsson, responsável por um programa de pesquisas utilizando a espectrometria de nêutrons lentos na Tekniska Högskolan de Estocolmo, iniciaram-se na Divisão de Física Nuclear, do Instituto de Energia Atômica, os entendimentos para a constituição de um grupo de pesquisas com o objetivo de desenvolver um programa de estudos sobre o espalhamento de nêutrons lentos. Dos entendimentos havidos, nessa ocasião, resolveu-se construir um espectrômetro de tempo de voo com um filtro de berílio para a monocromatização do feixe de nêutrons térmicos do reator e um obturador mecânico (chopper) para a pulsação do feixe monocromático.

Em 1965, esse grupo, então constituído pelo autor e pelos pesquisadores Silvio Bruni Herdade, Lia Queiroz do Amaral e Laércio Antonio Vinhas, resolveu desenvolver o projeto em duas etapas. Primeiramente seria constituído um espectrômetro utilizando somente o obturador, num arranjo para medidas integrais de secção de choque.

Paralelamente, seriam desenvolvidos os sistemas de monocromatização constituído pelo filtro de berílio e o de análise constituído pelo tubo de voo, banco de detectores e blindagem.

No arranjo inicial o espectrômetro foi utilizado na determinação das características do obturador, na medida de secção de choque total de terras raras, ferro policristalino e óxido de urânio e numa série de medidas de secção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio em compostos metálicos. As medidas integrais contidas neste trabalho, foram obtidas com o espectrômetro nessa primeira fase de operação.

As medidas de espalhamento diferencial de nêutrons lentos no metanol são os primeiros resultados experimentais obtidos com o espectrômetro no arranjo definitivo.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A técnica de espalhamento de nêutrons lentos tem provado através de inúmeras experiências^(3,5,16,22,76), ser um método de bastante sucesso na investigação da dinâmica dos movimentos e estrutura dos átomos em sólidos, líquidos e gases.

Em sólidos, através do espalhamento de nêutrons, tem sido possível a obtenção de informações detalhadas sobre curvas de dispersão e meia vida fonons que dificilmente poderiam ser obtidas por qualquer outro método. No caso de líquidos, se bem que as investigações tenham se iniciado somente a poucos anos, têm-se conseguido obter resultados decisivos sobre os movimentos atômicos, importantes para o conhecimento das características das propriedades de transporte de líquidos^(12,16,20,37).

Em líquidos os movimentos atômicos podem ser caracterizados por um tempo de correlação, t_c , e por uma região de correlação, r_c . A região de correlação dos diferentes movimentos pode ser estimada como sendo da ordem das distâncias interatômicas, $r_c \approx 10^{-8}$ cm. Por outro lado, os tempos de correlação para os diferentes tipos de movimentos podem ser facilmente avaliados. A energia média das oscilações translacionais numa determinada substância é determinada pela temperatura de Debye $\langle h\nu \rangle \sim \theta$. Para a maioria dos líquidos a temperatura de Debye varia no intervalo 100 – 1000°K, conseqüentemente a energia média dos movimentos translacionais está no intervalo 0,01 – 0,1 ev. A energia dos movimentos rotacionais e vibracionais é, também, dessa ordem. Da relação de incerteza $\Delta E \cdot \Delta T \sim h$, onde ΔE é a variação de energia do sistema durante o intervalo de tempo ΔT , chega-se a tempos de correlação para esses movimentos, no intervalo 10^{-13} – 10^{-14} seg. Existem, ainda, os movimentos difusivos, sensivelmente mais lentos do que aqueles de caráter vibratório. A teoria de difusão simples prevê que num tempo t , uma partícula num líquido se desloca de uma distância $r = (2Dt)^{1/2}$, onde D é o coeficiente de auto difusão macroscópico da molécula no líquido. Para $D = 10^{-5}$ cm²/seg (valor típico para um líquido) e r da ordem das distâncias interatômicas, chega-se a um tempo característico para os movimentos difusivos da ordem de 10^{-12} seg.

Os tempos característicos dos diferentes tipos de movimentos atômicos, somente afetarão a distribuição angular e energética dos nêutrons espalhados se estes permanecerem na posição de correlação dos movimentos um tempo comparável com os tempos característicos. O intervalo de tempo que o nêutron permanece na região de correlação é dado por $t = r_c/v$, onde v é a velocidade do nêutron. Para nêutrons lentos, de aproximadamente 5 mev de energia, correspondendo a uma velocidade de 10^5 cm/seg e $r_c = 10^{-8}$ cm obtêm-se um tempo de interação de, aproximadamente, 10^{-13} seg, comparável aos tempos dos movimentos microscópicos do sistema espalhador. É óbvio que nêutrons mais rápidos não serão influenciadas, senão parcialmente por esses movimentos, da mesma forma que nêutrons muito lentos só serão afetados pelos detalhes desses movimentos.

A transferência de quantidade de movimento no processo de espalhamento inelástico é dada por $|\Delta \vec{p}| = \hbar |\vec{Q}|$ onde $|\vec{Q}| = |\vec{k} - \vec{k}_0|$, \vec{k}_0 e \vec{k} são, respectivamente, os vetores de onda de nêutron incidente e

espalhado, $|\vec{k}_0| = 2\pi/\lambda_0$ e $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$, sendo λ_0 e λ , respectivamente, os comprimentos de onda associados aos nêutrons incidentes e espalhados. Da relação de incerteza $\Delta x \sim \frac{\hbar}{\Delta p}$ deduz-se que, para uma transferência de quantidade de movimento $\hbar\vec{Q}$, a região de observação do nêutron será $\Delta x = 1/|Q|$. Se λ_0 for escolhido cuidadosamente, \vec{k} pode variar de tal maneira que é possível obter-se uma região de observação comparável com a região de correlação dos movimentos microscópicos do sistema espalhador.

Para nêutrons lentos a energia e os respectivos comprimentos de onda são tais que é possível, simultaneamente, a observação dos movimentos num intervalo de tempo comparável com os tempos de correlação e numa região comparável com a região de correlação dos movimentos.

No caso de raios X, os comprimentos de onda usados são da mesma ordem daqueles associados aos nêutrons lentos, no entanto, por ser uma radiação eletromagnética, sua energia será da ordem de alguns kev, sendo impossível detectar transferências de energia de alguns mev, a menos que se tenha instrumentos de excepcional resolução em energia.

As transferências de energias da ordem de alguns mev, correspondentes a tempos de interação de aproximadamente 10^{-12} seg podem, também, ser detectadas através da técnica de absorção da luz infravermelha (espectroscopia do infravermelho) ou de espalhamento Raman (espectroscopia Raman). No entanto, por serem os comprimentos de onda dessas radiações da ordem de centenas de Angstroms, as transferências de quantidade de movimento são quase sempre iguais a zero e regras de seleção devem ser obedecidas, o que não acontece com o espalhamento de nêutrons lentos. Métodos de ultra-som e ressonância magnética nuclear dão informações numa escala de 10^{-7} seg e 10^{-11} seg, respectivamente.

O espalhamento de nêutrons pode ser elástico, coerente e incoerente. O espalhamento elástico reflete as propriedades do sistema espalhador, independentes do tempo, enquanto que o espalhamento inelástico corresponde ao comportamento do sistema dependente do tempo. O espalhamento é coerente quando os diferentes centros espalhadores do material participam coletivamente no processo de espalhamento. É incoerente quando os centros espalhadores participam individualmente. Juntos, espalhamento coerente e incoerente permitem uma investigação completa da estrutura e dos movimentos de um sistema espalhador. As contribuições devidas aos dois tipos de espalhamento podem ser estimadas considerando-se as amplitudes de espalhamento nuclear coerente e incoerente do material em estudo.

Os resultados do espalhamento de nêutrons por uma determinada substância podem ser obtidos através de dois tipos de medidas; as medidas integrais e medidas diferenciais. As medidas diferenciais (secção de choque de espalhamento por unidade de ângulo sólido de espalhamento, $d\sigma/d\Omega$ e secção de choque de espalhamento por unidade de ângulo sólido de espalhamento e energia $d^2\sigma/d\Omega dE$) permitem um estudo detalhado e quantitativo dos movimentos, enquanto que as medidas integrais (secção de choque total de espalhamento, σ_s) dão somente uma informação qualitativa sobre uma média de movimentos. As medidas integrais constituem um método complementar das medidas diferenciais.

A investigação das propriedades dinâmicas dos movimentos atômicos através da técnica de espalhamento de nêutrons tem sido, na maioria das vezes, realizada utilizando feixes de nêutrons frios (nêutrons cuja energia é bem menor do que a energia térmica). Isso significa que praticamente só o processo de espalhamento inelástico com ganho de energia pode ser observado. Sendo este processo limitado pelo fator de população $\exp(-h\nu/KT)$, têm-se que, para uma amostra à temperatura ambiente ($KT = 0.025$ ev), não é possível a observação de transferências de energia maiores do que 100 – 150 mev.

As medidas integrais de espalhamento têm sido realizadas, na sua maioria, com espectrômetros de cristal ou com espectrômetros de tempo de voo. Os espectrômetros de tempo de voo permitem uma maior rapidez na obtenção dos dados com uma resolução comparável a dos espectrômetros de cristal; além disso, os espectrômetros de cristal quando utilizados para medidas com nêutrons frios necessitam filtros para eliminar os nêutrons provenientes de reflexões de Bragg de ordem superior. Basicamente, num espectrômetro de tempo de voo, os nêutrons do espectro térmico do reator são pulsados por um obturador mecânico (chopper), em seguida percorrem uma certa distância após a qual são analisados segundo suas velocidades. A análise é feita por um analisador multicanal de tempo de voo.

Em reatores nucleares o primeiro espectrômetro de tempo de voo com obturador mecânico de nêutrons foi construído por E. Fermi e colaboradores⁽¹⁹⁾ em 1943, no Laboratório Nacional de Argonne, U.S.A. Desde então, o desenvolvimento dos espectrômetros de tempo de voo utilizando obturadores mecânicos tem sido bastante rápido^(11,14,25,44,50,70).

Nas experiências diferenciais é fundamental, além do conhecimento da energia dos nêutrons espalhados, que o espectro de nêutrons incidente na amostra seja o mais monoenergético possível, de modo a se ter uma energia incidente bem definida. Para muitas experiências, esse espectro incidente tem sido obtido através da técnica do filtro de berílio. Um bloco de berílio policristalino, sobre o qual incide o fluxo de nêutrons térmicos do reator, transmite apenas os nêutrons com energia inferior a 5,2 mev. Em alguns casos, esse espectro pode ser ainda melhor definido através de um obturador mecânico com características acentuadamente monocromadoras⁽²⁶⁾, que é colocado logo após o filtro de berílio; em outros casos o obturador, colocado indiferentemente antes ou depois da amostra, é usado unicamente como pulsador do feixe de nêutrons. A análise dos nêutrons espalhados é feita frequentemente pela técnica de tempo de voo.

Um parâmetro importante nos espectrômetros para nêutrons lentos é a resolução que define o limite inferior das transferências de energia possíveis de serem observadas. Na maioria dos espectrômetros de tempo de voo com filtro de berílio, a resolução em tempo varia entre 1% e 3%. Isto significa uma resolução de aproximadamente 0,2 mev para nêutrons de 5,2 mev correspondendo à linha transmitida pelo berílio.

Pode-se considerar os líquidos divididos em duas grandes classes: líquidos monoatômicos e líquidos moleculares. Do ponto de vista teórico, os líquidos moleculares apresentam um problema de muitos corpos bastante complexo. Apesar disso, líquidos moleculares hidrogenados têm sido bastante investigados através da técnica de espalhamento de nêutrons lentos. A razão é que sendo o espalhamento pelos prótons essencialmente incoerente e com uma secção de choque relativamente alta, pode-se interpretar os resultados experimentais considerando somente o espalhamento incoerente pelo átomos de hidrogênio constituintes da molécula, tornando a análise do espalhamento bastante simplificada.

A investigação do espalhamento de nêutrons lentos em líquidos hidrogenados apresenta, além do aspecto fundamental representado pelo estudo da dinâmica dos movimentos, um outro aspecto não menos importante que é o da utilização dos resultados do espalhamento para o cálculo dos parâmetros que descrevem as propriedades de termalização de nêutrons desses líquidos. Esse aspecto é ainda mais importante considerando-se o recente interesse no comportamento desses líquidos como moderadores em reatores nucleares^(53,77).

Desde os trabalhos de Fermi⁽¹⁸⁾ sobre interação de nêutrons em substâncias hidrogenadas, sabe-se que a secção de choque de espalhamento para nêutrons lentos nessas substâncias é bastante sensível aos movimentos dos prótons. Uma série de resultados experimentais^(24,47,62), mostra que em compostos hidrogenados a secção de choque total de espalhamento para nêutrons frios, devido somente aos átomos de hidrogênio, tem a forma, $\sigma_s/H = a + b\lambda$, onde λ é o comprimento de onda associado ao nêutron e a e b duas constantes. Esse comportamento linear da secção de choque pode ser entendido considerando os modos rotacionais dos prótons como osciladores. Para nêutrons de comprimento de onda grande, o nêutron, no processo de espalhamento ganha energia como resultado de uma desexcitação de um modo torsional. Fazendo uma analogia ao processo de aniquilação de um fonon num sistema cristalino, pode-se, em primeira aproximação, usar o modelo de Debye para descrever o modo torsional e então, obter uma secção de choque inversamente proporcional a $E^{1/2}$ ou proporcional a $\lambda^{(5)}$. O coeficiente angular da reta, que define essa secção de choque é inversamente proporcional à temperatura de Debye da substância em estudo. Como a temperatura de Debye é uma medida da barreira de rotação para a molécula toda ou grupos moleculares, têm-se que o coeficiente angular (parâmetro b da reta $a + b \cdot \lambda$) reflete diretamente a liberdade dos movimentos de rotação na molécula da substância em estudo.

O espectro de energia dos nêutrons espalhados por um líquido num determinado ângulo de espalhamento, obtido num espectrômetro de tempo de voo — filtro de berílio pode ser dividido em duas regiões de energia; uma caracterizada por um alargamento da linha incidente, correspondendo a um espalhamento denominado quase-elástico, numa região de energia $|\Delta E| < 10^{-3}$ ev e uma outra caracterizada por um ou mais picos bem definidos correspondendo a um espalhamento inelástico, numa região de energia $|\Delta E| \geq 10^{-2}$ ev. O espalhamento quase-elástico é o resultado da interação do nêutron com os movimentos difusivos dos líquidos, enquanto que o espalhamento inelástico é consequência da interação com os movimentos translacionais e vibracionais do líquido.

A análise teórica do espalhamento de nêutrons lentos em líquidos tem sido feita quase sem exceção, através do formalismo espaço-tempo proposto por L. Van Hove⁽²⁷⁾. Van Hove mostrou que pode ser estabelecida uma grande semelhança entre a difração de raios X, onde é definida uma função estática de distribuição de pares de partículas e o espalhamento de nêutrons lentos. Nesse formalismo, a secção de choque de espalhamento duplamente diferenciada é expressa em termos de uma transformada dupla de Fourier de uma função de correlação espaço-tempo. Essa função é uma generalização da função estática de distribuição de pares com a introdução de uma função de correlação dependente do tempo. Para tempo igual a zero a função de correlação espaço-tempo descreve a localização do átomo na origem, rodeado por outros átomos cuja distribuição é dada pela função estática de distribuição de pares.

O cálculo da função de correlação espaço-tempo é bastante complexo, sendo possível somente em sistemas idealizados para os quais é possível estabelecer as equações de movimento dos átomos. Frequentemente o espalhamento é discutido em termos de uma função definida como transformada de Fourier no espaço, da função de correlação espaço-tempo. Essa função chamada função intermediária de espalhamento tem um significado físico bem mais simples. O formalismo de Van Hove foi de grande utilidade para muitos autores na proposição de modelos para dinâmica do estado líquido na tentativa de explicar as características dos movimentos atômicos, através da técnica de espalhamento de nêutrons lentos.

Para a parte difusiva dos movimentos atômicos nos líquidos, diversos modelos têm sido propostos^(13,40,71,79). De interesse particular são os dois casos limites. O primeiro é o modelo da difusão simples no qual as moléculas realizam continuamente o movimento de difusão. O segundo caso limite é o modelo no qual os movimentos difusivos ocorrem, periodicamente, num determinado intervalo de tempo. Entre dois movimentos difusivos consecutivos a molécula permanece numa certa posição durante um certo intervalo de tempo e executa movimentos de caráter vibratório semelhantes aos átomos num sólido. Se o intervalo de tempo durante o qual existe o movimento de difusão for muito menor do que o intervalo de tempo dos movimentos oscilatórios, o mecanismo da difusão torna-se essencialmente uma difusão por saltos. Todos os modelos propostos para o fenômeno de difusão nos líquidos, descrevem uma escala de variação dos movimentos atômicos entre uma difusão contínua com pequenas e frequentes colisões entre as moléculas e um comportamento oscilatório semelhante aos sólidos. A não ser no modelo recentemente proposto por Larsson e Bergstedt⁽⁴⁰⁾, baseado nas idéias da difusão por saltos, nenhum dos outros prevê, diretamente, a contribuição dos movimentos internos da molécula no processo de difusão. Nesse modelo, o movimento dos prótons é descrito como uma superposição do movimento do próton com relação ao centro de massa da molécula com o movimento do próprio centro de massa. O espalhamento quase-elástico é interpretado como o resultado de uma mistura de deslocamento de prótons e difusão molecular.

Uma grande quantidade de experiências de espalhamento diferencial de nêutrons lentos tem sido feita nos últimos anos em vários laboratórios, visando verificar a validade dos diferentes modelos propostos para o movimento difusivo dos líquidos. K. E. Larsson e colaboradores^(37,42,43,45), e numa série de medidas de espalhamento em líquidos hidrogenados de alta viscosidade mostrou que, nesses líquidos, o espalhamento quase-elástico como função do quadrado da transferência de quantidade de movimento (ângulo de espalhamento) tende para um valor constante para grandes transferências de quantidade de movimento. Esse comportamento é previsto nos modelos baseados na difusão por saltos. D. H. Souderson e V. S. Rainey⁽⁶⁷⁾ investigaram o espalhamento de nêutrons lentos no metanol, etanol

e n-propanol na temperatura ambiente. O espalhamento quase-elástico foi analisado segundo o modelo de difusão contínua. A não ser no caso do metanol para o qual o coeficiente de difusão determinado das medidas concordou, razoavelmente, com o valor tabelado, nos demais não é possível a explicação dos resultados por meio do modelo da difusão contínua. Nesses líquidos, os valores determinados para o coeficiente de difusão resultaram muito maiores do que os valores tabelados; essa diferença pode ser atribuída à contribuição dos movimentos dos prótons no processo de difusão. A concordância, no caso do metanol, mostrou ser melhor para pequenas transferências de quantidade de movimento. Mais recentemente, T. E. Sampson e J. M. Carpenter⁽⁶⁶⁾ mediram, também, a seção de choque de espalhamento quase-elástico para o metanol. Essas medidas foram, também interpretadas segundo o modelo da difusão contínua. Os resultados mostraram um alargamento da linha incidente (espalhamento quase-elástico), em função da transferência de quantidade de movimento, bastante superior àqueles determinados por Saunderson e Rainey.

Em líquidos associados, os movimentos atômicos e moleculares estão diretamente relacionados com a ligação hidrogênio que restringe certos movimentos na molécula. O fator de Debye-Waller definido nos líquidos em consequência dos movimentos vibratórios dependerá, no caso de líquidos hidrogenados associados, da ligação hidrogênio; quanto maior a restrição aos movimentos, menor será o fator de Debye. Diversas medidas de seção de choque de espalhamento diferencial e integral, para nêutrons frios, em líquidos hidrogenados associados têm mostrado o efeito da ligação hidrogênio na liberdade dos movimentos rotacionais da molécula e seus constituintes^(51,56,57).

Neste trabalho, procura-se investigar, através da técnica de espalhamento de nêutrons lentos, a dinâmica dos movimentos rotacionais internos na molécula de metanol e o seu efeito no mecanismo de difusão. O espalhamento quase-elástico é analisado com base no modelo de Larsson e Bergstedt para os movimentos atômicos em líquidos hidrogenados⁽⁴⁰⁾. As hipóteses formuladas por Larsson e Bergstedt são baseadas no modelo da difusão por saltos de Singwi e Sjolander⁽⁷¹⁾ levando em conta as contribuições dos movimentos internos da molécula.

O modelo de Larsson tem sido aplicado mais comumente em líquidos hidrogenados de alta viscosidade^(38,39,43), para os quais a observação da contribuição dos movimentos internos da molécula no espalhamento quase-elástico é mais facilmente verificada. No entanto, ainda em líquidos hidrogenados de baixa viscosidade, caso específico do pentano⁽⁴³⁾, foi possível a observação da contribuição dos movimentos dos prótons no espalhamento quase-elástico.

Além das medidas de espalhamento quase-elástico no metanol, este trabalho inclui, também, medidas de seção de choque total de espalhamento por átomo de hidrogênio no metanol e numa série de álcoois a saber, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol, etanodiol e propanodiol. O propósito dessas medidas é investigar a relativa liberdade de rotação do grupo metil nessas substâncias. Essa informação é importante para a identificação do movimento rotacional interno observado nas medidas de espalhamento quase-elástico.

As medidas de seção de choque total de espalhamento contidas neste trabalho, foram obtidas com um espectrômetro de tempo de voo instalado num arranjo experimental para medidas integrais⁽²⁵⁾. O espectrômetro utiliza como pulsador de nêutrons um obturador mecânico (chopper), tipo Fermi, de fendas curvas. A distância de voo permitida no arranjo pode ser escolhida num intervalo desde 1.0 metro até 3.5 metros. A medida do tempo de voo do nêutron transmitido pela amostra é feita por um analisador multicanal de tempo de voo com 1024 canais. Na seção II.1, deste trabalho, é feita uma descrição do espectrômetro; juntamente com um estudo das características operacionais mais importantes.

As medidas diferenciais são feitas com um espectrômetro de tempo de voo-filtro de berílio. O espectrômetro foi totalmente projetado e construído neste laboratório, visando o estudo do espalhamento diferencial de nêutrons lentos. Uma descrição das diversas partes que compõem esse espectrômetro é mostrada na seção II.2 do presente trabalho.

No capítulo III é apresentado um resumo sobre a teoria básica do espalhamento de nêutrons em líquidos hidrogenados. Nesse capítulo são descritos alguns modelos para a parte difusiva dos movimentos em líquidos.

No capítulo IV são feitas considerações sobre o procedimento para a obtenção e tratamento dos dados experimentais.

Os resultados e discussões das medidas de espalhamento são apresentadas no capítulo V.

O capítulo VI é dedicado às conclusões gerais sobre o trabalho realizado.

CAPÍTULO II

APARELHAGEM

II.1 – Espectrômetro de Tempo de Vôo para Medidas de Transmissão

O princípio de funcionamento de um espectrômetro de tempo de vôo para medidas de transmissão de nêutrons tem sido descrito extensivamente por diversos autores^(14,28,44,50). O princípio se baseia na produção de um feixe pulsado de nêutrons de diferentes velocidades que, após percorrerem uma certa distância, ordenados segundo suas velocidades, são detectados e em seguida analisados pela técnica de tempo de vôo. A substância na qual se quer medir a transmissão é colocada na direção do feixe pulsado e os nêutrons analisados pela técnica de tempo de vôo são aqueles transmitidos pela substância em estudo.

A produção do feixe de nêutrons pulsado em espectrômetros instalados em reatores nucleares é, geralmente, obtida através de obturadores mecânicos. Estes são basicamente constituídos de um cilindro de material de alta seção de choque de absorção ou espalhamento no qual são feitas, perpendicularmente ao seu eixo, uma ou mais fendas planas ou curvas. Quando o obturador, colocado diante de um feixe contínuo de nêutrons é posto a girar numa determinada velocidade de rotação em relação ao seu eixo, as fendas coincidirão periodicamente com a direção do feixe e os nêutrons que as atravessam durante os intervalos de tempo em que houve a coincidência, constituirão o feixe pulsado.

Na Figura 1 é mostrado o arranjo experimental do espectrômetro de tempo de vôo utilizado nas medidas integrais de espalhamento.

A fonte de nêutrons é o reator IEAR-1 tipo piscina, refrigerado e moderado com água leve, operando numa potência de 2 Mwatts, com um fluxo de nêutrons térmicos de, aproximadamente, 4×10^{13} n/cm² seg. Num reator nuclear, nêutrons térmicos são aqueles em equilíbrio térmico com o moderador, apresentando uma distribuição de velocidades, próxima de uma distribuição Maxwelliana.

Nos reatores tipo piscina, a razão entre o fluxo de nêutrons rápidos (nêutrons cuja energia é maior do que 1 MeV) e o fluxo total é bastante grande. Em vista disso, é conveniente utilizar um canal de irradiação tangencial ao carçô do reator quando se deseja obter um feixe de nêutrons lentos sem grande contaminação de nêutrons rápidos.

O obturador é colocado na saída do canal de irradiação nº 13, com 6 polegadas de diâmetro, tangencial ao carçô do reator. Um colimador construído com uma mistura de ácido bórico e material plástico é colocado no interior desse canal, de modo a definir um feixe de nêutrons incidente no

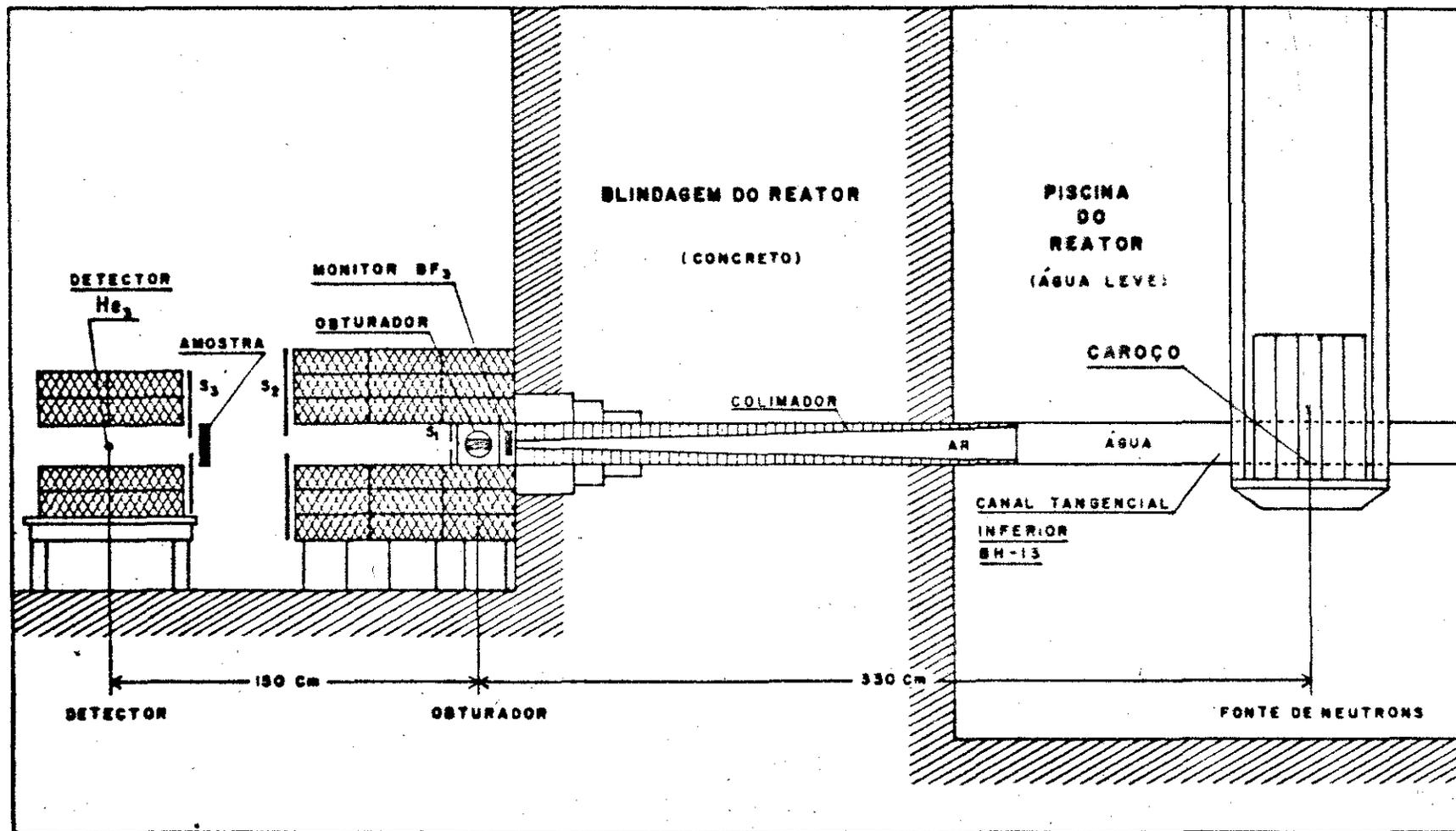


Figura 1 — Arranjo experimental do espectrômetro de tempo de voo para medidas de transmissão de nêutrons lentos

obturador, com uma secção reta retangular de 2,5 cm por 1,0 cm. A fonte efetiva de nêutrons para o espectrômetro é um volume de água contido no canal numa região em frente ao carôço. A distância entre o centro da fonte efetiva de nêutrons e o centro do obturador é 3.30 m. O fluxo de nêutrons térmicos medido com fôlhas de ouro na saída do colimador é de 2×10^8 n/cm² seg.

Ainda que instalado num arranjo experimental conveniente, a contaminação do feixe de nêutrons lentos pelos nêutrons rápidos e raios gama é considerável. Para reduzir esse "background", o arranjo experimental do espectrômetro permite a utilização de filtros especiais que reduzem a contaminação sem alterar consideravelmente o fluxo de nêutrons lentos.

Um diagrama de bloco do espectrômetro de tempo de vôo instalado no IEA para medidas integrais de secção de choque é mostrado na Figura 2.

O espectrômetro consiste basicamente de três sistemas: I) sistema de pulsação do feixe de nêutrons lentos, constituído por um obturador mecânico tipo Fermi; II) sistema de detecção constituído por uma unidade de monitoração do feixe incidente no obturador e por uma unidade de detecção do feixe transmitido pela amostra; III) sistema de análise energética dos nêutrons pela técnica de tempo de vôo.

Nesta parte do trabalho procura-se, inicialmente, dar uma descrição detalhada, das diversas partes que compõem o espectrômetro de tempo de vôo, isto é feito nos itens II.1.1., II.1.2. e II.1.3., em seguida nos itens II.1.4, II.1.5. e II.1.6. é feita uma análise das características operacionais do espectrômetro.

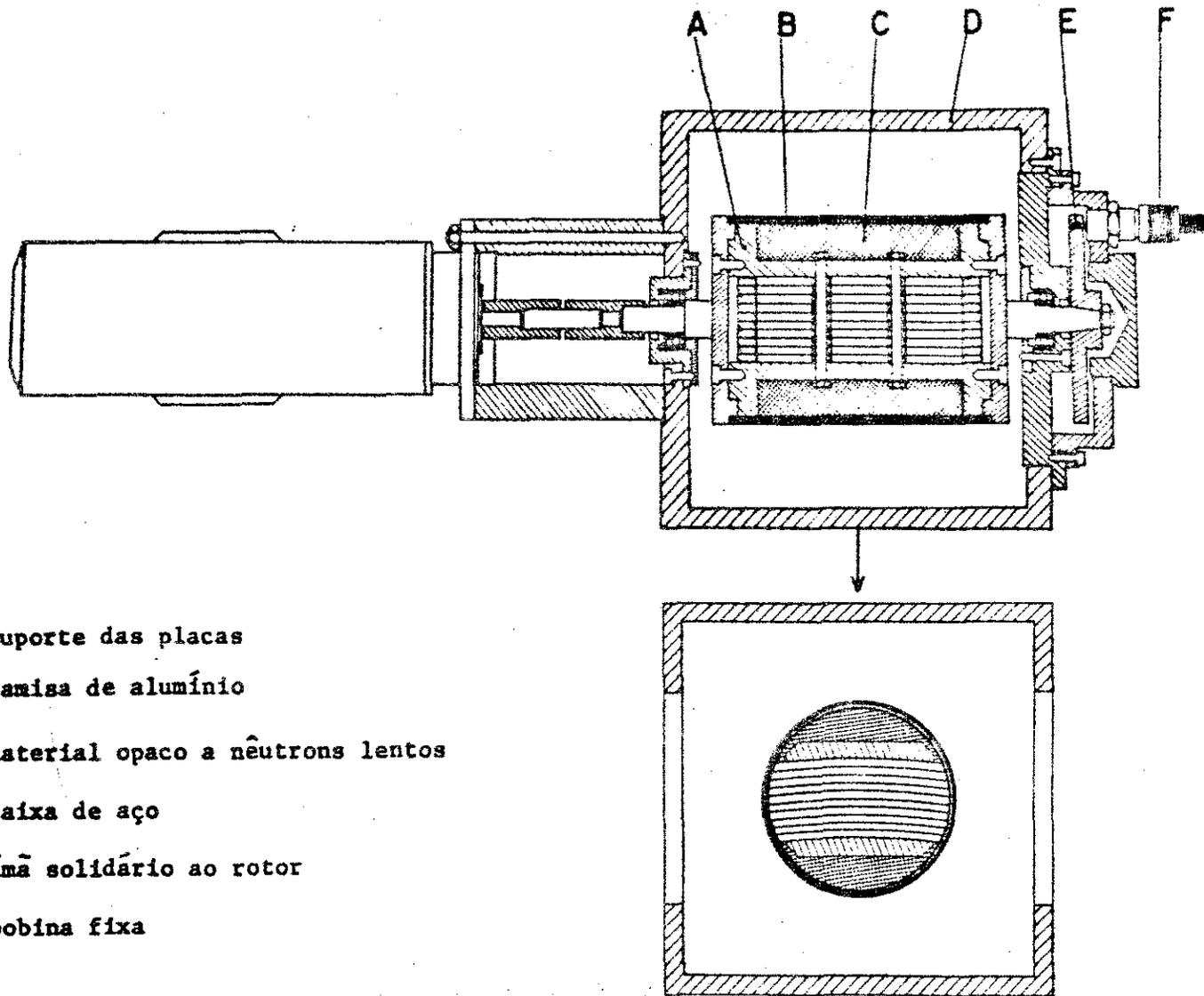
II.1.1 — Sistema de Pulsação do Feixe: Obturador Mecânico

O feixe de nêutrons contínuo proveniente do reator é pulsado por meio de um obturador mecânico para nêutrons lentos com fendas curvas, tipo Fermi, que é mostrado na Figura 3. Esse obturador foi construído na Oficina do IEA segundo os desenhos enviados por K. E. Larsson, da Swedish AB Atomenergi. Os parâmetros de construção do obturador foram escolhidos⁽⁴⁴⁾, levando-se em conta a condição geral de que os nêutrons de um pulso devem atingir o detector antes do "chopper" abrir novamente, para uma distância de vôo máxima de aproximadamente 3,0 metros e além disso impondo-se que a curva de transmissão deve ser plana em tôrno de 2 Å para uma velocidade de aproximadamente 13.000 rpm. O obturador consiste de um rotor cilíndrico, de paredes de alumínio com 0,9 cm de espessura, 5 cm de raio e 14 cm de comprimento. No interior do cilindro estão contidas, numa posição perpendicular às bases, nove placas curvas de aço inoxidável, cadmiadas em ambas as faces, com 0,5 mm de espessura, medida antes do depósito de cádmio, 4,5 cm de largura, 11,0 cm de comprimento e com 74,5 cm de raio de curvatura. As placas são separadas uma das outras, por espaçadores de alumínio, formando no interior do cilindro dez fendas curvas com uma espessura de 0,397 cm. A espessura média de cádmio depositada nas placas, foi de 55 μ em ambas as faces. O depósito foi conseguido por meio de eletrólise e a medida da espessura depositada foi feita através do processo de absorção neutrônica usando-se para isso o espectrômetro de cristal do IEA. O volume do cilindro não ocupado pelas placas e respectivas fendas é preenchido por uma mistura, em partes iguais, de araldite e carbureto de boro.

