

SILVIO BRUNI HERDADE

46
Verde

**ESPALHAMENTO DE NEUTRONS LENTOS NA ÁGUA, POLIETILENO
E COMPOSTOS METÁLICOS**

TESE DE DOUTORAMENTO APRESENTADA
A UNIVERSIDADE DE CAMPINAS,
SAO PAULO, BRASIL — 1969

SILVIO BRUNI HERDADE

ESPALHAMENTO DE NEUTRONS LENTOS NA ÁGUA,
POLIETILENO E COMPOSTOS METÁLICOS



1150000.364



F.C.P.

UNICAMP H418c

Tese de Doutorado apresentada à
Universidade de Campinas, São Paulo,
Brasil - 1969.

UNIVERSIDADE DE CAMPINAS
Biblioteca Central

...e a sua esposa...

...e a sua esposa...

...e a sua esposa...

...e a sua esposa...

...e a sua esposa...

...e a sua esposa...

...e a sua esposa...

...e a sua esposa...

...e a sua esposa...

A minha esposa

...e a sua esposa...

A memória de meus pais

...e a sua esposa...

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar os meus agradecimentos:

Ao Professor Marcello Damy de Souza Santos, a quem devo minha iniciação na pesquisa científica, pelo apôio e incentivo dados na fase inicial dêste projeto, pelas valiosas sugestões apresentadas durante o desenvolvimento do mesmo, e pela revisão e apreciação do original desta tese.

Ao Professor Robert L. Zimmerman, pela sua colaboração efetiva na instalação do obturador-espectrômetro de tempo de voo, e na realização de algumas experiências preliminares.

Ao Professor Karl E. Larsson, do Instituto Real de Tecnologia de Estocolmo, pela gentileza de ceder os desenhos do obturador mecânico para