O rotor assim constituído, depois de balanceado, foi colocado sobre dois mancais, numa caixa de ferro de paredes razoavelmente espessas, com duas aberturas para entrada e saída do feixe de nêutrons.

Um rotor elétrico tipo universal ("Lesto", 110 volts, 280 W) rigidamente fixado na caixa de sustentação do rotor é conectado elasticamente com o rotor desenvolvendo uma velocidade máxima de, aproximadamente, 15000 rpm.

No rotor, paralelamente à sua base é colocado um disco de alumínio de 5,0 cm de raio na borda do qual é fixado um pequeno imã permanente de forma cilíndrica. Em frente ao imã, fixa na



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

Figura 3 -- Obturador para nêutrons lentos

caixa de sustentação do rotor, é colocada uma pequena bobina. Quando o obturador é posto em rotação, a cada passagem do ímã, é gerado na bobina um sinal elétrico proveniente da variação do fluxo magnético produzido pela passagem do ímã. A bobina deve estar em frente ao ímã, o que significa que o sinal deve ser gerado exatamente no instante em que a direção das placas coincidir com a direção do feixe de nêutrons incidente. Se isto não ocorrer, a posição do ímã deve ser ajustada.

Como a transmissão de nêutrons pelo obturador é uma função da velocidade do obturador, sua velocidade de rotação deve permanecer tão constante quanto possível, durante o decorrer da experiência. No arranjo para medidas integrais, a velocidade é controlada automaticamente, através de um dispositivo eletro-mecânico que utiliza como referência o sinal elétrico gerado quando da passagem do ímã pela bobina⁽²⁵⁾. Com esse dispositivo, a velocidade de rotação do obturador é mantida constante dentro de 0,5%.

II.1.2 – Sistema de Detecção de Nêutrons

A) Feixe Transmitido

O sistema de detecção de nêutrons lentos transmitidos pelo obturador num espectrômetro de tempo de voo deve satisfazer a três requisitos principais:

- 1) Alta eficiência para nêutrons lentos.
- 2) Baixa eficiência para nêutrons rápidos e raios gama.
- 3) Dimensões reduzidas, na direção do feixe de nêutrons incidente; este requisito é necessário para que a incerteza na distância de voo dos nêutrons seja mínima.

Nas medidas de transmissão de nêutrons contidas neste trabalho, usou-se um detector de Hélio-3, modelo 311 da "Texas Nuclear Co.", com 1 polegada de diâmetro, 12 polegadas de comprimento e com uma pressão de gás de 2 atmosferas.

O detector é colocado, horizontalmente, numa direção perpendicular à direção do feixe incidente, de maneira que os nêutrons o atravessem na direção transversal ao seu eixo.

O canal de contagem utilizado nas medidas é um canal convencional para detectores proporcionais de nêutrons constituído das seguintes unidades:

- a) Pré-amplificador, modelo 02 do Serviço de Eletrônica do IEA, com uma resolução de, aproximadamente, 10 KeV e um ruído da ordem de 5 mV.
- b) Amplificador discriminador, modelo AA1c1d da "Brasele S.A.". Esta unidade foi modificada de modo a fornecer, na saída do discriminador, pulsos negativos de 500 mV. A modificação foi necessária para satisfazer aos requisitos de entrada do analisador multicanal de tempo de voo.
- c) Contador de impulsos, modelo CD1 2a da "Brasele S.A.". Esta unidade é ligada na saída do amplificador de modo a fornecer uma informação sobre a intensidade de nêutrons detectada durante a medida.
- d) Fonte de baixa tensão, projetada e construída no Serviço de Eletrônica do IEA. Fornece os 24 volts DC, necessários à alimentação do pré-amplificador.
- e) Fonte de alta tensão, 3 KV modelo 4058 da "John Fluke".

O tempo morto do conjunto pré-amplificador-amplificador-discriminador foi medido, obtendo-se um valor menor do que $2\mu\text{seg}$.

B) Feixe Incidente: Monitoração

A monitoração do feixe de nêutrons que incide no obturador é necessária, porque o fluxo de nêutrons do reator varia no decorrer de uma medida. As variações são de dois tipos: variações a curto prazo e variações a longo prazo. Variações a curto prazo são decorrentes principalmente, das mudanças de posição ou da introdução ou retirada de material absorvedor ou espalhador de nêutrons das imediações do carço. Variações a longo prazo são causadas pelo aumento da reatividade do reator devido ao aparecimento dos produtos de fissão. Variações de até 5% no fluxo de nêutrons são observadas no decorrer de uma semana de operação normal.

A monitoração se faz através de um pequeno detetor de trifluoreto de Boro, de baixa eficiência, colocado entre o obturador e a saída do canal de irradiação, ver Figura 1.

O detetor utilizado é da "Nancy Wood, Co.", modelo microneutron com 1/4 de polegada de diâmetro e uma polegada de comprimento efetivo. A pressão do gás $B_{10}F_3$ é de 30 cm de mercúrio.

O canal de contagem usado é idêntico àquele descrito para o sistema de detecção de nêutrons transmitidos pelo obturador.

As contagens armazenadas no analisador multicanal para as diferentes medidas são normalizadas para as respectivas contagens obtidas no canal de monitoração.

II.1.3 – Sistema de Análise por Tempo de Vão

A) Sinal de Disparo

Nos espectrômetros de tempo de vão é fundamental a medida do intervalo de tempo (tempo de vão) gasto pelo nêutron para percorrer a distância (distância de vão) desde o centro do obturador (instante zero ou de disparo) até o detetor (instante de detecção).

Conhecida a distância de vão e medido o tempo de vão, a energia do nêutron é facilmente determinada através da expressão:

$$E = \frac{m}{2} \frac{L^2}{t^2} \quad (11.1)$$

onde m é a massa do nêutron, t o tempo de vão e L a distância de vão.

A exatidão na determinação do instante zero da escala de tempo do espectrômetro que corresponde ao instante que o pulso de nêutrons é formado no centro do obturador, é de vital importância para uma determinação precisa da energia dos nêutrons.

Como o tempo de vão dos nêutrons é medido por um analisador multicanal de tempo de vão, este deve ser disparado exatamente no instante da formação do pulso de nêutrons no centro do obturador.

No espectrômetro descrito neste trabalho, o analisador é disparado por um pulso proveniente de um monovibrador especialmente projetado para essa finalidade. O monovibrador é disparado pelo sinal periódico gerado na bobina.

O sinal da bobina não é diretamente usado por duas razões: não tem as características requeridas para o disparo do analisador (pulso positivo com amplitude variando desde 3 volts até 10 volts e tempo de subida menor do que $0,5 \mu\text{seg}$); sua forma varia consideravelmente com a velocidade do obturador.

Se a bobina, no momento da formação do pulso de nêutrons no centro do obturador, estiver defasada do ímã de um ângulo ϕ , o disparo será dado uma fração de volta do obturador antes ou depois da formação do pulso de nêutrons. Nesse caso, o instante zero da escala de tempo será diferente do instante de formação do pulso de nêutrons de uma quantidade Δt_1 dada por:

$$\Delta t_1 = \frac{\phi}{\omega} \quad (11.2)$$

onde ϕ é o ângulo de defasagem e ω a velocidade angular do obturador.

A posição relativa bobina-ímã deve ser ajustada de modo a se ter uma defasagem ϕ igual a zero.

B) Analisador Multicanal

Um sistema multicanal de análise de pulsos com 1024 canais e com capacidade para o armazenamento de 2 espectrômetros para a medida da distribuição dos nêutrons de diferentes velocidades em pequenos intervalos de tempo. O sistema consiste basicamente de uma unidade lógica de tempo de voo, modelo 211 da "Technical Measurements Co". (TMC), de uma unidade de saída de dados modelo 220 C da TMC e de duas unidades de leitura de dados, uma perfuradora de fita modelo 420 da "Tally Co.", e uma impressora modelo HP 561 B da "Hewlett-Packard Co".

A unidade lógica de tempo de voo mede e registra os intervalos de tempo entre o instante de disparo e o instante em que o nêutron é detectado. A unidade permite selecionar a largura de canal mais conveniente a ser usada na análise dos nêutrons. Larguras de canal com $0,25 \mu\text{seg}$, $0,5 \mu\text{seg}$, $1,0 \mu\text{seg}$, $2,0 \mu\text{seg}$, $4,0 \mu\text{seg}$, $8,0 \mu\text{seg}$, $16,0 \mu\text{seg}$, $32 \mu\text{seg}$ e $64 \mu\text{seg}$ são possíveis.

Durante o intervalo de tempo de $16 \mu\text{seg}$ que é gasto para o processamento de um pulso (tempo morto do analisador), a unidade lógica de tempo de voo fica bloqueada para o recebimento de um novo pulso.

O manual de instruções da unidade lógica de tempo de voo indica, dependendo da largura de canal, as correções que devem ser feitas na escala de tempo. Para larguras de canal de $0,25 \mu\text{seg}$ até $16,0 \mu\text{seg}$ há um retardo no zero da escala de tempo correspondente a largura de um canal. Para canais de $32 \mu\text{seg}$ e $64 \mu\text{seg}$ o retardo é de $16 \mu\text{seg}$ somado a um retardo variável de $0,2 \mu\text{seg}$ por canal.

Com o objetivo de se verificar a exatidão dessas informações foi feito um ensaio experimental do sistema multicanal de análise de pulsos. Os resultados desse ensaio mostraram que as correções a serem feitas na escala de tempo, não coincidem com aquelas determinadas pelo manual, exceto no caso da medida do tempo morto do analisador, que confirmou os $16 \mu\text{seg}$, independente da largura usada, como é indicada pelo manual. Chegou-se às seguintes conclusões: para todas as larguras de canal o analisador só aceita pulsos após decorridos $1 \mu\text{seg}$ do instante de disparo. Para larguras de canal desde $0,25 \mu\text{seg}$, o primeiro canal não aceita pulsos, o segundo aceita pulsos desde $1 \mu\text{seg}$ até $(1 + \Delta) \mu\text{seg}$, o terceiro canal aceita pulsos desde $(1 + \Delta) \mu\text{seg}$ até $(1 + 2\Delta) \mu\text{seg}$, onde Δ é a largura de canal. Para essas larguras de canal, devido ao tempo morto, o analisador só aceita um pulso por canal por ciclo de análise; o tempo morto é contado a partir do fim do canal no qual o evento foi analisado. Para canais de $32 \mu\text{seg}$, o primeiro canal tem uma largura nominal e aceita desde $17 \mu\text{seg}$ até $49 \mu\text{seg}$, o terceiro desde $49 \mu\text{seg}$ até $81 \mu\text{seg}$, etc. Com $32 \mu\text{seg}$ o analisador só aceita um pulso por canal por ciclo de análise. O tempo morto é contado na segunda metade do canal se o evento for analisado na primeira metade; se

fôr analisado na segunda metade, o tempo morto é contado na primeira metade do canal seguinte e só a segunda metade desse canal estará aberta para análise de novos pulsos desde 1 μ seg até 49 μ seg, os demais têm a duração nominal de 64 μ seg. Com canais de 64 μ seg o analisador pode aceitar até dois pulsos por canal por ciclo de análise; se o evento fôr analisado no primeiro quarto do canal o tempo morto é contado no segundo quarto e o terceiro quarto estará apto a aceitar um novo pulso.

Para a conversão do número de canal para tempo de vôo essas correções devem ser introduzidas na expressão usual para a conversão. As contagens registradas pelo analisador multicanal devem ser corrigidas para as perdas que ocorrem devido ao tempo morto de 16 μ seg do analisador e de 2 μ seg do canal de contagem e devido ao fato do analisador multicanal aceitar, para canais de até 32 μ seg, apenas um pulso por canal por ciclo de análise. As expressões usadas para a correção das contagens foram desenvolvidas neste laboratório⁽²⁵⁾ considerando, separadamente, canais de até 16 μ seg e canais de 32 μ seg. As contagens devem ser inicialmente corrigidas para o tempo morto do analisador e, em seguida, para as incidências múltiplas e tempo morto do canal de contagens.

Para canais de até 16 μ seg a contagem corrigida para o tempo morto do analisador é:

$$N_{ti} = \frac{NB}{NB \sum_{j=i-1}^{1-\xi/\Delta} N_j} \quad (11.3)$$

onde

N_i = contagem observada no canal i

N_j = contagem observada no canal j

NB = número de pulsos de nêutrons

ξ = tempo morto do analisador

Δ = largura de canal

A contagem corrigida devido as incidências múltiplas é dada por:

$$N_{mi} = N_{ti} \left(1 + \frac{a}{2!} \frac{(\Delta - \xi')^2}{\Delta} + \frac{a}{3!} \frac{(\Delta - \xi')^3}{\Delta} + \dots \right) \quad (11.4)$$

onde

$$a = \frac{N_{ti}}{(NB - N_{ti}) \Delta} \quad e$$

ξ' = tempo morto do canal de contagens

Finalmente, aplicando-se a correção devido ao tempo morto do canal de contagens têm-se:

$$N_{ci} = \frac{N_{mi}}{1 - R\xi'} \quad (11.5)$$

com

$$R = \frac{N_{mi}}{NB \cdot \Delta}$$

Para canais de 32 μ seg a correção devido ao tempo morto do analisador é:

$$N_{ti} = \frac{N_i (NB - \frac{N_i + N_{i-1}}{4})}{NB - \frac{N_i + N_{i-1}}{2} + \frac{N_i N_{i-1}}{4}} \quad (11.6)$$

A correção para perdas de contagens devidas às incidências múltiplas é idêntica àquelas para canais menores fazendo-se $\Delta = 16 \mu$ seg e $a = \frac{N_{ti}}{(2NB - N_{ti})\Delta}$. A correção devido ao tempo morto do canal de contagens é idêntica àquela deduzida para canais menores.

11.1.4 – Função de Transmissão do Obturador

O espectro de nêutrons incidentes no obturador está relacionado com o espectro emergente através da função de transmissão do obturador, que depende da velocidade do nêutron e do instante em que o nêutron passa pelo centro do obturador.

O cálculo da função de transmissão para um obturador com fendas planas foi extensivamente estudado por diversos autores (14,50,74). Para obturadores com fendas curvas o problema foi tratado detalhadamente por M. Marsequera e G. Pauli⁽⁴⁸⁾. Esses autores determinaram a forma do pulso de nêutrons transmitido por uma fenda curva rotativa e a distribuição dos nêutrons desse pulso depois de terem percorrido uma certa distância em função do tempo e da velocidade do nêutron. K. E. Larsson⁽⁴⁴⁾ fez um estudo desse problema, reduzindo a dependência com o tempo da função de transmissão para uma dependência com o ângulo de incidência dos nêutrons com a direção das placas.

A partir desses trabalhos, a função de transmissão total em função do produto $\omega\lambda$ (velocidade angular do obturador multiplicada pelo comprimento de onda do nêutron) pode ser obtida integrando-se a função de transmissão $T(t,v)$ em relação ao tempo ou à função $T(\alpha,v)$ sobre todos os possíveis ângulos de incidência e substituindo-se v por $h/m\lambda$ onde h é a constante de Planck e m a massa do nêutron.

Para um obturador cilíndrico, de placas curvas de comprimento $2r$, raio de curvatura R_0 e com fendas de espessura $2d$ a função de transmissão total em função do produto $\omega\lambda$ é dado por:

$$= \frac{d}{r} \left\{ 1 - \frac{2r^2 m^2}{3d^2 h^2} \cdot (\omega \Delta\lambda)^2 \right\} \quad (11.7)$$

$$\text{para } 0 \leq \omega \Delta\lambda < \frac{hd}{2r^2 m}$$

$T(\omega\lambda)$

$$= \frac{8}{3} \frac{2m}{h} d \omega \Delta\lambda - \frac{4m}{h} r \omega \Delta\lambda + \frac{2m^2 r^3}{3h^2 d} (\omega \Delta\lambda)^2 \quad (11.8)$$

$$\text{para } \frac{hd}{2mr^2} < \omega \Delta\lambda < \frac{2hd}{mr^2}$$

onde

$$\Delta\lambda = |\lambda - \lambda_0| \text{ para a posição } 0^\circ$$

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

λ_0 = comprimento de onda para o qual a transmissão é máxima.

$$\lambda_0 = \frac{h}{2m\omega R_0} \quad (11.9)$$

A determinação experimental da curva de transmissão em função do produto $\omega\lambda$, para o obturador descrito neste trabalho foi obtida, neste Laboratório, medindo-se a intensidade de nêutrons transmitida em função da velocidade angular do obturador para nêutrons de determinados comprimentos de onda^(2,25).

A partir do valor da abscissa correspondente ao máximo da curva de transmissão obtida experimentalmente, $\omega\lambda = 2700$ rad.sec, determinou-se, através da expressão (11-9), o raio de curvatura efetivo das placas, $R_0 = 73,3$ cm.

Os resultados experimentais depois de normalizados e a curva calculada através das expressões (11-7) e (11-8), são mostradas na Figura 4.

Para o cálculo foram usados os seguintes valores: $R_0 = 73,3$ cm, $2d = 0,397$ cm medido antes da montagem do obturador e $2r = 9,96$ cm. O valor do parâmetro $2r$ corresponde ao comprimento médio das placas realmente vistas pelo feixe de nêutrons incidente no obturador.

Na Figura 4 vê-se, também, a curva de transmissão calculada para o obturador na posição de 180° .

11.1.5 – Calibração e Resolução do Espectrômetro

A) Considerações Sobre a Calibração e a Resolução de Espectrômetros de Tempo de Vôo

A calibração da escala de tempo de um espectrômetro de tempo de vôo é obtida medindo-se o tempo de vôo para nêutrons de uma determinada energia. Se o tempo de vôo medido coincidir com o calculado através da expressão (11-1), a escala de tempo do espectrômetro estará calibrada. Para espectrômetros de tempo de vôo que utilizam obturadores mecânicos, o tempo de vôo calculado deve coincidir com o medido independentemente da velocidade angular do obturador.

A determinação experimental da resolução dos espectrômetros de tempo de vôo pode ser obtida medindo-se o alargamento sofrido por uma descontinuidade conhecida do espectro de nêutrons obtida pelo espectrômetro.

A calibração e a determinação experimental da resolução podem ser obtidas simultaneamente medindo-se a transmissão ou a secção de choque para nêutrons lentos de substâncias policristalinas, tais como grafite, ferro, berílio, etc. As curvas de secção de choque ou de transmissão, em função do comprimento de onda dos nêutrons para essas substâncias, apresentam para determinados comprimentos de onda, degraus abruptos (degraus de Bragg) que ocorrem devido ao espalhamento coerente elástico de nêutrons obedecer a relação de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$). Isso faz com que o espalhamento se torne nulo para nêutrons cujo comprimento de onda seja igual, ou maior do que duas vezes a distância interplanar

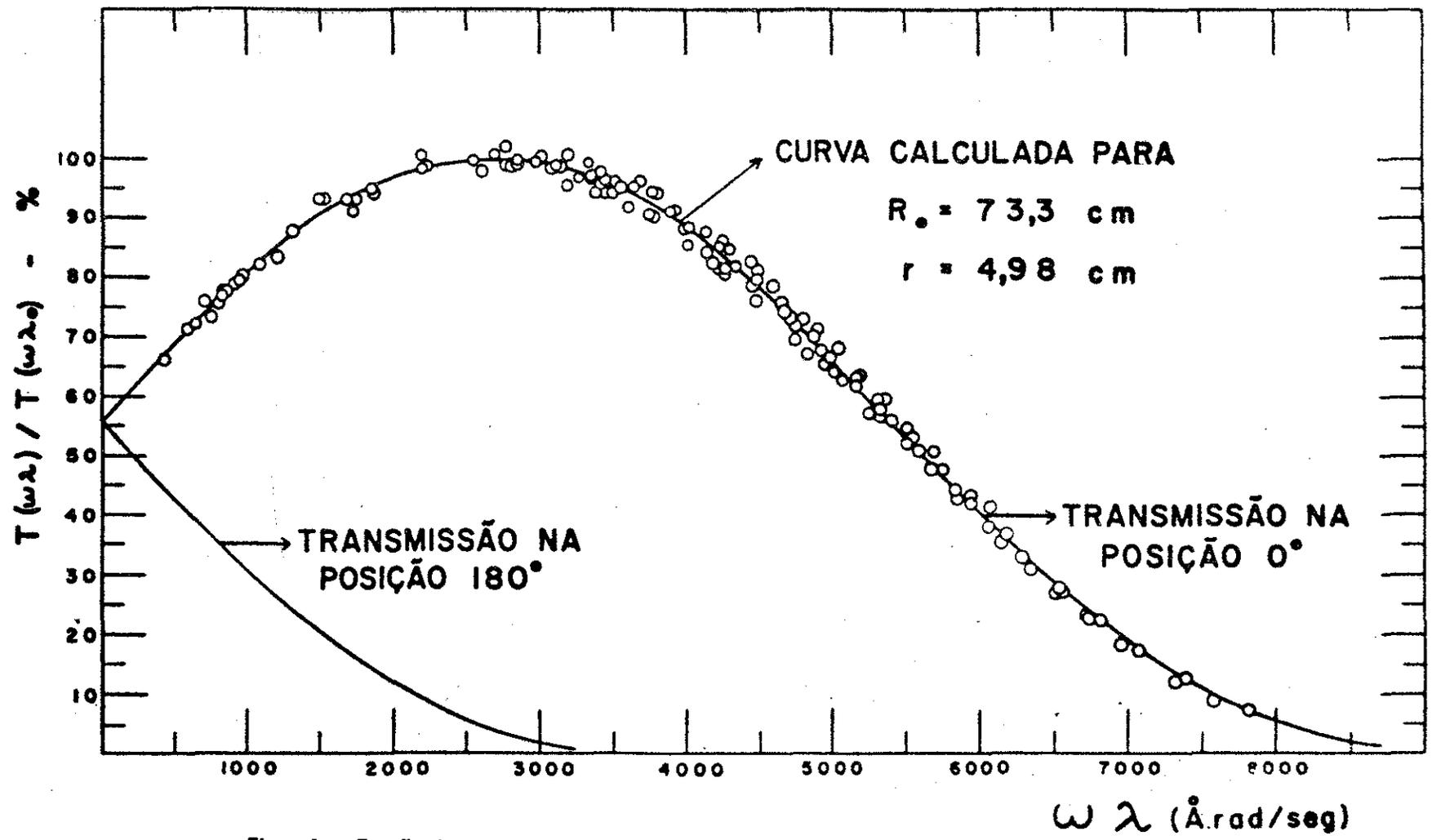


Figura 4 -- Função de transmissão do obturador em função de $\omega\lambda$; curva teórica e pontos experimentais

de um dado grupo de planos cristalinos. As curvas de secção de choque ou de transmissão quando obtidas através do espectrômetro apresentam, devido a resolução do aparelho, os degraus arredondados nas extremidades e com uma inclinação finita, originando com isso, uma indeterminação no valor correto do comprimento de onda correspondente ao degrau. Para efeito da calibração da escala de tempo do espectrômetro, deve-se saber com exatidão qual a abcissa do degrau de Bragg, afetado pela resolução, corresponde ao valor teórico do degrau.

No que se refere a determinação da resolução é conveniente relacionar a largura da inclinação do degrau, medida na sua extremidade inferior com a largura de uma determinada função resolução gaussiana admitida para o espectrômetro.

Desde há muito tempo esses dois problemas têm sido objeto de estudos de diversos pesquisadores que utilizam espectrômetros de tempo de voo em suas medidas. D. J. Hughes⁽²⁸⁾, considerando a medida da secção de choque na região do último degrau de Bragg de uma amostra de grafite policristalino menciona que, para efeito de calibração deve-se escolher o comprimento de onda referente a meia altura do degrau obtido experimentalmente. P. A. Egelstaff⁽¹⁴⁾ utiliza o comprimento de onda relativo a meia altura do último degrau de Bragg, plano (110), de uma amostra de ferro policristalina, obtido na curva que representa o inverso da transmissão de nêutrons numa escala logarítmica. A. Derytter e colaboradores⁽¹¹⁾, fazem um estudo detalhado do problema, utilizando amostras de grafite e ferro e sugerem como representativo do degrau o comprimento de onda que divide em áreas equivalentes o degrau de transmissão. T. Niwiadonski⁽⁵²⁾, utiliza o comprimento de onda referente a meia altura do último degrau de Bragg de uma amostra de ferro policristalino obtido na curva que representa o inverso da transmissão, em escala linear. K. E. Larsson e colaboradores⁽⁴⁴⁾, utilizam uma amostra de berílio policristalino, refrigerado a temperatura do nitrogênio líquido e, consideram o comprimento de onda referente ao meio do último degrau do espectro transmitido pela amostra.

Um estudo detalhado do problema da calibração e da determinação da resolução de espectrômetros de tempo de voo para nêutrons lentos, utilizando degraus de Bragg, foi feito neste laboratório⁽²⁾. O problema foi tratado de duas maneiras distintas:

- a) Estudando-se analiticamente a função resultante obtida quando da aplicação de uma função gaussiana numa função linear que apresenta um degrau abrupto. Através desse estudo concluiu-se que a razão entre a largura da função resultante na região do degrau e a largura da função gaussiana é para os casos práticos, igual a 1,0645. Esse resultado concorda com o obtido por K. E. Larsson e colaboradores⁽⁴⁴⁾ no caso particular do espectro transmitido por uma amostra de berílio na região do último degrau de Bragg. Nesse estudo chegou-se à conclusão que somente para funções lineares e simétricas em relação a descontinuidade, o valor da abcissa, relativa a meia altura da descontinuidade resultante, corresponde a abcissa da descontinuidade não afetada pela gaussiana.
- b) Calculando-se numericamente através de um computador, a função resultante da aplicação de uma função gaussiana às curvas que representam a transmissão, inverso da transmissão e secção de choque de uma amostra de ferro policristalino numa região em torno de comprimento de onda correspondente ao último degrau de Bragg. O cálculo foi feito para diversas larguras da função gaussiana e para diversas espessuras de amostra. A secção de choque total do ferro foi calculada teoricamente⁽⁸⁰⁾ levando-se em consideração as diversas secções de choque parciais: secção de choque de espalhamento coerente elástico e inelástico, incoerente elástico e inelástico e a secção de choque de absorção. Com esse estudo chegou-se as seguintes conclusões:

1 — A curva que representa a transmissão é entre todas as estudadas a mais simétrica em relação ao degrau e nesse caso, de acordo com a primeira parte deste estudo a abcissa correspondente a meia altura do degrau obtido nessa curva é a que mais se aproxima do valor teórico do degrau.

2 - De todas as curvas pesquisadas a curva de transmissão é a que apresenta menor variação em função da espessura das amostras.

Esses fatos mostram que, através da medida da transmissão de nêutrons em amostras policristalinas na região do último degrau de Bragg, é possível calibrar e determinar experimentalmente a resolução de um espectrômetro de tempo de voo de uma maneira simples e precisa.

B) Cálculo da Função Resolução

Para o estudo da resolução total do espectrômetro considera-se três diferentes contribuições: uma que depende dos parâmetros e velocidade do obturador e da geometria do espectrômetro que será designada por δt_{ω} , uma outra que depende da espessura finita do detetor designada por δt_d e uma terceira que depende da largura total de canal usada no analisador de tempo de voo que será designada por δt_c . O estudo da resolução total deste espectrômetro será descrito aos nêutrons de velocidade $v_0 = 2\omega R_0$ para os quais a transmissão é máxima. Para esses nêutrons a função transmissão do obturador, $T(\alpha, v_0)$ é um triângulo de base $2d/r$ ⁽⁴⁴⁾.

No arranjo experimental para medidas de transmissão, o obturador é colocado diante do feixe de nêutrons incidente com as fendas na posição horizontal. Nesse caso, a geometria essencial do espectrômetro consiste de uma superfície emissora de nêutrons de dimensão vertical $2D_1$ localizada a uma distância L_1 do centro do obturador e de uma superfície detectora de nêutrons de dimensão vertical $2D_2$ localizada a uma distância L_2 do centro do obturador. A resolução angular do pulso de nêutrons é definida pela abertura angular do obturador $2d/r$ e pelo menor dos ângulos $2\varphi_1 = 2D_1/L_1$ e $2\varphi_2 = 2D_2/L_2$. Para simplificar designa-se por $2\varphi = 2D/L$ o menor desses ângulos.

Assumindo um fluxo de nêutrons constante sobre toda a superfície emissora de nêutrons e uma eficiência, também, constante para a superfície detectora, a função que representa a intensidade de nêutrons de velocidade v_0 , transmitida pelo obturador e detectada pelo detector é obtida através da convolução da função de transmissão do obturador com a função que representa a intensidade incidente.

Têm-se então:

$$I(\alpha', v_0) = \int_{\alpha' - \frac{d}{r}}^{\alpha' + \frac{d}{r}} T(\psi - \alpha', v_0) I_0(\psi) d\psi \quad (11.10)$$

onde α' é o ângulo que varia com a varredura do obturador sobre a superfície emissora e $I_0(\psi)$ a intensidade incidente.

$$I_0(\psi) = \begin{cases} 1 & \text{para } |\psi| \leq \frac{D}{L} \\ 0 & \text{para } |\psi| > \frac{D}{L} \end{cases}$$

$I(\varphi - \alpha', v_0)$ é a função de transmissão do obturador para nêutrons de velocidade v_0 em função do ângulo de incidência $(\varphi - \alpha')$ dos nêutrons nas placas.

A intensidade transmitida depende da relação existente entre a largura do triângulo, que representa a função de transmissão $2d/r$ e a largura do retângulo que representa a intensidade incidente $2D/L$. No arranjo experimental usado para as medidas de transmissão, a intensidade incidente é determinada pela relação entre a dimensão efetiva do detetor 2,34 cm e a distância de voo,

$L = 1,50$ metros ou $3,00$ metros. Para qualquer uma das distâncias, a relação entre as larguras das duas funções é tal que $\frac{2D}{L} < \frac{1}{2} \left(\frac{2d}{r} \right)$ e para esse caso foi feito, neste laboratório, um estudo detalhado da função que representa a intensidade transmitida^(2,25). A largura, na meia altura da curva gaussiana, de mesma área e mesmo máximo do que a curva que representa a intensidade transmitida foi, então, determinada, obtendo-se:

$$\Gamma_{1/2} = 1,045 \frac{d}{r} \text{ ou numa escala de tempo} \quad (11.11)$$

$$\delta t_{\omega} = 1,045 \frac{d}{\omega r} \quad (11.12)$$

A expressão acima exprime a contribuição para a resolução total do espectro devido a largura finita do pulso de nêutrons.

Se a espessura do detector for pequena comparada com o caminho livre médio do nêutron no detector, a incerteza na determinação da distância de vôo pode ser considerada como sendo uma função retangular de base igual a ℓ/v_0 onde ℓ é o comprimento médio do detector.

Para a incerteza decorrente da largura do canal do analisador a função resolução associada é, também, uma função retangular de base igual a largura do canal.

Para somar essas três componentes da resolução do espectrômetro, as duas últimas devem, também, ser aproximadas para funções gaussianas de mesma área e mesmo máximo.

Tem-se então:

$$\delta t_d = 0,9394 \frac{\ell}{v} , \text{ largura da função gaussiana associada à espessura do detector e,} \quad (11.13)$$

$$\delta t_c = 0,9394 \Delta , \text{ largura da função gaussiana associada à largura de canal.} \quad (11.14)$$

A resolução total do espectrômetro será:

$$\delta t = \sqrt{\delta t_{\omega}^2 + \delta t_d^2 + \delta t_c^2} \quad \text{substituindo}$$

$$\delta t = \sqrt{\left(1,045 \frac{d}{\omega r}\right)^2 + \left(0,9394 \frac{\ell}{v}\right)^2 + (0,9394 \Delta)^2} \quad (11.15)$$

para $\ell = 1,84$ cm, comprimento médio do detector usado nas medidas,

$\frac{d}{r} = 0,395$ determinado a partir dos parâmetros do obturador,

$v_0 = 97767$ cm/seg velocidade correspondente aos nêutrons de $4,046 \text{ \AA}$ (último degrau de Bragg do ferro policristalino) e,

$\Delta = 8 \mu\text{seg}$

A expressão para resolução total do espectrômetro em função de ω será:

$$\delta_t = \frac{1}{\omega} \sqrt{1739 \times 10^6 + 369,1 \times \omega^2} \quad (11.16)$$

C) Calibração e Determinação Experimental da Resolução

Para se obter a calibração da escala de tempo do espectrômetro independente da velocidade do obturador e, simultaneamente, determinar experimentalmente a resolução do espectrômetro como função da velocidade do obturador foi medida a transmissão de nêutrons numa amostra de ferro policristalino na região do último degrau de Bragg (nêutrons de 4.046 Å) para diversas velocidades de rotação^(2,25).

A resolução total do espectrômetro em μseg , determinada a partir das medidas de transmissão e a curva calculada através da expressão (11-16), ambas em função do inverso da velocidade angular do obturador, são mostradas na Figura 5. A concordância é razoável indicando que as aproximações feitas para o cálculo são válidas.

Para a calibração da escala de tempo do espectrômetro, a abcissa corresponde a meia altura do degrau obtido na curva de transmissão em função do tempo de vôo é colocada num gráfico em função do inverso da velocidade angular do obturador, Figura 6. O coeficiente angular da reta obtida é o defasamento ϕ , entre a posição zero do obturador e a posição no instante do disparo. São feitos sucessivos ajustes na posição da bobina em relação ao imã até que se tenha $\phi = 0$.

Uma diferença Δt_2 , observada entre o tempo de vôo medido e o calculado é devido a influência da distância bobina-imã no circuito LC que gera o sinal de disparo. R. M. Brugger⁽⁶⁾, menciona uma diferença de 50 μseg entre esses dois instantes.

Na Figura 6 são mostrados os resultados das medidas de calibração para duas distâncias bobina-imã, 0,5 mm e 3.0 mm. Para as medidas de transmissão deste trabalho, a diferença Δt_2 foi fixada em 38 μseg .

11.1.6 – Radiação de Fundo

Como já foi descrito nos parágrafos iniciais, deste trabalho, o obturador para nêutrons construído no IEA utiliza placas cadmiadas para a interrupção do feixe de nêutrons. Devido a ressonância nuclear do cádmio em torno de 0,3 eV a utilização do obturador fica restrita a experiências com nêutrons de energia menores do que 0,3 eV.

Como é sabido, o feixe de nêutrons do reator que incide no obturador contém uma porcentagem relativamente alta de nêutrons epitérmicos (nêutrons com energia superior a energia de ressonância de cádmio) para os quais a absorção pelas placas cadmiadas é mínima. Para esses nêutrons tudo se passa como se o obturador fosse constituído por uma única fenda correspondendo ao espaço total ocupado pelas placas e nesse caso, a ação pulsante do obturador será devido somente ao material de alta seção de choque de absorção, também, para nêutrons epitérmicos, de que é constituído o obturador. O feixe de nêutrons epitérmicos pulsado dessa maneira chega ao detector constituindo a fonte de radiação de fundo mais intensa para as medidas efetuadas com o espectrômetro. Uma outra fonte de radiação de fundo, também, dependente do tempo (a intensidade da radiação depende da posição angular do obturador) mas de intensidade menor, é aquela decorrente dos nêutrons do feixe incidente que são espalhados pelo obturador ou pelos materiais colocados em seu redor e dos nêutrons do feixe transmitido pelo obturador, que são espalhados pela amostra, diafráguas e blindagem do detector. Esse efeito pode ser minimizado colocando-se blindagens convenientes ao redor do detector e colimando-se da melhor maneira possível o feixe de dependentes transmitido pelo obturador.

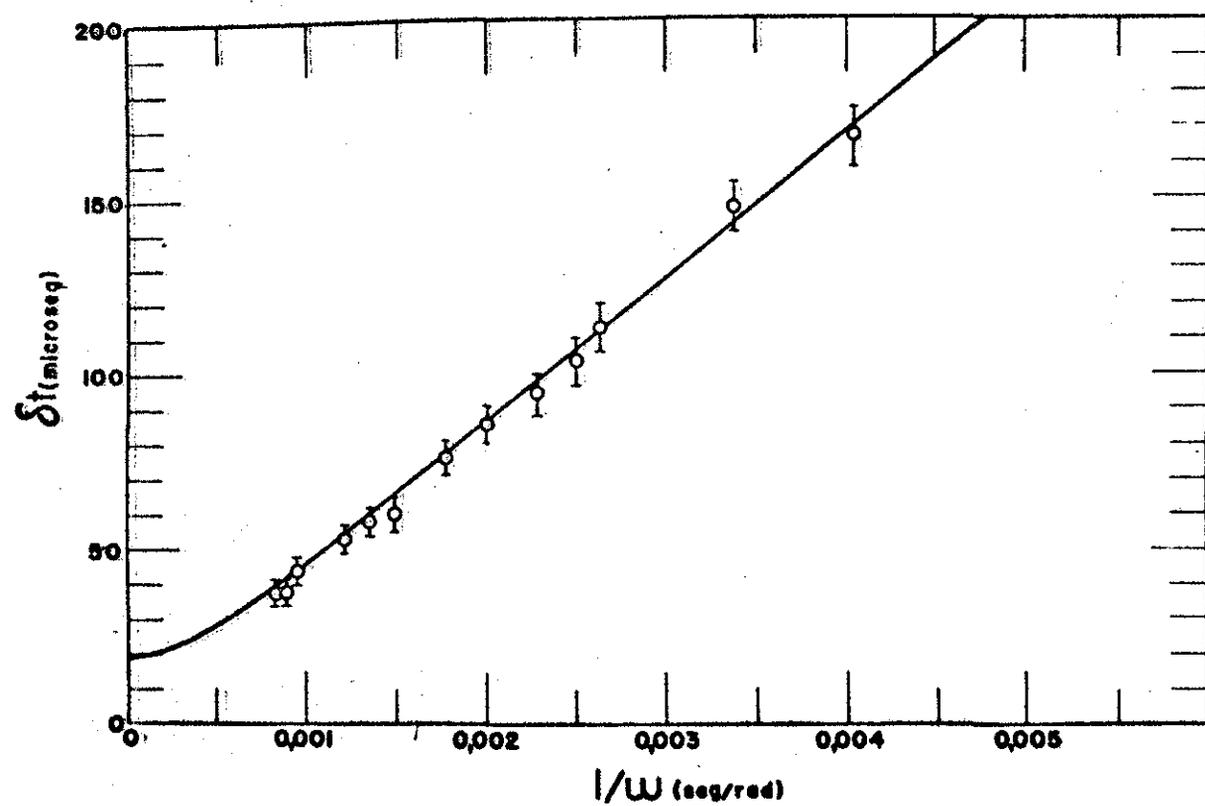


Figura 5 — Resolução do espectrômetro em função de $1/\omega$: curva teórica e pontos experimentais para nêutrons de 4,046 Å.

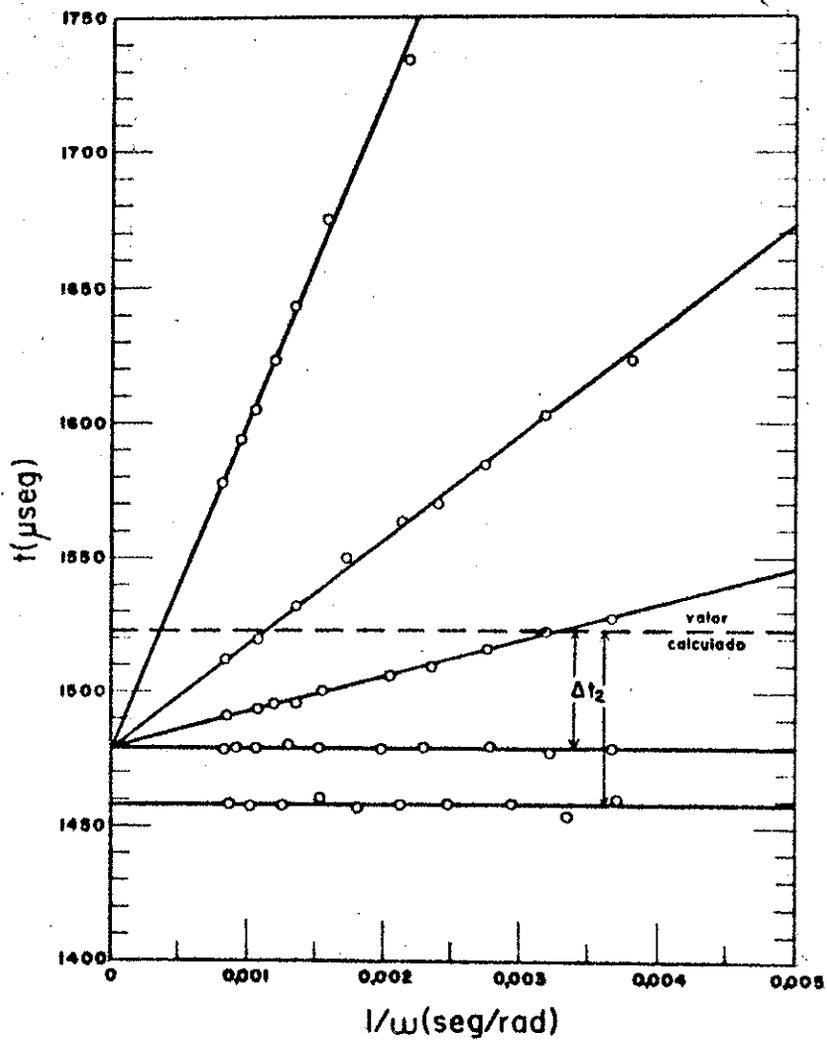


Figura 6 — Curvas de calibração do tempo zero em função de $1/\omega$. Os resultados são para duas distâncias bobina-ímã: 0,5 mm e 3,0 mm. Na posição mais próxima temos $\Delta t_2 = 38 \pm 2 \mu\text{seg}$.

Independentemente do tempo têm-se uma fonte de radiação de fundo que é constituída pelos nêutrons que chegam ao detetor depois de serem espalhados pelos diferentes arranjos experimentais, existentes nas imediações do espectrômetro. Uma blindagem não só ao redor do espectrômetro, mas também, ao redor desses arranjos experimentais reduz bastante a radiação de fundo dessas fontes.

O espectro de nêutrons obtido diretamente pelo espectrômetro deve ser corrigido para o efeito dessas diferentes fontes de radiação de fundo. O espectro de nêutrons da fonte de radiação de fundo mais intensa é obtido antepondo-se ao detetor, na direção do feixe incidente, uma placa de cádmio de espessura suficiente para remover do feixe todos os nêutrons de energia abaixo de 0,3 eV. Para a correção das medidas efetuadas com o espectrômetro, só será levada em consideração essa fonte de radiação de fundo, pois todas as outras são desprezíveis quando comparadas com essa.

Na Figura 7, é mostrado o espectro de nêutrons, em função do comprimento de onda, que atravessam 7 mm de cádmio colocado na frente do detetor. O obturador, durante a medida, foi mantido numa velocidade angular de 5240 rpm, a largura do canal do analisador de tempo de voo foi de 8 μ seg e a distância de voo de 149,0 cm. A Figura apresenta dois patamares que correspondem ao intervalo de tempo que o obturador permanece aberto, respectivamente na posição de 0° e de 180°. Entre os dois patamares observa-se uma região quase plana que representa a contribuição dos nêutrons epicádmicos, das fontes de radiação de fundo, independentes do tempo que chegam ao detetor. Sobreposto aos dois patamares, vê-se dois picos bem definidos, causados pelo fato da secção reta do feixe incidente (2,5 cm x 1,0 cm) no obturador ser muito menor do que a abertura total do obturador (10,0 x 4,5 cm). Ao redor dos picos ainda na região dos patamares observam-se pequenos vales, que ocorrem devido a variação do ângulo de incidência com a posição angular do obturador, ocasionando uma variação na espessura de material atravessado pelo nêutron. As diferenças existentes na forma do espectro transmitido pelo obturador na posição de 0° e na posição de 180° são devidas ao formato curvo das placas que resultam numa transmissão diferente, caso o obturador esteja na posição de 0° ou na posição de 180°.

Através da medida do tempo de voo dos nêutrons epicádmicos transmitidos pelo obturador, na posição de 0° ou através da medida da diferença entre o tempo de voo desses nêutrons, transmitidos pelo obturador na posição de 180° e o meio período do obturador pode-se estimar o valor médio da energia dos nêutrons epicádmicos transmitidos pelo obturador. Na Figura 7 é assinalado o intervalo de tempo correspondente a meio período do obturador, a diferença entre esse tempo e o tempo de voo dos nêutrons transmitidos pelo obturador na posição de 180° é de 80 μ seg, que corresponde a nêutrons com uma energia média de 1,6 eV.

A largura dos patamares observados no espectro dos nêutrons epicádmicos é proporcional ao inverso da velocidade angular do obturador.

Nas medidas de transmissão efetuadas com o espectrômetro escolhe-se uma velocidade angular e uma distância de voo de tal maneira que se tenha a região de energias de interesse coincidindo com a região plana observada no espectro na Figura 7.

A intensidade de nêutrons epicádmicos, que constituem a principal fonte de radiação de fundo, pode ser reduzida colocando-se filtros para nêutrons na direção do feixe de nêutrons que incide no obturador.

11.2 – Espectrômetro de Tempo de Voo para Medidas Diferenciais

A utilização da técnica de tempo de voo em medidas diferenciais de espalhamento de nêutrons lentos requer, além das unidades de pulsação e de análise descritas no item anterior, uma unidade capaz de selecionar do espectro de nêutrons térmicos do reator apenas aqueles numa estreita faixa de velocidades. No caso específico do espectrômetro descrito neste trabalho a unidade "monocromadora" é um filtro de berílio policristalino.

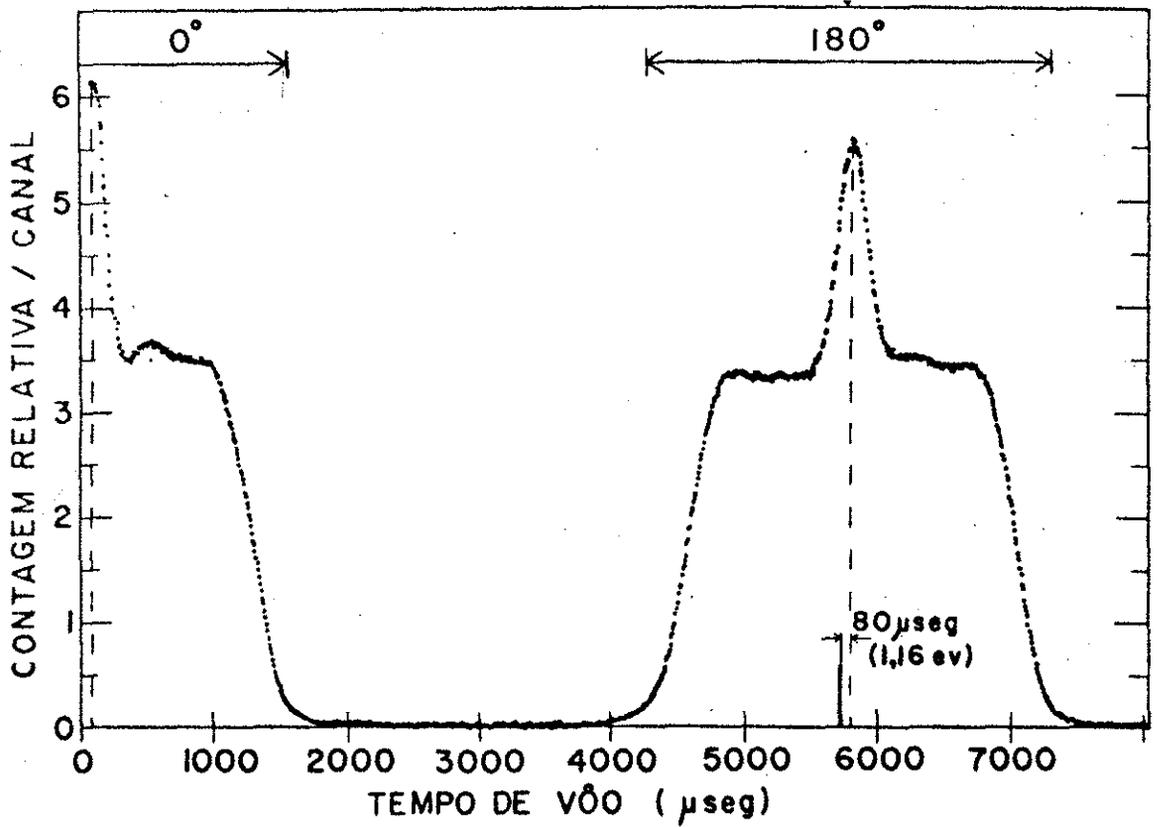


Figura 7 — Radiação de fundo (background). A energia média dos nêutrons epitérmicos é estimada em 1,16 eV, a partir da diferença entre as posições do máximo de 180° e de meio período de rotação

O princípio básico de funcionamento de tempo de voo usado para medidas diferenciais de espalhamento de nêutrons lentos, é bastante simples. O feixe "monocromático" transmitido pelo filtro de berílio incide na amostra em estudo e os nêutrons espalhados num determinado ângulo são pulsados mecânicamente pelo obturador descrito no item II.1.1. e, em seguida, analisados pela técnica de tempo de voo. A Figura 8 mostra o espectrômetro de tempo de voo para medidas diferenciais de espalhamento de nêutrons lentos instalado no IEA.

II.2.1 – Sistema de Monocromatização

A unidade de monocromatização pode ser dividida em duas partes: colimadores e filtros.

Colimadores:

O espectrômetro está instalado junto ao canal de irradiação nº 3 do reator IEAR-1. Esse canal é um canal radial de 8 polegadas de diâmetro e 2,67 metros de comprimento e que forma com a face do carôço do reator, um ângulo de 102° . No interior desse canal é colocado um tubo de alumínio de mesmo comprimento e com $7\frac{3}{4}$ polegadas de diâmetro. O fundo desse tubo é fixado, também, num ângulo de 102° de maneira a ajustar-se perfeitamente na face do carôço do reator.

Dentro do tubo de alumínio a, aproximadamente, 1,00 metro do fundo são colocados três colimadores, dois de ferro e um de chumbo, nessa ordem, cada um deles com 30 cm de comprimento e construídos de tal modo que se tenha na saída do último colimador, um feixe de nêutrons com uma secção reta circular de 8 cm de diâmetro. Na saída do tubo de irradiação são colocados dois outros colimadores, um de parafina e boro revestido de cádmio, com 10 cm de comprimento e uma abertura retangular de 4,5 cm por 9 cm e um outro só de cádmio, colocado após o de parafina com boro, com 95 cm de comprimento e uma secção reta retangular de 4 cm por 8 cm. Esses dois últimos colimadores definem o feixe de nêutrons frios que incide na amostra.

Filtros:

A monocromatização do feixe de nêutrons do espectro térmico do reator, necessária para a medida diferencial de espalhamento de nêutrons é obtida com a utilização de um filtro de berílio policristalino. Para nêutrons de comprimento de onda maior do que duas vezes a maior distância entre os planos cristalinos, o berílio policristalino é quase transparente para nêutrons, devido a ausência do espalhamento coerente de Bragg. Para o berílio policristalino o maior espaçamento entre os planos cristalinos é de $1,98 \text{ \AA}$ o que significa que, para nêutrons de comprimento de onda maior do que $3,96 \text{ \AA}$ o espalhamento de Bragg é nulo. O berílio policristalino é, entre os possíveis filtros de nêutrons, aquele que apresenta as melhores características: baixa secção de choque de absorção e baixa secção de choque de espalhamento incoerente. Resfriando-se o berílio à temperatura do nitrogênio líquido, consegue-se uma redução considerável na secção de choque de espalhamento inelástico. Na região do último degrau de Bragg a secção de choque total passa de 0,45 barns na temperatura de 300°K para 0,045 barns em 100°K . Isso corresponde para 40 cm de berílio, um aumento na intensidade de nêutrons de comprimento de onda maior do que $3,96 \text{ \AA}$ de um fator 6.

Além do filtro para nêutrons térmicos, é usado, também, um filtro para reduzir a alta radiação gama proveniente do reator. Esse filtro é constituído de um monocristal de chumbo crescido no Instituto Tecnológico da Aeronáutica⁽⁴⁶⁾. O monocristal de chumbo, colocado na direção (111) é praticamente transparente a nêutrons de comprimento de onda maior do que 3 \AA não ocasionando, portanto, uma redução considerável na intensidade de nêutrons transmitida pelo filtro de berílio.

A espessura dos filtros foi escolhida a partir das medidas do fluxo de nêutrons térmicos e rápidos e de raios gama efetuadas no canal de irradiação considerado, além disso, para a escolha da espessura do filtro de berílio procurou-se, também, tornar desprezível a influência do penúltimo degrau de Bragg de secção de choque mais alta.

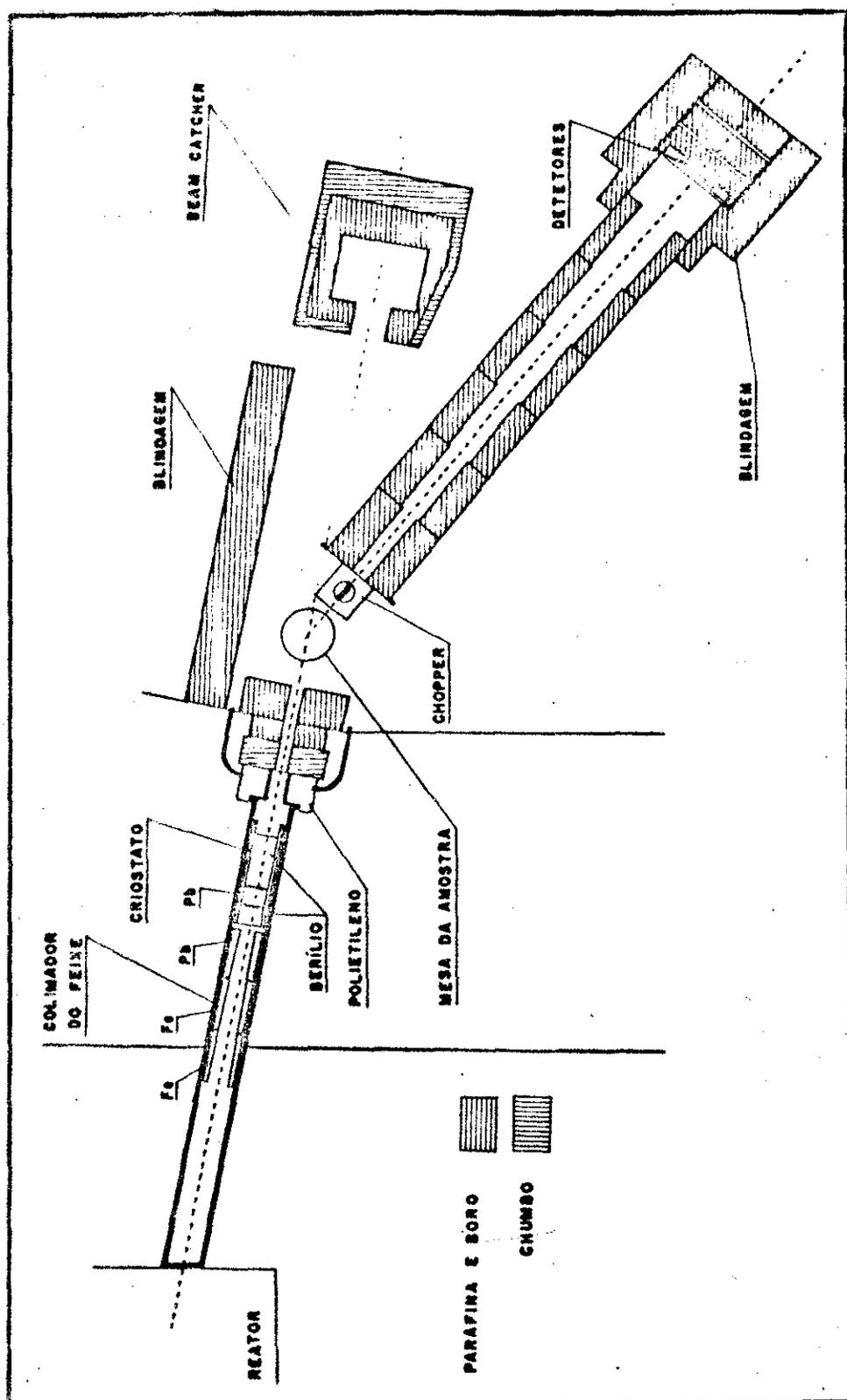


Figura 8 — Espectrômetro de tempo de vôo-filtro de berílio

Considerando esses fatores, as espessuras escolhidas foram de 40 cm para o berílio e 10 cm para o chumbo, sendo ambos de forma cilíndrica com 12 cm de diâmetro.

O espectro de nêutrons transmitido pelos filtros é, como já foi mencionado, constituído pelos nêutrons do espectro térmico do reator cujos comprimentos de onda são maiores do que 3,96 Å (energia menor do que 5,2 mev). A energia média desse espectro é de 3,5 mev com uma largura na meia altura de 2 mev.

Os dois filtros são colocados num criostato que os mantém durante as medidas à temperatura do nitrogênio líquido. O criostato é constituído de aço inoxidável revestido, externamente, com cádmio e é colocado junto com os filtros no interior do tubo de alumínio a 10 cm da saída do canal de irradiação. Parte da radiação espalhada pelos filtros é absorvida pela própria blindagem do reator.

Para possibilitar o resfriamento dos filtros, na temperatura do nitrogênio líquido, o tubo de alumínio é evacuado a uma pressão final de, aproximadamente 10^{-5} mm de mercúrio por meio de um sistema de alto vácuo (bomba de difusão "CENCO" tipo 93422-16 e bomba rotativa "CENCO" tipo HYVAC 7).

A entrada de nitrogênio líquido no criostato é controlada, automaticamente, por meio de um circuito de controle de nível, o consumo de nitrogênio é em média 2 litros por hora.

Para evitar que a radiação, devida principalmente aos raios gama e aos nêutrons rápidos, chegue à área externa do reator são colocadas na saída do canal de irradiação, ao redor do colimador definidor do feixe, blindagens de chumbo, parafina com boro e polietileno. Inicialmente, logo à saída do tubo de irradiação são colocados sacos de polietileno, que moderam parte dos nêutrons rápidos, em seguida têm-se uma porta de chumbo com 10 cm de espessura revestida, internamente, de cádmio; finalmente, já na parte externa do reator são colocados blocos de parafina e boro misturados em partes iguais.

A Figura 9 mostra a disposição dos filtros no criostato e os detalhes do sistema de entrada de nitrogênio líquido.

II.2.2 — Sistema de Pulsação e análise do Feixe Espalhado

O sistema de pulsação do feixe é feito pelo obturador mecânico de nêutrons lentos descrito no item II.1.1. deste trabalho. No arranjo para medidas diferenciais, devido a colimação do feixe incidente na amostra, o comprimento médio das placas do obturador é 9,82 cm. O controle da velocidade de rotação do rotor foi substituído por um outro, mais eficiente e mais estável⁽⁶⁹⁾. Com esse novo sistema de controle, a velocidade de rotação é mantida constante a menos de um erro menor do que 0.5% durante toda a operação do obturador.

A análise energética dos nêutrons espalhados pela amostra e transmitidos pelo obturador é feita através do emprego da técnica de tempo de voo. Os nêutrons após percorrerem uma distância de voo de 3,15 m no interior de um tubo de ferro de 48 cm de diâmetro são detectados e, em seguida, analisados energeticamente por um analisador multicanal de tempo de voo. As características do analisador multicanal já foram descritas detalhadamente no item II.1.3. deste trabalho. O tubo de voo é evacuado a uma pressão de, aproximadamente, 100μ para reduzir a perda de intensidade de nêutrons devido ao espalhamento no ar. Uma série de colimadores construídos com uma mistura de parafina e boro e revestidos com cádmio, são colocados no interior do tubo de voo. Internamente esses colimadores têm a forma de um tronco de pirâmide de base retangular. A função desses colimadores é definir a trajetória de voo dos nêutrons e reduzir a intensidade da radiação de fundo no interior do tubo.

O tubo de voo é sustentado por uma estrutura de ferro que pode girar um torno de um eixo vertical possibilitando medidas de espalhamento em ângulos desde 20° até 90° . Fixo no eixo vertical

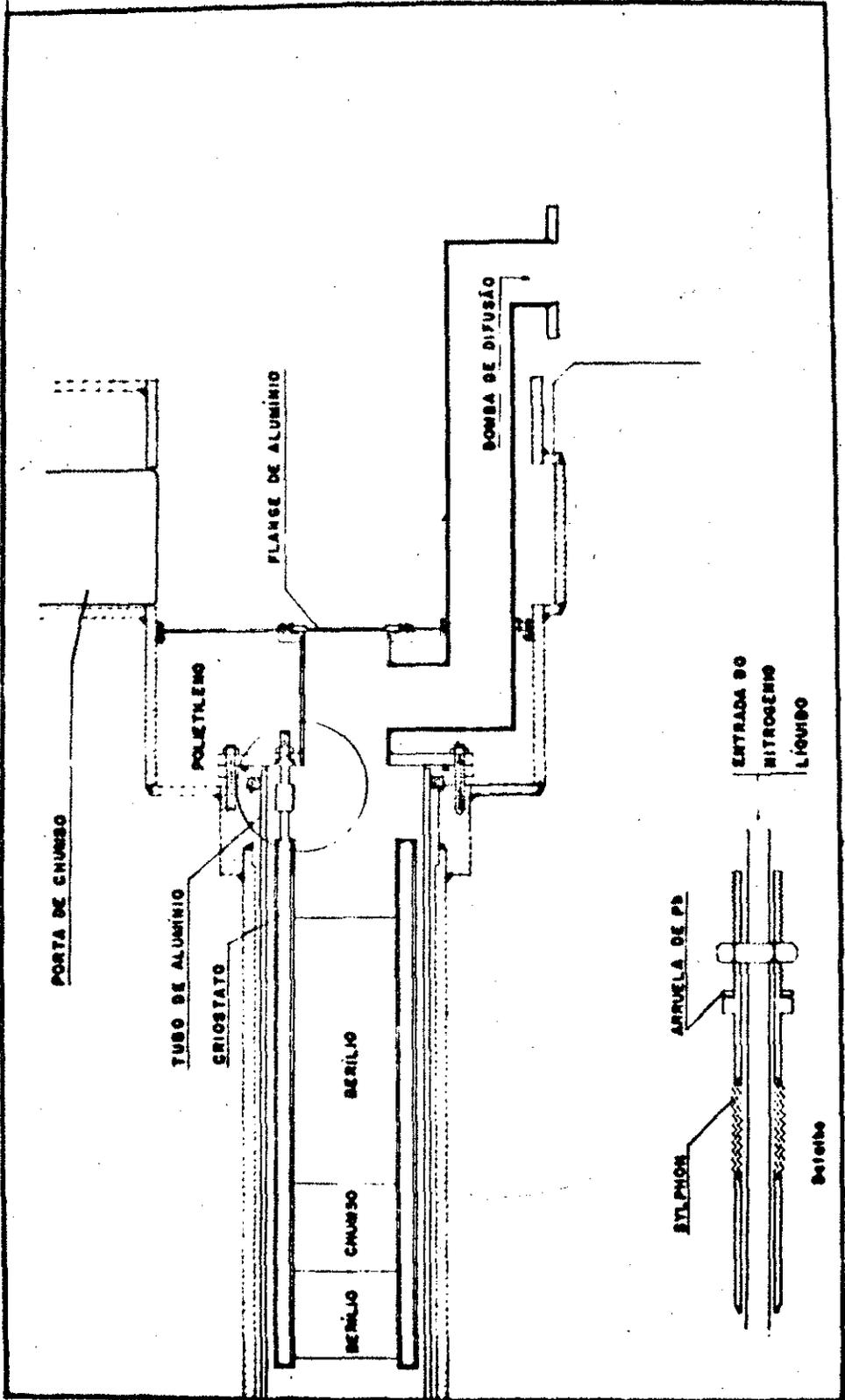


Figura 9 — Sistema de "monocromatização" — filtro de berffio

têm-se um goniômetro que indica o ângulo de espalhamento. Esse eixo sustenta ainda, uma mesa onde é colocada a amostra em estudo. A mesa da amostra é construída com dois graus de liberdade (rotação e translação vertical). O obturador mecânico é, também, sustentado por essa estrutura. A Figura 10 mostra o tubo de vôo, a mesa de amostra, o obturador e a estrutura de sustentação.

II.2.3 — Sistema de Detecção de Nêutrons

a) Feixe Espalhado

Os nêutrons após percorrerem a distância de vôo são detectados por um banco de oito detectores de Hélio-3, modelo 311 da "Texas Nuclear Co". Os detectores têm 1 polegada de diâmetro, 12 polegadas de comprimento e uma pressão de gás de 2 atmosferas. Os detectores são colocados verticalmente, um ao lado do outro, na saída do tubo de vôo. Ao redor do banco de detectores é colocada uma blindagem de parafina com boro para reduzir a intensidade da radiação de fundo da região dos detectores. A blindagem dos detectores é, também, sustentada pela estrutura de ferro que sustenta o tubo de vôo.

A contagem dos nêutrons é feita por um canal de contagens convencional, idêntico àquele descrito no item II.1.2.

b) Feixe Incidente: Monitoração

Um pequeno detector de BF_3 ("Nancy Wood, Co."), modelo micronêutron com 1/4 de polegada de diâmetro, 1 polegada de comprimento efetivo e 45 cm de pressão é usado na monitoração do feixe que incide na amostra. O detector, totalmente revestido com cádmio a menos de uma pequena janela de 0,5 cm de diâmetro, é colocado junto à saída do colimador que define o feixe de nêutrons frios incidentes na amostra. O canal de contagens é idêntico ao descrito no item II.1.2.

II.2.4 — Função Resolução do Espectrômetro

No arranjo para medidas diferenciais, devido a posição do obturador, com as fendas na posição vertical, a geometria essencial do espectrômetro se caracteriza pelas dimensões horizontais da fonte emissora e da fonte detectora de nêutrons. A amostra é considerada como fonte emissora com uma dimensão horizontal $2D_1$, localizada a uma distância L_1 do centro do obturador. A fonte detectora tem uma dimensão horizontal $2D_2$ e está localizada a uma distância L_2 do centro do obturador.

Como já foi mostrado no item II.1.5. a intensidade de nêutrons transmitida pelo obturador depende da relação entre a largura da função transmissão e a largura da função intensidade incidente. A largura da função transmissão é dada por $2d/r = 0,0806$ e a largura da função intensidade incidente pelo menor dos ângulos $2\psi_1 = 2D_1/L_1$ ou $2\psi_2 = 2D_2/L_2$ designado simplesmente por $2\psi = 2D/L$.

No arranjo têm-se:

$$2D_1 = 4,1 \text{ cm}$$

$$L_1 = 30,7 \text{ cm} \quad 2\psi_1 = 0,13$$

$$2D_2 = 20,3 \text{ cm}$$

$$L_2 = 315 \text{ cm} \quad 2\psi_2 = 0,064$$

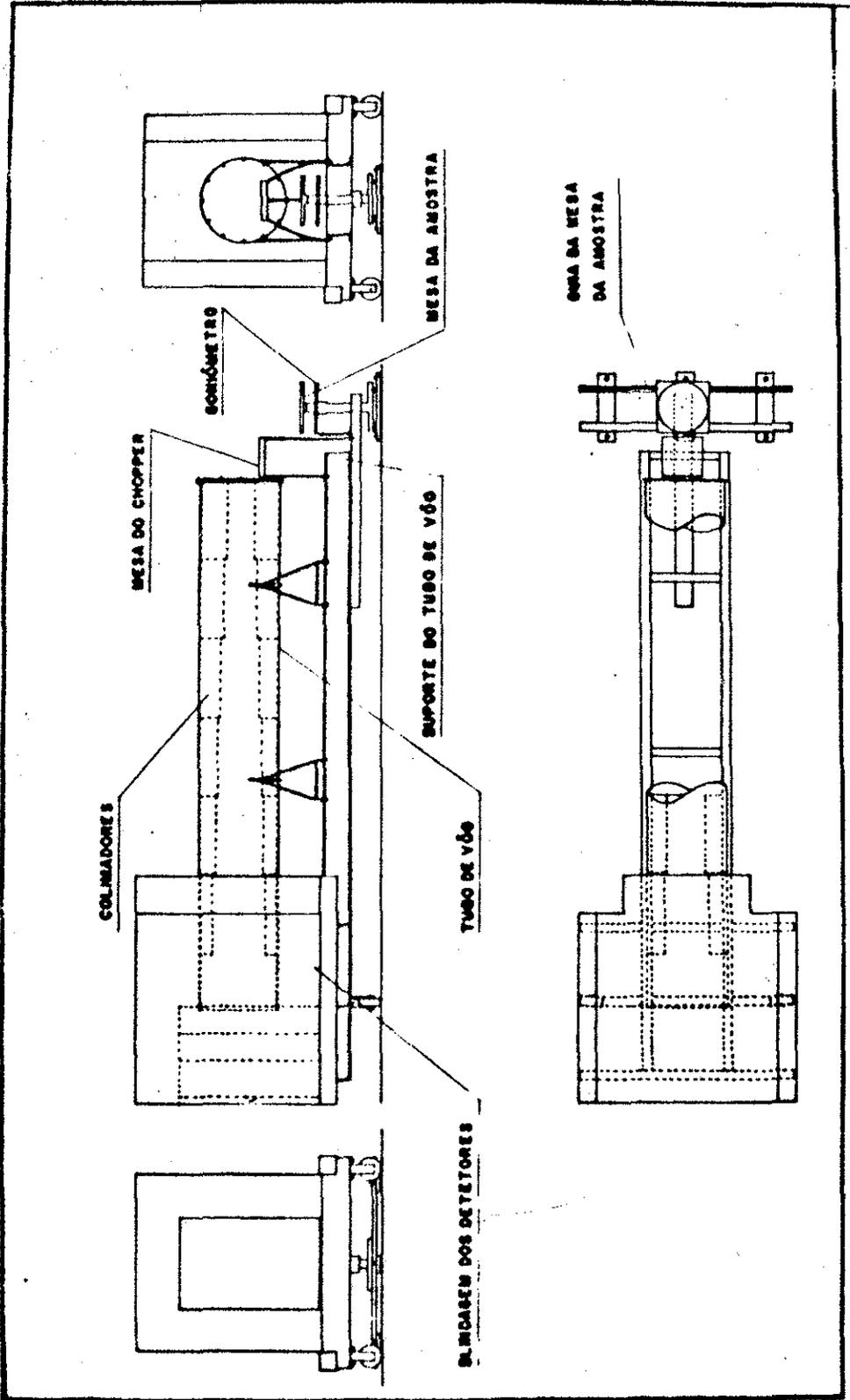


Figura 10 — Sistema do tubo de vácuo e blindagem

Do valor de $2\varphi_1$ e $2\varphi_2$ conclui-se que a largura da função que caracteriza a intensidade incidente é dada por $2D_2/L_2 = 2D/L = 0,0644$.

Considerando os valores de $2d/r$ e $2D/L$ chega-se à seguinte relação para a largura das duas funções

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

Para essa relação, a intensidade transmitida pelo obturador foi estudada detalhadamente, por K. E. Larsson⁽⁴⁴⁾. Ela pode ser expressa, aproximadamente, por uma função gaussiana cuja largura na meia altura é

$$\Gamma_{1/2} = \frac{2D}{L} + \frac{2d}{r} - 2 \sqrt{\left(\frac{d}{r}\right)^2 - \left(\frac{d}{r} - \frac{D}{L}\right)^2} \quad (11.17)$$

Substituindo D , L , d e r por seus respectivos valores chega-se a

$$\Gamma_{1/2} = 0,06444 \text{ ou uma escala de tempo } \delta t_{\omega} = \frac{0,06644}{\omega}$$

onde ω é a velocidade angular do obturador.

Considerando agora as duas outras contribuições para a resolução do espectrômetro, a saber largura do canal do analisador e incerteza na espessura dos detectores, têm-se:

$$\delta_t = \sqrt{\left(\frac{0,06644}{\omega}\right)^2 + \left(0,9394 \frac{\ell}{v}\right)^2 + (0,9394 \Delta)^2} \quad (11.18)$$

onde

ℓ = espessura média dos detectores

v = velocidade do nêutron incidente no detector

Δ = largura do canal

Lembrando que $v = \frac{h}{m\lambda}$, onde h é a constante de Plank, m a massa do nêutron e λ o comprimento de onda associado ao nêutron, chega-se a

$$\delta_t = \sqrt{\left(\frac{0,06644}{\omega}\right)^2 + 5,64 (\ell \lambda)^2 + 0,8825 (\Delta)^2} \quad (11.19)$$

Escrevendo $\lambda = \frac{h}{m} \frac{t}{L}$, onde t é o tempo de voo dos nêutrons de comprimento de onda λ para uma distância L , pode-se expressar a resolução em comprimento de onda,

$$\delta\lambda = \frac{h}{m\lambda} \delta_t$$

substituindo vem

$$\delta\lambda = \frac{h}{m\lambda} \sqrt{\left(\frac{0,06644}{\omega}\right)^2 + 5,64 (\ell \lambda)^2 + 0,8825 (\Delta)^2} \quad (11.20)$$

lembrando que

$$E = \frac{(0,286)^2}{\lambda^2}, \text{ deduz-se que a resolução em energia é dada por}$$

$$\delta E = \frac{0,286}{\lambda^2} \delta\lambda$$

A resolução do espectrômetro foi determinada, experimentalmente, medindo-se a largura do espectro, em tempo de voo, dos nêutrons espalhados elasticamente por uma amostra metálica de vanádio num ângulo de espalhamento de $21,5^\circ$. A medida foi realizada com o obturador a 13.000 rpm, com uma largura de canal de $16 \mu\text{seg}$ e numa distância de voo de 315 cm.

O vanádio foi escolhido por apresentar um espalhamento inelástico totalmente incoerente e um espalhador quase-elástico desprezível. A Figura 11 mostra o espectro de nêutrons espalhados pelo vanádio, obtido com o espectrômetro nas condições operacionais descritas acima.

Para $\omega = 1361 \text{ rd/seg}$ (13.000 rpm), $\ell = 1.84 \text{ cm}$, $\Delta = 16 \mu\text{seg}$ e $\lambda = 3.965 \text{ \AA}$, calculou-se, através da expressão (11-19), a resolução do espectrômetro obtendo-se,

$$\delta_t = 53,9 \mu\text{seg}$$

A largura em tempo do espectro medido é $57 \pm 4 \mu\text{seg}$, dividindo-se pelo fator 1.0645, ver item 11.1.5., obtém-se para a resolução experimental

$$\delta_{t_{\text{exp}}} = 54 \pm 4 \mu\text{seg}$$

Em comprimento de onda a resolução, para as características operacionais da medida resulta,

$$\delta\lambda = 0,067 \text{ \AA}$$

Em energia têm-se

$$\delta E = 0,3 \text{ mev}$$

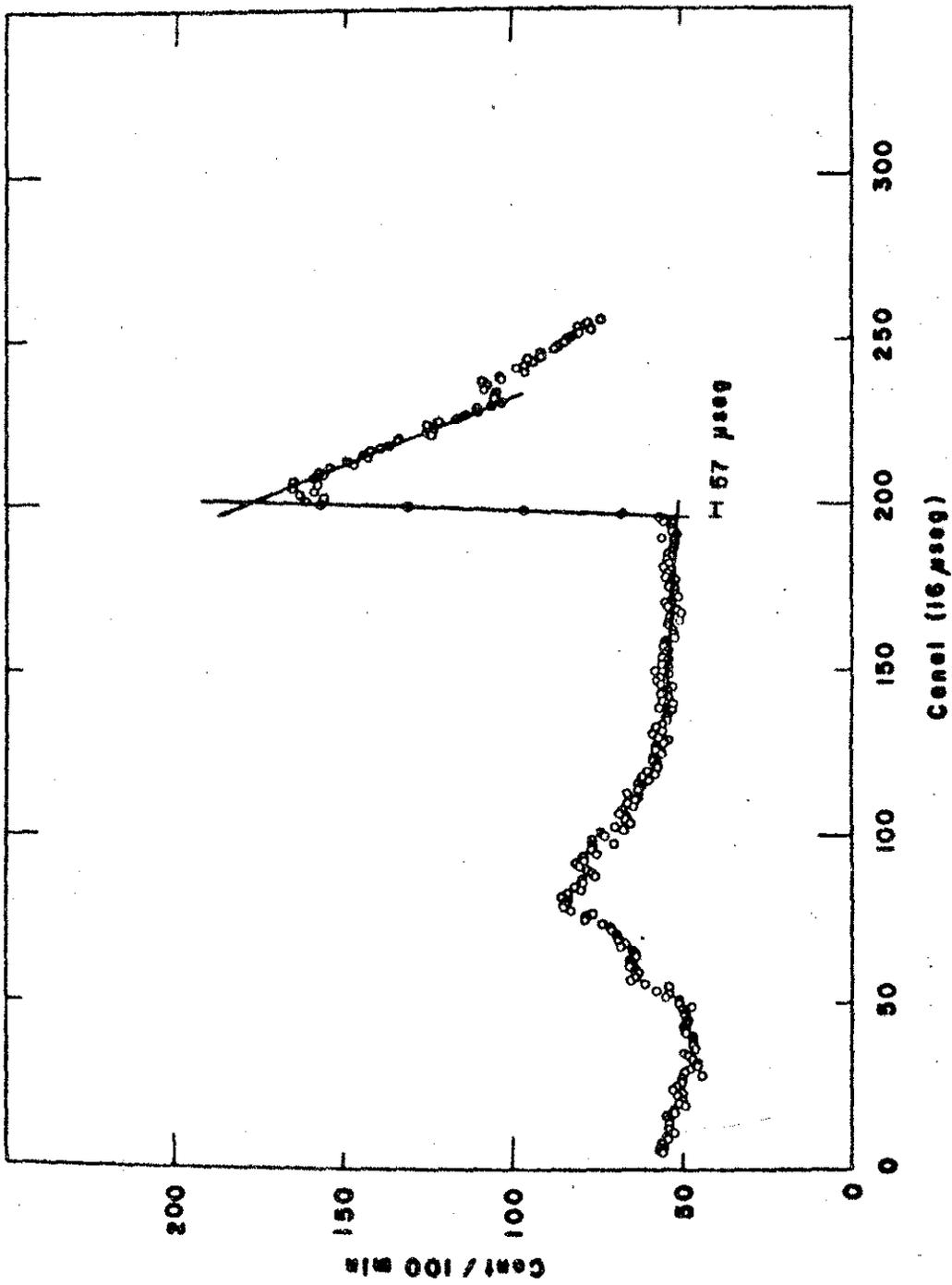


Figura 11 — Espectro de nêutrons espalhados pelo vanádio. Ângulo de espalhamento $\theta = 21,5^\circ$

CAPÍTULO III

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE ESPALHAMENTO DE NÊUTRONS LENTOS

III.1 — Observações Gerais

A análise da dinâmica dos movimentos microscópicos da matéria é relativamente fácil em dois casos limites: quando todos os movimentos são essencialmente individuais, não havendo interações entre eles (caso de um gás ideal) e quando todos os movimentos são essencialmente coletivos (caso de um cristal ideal). A presença num sistema de ambos os tipos de movimentos, como é o caso específico dos líquidos, torna bastante difícil a análise das propriedades dinâmicas da matéria. Há, no entanto, um método geral para expressar a dinâmica da matéria, que pode ser usado não somente nos dois casos limites já mencionados, mas também, nos casos intermediários. Esse método é baseado em funções de correlação espaço-tempo.

No espalhamento de nêutrons lentos por um sistema arbitrário de átomos, o nêutron pode interagir com um átomo isoladamente ou com o sistema inteiro dos átomos. Isto significa que os átomos, num dado sistema, podem participar do espalhamento de duas maneiras; em alguns aspectos eles atuam coletivamente e, em outros, como uma série de centros espalhadores individuais. Esse fato faz com que certas características do espalhamento possam ser tratadas com a introdução das idéias de espalhamento coerente e incoerente. Pode-se mostrar que a secção de choque de espalhamento para nêutrons lentos consiste de duas partes: uma parte em consequência do comportamento coletivo dos átomos e uma parte incoerente, devido o comportamento individual dos átomos.

Van Hove⁽²⁷⁾, provou que na primeira aproximação de Born, usando o pseudo potencial de Fermi, a secção de choque de espalhamento diferencial para nêutrons lentos, num sistema de átomos idênticos, pode sempre ser expressa em termos de funções de correlação espaço-tempo. A secção de choque de espalhamento coerente é dada por uma transformada dupla de Fourier de uma função de correlação espaço-tempo $G(\vec{r}, t)$ e a secção de choque de espalhamento incoerente por uma transformada dupla de Fourier de uma auto-função de correlação espaço-tempo $G_s(\vec{r}, t)$. No caso geral as funções de correlação são complexas. No domínio clássico elas são reais e têm um significado físico simples e intuitivo. Dado um átomo na origem no instante $t=0$, a função $G(\vec{r}, t)$, no limite clássico, define a probabilidade de se encontrar um átomo numa determinada distância r , num dado instante t . O átomo na posição (\vec{r}, t) pode ser o mesmo que estava na origem no instante $t=0$, ou pode ser outro. A função $G_s(\vec{r}, t)$, no limite clássico, define uma probabilidade de se encontrar na posição (\vec{r}, t) o mesmo átomo que estava na origem no instante $t=0$.

Freqüentemente é mais conveniente discutir o espalhamento de nêutrons lentos em termos das funções $I(\vec{Q}, t)$ e $I_s(\vec{Q}, t)$ denominadas, respectivamente, função intermediária de espalhamento coerente e incoerente e definidas formalmente como transformadas de Fourier no espaço das funções de correlação espaço-tempo. A função $I(\vec{Q}, t)$ é a transformada de $G(\vec{r}, t)$ e a função $I_s(\vec{Q}, t)$ a transformada de $G_s(\vec{r}, t)$.

A secção de choque de espalhamento, duplamente diferenciada, pode ser expressa diretamente em termos das funções de espalhamento $S_{\text{coer}}(\vec{Q}, \omega)$ e $S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega)$ definidas como transformadas duplas de Fourier das funções de correlação espaço-tempo.

As funções $S_{\text{coer}}(\vec{Q}, \omega)$ e $S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega)$ são também conhecidas como Lei de espalhamento coerente e incoerente, respectivamente. As grandezas $\hbar\vec{Q}$ e $\hbar\omega$ são respectivamente, as transferências de quantidade de movimento e de energia entre os nêutrons e o sistema espalhador. As funções intermediárias de espalhamento são as transformadas intermediárias das transformações de $S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega)$ para $G_s(\vec{r}, t)$ e de $S_{\text{coer}}(\vec{Q}, \omega)$ para $G(\vec{r}, t)$.

No caso de sólidos, o espalhamento coerente e incoerente podem ser divididos numa parte elástica e numa parte inelástica. O espalhamento inelástico é o resultado das variações rápidas da função de correlação para tempos pequenos ($t \lesssim 10^{-13}$ seg) enquanto que o espalhamento elástico é o resultado da função de correlação ser independente do tempo para tempos grandes ($t > 10^{-13}$ seg). Fisicamente, isto significa que após intervalos de tempo bem maiores do que 10^{-13} seg o quadrado do deslocamento médio de um átomo atinge seu valor de equilíbrio.

No estado líquido, os modelos mais recentes consideram uma combinação de dois tipos de movimentos. Do primeiro tipo são as vibrações rápidas semelhantes aos movimentos de um corpo sólido. Nos líquidos dos monoatômicos, esses movimentos são as vibrações dos átomos em relação às suas posições de equilíbrio; nos líquidos moleculares esses movimentos são oscilações translacionais, vibrações rotacionais e vibrações dos átomos em relação ao centro de massa da molécula. Do segundo tipo são os deslocamentos lentos e aperiódicos dos átomos ou moléculas e que dão aos líquidos uma característica de ordem, somente a curto-alcance. Em consequência desse segundo tipo de movimento, a posição média de um átomo ou do centro de massa de uma molécula não é estacionária, mas desloca-se translacionalmente, em outras palavras, o átomo ou molécula difunde-se no interior do líquido.

A curva que representa a distribuição energética dos nêutrons espalhados por um líquido, em função do ângulo de espalhamento, pode ser dividida em duas partes; uma que corresponde ao espalhamento inelástico, similar à obtida no espalhamento em sólidos e, uma outra, que corresponde a um espalhamento quase-elástico. Evidentemente a transição de um líquido para um cristal envolve a transformação do espalhamento quase-elástico num espalhamento puramente elástico. O espalhamento inelástico, num intervalo de transferências de energia $|\Delta E| < 10^{-3}$ ev é devido, principalmente às trocas de energia com os movimentos quantizados dos átomos ou moléculas nos líquidos, isto é, movimentos considerados como do primeiro tipo na classificação mencionada acima. O espalhamento quase-elástico envolve pequenas transferências de energia, $|\Delta E| < 10^{-3}$ ev, sendo consequência, principalmente, do processo de difusão que usualmente é considerado numa aproximação clássica. O resultado experimental do espalhamento quase-elástico é um alargamento do espectro de nêutrons que incide na amostra.

Como a dinâmica de um determinado sistema pode ser expressa pelas funções de correlação espaço-tempo, bastaria a sua determinação através da medida da secção de choque duplamente diferenciada para se ter as propriedades dinâmicas de um sistema. Infelizmente, devido à imprecisão e ao reduzido volume de dados experimentais, não é possível a determinação da função de correlação através da secção de choque de espalhamento. O que geralmente se faz é formular modelos para as propriedades dinâmicas do sistema, determinar a função de correlação espaço-tempo baseando-se no modelo formulado, calcular a secção de choque de espalhamento e comparar com os resultados experimentais para verificar o relativo sucesso do modelo. Quando os modelos são bem estabelecidos, baseados em teorias inteiramente satisfatórias, como ocorre no caso específico dos sólidos, as funções de correlação podem ser obtidas com exatidão. Isso, infelizmente, não acontece com os líquidos, pois devido a inexistência de uma teoria satisfatória torna-se difícil o estabelecimento de modelos para suas propriedades dinâmicas.

Na maioria dos cálculos de espalhamento incoerente citados na literatura, têm sido feitas hipóteses simplificadoras para a função de auto-correlação espaço-tempo $G_s(\vec{r}, t)$. G. H. Vineyard⁽⁷⁹⁾ mostra no seu trabalho sobre espalhamento em líquidos, que em muitos dos modelos idealizados de interesse que puderam ser tratados exatamente, $G_s(\vec{r}, t)$ é uma função gaussiana no espaço, com uma largura na meia altura dependente do tempo. Isso é verificado em gases ideais, sólidos harmônicos e sistemas nos quais as partículas se difundem segundo a equação clássica de Langevin. Ele propôs, então, usar a forma gaussiana, também, em casos mais gerais. Para líquidos a representação gaussiana para G_s é particularmente bem aceita na discussão dos resultados do espalhamento^(72,79).

Escrevendo-se $G_s(\vec{r}, t)$ na aproximação gaussiana impõe-se que a dinâmica de uma partícula seja totalmente caracterizada pela função largura da gaussiana. Essa aproximação é interessante, visto que a interpretação dos resultados experimentais se torna bastante simplificada. A interpretação do espectro de

nêutrons espalhados incoerentemente se reduz na determinação de uma forma apropriada para a função largura.

Examinando-se os cálculos da função correlação $G_s(\vec{r}, t)$ para sólidos harmônicos e gases ideais, chega-se a um significado físico para a função largura aparentemente bastante simples. A função largura é o deslocamento quadrático médio de uma partícula durante um determinado intervalo de tempo.

Na região de tempos pequenos ($t < 10^{-12}$ seg) pode-se mostrar^(5,76,79), que a função largura para um gás ideal é idêntica àquela para um sólido harmônico. Este comportamento é correto para qualquer sistema de partículas, visto que para intervalos de tempo muito pequenos todos os movimentos produzem deslocamentos em linha reta e, então, a função largura (deslocamento quadrático médio) varia com o quadrado do tempo. Todos os modelos para os quais o limite para tempos arbitrariamente pequenos pode ser tomado, mostram esse comportamento. O modelo da difusão contínua em líquidos⁽⁷⁹⁾ é puramente clássico e, dessa forma, não pode ser definido para tempos arbitrariamente pequenos. O modelo da difusão contínua assume, para qualquer intervalo de tempo, uma trajetória não linear para as partículas e o cálculo da função largura é baseado no comportamento assintótico da função G_s para tempos longos.

Conhecida a função largura para um determinado número de modelos especiais e o comportamento assintótico da função largura, para tempos pequenos e longos, a descrição da dinâmica das partículas de um sistema espalhador se reduz na determinação do comportamento da função largura para tempos do intervalo, ($10^{-13} - 10^{-12}$ seg).

Em se tratando de espalhamento de nêutrons em líquidos, é mais simples relacionar a função largura com uma função de correlação de velocidades do que diretamente com deslocamentos^(55,68,72). A função de correlação de velocidades descreve a relação existente entre as velocidades de uma partícula em dois instantes diferentes.

Em líquidos, nenhuma das determinações até agora feitas, para a função de correlação-tempo, pode ser apontada como firmemente baseada nas equações de movimento. Vários modelos têm sido propostos, através dos quais foi possível a obtenção de algumas informações sobre as características mais essenciais dos movimentos atômicos em líquidos. Desta maneira, foi possível compreender a maioria dos resultados experimentais que a primeira vista poderiam ser um tanto surpreendentes, como por exemplo, as idéias de movimentos oscilatório e difusivo simultâneo. Será bom lembrar que os modelos, em geral, são incompletos, podendo expressar somente algumas propriedades mais gerais dos líquidos.

Nos líquidos, a função largura $\rho(t)$ pode ser dividida em duas partes, uma de natureza mais ou menos cristalina e outra de origem difusiva⁽³⁷⁾. Para esta última parte têm sido propostos alguns modelos dinâmicos que procuram expressar as propriedades gerais dos líquidos. Nesses modelos as propriedades específicas dos diversos líquidos são ignoradas. Entre os modelos mais importantes para a parte difusiva dos movimentos moleculares no estado líquido, pode-se mencionar: o modelo da difusão de G. H. Vineyard⁽⁷⁹⁾, o modelo da difusão por saltos proposto por K. S. Singwi e A. Sjölander⁽⁷¹⁾, o modelo global de P. A. Egelstaff⁽¹³⁾ e o modelo estocástico desenvolvido por A. Rahmân, K. S. Singwi e A. Sjölander⁽⁵⁵⁾.

Todos esses modelos são mais realistas no caso de líquidos monoatômicos. Para líquidos mais complexos, os modelos deveriam, também, levar em consideração a contribuição dos graus de liberdade interna da molécula no processo de difusão. Isso não ocorre em nenhum dos modelos citados acima. Para líquidos hidrogenados, a experiência mostrou que os movimentos dos prótons em relação ao centro de massa da molécula contribuem significativamente para o espalhamento quase-elástico de nêutrons; além disso, há fortes evidências experimentais de que a barreira de potencial, para as ortações internas numa molécula, têm também, um papel de destaque no processo de difusão^(20,38,39,43).

A formulação quântica de Zemach e Glauber⁽⁸²⁾ que leva em consideração os graus de liberdade de translação, rotação e vibração das moléculas foi usada por B. A. Dasannacharya⁽¹⁰⁾ para

explicar o resultado do espalhamento de nêutrons no metano líquido. Nessa formulação, a parte translacional dos movimentos foi considerada como um movimento de difusão simples. Infelizmente, os resultados previstos para a linha quase-elástica não concordaram com os resultados experimentais obtidos por outros pesquisadores⁽³⁰⁾.

Recentemente, K. E. Larsson e L. Bergstedt⁽⁴⁰⁾, propuseram uma expressão para a secção de choque de espalhamento quase-elástico em líquidos hidrogenados baseada num modelo semelhante ao modelo de difusão por saltos⁽⁷¹⁾, que leva em consideração os movimentos internos da molécula. O movimento dos prótons é descrito como uma superposição do movimento do próton, com relação ao centro de massa da molécula com o movimento do próprio centro de massa.

Para transferências, relativamente grandes, de energia, $|\Delta E| > 10^{-3}$ eV, onde predominam os movimentos rápidos é possível, em primeira aproximação, usar para a interpretação dos resultados experimentais, o mesmo formalismo usado para sólidos, visto que não existe um tratamento mais rigoroso que seja inteiramente satisfatório. Em contraste com os sólidos, a aproximação harmônica aplica-se grosseiramente para os líquidos e se o conceito de modos normais é introduzido, será bom lembrar que esses são oscilações muito amortecidas e seu espectro é fortemente dependente da temperatura, o que não acontece nos sólidos. Assumindo que os modos rotacionais refletidos pelos prótons possam ser descritos por um modelo do oscilador, então a secção de choque total de espalhamento por próton como função da energia incidente pode ser estimada. Para nêutrons de comprimentos de onda longos, a contribuição dominante para o espalhamento vem do processo no qual os nêutrons ganham energia como resultado de uma desexcitação de um modo torsional, correspondendo, num problema de reticulado, a um processo de aniquilação de um fonon. Em primeira aproximação, pode-se usar o modelo de Debye para descrever o modo torsional e chegar a uma expressão para secção de choque total de espalhamento, proporcional ao comprimento de onda do nêutron incidente^(5,33).

III.2 – Formulação Matemática

De acordo com Van Hove⁽²⁷⁾, a secção de choque de espalhamento duplamente diferenciada para nêutrons lentos, num sistema de N átomos idênticos, pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = N \frac{k}{K_0} \{ a_{coer}^2 S_{coer}(\vec{Q}, \omega) + a_{inc}^2 S_{inc}(\vec{Q}, \omega) \} \quad (III.1)$$

A secção de choque é expressa separadamente numa parte coerente e numa parte incoerente. As duas amplitudes de espalhamento, que caracterizam a grandeza da interação nêutron-núcleo, são representadas por a_{coer} e a_{inc} , respectivamente, amplitude de espalhamento coerente e incoerente. A dinâmica do sistema espalhador é caracterizada pelas funções $S_{coer}(\vec{Q}, \omega)$ e $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ conhecidas, respectivamente, por lei de espalhamento coerente e incoerente. As transferências de energia $\hbar\omega$ e de quantidade de movimento $\hbar\vec{Q}$ estão relacionadas com os vetores de onda inicial e final do nêutron, respectivamente \vec{k}_0 e \vec{k} por meio das seguintes expressões:

$$\hbar\vec{Q} = \hbar(\vec{k}_0 - \vec{k}) \quad (III.2)$$

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m} (k_0^2 - k^2) \quad (III.3)$$

onde m representa a massa do nêutron.

Para a maioria dos sistemas espalhadores, incluindo os líquidos, as funções de espalhamento S_{coer} e S_{inc} são obtidas através das funções de correlação espaço-tempo⁽²⁷⁾ para as quais é possível a formulação de modelos relativamente simples para as propriedades dinâmicas dos sistemas espalhadores.

Classicamente a função de correlação espaço-tempo é definida pela equação:

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{n,m} \langle (\vec{r} + \vec{r}_n(0) - \vec{r}_m(t)) \rangle \quad (\text{III.4})$$

onde $r_m(t)$ é o vetor posição do átomo m no instante t e o símbolo $\langle \dots \rangle$ significa uma média térmica para os instantes iniciais. A somatória pode ser calculada para $n = m$ dando a chamada função de correlação "própria" ou auto-função de correlação $G_s(\vec{r}, t)$, que é a média da posição de uma mesma partícula em função do tempo; para $n \neq m$ tem-se a função de correlação "distinta" $G_d(\vec{r}, t)$, que caracteriza o movimento de duas partículas diferentes.

A auto função de correlação $G_s(\vec{r}, t)$ está relacionada com a lei de espalhamento incoerente $S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega)$, através de uma transformada dupla de Fourier e a função de correlação espaço-tempo completa $G(\vec{r}, t)$ que inclui a parte "própria" e a parte "distinta" está relacionada com a lei de espalhamento coerente $S_{\text{coer}}(\vec{Q}, \omega)$

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

$$S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int e^{i(\vec{Q} \cdot \vec{r} - \omega t)} G_s(\vec{r}, t) d\vec{r} dt \quad (\text{III.6})$$

Frequentemente é mais conveniente expressar o espalhamento em termos de funções intermediárias de espalhamento, definidas como transformadas de Fourier no espaço das funções de correlação.

$$I(\vec{Q}, t) = \int e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} G(\vec{r}, t) d\vec{r} \quad (\text{III.7})$$

$$I_s(\vec{Q}, t) = \int e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} G_s(\vec{r}, t) d\vec{r} \quad (\text{III.8})$$

As funções de espalhamento $S_{\text{coer}}(\vec{Q}, \omega)$ e $S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega)$ são simplesmente as transformadas de Fourier no tempo das funções intermediárias de espalhamento.

Neste trabalho a atenção será dirigida especificamente para o espalhamento incoerente de nêutrons, visto que para substâncias hidrogenadas o espalhamento é quase todo desse tipo, devido ao alto valor da amplitude de espalhamento nuclear incoerente do próton.

Escrevendo a função de auto correlação espaço-tempo na aproximação gaussiana, tem-se:

$$G_s(\vec{r}, t) = (2\pi \rho(t))^{-3/2} \exp\left(\frac{-r^2}{2\rho(t)}\right) \quad (\text{III.9})$$

onde $\rho(t)$ é a função largura da gaussiana.

Nessa aproximação a função intermediária de espalhamento incoerente é expressa da seguinte forma:

$$I_s(\vec{Q}, t) = e^{-Q^2 \frac{\rho(t)}{2}} \quad (\text{III.10})$$

e a função de espalhamento incoerente $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-i\omega t} + e^{-Q^2 \frac{\rho(t)}{2}} dt \quad (\text{III.11})$$

Pode ser mostrado^(5,68,79), que num sistema clássico, a função largura $\rho(t)$ é expressa por

$$\rho(t) = \frac{1}{3} \int_0^t (t-t') \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t') \rangle dt \quad (\text{III.12})$$

onde $\langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t') \rangle$ é a função de auto correlação de velocidades.

Para um gás ideal a função de correlação para velocidades é constante, pois não existe interação entre as partículas. Para um sólido harmônico ela é uma função harmônica. Nos dois casos $\rho(t)$ é quadrática em t . Entretanto, para os movimentos difusivos, a função de correlação tende para zero para tempos longos, isso significa que $\rho(t)$ torna-se linear para tempos longos.

$$\rho(t) = \text{const} + 2Dt \quad (\text{III.13})$$

onde $D = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle$ é o coeficiente de auto difusão macroscópico.

Substituindo-se (III-13) em (III-9) tem-se

$$G_s(\vec{r}, t) = (4\pi \cdot D \cdot t)^{-3/2} \exp\left(\frac{-r^2}{4 D t}\right) \quad (\text{III.14})$$

A expressão acima é a solução da equação clássica de difusão

$$DV^2 G_s(\vec{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} G_s(\vec{r}, t) \quad (\text{III.15})$$

Por essa razão (III-13) caracteriza o modelo da difusão contínua para líquidos, proposto por Vineyard⁽⁷⁹⁾.

Nesse modelo a lei de espalhamento incoerente é dada por

$$S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-i\omega t} e^{-Q^2 D \cdot t} dt \quad (\text{III.16})$$

integrando-se, obtém-se

$$S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{Q^2 D}{\omega^2 + (Q^2 D)^2} \quad (\text{III.17})$$

Esse resultado mostra que, considerando um modelo de difusão contínua, a componente incoerente da secção de espalhamento diferencial é uma função lorentziana de largura dada por $2 \hbar D Q^2$.

O modelo da difusão por saltos de Singwi e Sjölander envolve dois intervalos de tempo. Durante um intervalo de tempo T_0 , a molécula executa um movimento oscilatório como num sólido e em seguida, durante um intervalo T_1 , ela difunde-se com um movimento contínuo. Se $T_1 \ll T_0$ o mecanismo da difusão torna-se essencialmente uma difusão por saltos e a função de espalhamento incoerente é também, uma lorentziana. Nessas condições, a largura da lorentziana é dada por

$$\Delta E = \frac{2\hbar}{T_0} \left(1 - \frac{e^{-2W}}{1 + DQ^2 T_0} \right) \quad (\text{III.18})$$

onde e^{-2W} é o fator de Debye Waller que caracteriza o movimento oscilatório.

$$2W = \frac{1}{6} Q^2 \langle u^2 \rangle \quad (\text{III.19})$$

onde $\langle u^2 \rangle$ é o deslocamento quadrático médio para as oscilações.

Recentemente, K. E. Larsson e L. Bergstedt⁽⁴⁰⁾ desenvolveram expressões para a componente incoerente da secção de choque de espalhamento quase-elástico em líquidos hidrogenados baseadas num modelo que assume os movimentos moleculares em líquidos hidrogenados, divididos em dois tipos: movimentos do centro de massa da molécula e movimentos relativos ao centro de massa.

O movimento do centro de massa da molécula é caracterizado por um período vibracional T_0 no qual a molécula é considerada "ligada" a suas vizinhas e por um período difusivo T_1 no qual a molécula é considerada "livre". A vibração da molécula origina um fator de Debye-Waller.

$$2W_0 = \frac{1}{6} \langle r_0^2 \rangle Q^2 \quad (\text{III.20})$$

onde $\langle r_0^2 \rangle$ é o deslocamento quadrático médio da vibração.

Os movimentos relativos no centro de massa são principalmente devido aos prótons. Durante um intervalo de tempo T_0 os prótons vibram em relação ao centro de massa da molécula, no fim

desse período eles executam um salto de uma certa distância ℓ , durante um pequeno intervalo de tempo T_1 .

A vibração dos prótons origina um fator de Debye Waller dado por

$$2W_1 = \frac{1}{6} \langle r_1^2 \rangle Q^2 \quad (III.21)$$

onde $\langle r_1^2 \rangle$ é o deslocamento quadrático médio do próton durante a oscilação.

Nas expressões obtidas por Larsson e Bergstedt foi considerada a hipótese de que $T_1 < T_0$, isto é, o tempo durante o qual o próton está "livre" movendo-se em relação ao centro de massa da molécula é muito menor do que o tempo durante o qual o próton oscila.

A função de espalhamento determinada para esse modelo só tem a forma de uma lorentziana quando são feitas determinadas hipóteses para os tempos de relaxação T'_0 , T'_1 , T''_0 e T''_1 . De particular interesse é o comportamento assintótico da função largura ΔE , para valores pequenos e grandes de Q^2 , em dois casos limites:

Caso I

$T'_0 \gg T'_1$; as moléculas permanecem fixas em relação a suas vizinhas. Este é o caso de líquidos com coeficientes de auto-difusão pequenos. Neste caso a função de espalhamento é uma lorentziana.

A largura ΔE para $Q \rightarrow 0$, é

$$\Delta E = 2\hbar \left(\frac{\langle \ell^2 \rangle}{6T_0} + \frac{\langle r_1^2 \rangle}{6T_0} \right) Q^2 \quad (III.22)$$

$Q \rightarrow 0$

para $Q \rightarrow \infty$ tem-se

$$\Delta E = \frac{2\hbar}{T_0} \quad (III.23)$$

$Q \rightarrow \infty$

Caso II

$T'_1 \gg T'_0$ este caso corresponde ao oposto do caso anterior. Os líquidos têm coeficientes de auto difusão grandes. A função espalhamento é, ainda, uma lorentziana cuja largura ΔE no limite de $Q \rightarrow 0$ e $Q \rightarrow \infty$ é

$$\Delta E = 2\hbar \left(D + \frac{\langle \ell^2 \rangle}{6T_0} + \frac{\langle r_1^2 \rangle}{6T_0} \right) Q^2 \quad (III.24)$$

$Q \rightarrow 0$

$$\Delta E = 2\hbar \left(\frac{1}{T_0} + DQ^2 \right) \quad (III.25)$$

$Q \rightarrow \infty$

Como nos dois casos acima mencionados a secção de choque tem a forma de Lorentziana, uma integração em energia pode ser facilmente realizada⁽⁴⁰⁾ obtendo-se uma distribuição angular dada pela expressão:

Caso I

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = a^2 \frac{K}{K_0} e^{-2W_i - 2W_e} \quad (III.26)$$

Caso II

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = a^2 \frac{K}{K_0} e^{-2W_i} \quad (III.27)$$

Essas expressões mostram que a intensidade angular é governada pelos fatores de Debye-Waller devido aos movimentos do centro de massa da molécula e dos prótons. Quando a molécula difunde-se de uma maneira quase contínua (caso II), somente um fator de Debye Waller determina $d\sigma/d\Omega$. Isso está em desacôrdo com a distribuição angular constante prevista quando da aplicação de um modelo de difusão simples para a parte translacional dos movimentos moleculares⁽¹⁰⁾.

Do espectro de nêutrons, espalhado inelasticamente por um líquido, pode ser determinada uma distribuição de frequências generalizada $f(\omega)$, correspondendo a uma distribuição de modos normais semelhantes a um sólido. A melhor maneira de se obter essa distribuição é estudar o espectro espalhado $\vec{k}/k_0 S(\vec{Q}, \omega)$ para várias energias incidentes e ângulos de espalhamento^(15,17). No caso de não se poder cobrir, suficientemente, toda a região do espaço (\vec{Q}, ω) pode ser usado um método aproximado para a determinação de $f(\omega)$. Esse método consiste em se fazer uso da fórmula de expansão de fonons desenvolvida para um sólido, aproveitando somente o primeiro termo (aproximação de um fonon)⁽³⁷⁾.

Neste caso, $f(\omega)$ é obtida da expressão:

$$f(\omega) \sim S(\vec{Q}, \omega) \frac{\omega}{Q^2} \frac{1}{1 - \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2K_B T}\right)} e^{2W} \quad (III.28)$$

Lembrando que a secção de choque de espalhamento incoerente é dada por:

$$\frac{d^2\sigma_{inc}}{d\Omega dE} = N \frac{\vec{k}}{K_0} a_{inc}^2 S_{inc}(\vec{Q}, \omega) \quad (III.29)$$

Vem substituindo (III-28) na expressão acima:

$$\frac{d^2\sigma_{inc}}{d\Omega dE} \sim \frac{Q^2 \vec{K}}{\omega} e^{-2W} \left(e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1 \right)^{-1} f(\omega) \quad (III.30)$$

Considerando a aproximação de Debye para o espectro de frequência é possível obter-se uma expressão para a secção de choque total de espalhamento em função da energia do nêutron incidente⁽⁵⁾.

$$\sigma(E_i) \sim \frac{m}{M} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \left(\frac{KT}{E_i}\right)^{1/2} \quad \text{ou} \quad (III.31)$$

$\sigma \rightarrow 1$

em função do comprimento de onda do nêutron incidente

$$\sigma(\lambda) \sim \frac{m}{M} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \frac{(KT)^{1/2}}{0.286} \lambda \quad (III.32)$$

onde m é a massa do nêutron, M a massa do oscilador, T a temperatura e θ_D a temperatura de Debye.

Nessas condições a secção de choque de espalhamento é inversamente proporcional a $E_i^{1/2}$ ou diretamente proporcional a λ com um coeficiente de proporcionalidade, função da temperatura de Debye da substância em estudo.

CAPÍTULO IV

OBTENÇÃO E TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

IV.1 – Medidas Integrais

IV.1.1 – Detalhes Experimentais

Ae medidas de transmissão de nêutrons lentos em álcoois foram obtidas com o espectrômetro de tempo de voo descrito na secção II.1 deste trabalho. Na Figura 1 foi mostrado o arranjo experimental utilizado.

Com a finalidade de reduzir a intensidade de nêutrons epitérmicos, que como foi visto no item (II.1.6) constituem a principal fonte de radiação de fundo, foram colocados na saída do obturador filtros de nêutrons, que reduzem a intensidade dessa componente. Para as medidas na região, desde 4,0 Å até 10,0 Å, usou-se como filtro um monocristal de chumbo de 9,0 cm de espessura, colocado na direção do plano (111). Nas medidas desde 1 Å até 4,0 Å, usou-se como filtro um bloco de chumbo policristalino de 10,0 cm de espessura e uma placa de lucite com 2,5 mm de espessura.

Dependendo da região de energia em que se está interessado, a distância de voo pode ser escolhida no intervalo, desde 1,00 metros até 3,30 metros.

A trajetória dos nêutrons é definida por três diafragmas retangulares de cádmio, S_1 (2 cm x 2 cm), S_2 (4,0 cm x 2,0 cm) e S_3 (5,0 cm x 3,0 cm).

O fato de se usar apenas um detetor e um colimador que define um feixe incidente de 2,5 cm por 1,0 cm, portanto, muito menor do que a abertura do obturador (11,0 cm por 4,0 cm), resulta numa redução da intensidade transmitida para uma dada resolução^(2,25). Entretanto, para a maioria das

medidas de transmissão efetuadas com o espectrômetro, nas quais é utilizado diretamente o feixe de nêutrons do reator, essa redução na intensidade transmitida é muitas vezes conveniente^(25,59,80,83).

As medidas de transmissão em substâncias de alta secção de choque de espalhamento, como é o caso dos álcoois, devem ser feitas em arranjos de "boa geometria" para evitar que uma fração dos nêutrons espalhados pela amostra chegue ao detector. Segundo W. B. Jones⁽³¹⁾, a quantidade que caracteriza o espalhamento de nêutrons que chega ao detector numa medida de transmissão é:

$$\alpha = \frac{\omega_1 \omega_2}{4\pi \omega_3} \quad (\text{IV.1})$$

onde

ω_1 = ângulo sólido efetivo subtendido na fonte pela amostra

ω_2 = ângulo sólido efetivo subtendido na amostra pelo detector

ω_3 = ângulo sólido efetivo subtendido na fonte pelo detector.

Considerando o espalhamento pelos prótons ligados às moléculas de álcool como isotrópico num sistema de coordenadas de centro de massa, a transmissão de nêutrons observada está relacionada com α através da expressão:

$$T_o \sim T + (1 - T) 4\alpha \quad (\text{IV.2})$$

onde

T = transmissão real.

No arranjo experimental usado, tem-se $\alpha = 4,75 \times 10^{-4}$ para distância de vôo de 1,5 metros e $\alpha = 2,212 \times 10^{-4}$ para distância de 3,00 metros. Nos dois casos, a diferença entre a transmissão real e a transmissão observada é desprezível, o que indica um arranjo de "boa geometria".

IV.1.2 – Amostras e Porta Amostras

As características mais importantes dos álcoois, cujas transmissões para nêutrons lentos foram medidas, são apresentadas na Tabela I. Todas as medidas foram feitas com as amostras no estado líquido e a temperatura ambiente.

As amostras, para a realização das medidas foram colocadas em porta-amostras de alumínio, cujo desenho é mostrado na Figura 12.

A espessura dos porta-amostras foi escolhida tendo-se em vista que a precisão das medidas de transmissão de nêutrons em compostos de alta secção de choque de espalhamento, depende do erro estatístico nas contagens e do espalhamento múltiplo na amostra. De acordo com Rose e Shapiro⁽⁶¹⁾, para um erro estatístico mínimo deve-se ter uma transmissão de nêutrons entre 10% e 30%. No que se refere ao espalhamento múltiplo, Melkonian⁽⁴⁹⁾, medindo a secção de choque da água fez uma estimativa do erro cometido na transmissão em decorrência desse espalhamento; para uma transmissão de 40% o erro é de aproximadamente 0.5%. A contribuição devido ao espalhamento múltiplo, será tanto

Tabela I

Nome	Fórmula	Peso Molecular	Densidade g/cm ³	Ponto de fusão °C	Ponto de Ebulição °C	Viscosidade 0.001η	Procedência
Metanol	CH ₃ OH	32,04 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$	0,792	- 97,8	64,7	5,93 (20°C)	QEEL pró-análise
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	46,07 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$	0,789	- 114,5	78,4	11,943(20°C)	Baker pró-análise
Propanol-n	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	60,09 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$	0,804	- 127	97,2	22,563(20°C)	BDH pró-análise
Butanol-n	C ₂ H ₅ CH ₂ CH ₂ OH	74,12 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$	0,810	- 89,8	118,0	29,48 (20°C)	E. Merck AG pró-análise
Isopropanol	(CH ₃) ₂ CHOH	60,09 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$	0,785	- 89,5	82,4	23,702(20°C)	BDH pró-análise
Etanodiol (glicol)	HOCH ₂ CH ₂ OH	62,07 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$	1,113	- 15,6	197,9	173,3 (25°C)	QEEL pró-análise
Propanotriol (glicerina)	CHOH(CH ₂ OH) ₂	92,09 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$	1,261	- 18,9	290	10690 (20°C)	QEEL pró-análise

dados obtidos do "Handbook of Chemistry" – Lange – 10th Edition.

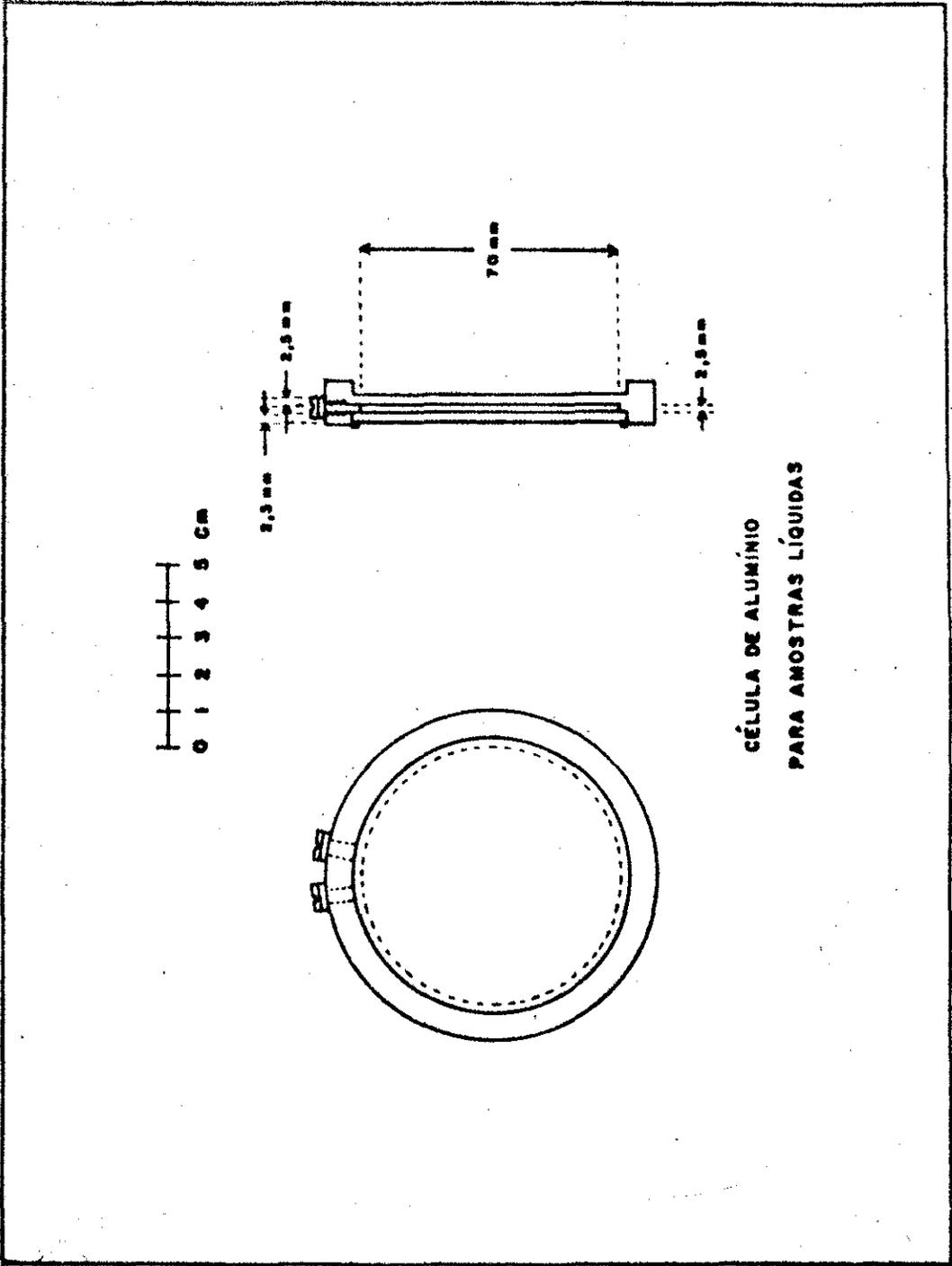


Figura 12 — Porta-amostras para medidas de transmissão de nêutrons

maior quanto menor for a transmissão de nêutrons ou seja, quanto mais espessa for a amostra. Para a espessura de 2,5 mm usada nas medidas, deste trabalho, a transmissão varia desde 50% para nêutrons de 4 Å até 20% para nêutrons de 10 Å. Para comprimentos de onda longos o erro cometido devido ao espalhamento múltiplo é seguramente maior do que 0,5%, no entanto, nessa região o erro estatístico é mínimo, o que é conveniente visto que a intensidade de nêutrons, para comprimentos de onda longos, é bastante reduzida.

IV.1.3 – Procedimento Experimental: secção de Choque de Espalhamento por Próton

A secção de choque de espalhamento por próton é determinada a partir do valor da secção de choque total da molécula, que por sua vez é calculada através de uma medida de transmissão pela expressão:

$$\sigma_t = \frac{1}{n} \ln \frac{1}{T} \quad (IV.3)$$

onde

T = transmissão de nêutrons

n = número de moléculas por cm²

As medidas de transmissão foram obtidas pelo espectrômetro no arranjo descrito na secção II.1, com as seguintes características operacionais: largura de canal de 32 μseg e distância de vôo de 1,50 metros para medidas desde 4 Å até 10 Å, largura de canal de 16 μseg e distância de vôo de 2,66 metros para medidas no intervalo desde 1 Å até 4,5 Å. A velocidade de rotação do obturador variou desde 4.000 rpm até 7.000 rpm.

As medidas foram feitas da maneira convencional. Inicialmente, mediu-se o espectro transmitido pela amostra e porta-amostra, em seguida, antepondo-se uma placa de cádmio de 0,7 mm de espessura, mediu-se o espectro de nêutrons epicádmicos, que constituem a principal componente da radiação de fundo. As mesmas medidas foram feitas com o porta-amostras vazio. A transmissão é dada por:

$$D = \frac{D - BD}{A - BA} \quad (IV.4)$$

onde

D – intensidade de nêutrons por canal, transmitida pelo porta-amostra.

BD – intensidade de nêutrons epicádmicos, por canal, transmitida pelo porta-amostra + cádmio.

A – intensidade de nêutrons por canal, transmitida pela amostra e porta-amostra.

BA – intensidade de de nêutrons epicádmicos, transmitida pela amostra e porta-amostra + cádmio.

Para cada uma das medidas foram anotados o número total de pulsos de nêutrons transmitidos pelo obturador, que é utilizado para a correção devido às perdas de contagem no analisador; o tempo gasto em cada medida; a contagem obtida no canal de monitor para o qual são normalizadas as contagens obtidas no analisador e a temperatura ambiente no local das medidas.

O número de moléculas por cm^2 é dado por:

$$n = \frac{\rho \cdot N_o \cdot x}{A} \quad (\text{IV.5})$$

onde

ρ = densidade volumétrica da amostra em g/cm^3

N_o = número de Avogadro, $0,6025 \times 10^{24}$

A = massa molecular da amostra

x = espessura da amostra em cm

Como normalmente a secção de choque total é dada em "barns" ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$) é conveniente expressar o valor de n em número de moléculas por "barn". Fazendo isso e substituindo N_o pelo seu valor, chega-se à seguinte expressão:

$$n = \frac{0.6025 \cdot \rho \cdot x}{A} \quad (\text{IV.6})$$

A densidade dos líquidos na temperatura em que foram medidos, é dada pela expressão indicada na "International Critical Tables" vol. III, pág. 27:

$$d^t = d_s + 10^{-3} \alpha (t - t_s) + 10^{-6} \beta (t - t_s)^2 + 10^{-9} \gamma (t - t_s)^3 \quad (\text{IV.7})$$

onde

d^t = densidade na temperatura t

d_s , α , t_s , β e γ são tabelados para cada líquido estudado.

A incerteza no valor do n devido a imprecisão na medida da espessura do líquido no porta-amostra é reduzida determinando-se a espessura através da medida da transmissão de nêutrons lentos na água, cuja secção de choque total é conhecida^(24,29). A secção de choque da água é calculada antes e depois de cada série de medidas, com isso consegue-se controlar as possíveis variações na espessura bem como determinar um valor médio para a espessura do porta-amostra utilizado. O porta-amostra é colocado numa base rígida que permite uma reprodutibilidade de posição de uma medida para outra; o máximo desvio da posição normal ao feixe incidente é de 5° , o que resulta uma imprecisão na espessura da ordem de 0,3%.

Mesmo com todos os cuidados possíveis, o erro estimado para o valor de n é da ordem de 3%, quase todo devido a imprecisão na determinação da espessura. Para exemplificar, uma variação de 0,1 mm na espessura do porta-amostra, (espessura nominal do porta-amostra é 2,5 mm) acarreta uma incerteza no valor de n de 4%.

No cálculo da secção de choque total, são considerados somente os erros estatísticos.

O cálculo da secção de choque total da molécula e do respectivo erro em função do comprimento de onda dos nêutrons, é feita pelo computador IBM, modelo 1620 II do IEA, através do programa TVSC, da Biblioteca do SCAD*.

Considerando todos os elementos constituintes da molécula como tendo uma secção de choque de absorção para nêutrons, proporcional ao comprimento de onda e todos, exceto o hidrogênio, como tendo uma secção de choque de espalhamento constante, a secção de choque de espalhamento por próton $\sigma_{s/H}$ em função do comprimento de onda é determinado pela expressão:

$$\sigma_{s/H}(\lambda) = \frac{\sigma_T(\lambda) - (\sum_i \sigma_{si} + 1,81 \cdot \lambda \cdot \sum_i \sigma_{ai})}{N_H} \quad (IV.8)$$

onde

$\sigma_T(\lambda)$ = secção de choque total da molécula

σ_{si} = secção de choque de espalhamento do elemento i constituinte da molécula (exceto o hidrogênio)

σ_{ai} = secção de choque de absorção do elemento i, constituinte da molécula

N_H = número de átomos de hidrogênio na molécula.

Os valores da secção de choque de absorção na energia térmica e os da secção de choque de espalhamento, necessários para a determinação da $\sigma_{s/H}$, foram obtidos no relatório BNL-325⁽²⁹⁾. Para a secção de choque total da molécula, usa-se um valor médio obtido de uma série de medidas.

O erro na secção de choque de espalhamento, é obtido aplicando-se a regra de propagação à expressão (IV-8). Tem-se então:

$$\epsilon(\sigma_{s/H}) = \frac{1}{N_H} \sqrt{\epsilon(\sigma_T)^2 + \epsilon(\sum_i \sigma_{si})^2 + \epsilon(1,81 \cdot \lambda \cdot \sum_i \sigma_{ai})^2} \quad (IV.9)$$

O cálculo da secção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio e do respectivo erro em função do comprimento de onda é feito pelo computador do IEA, através do programa SCPH da Biblioteca do SCAD*.

Para comprimentos de onda superiores a 5 Å, as curvas que representam a secção de choque de espalhamento por próton em função do comprimento de onda, assumem um comportamento linear:

$$\sigma_{s/H}(\lambda) = a + b \cdot \lambda \quad (IV.10)$$

os coeficientes a e b da reta são determinados, no computador, pelo método dos mínimos quadrados ponderados, através do programa MQPD do SCAD*.

* SCAD - Serviço de Cálculo Analógico e Digital do I.E.A.

IV.2 – Medidas Diferenciais

IV.2.1 – Detalhes Experimentais

As medidas diferenciais de espalhamento de nêutrons frios no álcool metílico, foram realizadas com o espectrômetro de tempo de vôo descrito na secção II.2., deste trabalho. Todas as medidas foram feitas com o reator operando numa potência de 2 MW e com o obturador numa velocidade média de 13.150 rpm. A distância de vôo foi de 3,15 m e a largura de canal 16 μ seg. As medidas foram feitas com a amostra na temperatura ambiente.

Na Tabela II são dados os ângulos de espalhamento nos quais as medidas foram feitas juntamente com a transferência de vetor de onda, cujo módulo para nêutrons espalhados elasticamente é dado por:

$$|\vec{Q}| = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \quad (\text{IV.11})$$

onde

θ = ângulo de espalhamento

λ_0 = comprimento de onda do nêutron incidente, $\lambda_0 = 3.96 \text{ \AA}$

Tabela II

Ângulo de Espalhamento	30°	37,5°	45°	52,5°	60°
Transferência de vetor de onda	0,80	0,99	1,18	1,37	1,55

As características mais importantes do álcool metílico usado nas medidas, estão descritas na Tabela I do item IV.1.2.

O álcool é contido num recipiente cilíndrico de alumínio, semelhante àquele usado nas medidas de transmissão. O recipiente tem 12 cm de diâmetro, permitindo a incidência de todo o feixe de nêutrons frios (secção de 4 x 8 cm) na amostra. A espessura de líquido permitida nesse recipiente, é de aproximadamente, 0,2 mm. A espessura total das paredes de alumínio que são atravessadas pelo feixe é de 0,8 mm. A espessura do porta-amostras foi escolhida levando-se em conta o compromisso entre a obtenção de uma intensidade de nêutrons espalhados suficientemente alta e um efeito desprezível devido ao espalhamento múltiplo^(20,34,45). Para 0,2 mm de álcool metílico a transmissão de nêutrons de 4 \AA é de aproximadamente 90%.

Devido a deformações nas paredes do porta-amostra, verificou-se um aumento na espessura de álcool contido no porta-amostras de, aproximadamente, 0,2 mm. Isso ocasionou uma redução na transmissão da ordem de 10%.

O porta-amostras é colocado de maneira a formar um ângulo de 45° com o feixe incidente e numa geometria de transmissão.

Para evitar contaminação no feixe espalhado pela amostra, pela radiação de fundo, a região nas proximidades do porta-amostras é circundada por placas de cádmio a menos de duas janelas retangulares de 4×8 cm, uma na direção do feixe incidente e outra na direção do feixe espalhado.

O álcool metílico é inserido no porta-amostras por meio de uma seringa hipodérmica.

IV.2.2 – Correções Aplicadas no Espectro

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

Para medidas diferenciais, ao contrário do que acontece nas medidas integrais, a correção devido ao tempo morto do analisador é desprezível, visto que a taxa de contagem nesse tipo de medida, é bastante reduzido.

Uma fração dos nêutrons transmitidos pelo filtro de berílio pode ser espalhada pelas paredes do criostato ou do porta-amostras ou ainda, pelo material estrutural colocado nas proximidades da saída do feixe. Esses nêutrons incidindo no obturador podem ser transmitidos e chegarem aos detetores constituindo uma radiação de fundo dependente do tempo que deve ser subtraída do espectro de nêutrons de interesse. Além dessa contribuição para a radiação de fundo tem-se, também, aquela devida aos nêutrons que chegam aos detetores atravessando as diversas camadas de blindagem existentes. Essa contribuição é independente do tempo e deve, ser subtraída do espectro medido. A contribuição dessas duas fontes de radiação de fundo pode ser determinada medindo-se o espectro de nêutrons que chega aos detetores com o porta-amostras vazio. A subtração do espectro da radiação de fundo é feita canal por canal.

O espectro de interesse deve, também, ser corrigido para a eficiência dos detetores, espalhamento no ar e transmissão do obturador. Todas essas correções são multiplicativas, sendo indiferente a ordem em que são feitas.

As correções no espectro devidas ao espalhamento nas paredes de alumínio do criostato e porta-amostras, bem como nas flanges do tubo de vôo são desprezíveis.

Nas medidas deste trabalho, não foram feitas correções devido ao espalhamento múltiplo na amostra. Isso porque sua influência no alargamento da linha quase-elástica é desprezível. K. E. Larsson e colaboradores⁽⁴⁵⁾, com o objetivo de estudar o efeito do espalhamento múltiplo, mediram o espectro de nêutrons espalhados numa amostra de água em função da transmissão. Foram feitas medidas com espessuras de água variando desde 0,2 mm até 2,5 mm, o que significa transmissões num intervalo desde 90% até 10%. Os resultados mostraram que para transmissões da ordem de 90%, não existe espalhamento múltiplo; para transmissões inferiores a 90%, o efeito do espalhamento múltiplo resulta em significativas variações nas intensidades espalhadas elasticamente e inelasticamente. No que se refere a largura da linha quase-elástica não foi verificada nenhuma indicação de variação em função das diferentes transmissões. Essas considerações foram, também, verificadas em outros trabalhos experimentais^(20,34), recentemente, E. L. Slaggie⁽⁷³⁾ calculou numericamente o efeito do espalhamento múltiplo numa amostra de água à temperatura ambiente, para nêutrons de 4 Å, os resultados obtidos são consistentes com os de Larsson e colaboradores⁽⁴⁵⁾.

A eficiência de detecção de nêutrons de comprimento de onda λ por um detetor de espessura média ℓ contendo N átomos por cm^3 de material absorvedor de nêutrons, com uma secção de choque na energia térmica dada por σ_a , pode ser expressa por:

$$EF = \epsilon \left\{ 1 - \exp \left(-N \frac{\sigma_a}{1,81} \lambda \ell \right) \right\} \quad (\text{IV.12})$$

onde ϵ é a fração das interações que resulta num pulso de saída⁽⁸⁾.

O fator de correção para cada canal do espectro, devido a eficiência dos detetores é dado por:

$$FEF = \frac{1}{EF}$$

Para os detetores de Helio-3, usados nas medidas tem-se

$$\epsilon \sim 1$$

$$N = 0,5378 \times 10^{20} \text{ átomos/cm}^3$$

$$\sigma_a = 5500 \text{ barns}$$

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

Resultando um fator de correção em função de λ ,

$$FEF = \{ 1 - \exp (-0,3007 \lambda) \} \quad (\text{IV.13})$$

A redução na intensidade de nêutrons que chega ao detetor, devido ao espalhamento que ocorre na espessura de ar existente na trajetória dos nêutrons desde a amostra até os detetores, implica num fator de correção para cada canal do espectro medido dado por:

$$FAR = \exp \{ d [N_N \sigma_N(\lambda) + N_O \sigma_O(\lambda)] \} \quad (\text{IV.14})$$

onde

d = espessura de ar

N_N = número de átomos de nitrogênio/cm³

N_O = número de átomos de oxigênio/cm³

$\sigma_N(\lambda)$ = secção de choque de espalhamento do nitrogênio

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

A correção deve levar em conta o fato de que a presença de ar entre a amostra e a flange do tubo de vôo, $d_1 = 41,7$ cm, está na pressão atmosférica, enquanto que a espessura desde a flange até os detetores $d_2 = 298$ cm, está numa pressão de 125×10^{-3} mm de mercúrio.

Através de uma cálculo fácil chega-se à seguinte expressão para o fator de correção devido ao espalhamento no ar, em função do comprimento de onda do nêutron.

$$\text{FAR} = \exp \{ 0,00204 [0,788 \sigma_N(\lambda) + 0,212 \sigma_o(\lambda)] \} \quad (\text{IV.15})$$

A transmissão do obturador já foi amplamente discutida no item II.1.4, deste trabalho. O fator de correção para a transmissão em função do comprimento de onda do nêutron e da velocidade angular de rotação do obturador é obtido diretamente das expressões para o cálculo da função de transmissão em função do produto $\omega \cdot \lambda$.

A correção do espectro, devido a eficiência dos detectores, espalhamento no ar e transmissão do obturador é feita pelo computador IBM modelo 1620 II, através do programa TVCOR. Essas correções são feitas no espectro de interesse após a subtração do espectro da radiação de fundo.

IV.2.3.— Procedimento experimental: Espalhamento Quase-Elastico

Como já foi mencionado neste trabalho, o parâmetro mais importante que se pode obter no espectro correspondente ao espalhamento quase-elástico é a largura desse espectro, a partir da qual é possível determinar a secção de choque para o espalhamento quase-elástico (ver capítulo III).

A determinação desse parâmetro envolve, inicialmente, um procedimento para a separação da parte do espectro total espalhado correspondente ao espalhamento inelástico.

Na maioria dos casos esse "background" inelástico é obtido extrapolando-se o espectro inelástico até a região do espalhamento quase-elástico.

A curva assim obtida é, então, subtraída do espectro quase-elástico medido.

Um outro método usado é o de se admitir a validade do modelo de Krieger-Nelkin para o espalhamento inelástico, subtraindo então, o espectro calculado.

A experiência tem mostrado que, para líquidos hidrogenados, os erros cometidos em ambos os casos são praticamente os mesmos⁽²⁰⁾.

Nas medidas deste trabalho, o espalhamento quase-elástico foi corrigido para o espalhamento inelástico extrapolando-se esse espalhamento até a região do espalhamento quase-elástico. Obviamente, a subtração é feita depois de se efetuarem as diferentes correções no espectro medido como foi mostrado no item anterior.

O espectro quase-elástico, obtido experimentalmente, pode ser simulado numericamente através do seguinte procedimento: Primeiramente faz-se uma convolução entre a função que descreve o espectro de nêutrons incidente na amostra $f(E) = E dE$ e uma função Lorentziana de largura $2\Delta E$, que caracteriza o espalhamento quase-elástico,

$$L(E) = \frac{1}{1 + \left(\frac{E - E_o}{\Delta E} \right)^2} \quad (\text{IV.16})$$

A seguir é feita uma nova convolução, agora entre a função resultante da primeira convolução, após sua conversão para uma escala de tempo de voo, com uma função gaussiana, que caracteriza a função resolução do espectrômetro,

$$R(t) = e^{-\frac{T - T_0}{\Delta T}} \quad (\text{IV.17})$$

A função resultante desse procedimento é identificada com o espectro espalhado na região quase-elástica.

Utilizando-se um computador IBM modelo /360 foram simulados diversos espectros para uma determinada largura da função resolução gaussiana, $\delta t = 54 \mu\text{seg}$ (item II.2.4), determinada a partir das características operacionais do espectrômetro e para diversos valores da largura ΔE da função lorentziana.

A Figura 13 mostra a largura ΔE (em ev) em função da largura do espectro calculado (em μseg).

A partir dessa curva de calibração é possível, a partir da largura do espectro quase-elástico medido, determinar a largura da função Lorentziana que caracteriza a secção de choque de espalhamento quase-elástico, calculada para quase todos os modelos propostos para os movimentos atômicos e moleculares em líquidos (capítulo III).

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1 – Secção de Choque Total de Espalhamentos por Próton

Uma quantidade considerável de experiências de espalhamento de nêutrons lentos, em substâncias hidrogenadas, tem mostrado que para nêutrons de comprimento de onda relativamente grandes (nêutrons frios), a secção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio varia linearmente com o comprimento de onda, podendo ser representada por $\sigma_{s/H} = a + b.\lambda$.

Como foi mostrado no capítulo III desde trabalho, esse comportamento linear pode ser previsto, teoricamente, considerando o modelo de Debye para descrever os modos torsionais na molécula. A secção de choque de espalhamento, calculada através desse modelo, revela uma dependência linear com o comprimento de onda cujo coeficiente angular é inversamente proporcional à temperatura de Debye associada à substância espalhadora. Como a temperatura de Debye está relacionada com a liberdade de movimentos rotacionais na molécula, o valor do coeficiente angular da reta que descreve a secção de choque de espalhamento dá, diretamente, informações sobre esses movimentos. O valor do coeficiente angular será tanto maior quanto mais livres forem os movimentos rotacionais (temperatura de Debye relativamente pequena). A passagem de rotação livre para rotação restrita implica numa redução do coeficiente angular que pode chegar a valores bastante pequenos para vibrações torsionais de alta frequência.

Essa relação entre a inclinação da reta que define a secção de choque de espalhamento por próton e a restrição aos movimentos rotacionais tem sido verificada, experimentalmente, em inúmeras experiências de espalhamento de nêutrons lentos em substâncias hidrogenadas. Entre outras pode-se destacar as medidas de J. J. Rush, W. W. Hevens e T. I. Taylor^(62,64), numa série de compostos de

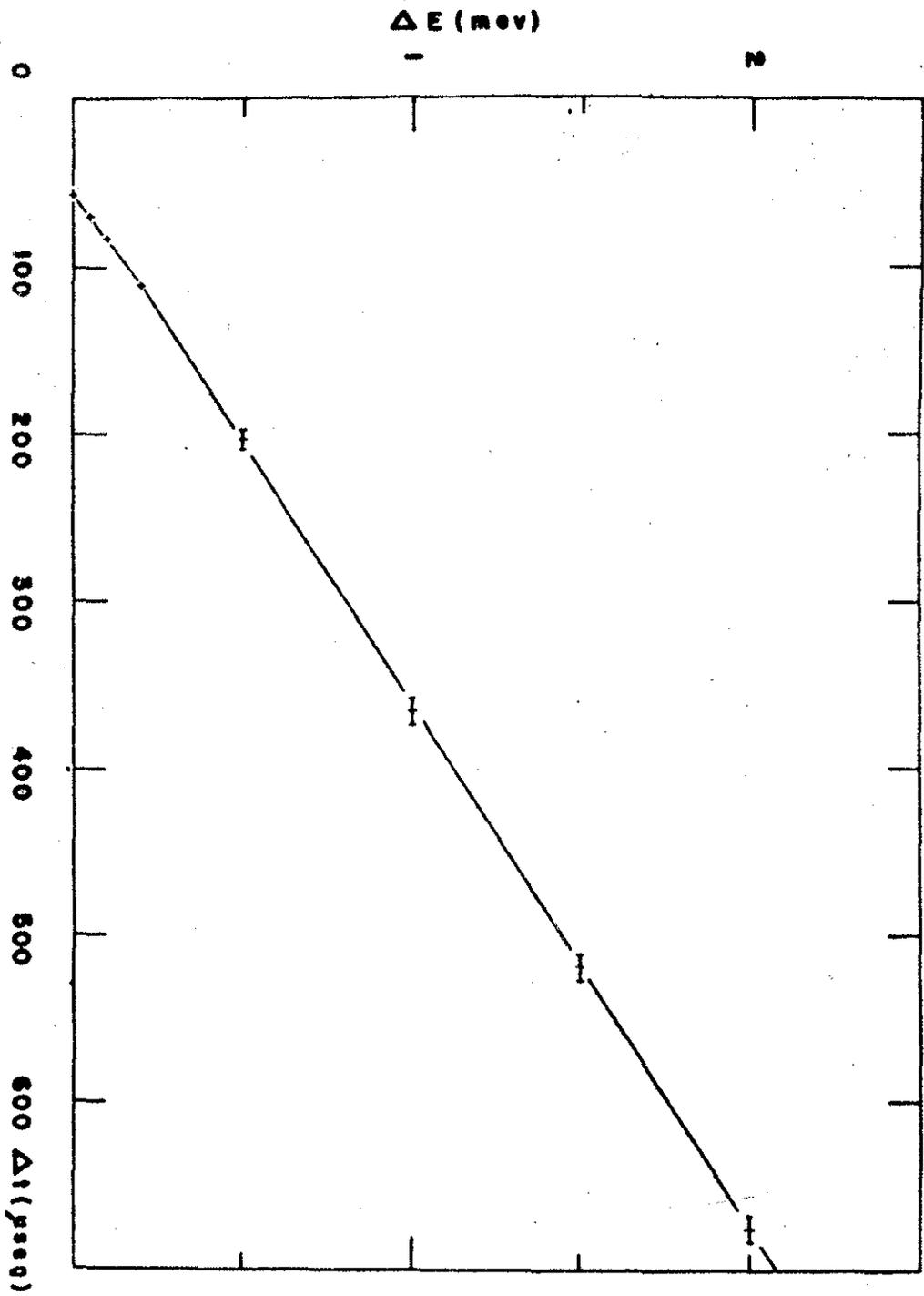


Figura 13 - Largura na meia altura de uma Lorentziana (ΔE) em função da largura do espectro de nêutrons espalhados quase-elasticamente (ΔT)

amônia e compostos metálicos, as de R. Nasuhoglu e G. R. Ringo⁽⁵¹⁾ numa série de álcoois e de ácidos orgânicos, as de Z. Rogalska⁽⁶⁰⁾ no metano, no estado sólido e líquido, as de F. Boronviski e H. Rzany⁽⁴⁾ no metanol e metil mercaptam. Mais recentemente, essa regularidade foi verificada por S. Rapeanu, N. Iliescu e I. M. Preda⁽⁵⁷⁾ no pentano, pentanol, propanotriol e metanol e por S. B. Herdade⁽²⁴⁾ em líquidos hidrogenados com grupo metil. Uma atenção especial a esse problema foi dada por J. A. Janik e A. Kowalska⁽³⁰⁾.

Algumas experiências de espalhamento de nêutrons lentos em líquidos hidrogenados, que apresentam uma ou mais ligações hidrogênio⁽⁵⁷⁾, mostraram que a presença dessa ligação influencia consideravelmente as transferências de energia na interação nêutron-próton. A ligação hidrogênio restringe certos movimentos rotacionais na molécula, reduzindo as possibilidades de trocas de energia no processo de espalhamento.

A partir de medidas de secção de choque total para nêutrons frios no metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, etanodiol e propanotriol foi possível segundo o procedimento mostrado no item IV.1.3, deste trabalho, determinar a secção de choque devido somente ao espalhamento pelos átomos de hidrogênio contidos na molécula. As medidas foram determinadas no intervalo de comprimento de onda desde 4 Å até 10 Å, a não ser metanol para o qual a medida foi estendida até 0,8 Å. O objetivo principal dessas medidas é a obtenção de informações sobre os movimentos rotacionais na molécula de metanol. São, também, obtidas informações sobre o efeito da ligação hidrogênio, do grupo OH, na restrição aos movimentos rotacionais da molécula toda ou do grupo metil.

As medidas são estendidas a outros álcoois, além do metanol, de modo a ser possível a obtenção de uma escala da variação para a liberdade de rotação nesses compostos, através da determinação do coeficiente angular das retas que definem a secção de choque de espalhamento por prótons.

As Figuras 14, 15, 16, 17, 18, 19 e 20, mostram os resultados experimentais obtidos para a secção de choque por átomo de hidrogênio em função do comprimento de onda do nêutron para o metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, etanodiol e propanotriol, respectivamente.

São assinalados somente os erros estatísticos. Além desses, deve-se considerar os resultados afetados por um erro de, aproximadamente, 1% devido principalmente a espessura dos porta-amostras usados nas medidas. Vêm-se, também, nas figuras as retas ($a + b.\lambda$) determinadas para cada medida, pelo método dos mínimos quadrados ponderados no intervalo desde 4,84 Å até 10 Å, correspondendo a 62 pontos experimentais.

Os valores encontrados, pelo autor, para o parâmetro b (coeficiente angular da reta $a + b.\lambda$) para os compostos medidos, são mostrados na Tabela III. Nessa tabela são mostrados, também, os resultados de Nasuhoglu e Rapeanu.

Os resultados mostram para o metanol, etanol e n-propanol, valores ligeiramente superiores àqueles encontrados por Rapeanu; $10,4 \pm 0,3$ b/Å para o metanol e por Nasuhoglu; $10,8$ b/Å, $7,9$ b/Å e $7,1$ b/Å, respectivamente para o metanol, etanol e n-propanol.

Para o propanotriol, o valor encontrado por Rapeanu, $5,6 \pm 0,2$ b/Å é superior àquele determinado neste trabalho.

Os resultados obtidos por Nasuhoglu foram determinados através de medidas num espectrômetro de cristal, num intervalo de comprimento de onda desde 5 Å até 20 Å. Para cobrir todo esse intervalo somente poucos pontos experimentais foram medidos (15 pontos), enquanto que neste trabalho foram medidos 72 pontos para cobrir um intervalo desde 4,0 Å até 10 Å. No trabalho de Rapeanu a reta que define a secção de choque foi determinada no intervalo 3 – 8 Å.

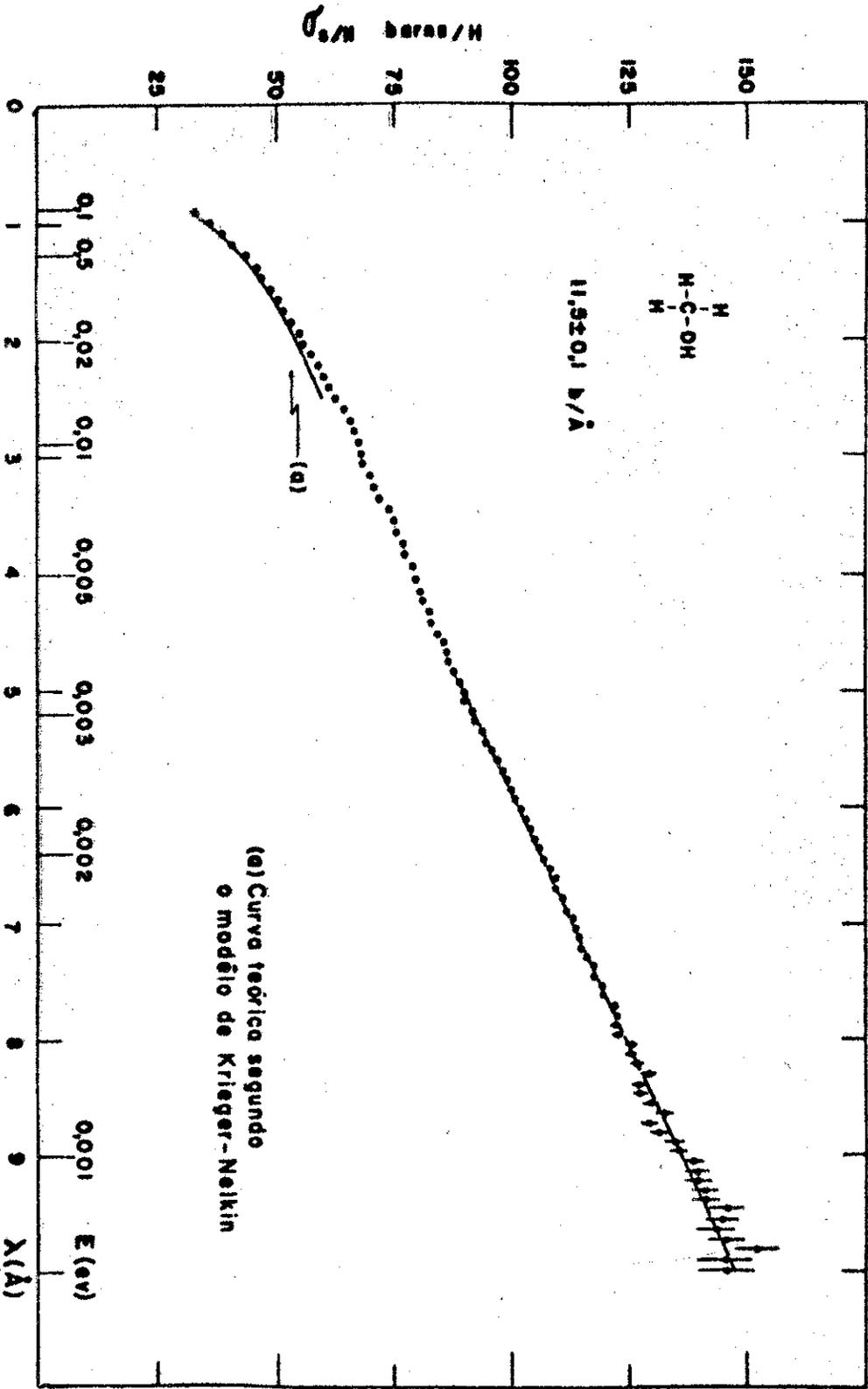


Figura 14 - Seção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio no metanol

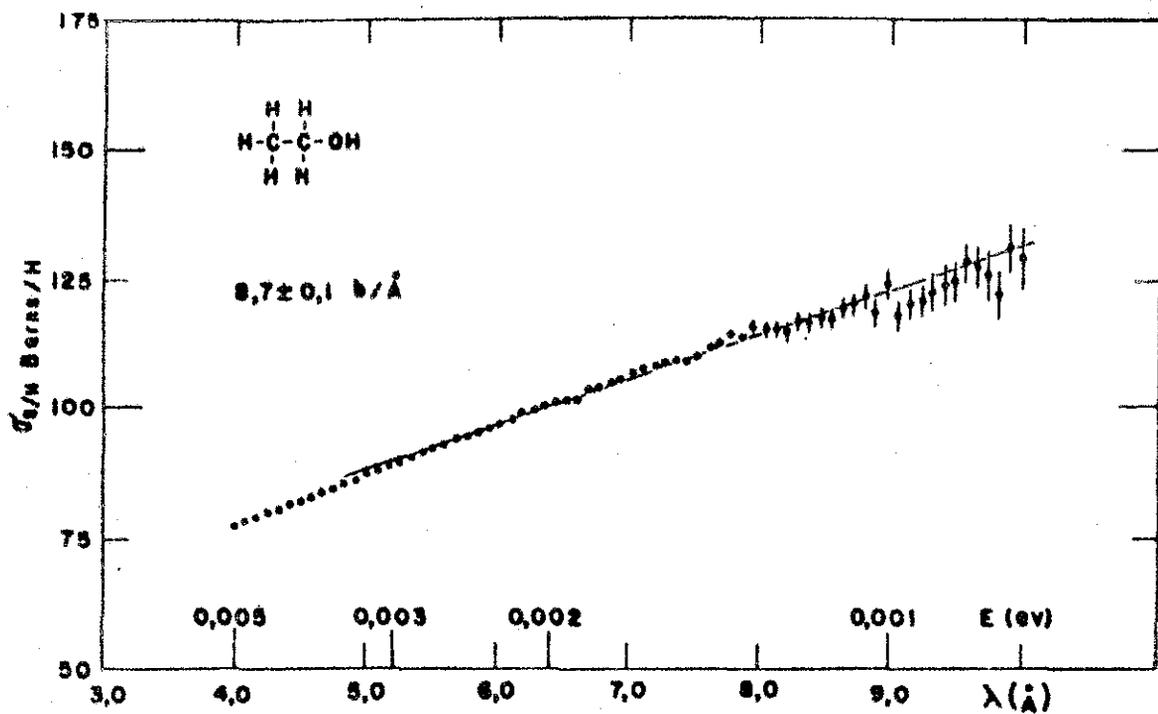


Figura 15 — Secção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio no etanol

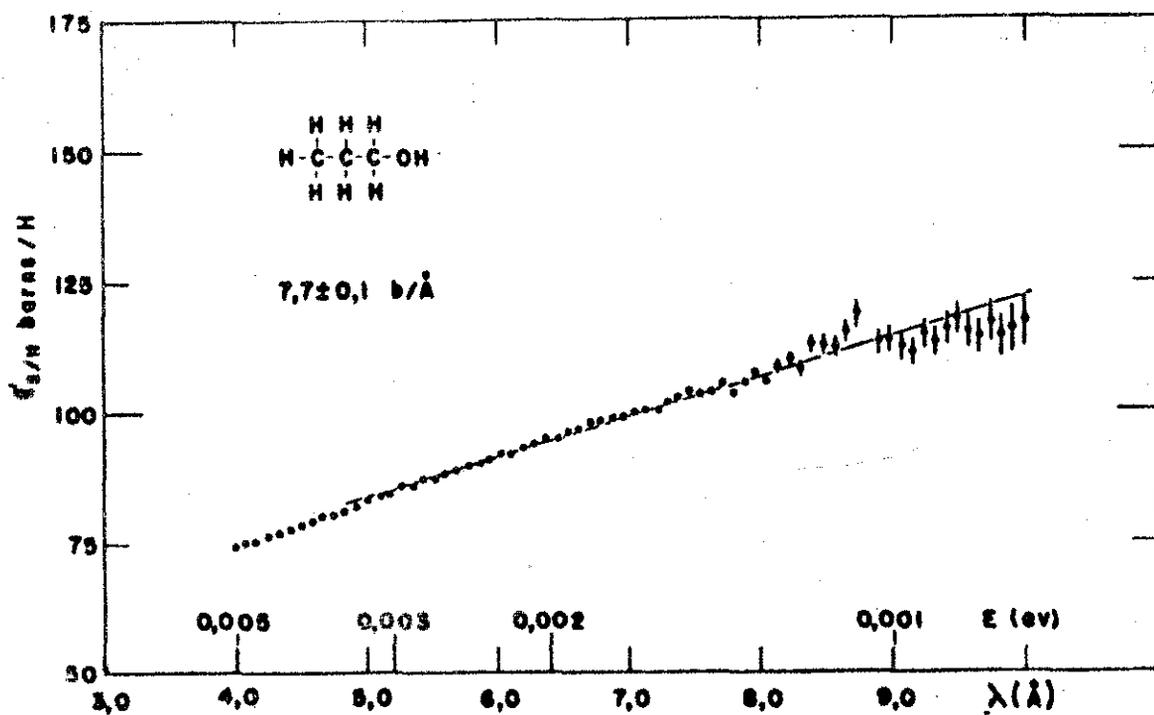


Figura 16 — Secção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio no n-propanol

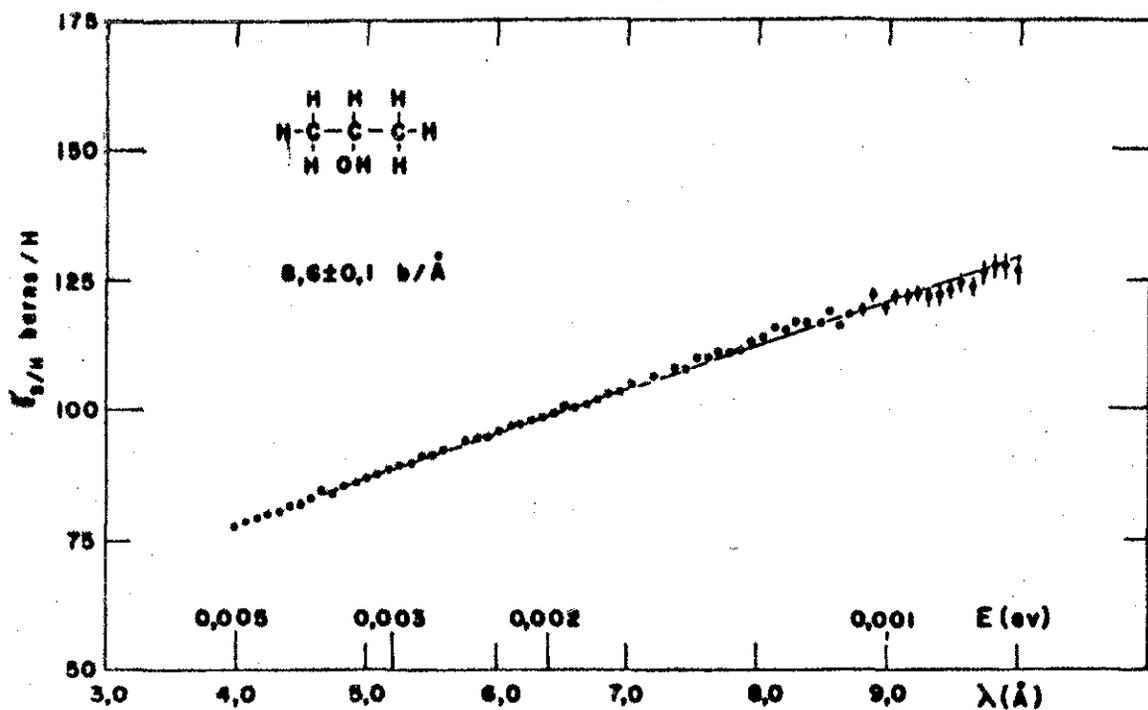


Figura 17 — Secção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio no iso-propanol

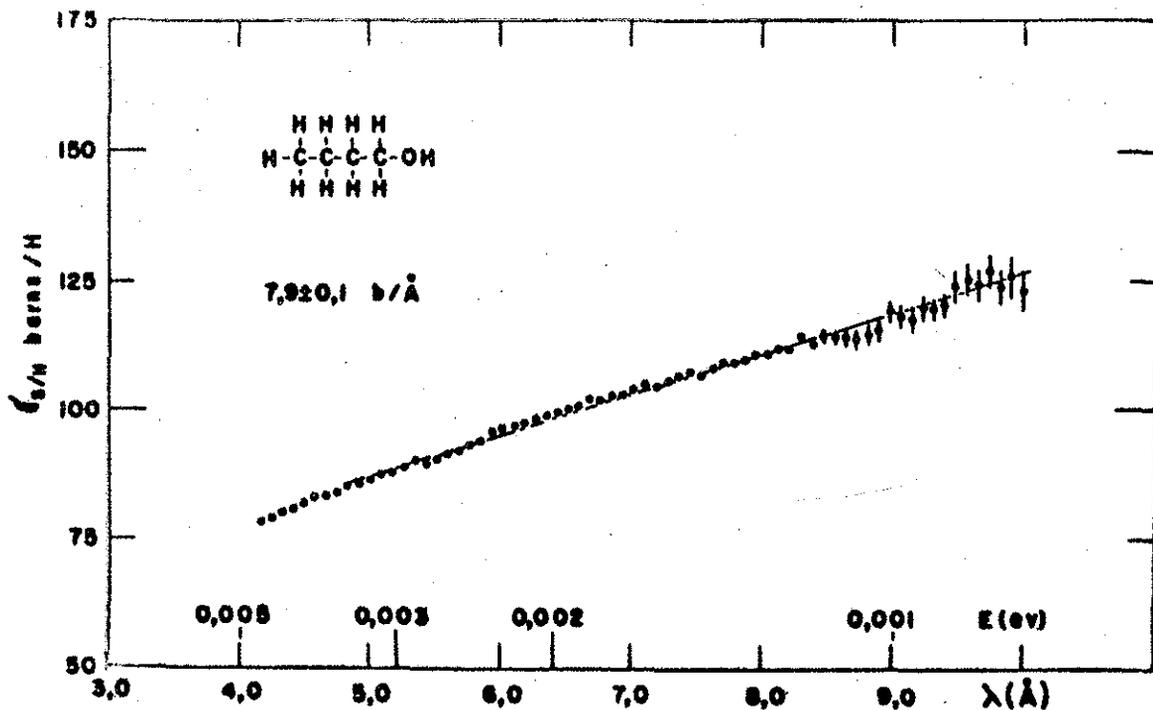


Figura 18 — Secção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio no n-butanol

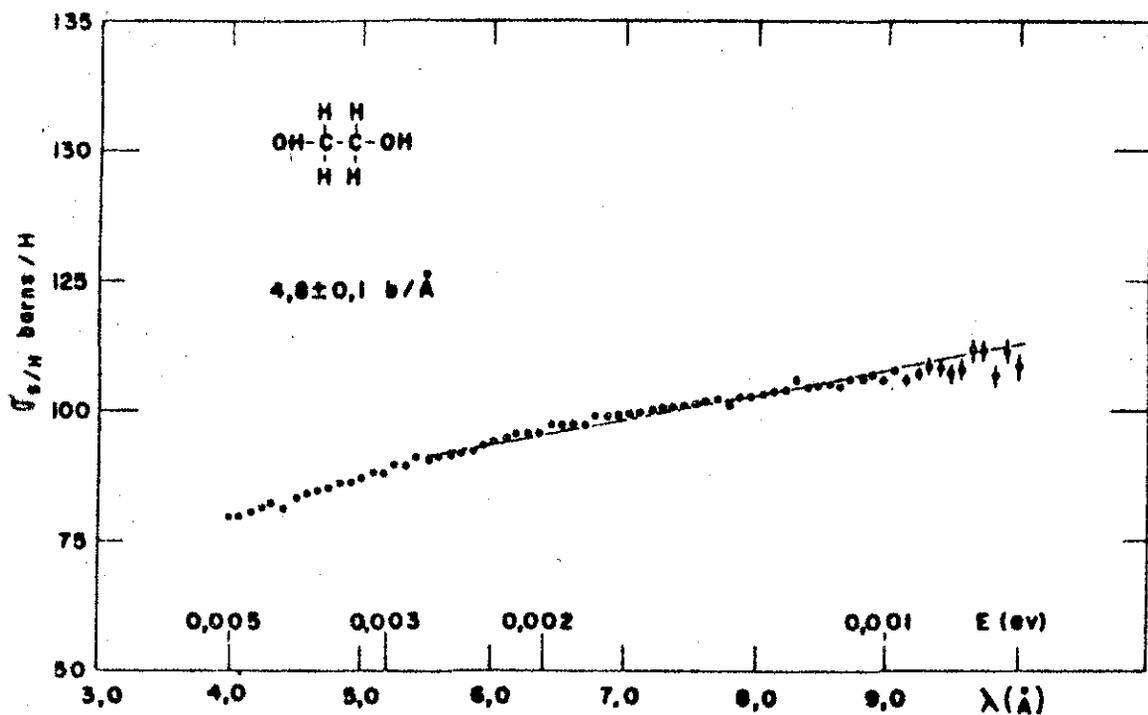


Figura 19 — Secção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio no etanodiol

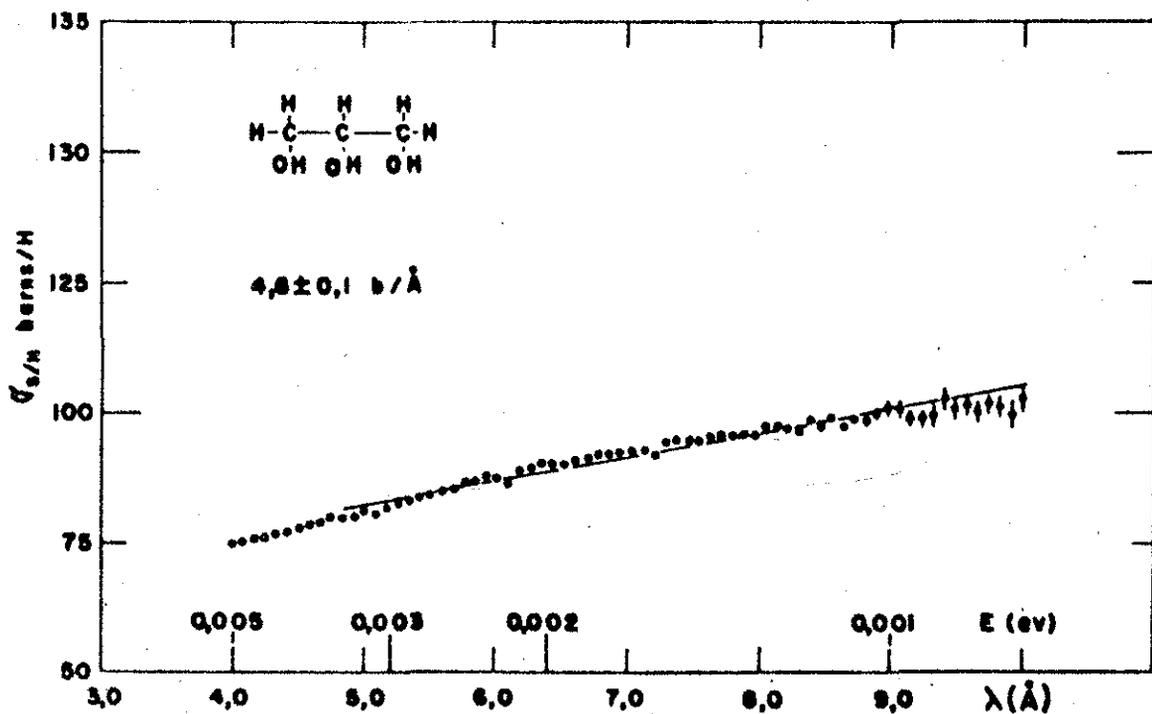


Figura 20 — Secção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio no propanodiol

Tabela III

Nome	Coeficiente Angular b/Å		
	Este trabalho	Nasuhoglu	Rapeanu
metanol	11,5 ± 0,1	10,8	10,4 ± 0,3
etanol	8,7 ± 0,1	7,9	—
propanol-n	7,7 ± 0,1	7,1	—
isopropanol	8,6 ± 0,1	—	—
butanol-n	7,9 ± 0,1	—	—
etanodiol	4,8 ± 0,1	—	—
propanotriol	4,6 ± 0,1	—	5,6 ± 0,2

Os resultados para o metanol confirmam a existência de um movimento rotacional pouco restrito do grupo CH_3 em torno do eixo de simetria da molécula que passa pelo átomo de carbono. O valor determinado para o coeficiente angular $11,5 \text{ b/Å}$ é ligeiramente inferior àquele determinado experimentalmente, por diversos autores^(24,47,62), para rotações livres de grupos CH_3 , em compostos metílicos no estado líquido, aproximadamente 12 b/Å .

Resultados de espectroscopia óptica revelam que, no metanol, a rotação interna do grupo metil é impedida por uma barreira de potencial relativamente pequena, $1,07 \text{ Kcal/mol}$ ⁽⁸¹⁾. Curvas empíricas que relacionam os coeficientes angulares das retas, que definem a secção de choque por próton em compostos metílicos, com barreiras de potencial para rotação livre^(24,62), dão para barreira de $1,07 \text{ Kcal/mol}$ um coeficiente de 12 b/Å , valor próximo ao encontrado neste trabalho, para o metanol.

Como as moléculas de CH_3OH , na fase líquida estão associadas em polímeros, devido a ligação hidrogênio $-\text{O}-\text{H} \dots \text{O}-$ (energia média de $4,5 \text{ Kcal/mol}$), são pouco prováveis rotações da molécula como um todo. Dessa maneira, os estados rotacionais possíveis para as transferências de energia são aqueles associados a rotações internas do grupo metil.

Os resultados experimentais no metanol, foram estendidos até $0,8 \text{ Å}$ com a finalidade de se obter informações, também, na região de comprimentos de onda pequenos. Nessa região, os resultados deste trabalho foram comparados com aqueles determinados teoricamente, por Borowski⁽⁴⁾, através do formalismo de Krieger-Nelkin⁽³⁵⁾, que admite rotação livre do grupo CH_3 . Na Figura 14, a curva teórica obtida por Borowski, para o espalhamento por prótons no metanol, no intervalo $0,1 - 0,015 \text{ eV}$ é mostrada juntamente com os resultados deste trabalho. A concordância razoável confirma a hipótese de uma rotação quase livre do radical metil.

Admitindo-se que a contribuição maior para o espalhamento é devida aos movimentos torsionais do radical CH_3 , pode-se determinar, teoricamente, através da expressão III-32, a secção de choque de espalhamento para nêutrons frios, usando o modelo de Debye para sólidos, supondo que a desexcitação de um modo torsional possa ser assumida como uma aniquilação de um fonon num problema de reticulado. Para o metanol, admitindo-se uma massa efetiva de 9 uma para o hidrogênio do grupo metil⁽⁴⁷⁾, o resultado concordou com os pontos experimentais admite uma temperatura de Debye de 130°K . Esse valor é razoável, lembrando que para água a temperatura de Debye admitida por K. E. Larsson é 150°K ⁽⁴⁵⁾. O valor relativamente baixo da temperatura de Debye para o metanol é, também, uma indicação de que os movimentos rotacionais na molécula são pouco restritos⁽⁵⁶⁾.

Com base nos resultados encontrados para os coeficientes angulares das retas que definem a secção de choque de espalhamento por próton para o metanol 11,5 b/Å, etanol 8,7 b/Å e n-propanol 7,7 b/Å seria de se esperar um coeficiente ainda menor para o n-butanol, no entanto, o resultado encontrado foi de 7,9 b/Å. Esse comportamento aparentemente estranho do coeficiente angular do n-butanol é atribuído à existência de oscilações torsionais de grupos metílicos CH_2 -, que contribuem também, para o espalhamento. Saunderson⁽⁶⁷⁾, considera esses movimentos oscilatórios na explicação dos resultados experimentais de espalhamento diferencial de nêutrons frios numa série de álcoois. K. E. Larsson⁽⁴²⁾ mostra que esse comportamento pode ser explicado considerando as rotações isoméricas dos grupos CH_3 -, CH_3CH_2 -, etc. Rapeanu⁽⁵⁷⁾ mediu a secção de choque de espalhamento por próton no pentanol chegando a um resultado superior àquele que seria de se esperar, quando comparado com os resultados de Nasuhoglu e Ringo⁽⁵¹⁾ para o metanol, etanol e n-propanol. Nesse caso, a diferença é ainda maior, dado o aumento do número de radicais metílicos.

Os resultados obtidos para o n-propanol 7,7 b/Å e iso-propanol 8,6 b/Å, indicam que a contribuição maior para o espalhamento é de fato devido às oscilações torsionais dos radicais metil.

Os valores encontrados para o etanodiol (glicol) e propanotriol (glicerina) mostram uma significativa restrição aos movimentos rotacionais na molécula. Isso pode ser explicado pelo fato de nessas substâncias não haver radicais metil, principais responsáveis pelas oscilações torsionais nos compostos medidos, bem como consequência do aumento do número de ligações hidrogênio que impedem rotações na molécula.

V.2 – Secção de Choque de Espalhamento Quase-Elástico

Nos últimos anos têm sido realizadas, em vários laboratórios, um grande número de experiências de espalhamento diferencial de nêutrons frios em líquidos moleculares com vários graus de complexidade. Desde o metano^(9,78), água^(23,41,65,75) e álcoois simples^(43,66,67), até líquidos moleculares mais complexos como glicerol^(41,43), ácido oléico⁽⁴¹⁾, pentano^(43,57), ciclopentano, metilciclohexano e outros.

Num setor da análise do espalhamento de nêutrons em líquidos, o interesse é focalizado na região do espectro espalhado correspondente a grandes transferências de energia ($0 < \Delta E < 100$ mev). Essa região é associada com transferências de energia do espectro vibracional, rotacional e translacional da molécula e seus constituintes. As informações obtidas são da mesma natureza obtidas em espectroscopia Raman e infravermelho, com a vantagem de que no caso de nêutrons, não existem regras de seleção para as transições como ocorre com as radiações eletromagnéticas.

Num setor da análise, o interesse é focalizado no espalhamento quase-elástico que dá informações sobre os movimentos difusivos e sobre os movimentos na região de transição entre os difusivos, movimentos de longa duração e os movimentos de curta duração^(38,40,43).

Até o presente estágio da espectrometria de nêutrons lentos, há possibilidade de se estudar, experimentalmente, dois aspectos do espalhamento quase-elástico: o alargamento da linha incidente como função do ângulo de espalhamento e da temperatura e a variação da intensidade espalhada, também, como função do ângulo de espalhamento. Ambos dão informações valiosas sobre a dinâmica da molécula ou do átomo espalhador. A interpretação do alargamento da linha incidente em função do ângulo de espalhamento tem sido feita, na maioria das experiências, considerando somente o efeito do movimento difusivo molecular. Quase todos os resultados foram analisados utilizando o modelo da difusão contínua⁽⁷⁹⁾ ou o modelo de saltos⁽⁷¹⁾. Experiências recentes em líquidos hidrogenados mais complexos⁽⁴³⁾, mostraram que, nesses líquidos, o espalhamento quase-elástico deve ser descrito por um modelo de difusão que considere, também, os movimentos internos da molécula.

O objetivo principal, deste trabalho, é investigar o espalhamento quase-elástico no metanol em função do ângulo de espalhamento, na temperatura ambiente. Medidas anteriores de espalhamento de nêutrons lentos no metanol, realizadas por D. H. Saunderson e V. S. Rainey⁽⁶⁷⁾ e por T. E. Sampson e J. M. Carpenter⁽⁶⁶⁾ forneceram valores bastante contraditórios para o alargamento da linha incidente. Os resultados para o espalhamento quase-elástico, em função do ângulo de espalhamento, obtidos por Sampson são, sistematicamente, maiores do que aqueles obtidos por Saunderson. Em ambos os trabalhos os resultados foram interpretados segundo o modelo da difusão contínua⁽⁷⁹⁾.

Os resultados das medidas diferenciais de espalhamento de nêutrons frios no metanol, contidas neste trabalho, visam a obtenção do valor correto para o alargamento do espectro de nêutrons incidente, em função da transferência de vetor de onda (ângulo de espalhamento) e a interpretação desses resultados, com base no modelo de Larsson e Bergstedt⁽⁴⁰⁾ que leva em consideração os movimentos internos da molécula.

Utilizando o espectrômetro de tempo de voo de berílio, cujas características operacionais são descritas no item IV.2.1 deste trabalho, foram medidos os espectros dos nêutrons espalhados, numa amostra de metanol à temperatura ambiente, nos ângulos de 30°, 37,5°, 45°, 52,5° e 60°. As Figuras 21, 22, 23, 24 e 25, mostram os espectros obtidos, já corrigidos conforme indicado no item IV.2.2., em função do comprimento de onda do nêutron.

Subtraindo do espectro medido na região quase-elástica, a componente inelástica obtém-se o espectro de nêutrons efetivamente espalhados quase-elasticamente. Utilizando a curva de calibração Ex T (Figura 13) que relaciona a largura desse espectro com a largura na meia altura de uma função Lorentziana, obtém-se para cada ângulo de espalhamento o correspondente alargamento da linha incidente (espalhamento quase-elástico).

A Figura 26, mostra a largura da função Lorentziana (espalhamento quase-elástico) obtida dos resultados experimentais em função do quadrado do módulo da transferência do vetor de onda.

$$|\vec{Q}| = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}$$

onde Q é o módulo da transferência do vetor de onda, $\vec{Q} = \vec{k}_0 - \vec{k}$, λ_0 , o comprimento de onda da linha incidente e θ o ângulo de espalhamento.

Nessa mesma figura vêem-se, também, os resultados de Saunderson⁽⁶⁷⁾ e de Sampson⁽⁶⁶⁾. Os erros nos pontos experimentais são obtidos diretamente das larguras dos espectros. Vê-se que para transferências razoavelmente grandes, os resultados deste trabalho concordam bem com os de Sampson. Os resultados de Saunderson são sistematicamente menores do que os de Sampson e os deste trabalho.

Resultados de espectroscopia óptica no metanol^(7,32), indicam que os estados rotacionais, incluindo a rotação restrita, podem ser representados por um modelo constituído por um grupo hidroxil rígido e um grupo metil, também rígido. Esses grupos podem efetuar uma rotação mútua, com relação ao eixo de simetria da molécula que passa pelo átomo de carbono. A rotação mútua está sujeita a um potencial da forma $V = \frac{H}{2} (1 - \cos 3x)$, onde x é o ângulo da rotação interna mútua e H a altura do potencial para rotação livre.

Numa revolução completa em torno do eixo de simetria da molécula o potencial assumido para rotação interna no metanol apresenta três posições de mínimo, nas quais os prótons executam oscilações torsionais. Uma rotação mútua de 60° leva a molécula de uma configuração mais provável, com uma energia potencial mínima, para uma configuração mais improvável, com uma energia potencial máxima. Na fase gasosa, a frequência de vibração do modo torsional correspondente ao movimento do átomo de

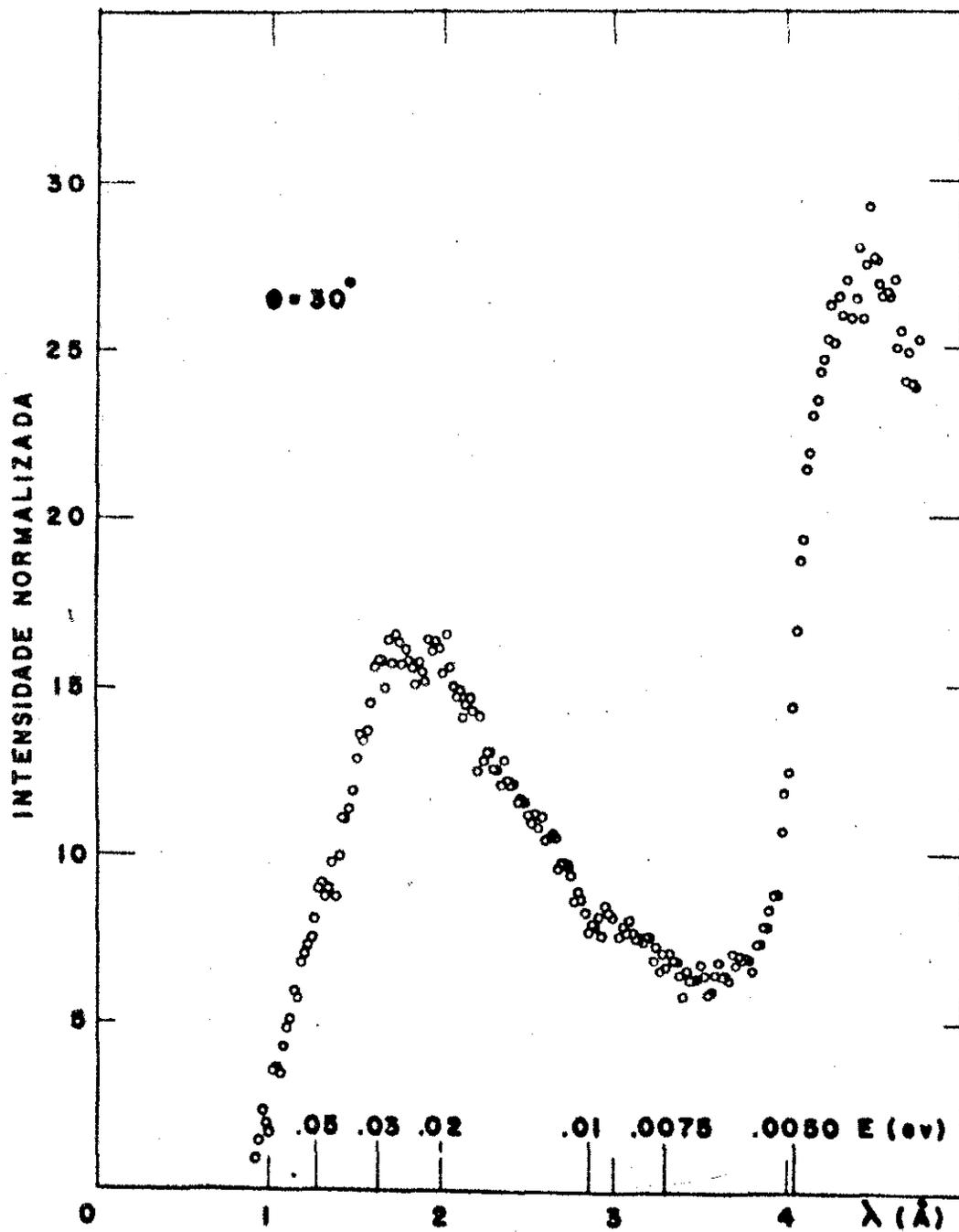


Figura 21 — Espectro de nêutrons espalhados pelo metanol à temperatura ambiente. Ângulo de espalhamento $\theta = 30^\circ$.

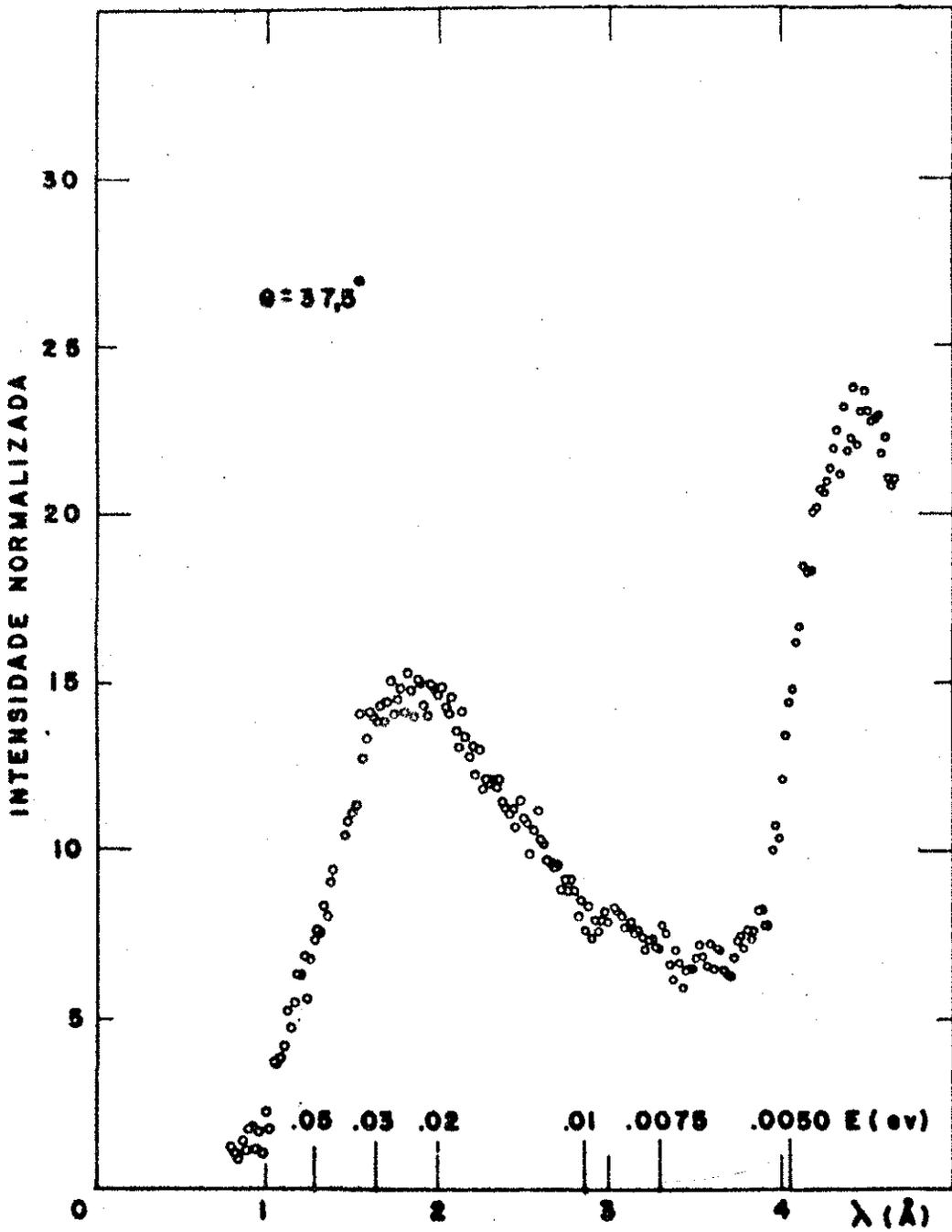


Figura 22 — Espectro de nêutrons espalhados pelo metanol à temperatura ambiente. Ângulo de espalhamento $\theta = 37,5^\circ$.

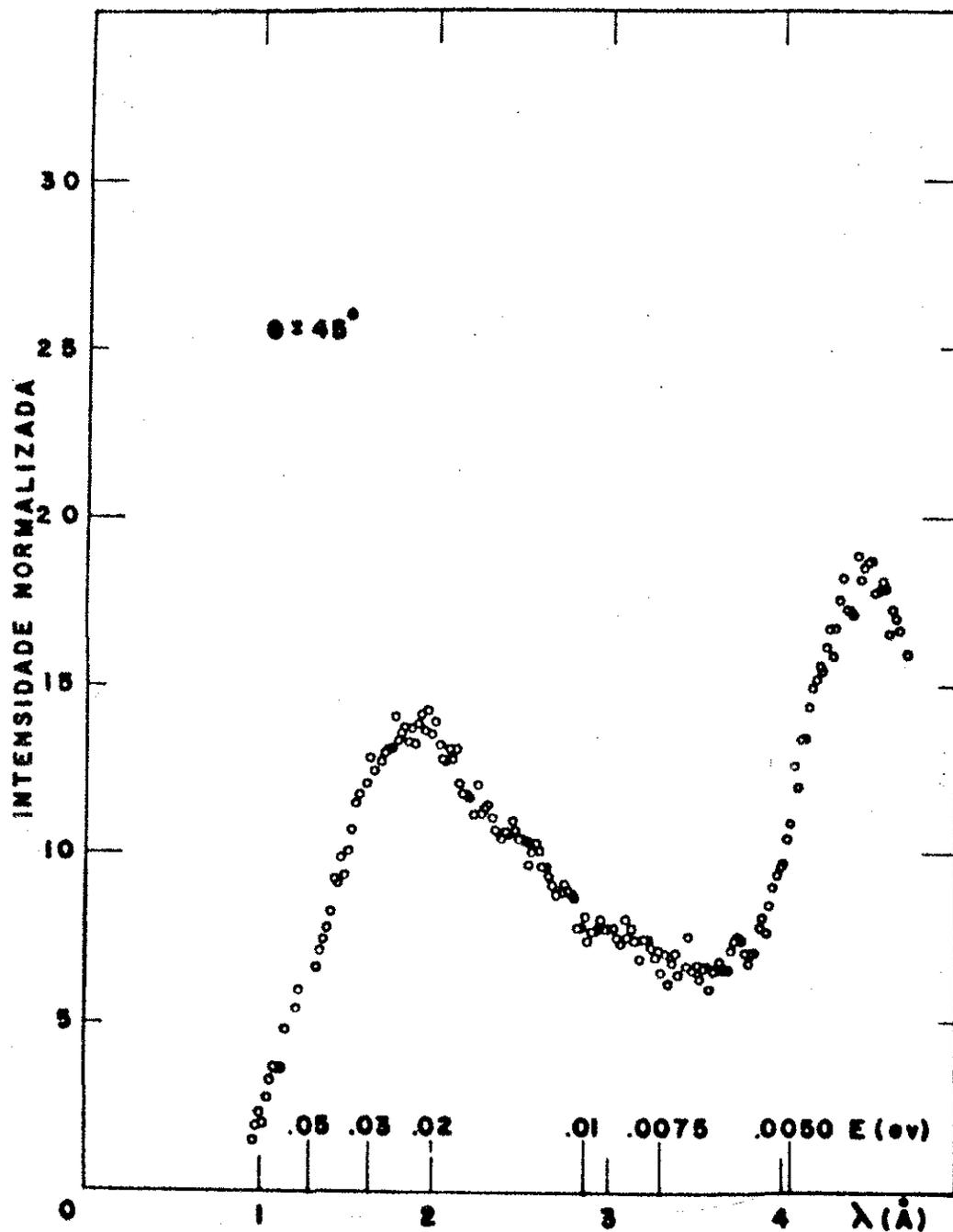


Figura 23 — Espectro de nêutrons espalhados pelo metanol à temperatura ambiente. Ângulo de espalhamento $\theta = 45^\circ$.

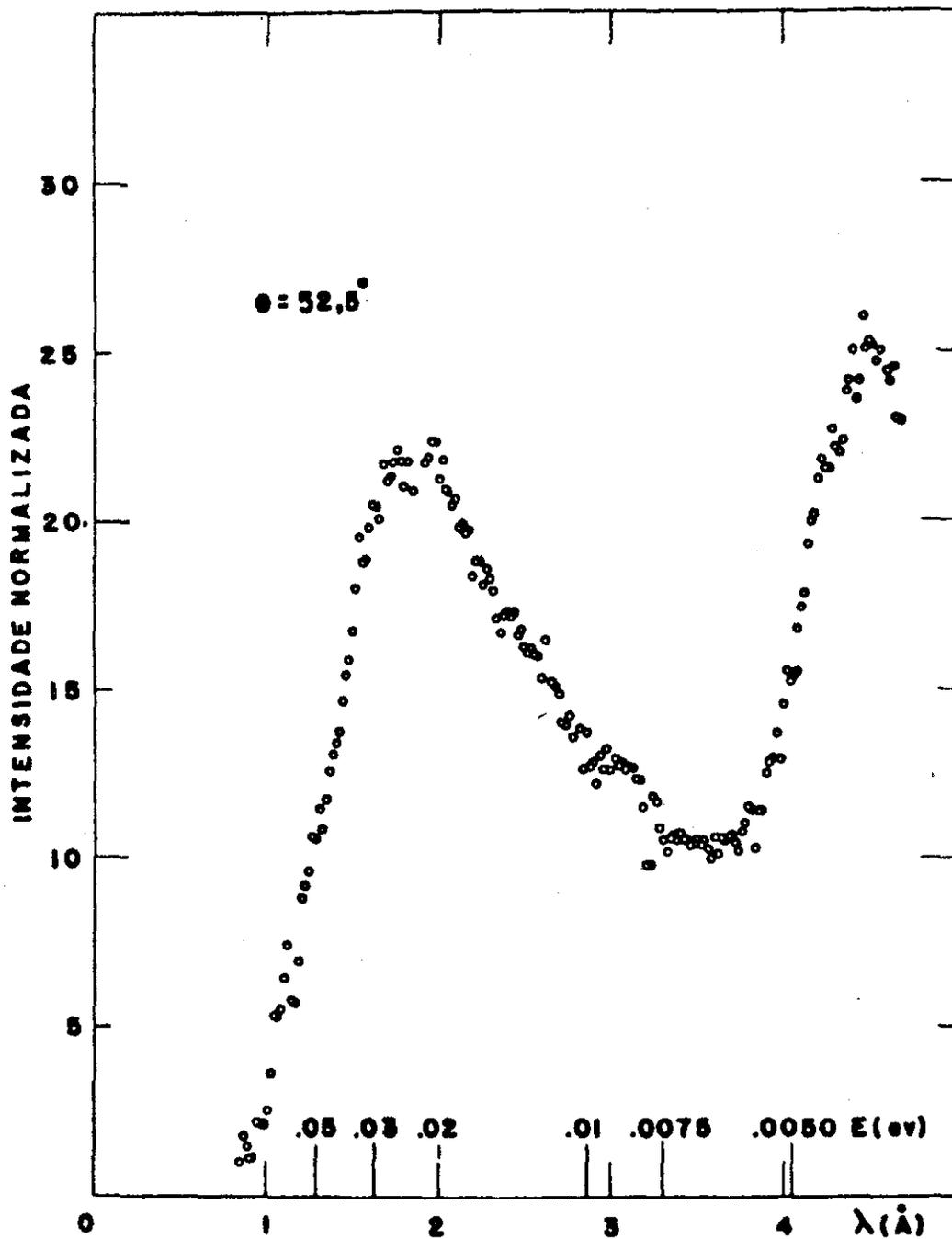


Figura 24 - Espectro de nêutrons espalhados pelo metanol à temperatura ambiente. Ângulo de espalhamento $\theta = 52,5^\circ$.

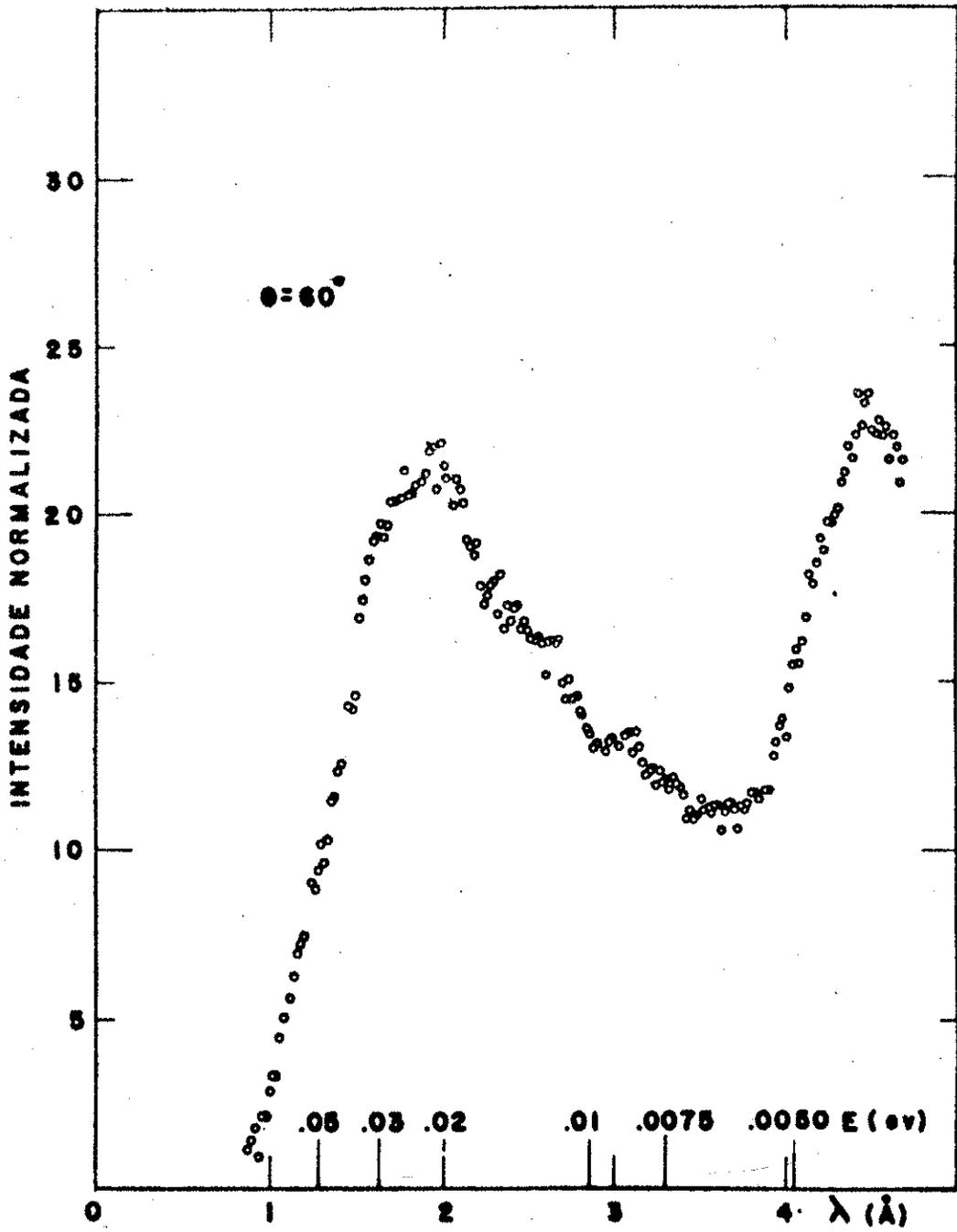


Figura 25 — Espectro de nêutrons espalhados pelo metanol à temperatura ambiente. Ângulo de espalhamento $\theta = 60^\circ$.

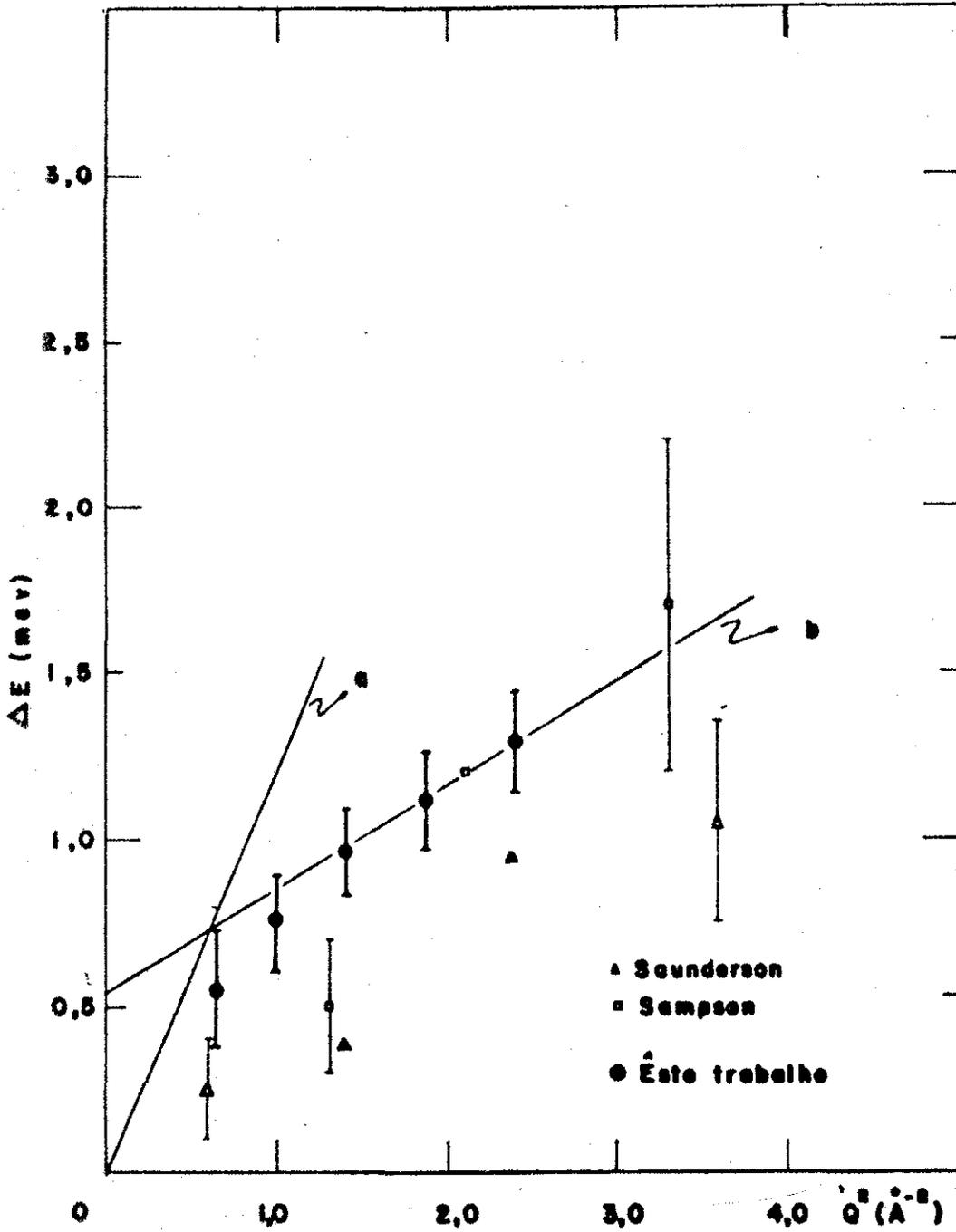


Figura 26 — Largura da linha quase-elástica em função do quadrado da transferência de vetor de onda. (a) modelo de L e B para $Q \rightarrow 0$, (b) modelo de L e B para $Q \rightarrow \infty$.

hidrogênio do grupo hidroxil, perpendicularmente ao plano C-O-H é de 225 cm^{-1} (54). No estado líquido, uma banda em 670 cm^{-1} é atribuída a esse modo torsional (54). A alteração na frequência de vibração do modo torsional é consequência da perturbação da rotação interna do grupo hidroxil pela presença da ligação hidrogênio. No estado líquido a rotação interna do grupo metil é restrita por um potencial de 1,07 kcal.

Resultados mostrados neste trabalho, referentes à medida da secção de choque total de espalhamento por próton no metanol, ver secção V.1., confirmam a existência de uma barreira de potencial dessa ordem de grandeza para rotação interna do grupo metil.

Das medidas de espalhamento diferencial, contidas neste trabalho, observa-se na região correspondente ao espalhamento inelástico, um espectro consideravelmente largo e bastante pronunciado. Nesse espectro aparecem alguns picos razoavelmente definidos em 2,0 Å, 2,0 Å e 3,0 Å correspondendo a transferências de energia de 25 mev, 17 mev e 5 mev, respectivamente.

Experiências realizadas no glicerol, ácido olêico, pentanol e água (41) associam a movimentos translacionais restritos da molécula transferências de energia em torno de 4 – 7 mev. No caso presente, o pico em 5 mev seria, então, consequência do movimento translacional da molécula quando da quebra de uma ligação hidrogênio.

No trabalho de Saunderson (67), numa série de álcoois simples, é atribuído aos movimentos torsionais do grupo metil a contribuição maior para o espalhamento inelástico. Mais recentemente, medidas de espalhamento em amostras deuteradas de metanol, CD_3OH e CH_3OH realizadas por B. K. Aldred, R. C. Eden e J. W. White (1) revelaram uma banda bastante pronunciada centrada em, aproximadamente, 20 mev (160 cm^{-1}), somente no espectro obtido com CH_3OD . No espectro correspondente à amostra de CD_3OH , essa banda praticamente desaparece; nessa região são observados apenas alguns detalhes que são associados aos movimentos do grupo hidroxil. Nos espectros correspondentes ao CD_3OH e CH_3OD notam-se, na região de pequenas transferências de energia (3 – 5 mev), detalhes significativos que, provavelmente, correspondem a modos acústicos do líquido. Como no espectro devido ao CH_3OD , na região em torno de 20 mev, somente um pico é observado e, sendo a resolução do espectrômetro usado nessas medidas, comparável ao usado neste trabalho, deduz-se que esse pico é devido aos movimentos torsionais do grupo metil.

Medidas de espectroscopia do infravermelho no metanol, em regiões de baixa frequência, mostram uma banda em 190 cm^{-1} como decorrência de um movimento associado à ligação hidrogênio (21).

No modelo de Larsson-Bergstedt, a natureza da intensidade de nêutrons espalhados quase-elasticamente por um líquido hydrogenado é fortemente dependente das restrições impostas na molécula para a auto-difusão. Basicamente são considerados dois casos: o primeiro corresponde ao caso de moléculas que permanecem ligadas a suas vizinhas, durante a maior parte do tempo. A viscosidade do líquido deve ser alta – da ordem de 1-100 poise ou mais – e o coeficiente de auto difusão muito pequeno, menor do que $1,0 \text{ cm}^2/\text{seg}$. Nesse caso, $T'_0 \gg T_1$, isto é, o intervalo de tempo para os movimentos vibracionais da molécula deve ser muito maior do que o período difusivo. O segundo caso corresponde ao oposto do caso anterior, a viscosidade deve ser baixa, menor do que 1 centipoise e o coeficiente da difusão muito alto. Nesse caso, $T_1 \gg T'_0$, o período difusivo é predominante. Para os movimentos internos da molécula a hipótese fundamenta é que $T_1 \ll T'_0$, o intervalo de tempo assumido para os movimentos vibracionais deve ser bem maior do que os deslocamentos rotacionais. Rotações restritas devem existir para que deslocamentos rotacionais tenham sentido.

Na temperatura em que o metanol foi investigado, a viscosidade é muito baixa $\eta = 5,83 \text{ mp}$ (36) e o coeficiente de difusão relativamente alto, $2,35 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$ (58). A Figura 26 mostra que o alargamento da linha incidente para grandes transferências de quantidade de movimento, apresenta um comportamento típico do modelo de difusão contínua. Esse resultado experimental, juntamente com os

valores da viscosidade e coeficiente de difusão, indicam que, para a análise da curva ΔE vs Q^2 , segundo o modelo de Larsson e Bergstedt, deve-se aplicar as expressões deduzidas para o caso em que $T_1 \gg T_0$ (caso II).

As secções de choque de espalhamento quase-elástico para pequenas e grandes transferências da quantidade de movimento, baseadas no modelo de Larsson e Bergstedt para o caso $T_1 \gg T_0$, podem ser expressas da seguinte forma:

$$\Delta E = 2h \left(D + \frac{\ell^2}{6T_0} + \frac{\langle r_i^2 \rangle}{6T_0} \right) Q^2$$

$$Q \rightarrow 0$$

$$\Delta E = 2h \left(\frac{1}{T_0} + DQ^2 \right)$$

$$Q \rightarrow \infty$$

onde D é o coeficiente de auto difusão do líquido, ℓ o deslocamento rotacional dos prótons relativamente ao centro de massa e $\langle r_i^2 \rangle$ o deslocamento quadrático médio para os movimentos vibratórios internos da molécula.

Da expressão para grandes transferências de quantidade de movimento, observa-se que o alargamento da linha incidente se aproxima assintoticamente do comportamento previsto pelo modelo da difusão contínua. Extrapolando a reta que define a secção de choque de espalhamento quase-elástico para $Q \rightarrow \infty$ até o eixo ΔE , obtém-se $\frac{2\hbar}{T_0}$. Como os movimentos são admitidos fortemente amortecidos, o tempo T_0 é considerado como sendo um tempo de relaxação para os movimentos de carácter vibratório internos da molécula.

Conhecido o valor do coeficiente de auto difusão, para a molécula de metanol, $D = 2,35 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}^{(58)}$ e o espalhamento quase-elástico para transferências de vetor de onda relativamente grandes ($Q^2 = 1,9 \text{ \AA}^{-2}$ e $Q^2 = 2,4 \text{ \AA}^{-2}$) construiu-se no gráfico ΔE vs Q^2 a reta $\Delta E = 2\hbar DQ^2 + 2\hbar/T_0$ que define o espalhamento para $Q \rightarrow \infty$. A reta corta o eixo ΔE no ponto $2\hbar/T_0 = 0,55 \times 10^{-3} \text{ ev}$, definindo $T_0 = 2,4 \times 10^{-12} \text{ seg}$.

Da expressão para pequenas transferências de quantidade de movimento e assumindo $\ell^2 \gg \langle r_i^2 \rangle$ chega-se a um coeficiente de difusão aparente dado por

$$D'' = D + \frac{\ell^2}{6T_0}$$

O deslocamento rotacional do grupo CH_3 com relação ao centro de massa da molécula pode ser facilmente determinado, assumindo conhecida a estrutura molecular do metanol⁽⁷⁾. Uma rotação interna de 120° do grupo CH_3 (ângulo que separa duas configurações mais prováveis) implica num deslocamento rotacional dos prótons de, aproximadamente, $1,8 \text{ \AA}$.

Conhecido o valor de T_0 das medidas para $Q \rightarrow \infty$ e assumindo para ℓ o valor determinado a partir da estrutura molecular do metanol chega-se a um coeficiente de difusão aparente.

$$D'' = 9,13 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

A partir desse valor construiu-se no gráfico ΔE vs Q^2 a reta $\Delta E = 2h^2 D'' Q^2$ que define o espalhamento para $Q \rightarrow 0$.

Observa-se que os pontos experimentais obtidos numa região de transferência de quantidade de movimento intermediária resultam abaixo das retas que definem o espalhamento nas duas regiões segundo o modelo de Larsson e Bergstedt.

Assumindo que, os movimentos de caráter vibratório internos caracterizados por um tempo de relaxação T_o são devido às rotações restritas do grupo CH_3 , pode-se escrever^(20,37,43)

$$\frac{1}{T_o} = \frac{\omega}{2\pi} e^{-\frac{E_o}{KT}}$$

onde $\frac{\omega}{2\pi}$ é a frequência de vibração da oscilação torsional do grupo metil nas posições de equilíbrio e E_o a energia de ativação para a rotação interna desse grupo. Para $\frac{\omega}{2\pi} = 4,1 \times 10^{12} \text{ seg}^{-1}$, correspondente a uma transferência de energia de 17 ev e para $T_o = 2,4 \times 10^{-12} \text{ seg}$ chega-se numa energia de ativação de 1,3 kcal/mol, valor bastante próximo da altura da barreira de potencial para a rotação interna do grupo metil, 1,07 kcal/mol⁽⁸¹⁾. O tempo de relaxação T_o é o tempo médio entre dois deslocamentos rotacionais sucessivos do grupo metil.

Como foi mencionado no item IV.2.1. deste trabalho em consequência das deformações que ocorreram nas paredes do porta-amostras observou-se um aumento na espessura de metanol da ordem de 0,2 mm. Isso resulta um espalhamento múltiplo considerável; na região quase-elástica a intensidade espalhada aumenta de um fator 2⁽⁴⁵⁾. Devido a esse espalhamento não foi possível a análise da intensidade, efetivamente espalhada quase-elasticamente em função do quadrado do módulo da transferência de vetor de onda, a partir da qual se obteriam informações sobre a amplitude das oscilações torsionais dos prótons em relação ao centro de massa da molécula (capítulo IV).

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES GERAIS

Os resultados apresentados e discutidos neste trabalho, mostram claramente a importância da técnica de espalhamento de nêutrons frios na investigação da dinâmica dos movimentos atômicos e moleculares em líquidos hidrogenados.

É sabido que a secção de choque total de espalhamento por próton em substâncias hidrogenadas tem, para nêutrons frios, uma dependência linear com o comprimento de onda do nêutron incidente. O coeficiente angular da reta que define essa secção de choque depende, basicamente, no caso de substâncias na temperatura ambiente, da população de estados excitados de baixa energia, tais como rotações globais da molécula toda, rotações internas de grupos moleculares e oscilações torsionais.

Os resultados do espalhamento por próton no metanol e numa série de outros álcoois relatados neste trabalho, mostram que contribuição maior para o espalhamento de nêutrons frios é devido aos movimentos torsionais do radical $CH_3\cdot$. No metanol os resultados indicam uma rotação quase livre do grupo metil em torno de carbono.

Da relação empírica entre a barreira de potencial para a rotação livre do grupo metil e o coeficiente angular da reta que define a secção de choque por próton para várias substâncias hidrogenadas⁽⁶²⁾, deduz-se, dos resultados do espalhamento por próton no metanol obtidos neste trabalho, uma barreira de potencial de aproximadamente, 1 kcal/mol para a rotação do grupo metil. Resultados de espectroscopia de microondas indicam uma barreira dessa ordem, para a rotação interna no metanol, 1,07 kcal/mol⁽⁸¹⁾.

Comparando o resultado experimental obtido para a secção de choque por prótons no metanol, com aquele calculado através da aproximação harmônica (expressão III.3.2.) considerando o grupo metil como um oscilador, chega-se a uma temperatura de Debye de 150°K. Essa temperatura está associada aos movimentos torsionais do grupo metil relativos ao centro de massa da molécula.

As secções de choque de espalhamento por próton, determinadas no etanol, n-propanol e butanol, mostram o efeito dos movimentos torsionais dos radicais metílicos no espalhamento. Medidas no etanodiol e propanotriol indicam uma grande restrição aos movimentos rotacionais internos, resultando oscilações torsionais de alta frequência. Essa restrição é, provavelmente, devida a existência de ligações hidrogênio em todos os grupos moleculares constituintes da molécula com possibilidade de movimento rotacional.

Paralelamente às medidas de secção de choque total de espalhamento por próton, são apresentadas neste trabalho medidas de espalhamento diferencial de nêutrons frios no metanol. Essas medidas permitem a obtenção de informações detalhadas sobre a dinâmica dos movimentos rotacionais e translacionais dos átomos e moléculas do sistema espalhador. As medidas integrais revelam somente o comportamento médio dos movimentos dos prótons na molécula investigada. Das medidas diferenciais, podem ser obtidas informações tanto do espalhamento inelástico, que permite a observação direta de níveis discretos de baixa energia, quanto do espalhamento quase-elástico, que permite a investigação dos movimentos difusivos da molécula.

Neste trabalho foi dada maior ênfase às informações conseguidas pelo espalhamento quase-elástico, em particular àquelas originadas da análise do alargamento da linha incidente. O metanol foi especialmente escolhido por duas razões: a) medidas anteriores revelaram resultados contraditórios para o espalhamento quase-elástico em função da transferência de vetor de onda^(66,67); b) na interpretação do espalhamento não foi considerado em nenhuma das medidas o efeito dos movimentos internos da molécula.

A interpretação dos resultados experimentais obtidos, neste trabalho, para o espalhamento quase-elástico no metanol é realizada através do modelo de Larsson e Bergstedt para o comportamento dinâmico do sistema espalhador. A realidade dos valores determinados para os diferentes parâmetros depende, então, do modelo usado e das hipóteses assumidas nesse modelo.

Comparando-se os resultados experimentais para o espalhamento quase-elástico com o modelo teórico de Larsson e Bergstedt obtém-se um tempo de relaxação de $2,4 \times 10^{-12}$ seg para os movimentos de caráter vibratório dos prótons em relação ao centro de massa da molécula e um coeficiente de difusão aparente de $9,13 \times 10^{-5}$ cm²/seg.

Esse coeficiente de difusão aparente determinado do espalhamento é interpretado como uma mistura de movimentos dos prótons, em relação ao centro de massa da molécula e do próprio centro de massa.

O tempo de relaxação é da ordem daqueles obtidos para outros líquidos hidrogenados, associados ou não, anteriormente medidos^(20,40). Demonstra-se neste trabalho, que esse tempo de relaxação é governado por uma energia de ativação de 1,3 kcal/mol. Lembrando que a altura da barreira de potencial para a rotação interna do radical metil no metanol é 1,07 kcal/mol, é razoável concluir que o tempo de relaxação para os movimentos internos da molécula está associado com as oscilações

torsionais do radical metil. Para rotação está associado com as oscilações torsionais do radical metil. Para rotação global da molécula, seria necessária uma energia de ativação da ordem da energia da ligação hidrogênio, 4,5 kcal/mol.

Do espalhamento inelástico, a informação obtida é consistente com as obtidas em experiências anteriores^(1,66,67). Os movimentos internos no metanol relacionados com as oscilações torsionais do grupo CH₃ estão associados com uma transferência de energia de 17 mev.

Para a obtenção de um número maior de informações, a partir do espalhamento quase-elástico, relacionadas com a dinâmica dos movimentos microscópicos no metanol, seriam necessárias medidas de espalhamento em várias temperaturas, a partir das quais seria possível estabelecer as leis para a variação dos tempos de relaxação com a temperatura permitindo, dessa maneira, conhecer as energias de ativação que governam os diferentes movimentos no estado líquido. Além disso, dependendo da temperatura da amostra, alguns dos movimentos podem se tornar suficientemente lentos de modo a impossibilitar sua observação através da interação com nêutrons frios, facilitando, então, a interpretação dos resultados do espalhamento.

O espectrômetro de tempo de voo-filtro de berílio, colocado em operação no reator IEAR-1 e usado nas medidas diferenciais de espalhamento, contidas neste trabalho, têm provado através de inúmeras experiências realizadas em vários laboratórios e, agora neste laboratório, ser um instrumento valioso na investigação da dinâmica molecular de sólidos, líquidos e gases, ainda que, usados junto a reatores nucleares com um fluxo de nêutrons relativamente baixo, como é o caso do reator IEAR-1.

ABSTRACT

Cold neutron scattering data are reported for methyl alcohol in the liquid phase at room temperature. The quasielastic scattering was interpreted using the Larsson and Bergstedt model, that takes into account intramolecular motions and molecular diffusion. On the basis of this model, one finds for the relaxation time of the hindered rotation of the CH₃ group within the molecule a value $2,4 \times 10^{-12}$ sec. The analysis of the quasielastic scattering to the L-B model explain in a consistent way our experimental results in a range of momentum transfers of about $0.80 - 1.55 \text{ \AA}^{-1}$. In the inelastic region some structure is observed at energy transfers of 22, 17 and 5 meV. The 17 meV energy transfer is associated with the $1 \rightarrow 0$ transition of the torsional oscillations of the methyl group. The activation energy for the above motion was calculated to be $E = 1.3$ kcal/mol, in good agreement with the value of the barrier height for internal rotation of the CH₃ in methanol, obtained by microwave methods.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. ALDRED, B. K.; EDEN, R. C.; WHITE, J. W. Neutron scattering spectroscopy of liquids. *Discuss. Faraday Soc.*, 43:169-83, 1967.
2. AMARAL, L. Q.; VINHAS, L. A.; RODRIGUEZ, C.; HERDADE, S. B. Certain aspects of the calibration and resolution of slow neutron spectrometers. *Nucl. Instrum. Meth.*, 63:13-22, 1968.
3. BACON, G. E. *Neutron diffraction*. London, Oxford University, 1962.
4. BOROWSKI, F. & RZANY, H. Slow neutron scattering by CH₃OH and CH₃SH molecules. *Nukleonika*, 10(4):201-6, 1965.
5. BOUTIN, H. & YIP, S. *Molecular spectroscopy with neutrons*. Cambridge, Mass., M.I.T., 1968.

(*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IEA foram revistas e enquadradas na NB-66 da ABNT.

6. BRUGGER, R. M. Mechanical and time-of-flight techniques. In: EGELSTAFF, P. A., editor. *Thermal neutron scattering*. London, Academic, 1965. p.53-96.
7. BURKHARD, D. G. & DENNISON, D. M. The molecular structure of methyl alcohol. *Phys. Rev.*, 84:(3):408-17, Nov. 1951.
8. COCKING, S. J. & WEBB, F. J. Neutron sources and detectors. In: EGELSTAFF, P. A., editor. *Thermal neutron scattering*. London, Academic, 1965. p.141-92.
9. DASANNACHARYA, B. A. & VENKATARAMAN, G. Dynamics of liquid CH₄ from cold-neutron scattering. *Phys. Rev.*, 156(1):196-203, Apr. 1967.
10. DASANNACHARYA, B. A.; VENKATARAMAN, G.; DENIZ, K. U. Cold neutron scattering by methane. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Inelastic scattering of neutrons: proceedings of the symposium on ... held in Bombay, 15-19, December 1964, v.2*. Vienna, 1965. p.157-66. (Proceedings series).
11. DERUYTTER, A.; CEULEMANS, H.; NEVE de MEVERGNIES, M.; MORET, H. Some aspects of the calibration of a slow chopper. In: SPAEPEN, J., editor. *Neutron time-of-flight methods: proceedings of a symposium ... Saclay, 24-27 July, 1961*. Brussels, European Atomic Energy Community, Sept. 1961. p.275-82.
12. EGELSTAFF, P. A. *An introduction to the liquid state*. London, Academic, 1967.
13. EGELSTAFF, P. A. Neutron scattering studies of liquid diffusion. *Adv. Phys.*, 11:203-32, 1962.
14. EGELSTAFF, P. A. The operation of a thermal neutron time-of-flight spectrometer. *J. nucl. Energy*, 1:57-75, 1954.
15. EGELSTAFF, P. A. The theory of the thermal-neutron scattering law. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids: proceedings of the symposium on ... held in Vienna, 11-14 October 1960*. Vienna, 1961. p.25-38. (Proceedings series).
16. EGELSTAFF, P. A. *Thermal neutron scattering*. London, Academic, 1965.
17. EGELSTAFF, P. A.; COCKING, S. J.; ROYSTON, R.; THORSON, I. The thermal neutron scattering law heavy water. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids: proceedings of the symposium on ... held in Vienna, 11-14 October, 1960*. Vienna, 1961. p.309-22. (Proceedings series).
18. FERMI, E. *On the of neutrons in hydrogenous substances*. Oak Ridge, Tenn., U. S. Atomic Energy Commission, Oct. 1951. (NP-2385).
19. FERMI, E.; MARSHALL, J.; MARSHALL, L. A thermal neutron velocity selector and its application to the measurement of the cross section of boron. *Phys. Rev.*, 72(3):193-6, Aug. 1947.
20. GRAFF, L. A. sem local, 1967. (Ph.D. thesis Technische Hogeschool Deft).
21. GROSS, E. F. The vibration spectrum of the hydrogen bond. In: HADZI, D., editor. *Hydrogen bonding: papers presented at the symposium on ... held at Ljubljana, 29 July - 3 August 1957*. London, Pergamon, 1959. p.203-9.
22. GUREVICH, I. I. & TARASOV, L. V. *Low-energy neutron physics*. Amsterdam, North-Holland, 1968.

23. HAYWOOD, B. C. The spectral density of hydrogen in water. *J. nucl. Energy*, 21:249-62, 1967.
24. HERDADE, S. B. *Espalhamento de nêutrons lentos na água, polietileno e compostos metálicos*. Campinas, 1969. (Tese de doutoramento. Universidade de Campinas).
25. HERDADE, S. B.; AMARAL, L. Q. do; RODRIGUES, C.; VINHAS, L. A. *Experimental study of a curved slit slow-neutron chopper and time-of-flight spectrometer*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, fev. 1967. (IEA-Pub-136).
26. HOLMRYD, S.; LARSSON, K. E.; OKNES, K. Aneutron time-of-flight spectrometer with a semi-monochromatizing chopper. *Nucl. Instrum. Meth.*, 12:355-61, 1961.
27. HOVE, L. van Coorelations in space and time and Born approximation scattering in systems on interaction particles. *Phys. Rev.*, 95(1):249-62, Jul. 1954.
28. HUGHES, D. J. *Pile neutron research*. sem local, Addison Wesley, 1953.
29. HUGHES, D. J. & SCHWARTZ, R. B. *Neutron cross sections*. Upton, N. Y., Brookhaven National Lab., 1957. (BNL-325).
30. JANIK, J. A. & KOWALSKA, A. The theory of neutron scattering by molecules. In: EGELSTAFF, P. A., editor. *Thermal neutron scattering*. London, Academic, 1965. p.413-51.
31. JONES JR., W. B. The slow neutron cross section of H. *Phys. Rev.*, 74(4):364-9, Aug. 1948.
32. KOEHLER, J. S. & DENNISON, D. M. Hindered rotation in methyl alcohol. *Phys. Rev.*, 57(11):1006-21, Jun. 1940.
33. KOTHARI, L. S. & SINGWI, K. S. Interaction of thermal neutrons with solids. *Solid St. Phys. (New York)*, 8:109-90, 1959.
34. KOTTWITZ, D. A.; LEONARD JR., B. R.; SMITH, R. B. Quasi-elastic scattering by room temperature light water. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids: proceedings of the symposium on . . . held in Chalk River, Canada, 10-14 September 1962, v.1*. Vienna, 1963. p.373-82. (Proceedings series).
35. KRIEGER, T. J. & NELKIN, M. S. Slow-neutron scattering by molecules. *Phys. Rev.*, 106(2) 290-5, Apr. 1957.
36. LANGE, N. A.; editor. *Handbook of chemistry: a reference volume for all requiring ready access to chemical and physical data used in laboratory work and manufacturing*. 10.ed. New York, N. Y., McGraw-Hill, 1961.
37. LARSSON, K. E. Liquid dynamics. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Inelastic scattering of neutrons: proceedings of the symposium on . . . held in Bombay, 15-19 December 1964, v.2*. Vienna, 1965. p.3-34. (Proceedings series).
38. LARSSON, K. E. Liquid dynamics from neutron scattering. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Neutron inelastic scattering: proceedings of a symposium on . . . held in Copenhagen, 20-25 May, 1968, v.1*. Vienna, 1968. p.397-429. (Proceedings series).
39. LARSSON, K. E. Rotational and translational diffusion in complex liquids. *Phys. Rev.*, 167(1):171-82, Mar. 1968.
40. LARSSON, K. E. & BERGSTEDT, L. Proton motions in complex hydrogenous liquids. I. A cross section for quasi-elastic scattering of slow neutrons. *Phys. Rev.*, 151(1):117-25, Nov. 1966.

41. LARSSON, K. E. & DAHLBORG, U. Proton motion in some hydrogenous liquids studied by cold neutrons scattering. *Physica Amsterdam*, 30:1561-99, 1964.
42. LARSSON, K. E. & DAHLBORG, U. A study of the diffusive atomic motions in glycerol and the vibratory motions in glycerol and light and heavy water by cold neutron scattering. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids: proceedings of the symposium on... held in Chalk River, Canada, 10-14 September 1962, v.1*. Vienna, 1963. p.317-42. (Proceedings series).
43. LARSSON, K. E.; AMARAL, L. O.; IVANCHEV, N.; RIPEANU, S.; BERGSTEDT, L.; DAHLBORG, U. Proton motions in complex hydrogenous liquids. II. Results gained from some neutron-scattering experiments. *Phys. Rev.*, 151(1):126-32, Nov. 1966.
44. LARSSON, K. E.; DAHLBORG, U.; HOLMRYD, S.; OTNES, K.; STEDMAN, R. The slow chopper and time-of-flight spectrometer in theory and experiment. *Ark. Fys.*, 16:199-217, 1960.
45. LARSSON, K. E.; HOLMRYD, S.; OTNES, K. Cold-neutron scattering experiments on light and heavy water. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids: proceedings of the symposium on... held in Vienna, 11-14 October, 1960*. Vienna, 1961. p.329-41. (Proceedings series).
46. LESER, J. São José dos Campos, 1968. (Dissertação de mestrado. Instituto Tecnológico da Aeronáutica).
47. LEUNG, P. S. Columbia, 1967. (Ph.D. Thesis. Columbia University).
48. MARSEGUERRA, M. & PAULI, G. Neutron transmission probability through a curved revolving slit. *Nucl. Instrum. Meth.*, 4:140-50, 1959.
49. MELKONIAN, E. A precise determination of the slow neutron cross section of the free proton. *Phys. Rev.*, 76(12):1744-9, Dec. 1949.
50. MOSTOVOI, V. I.; PEVZNER, M. I.; TSITIVISH, A. P. A mechanical neutron velocity selector. In: UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the international conference on... held in Geneva, 8 August-20 August 1955, v.4: Cross sections important to reactor design*. New York, N. Y., 1956, p.12-21.
51. NASUHOGLU, R. & RINGO, G. R. Transmission measurements with cold neutrons in hydrogenous liquids. *J. chem. Phys.*, 32(2):476-80, Feb. 1960.
52. NIEWIADOMSKY, T.; SZKATULA, A.; SCIESINSKI, J. A time of flight spectrometer for slow neutrons. *Nukleonika*, 7(4):231-44, 1962.
53. PERSSON, P. An experimental study of cold moderators in the reactor R1. *J. nucl. Energy*, 21:701-12, 1967.
54. PIMENTEL, G. C. & McCLELLAN, A. L. *The hydrogen bond*. San Francisco, Calif., Freeman, 1960.
55. RAHMAN, A.; SINGWI, K. S.; SJÖLANDER, A. Stochastic model of a liquid and cold neutron scattering. II. *Phys. Rev.*, 126(3):997-1004, May 1962.
56. RAPEANU, S. & ILIESCU, N. Angular and energy distributions of slow neutrons in pentanol. *Revue roum. Phys.*, 13(3):287-9, 1968.

57. RAPEANU, S.; ILIESCU, N.; PREDĂ, I. M. Proton motions in some hydrogenous liquids by neutron scattering cross-section measurements. *Revue roum. Phys.*, 12(10):943-9, 1967.
58. RATHBUN, R. E. & BABB, A. L. Self-diffusion in liquids. III. Temperature dependence in pure liquids. *J. phys. Chem. (Washington)*, 65(6):1072, Jun. 1961.
59. RODRIGUEZ, C.; VINHAS, L. A.; HERDADE, S. B.; AMARAL, L. O. Seção de choque total do UO_2 para nêutrons lentos. In: INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA. *Trabalhos apresentados pela Divisão de Física Nuclear na I reunião anual da Sociedade Brasileira de Física: resumos*. São Paulo, out. 1967. p.91-5 (IEA-Pub-152).
60. ROGALSKA, Z. Slow neutron scattering by molecules of liquid methane. *Physica (Amsterdam)*, 29:491-8, 1963.
61. ROSE, M. E. & SHAPIRO, M. M. Statistical error in absorption experiments. *Phys. Rev.*, 74(12):1853-64, Dec. 1948.
62. RUSH, J. J. Columbia, 1962. (Ph.D. thesis. Columbia University).
63. RUSH, J. J.; TAYLOR, T. I.; HAVENS JR., W. W. Proton motions in ammonium halides by slow neutron cross-section measurements. *Phys. Rev. Lett.*, 5(11):507-9, 1960.
64. RUSH, J. J.; TAYLOR, T. I.; HAVENS JR., W. W. Proton motions in solids by slow neutron scattering cross sections. *J. chem. Phys.*, 35(6):2265-6, Dec. 1961.
65. SAKAMOTO, M.; BROCKHOUSE, B. N.; JOHNSON, R. G.; POPE, N. K. Neutron inelastic scattering study of water. *J. phys. Soc. Japan*, 17 (Suppl. B-II):370-3, 1962.
66. SAMPSON, T. E. & CARPENTER, J. M. Thermal neutron inelastic scattering by methyl alcohol and methyl mercaptan. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Neutron inelastic scattering: proceedings of a symposium on... held in Copenhagen, 20-25 May, 1968, v.1*. Vienna, 1968. p.491-9. (Proceedings series).
67. SAUNDERSON, D. H. & RAINEY, V. S. Inelastic scattering of neutrons by methyl-ethyl- and n-amyl alcohols. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids: proceedings of the symposium on... held in Chalk River, Canada, 10-14 September 1962, v.1*. Vienna, 1963. p.413-22. (Proceedings series).
68. SCHOFIELD, P. Some properties of the space-time correlation function. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids: proceedings of the symposium on... held in Vienna, 11-14 October, 1960*. Vienna, 1961. p.39-50. (Proceedings series).
69. SCHRADER, W. A. W.; FERREIRA, A.; LYRA, M. A. Controle de velocidade de um obturador de nêutrons lentos. *Ciênc. Cult. (São Paulo)*, 21(2):161-2, 1969.
70. SEIDL, F. G. P.; PALEVSKY, H.; RANDALL, R. F.; THORNE, W. Thermal neutron time-of-flight velocity selector. *Phys. Rev.*, 82(2):345, Apr. 1951.
71. SINGWI, K. S. & SJÖLANDER, A. Diffusive motions in water and cold neutron scattering. *Phys. Rev.*, 119(3):863-71, Aug. 1960.
72. SJÖLANDER, A. Theory of neutron scattering by liquids. In: EGELSTAFF, P. A., editor. *Thermal neutron scattering*. London, Academic, 1965. p.291-345.

73. SLAGGIE, E. L. Multiple scattering in neutron double-differential cross-section measurements. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Neutron thermalization and reactor spectra: proceedings of the symposium on... held in Ann Arbor, Michigan, 17-21 July 1967, v.1.* Vienna, 1968. p.311-22. (Proceedings series).
74. STONE, R. S. & SLOVACEK, R. E. *Reactor spectrum measurements using a neutron time-of-flight spectrometer.* Schenectady, N. Y., Knolls Atomic Power Lab., Mar. 1956. (KAPL-1499).
75. SZKATULA, A. & FULINSKI, A. Dynamical and thermodynamical structure of water from the scattering of cold neutrons. *Physica (Amsterdam)*, 36:35-48, 1967.
76. TURCHIN, U. F. *Slow neutrons.* Jerusalem, IPST, 1965.
77. VAN, DINGENEN, W. Systematic study of some cold-neutron sources. *Nucl. Instrum. Meth.*, 16:116-28, 1962.
78. VENKATARAMAN, G.; DASANHACHARYA, B. A.; RAO, K. R. Dynamics of liquids CD₄ from cold neutron scattering. *Phys. Rev.*, 161(1):133-42, Sept. 1967.
79. VINEYARD, G. H. Scattering of slow neutrons by a liquid. *Phys. Rev.*, 110(5):999-1010, Jun. 1958.
80. VINHAS, L. A.; HERDADE, S. B.; RODRIGUEZ, C.; AMARAL, L. Q. do. Medida da secção de choque total do ferro policristalino para nêutrons lentos. In: INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA. *Trabalhos apresentados pela Divisão de Física Nuclear na I Reunião da Sociedade Brasileira de Física: resumos.* São Paulo, out. 1967. p.83-90. (IEA-Pub-152).
81. WILSON JR., E. B. In: PRIGOGINE, I., editor. *Advances in chemical physics*, v.2. sem local, Interscience, 1959.
82. ZEMACH, A. C. & GLAUBER, R. J. Dynamics of neutron scattering by molecules. *Phys. Rev.*, 101(1):118-29, Jan. 1956.
83. ZIMMERMAN, R. L.; AMARAL, L. Q.; FULFARO, R.; MATTOS, M. G.; ABREU, M.; STASIULEVICIUS, R. Neutron cross sections of Pr, Yb, Lu, Ho and Tm. *Nucl. Phys.*, A95:683-93, 1967.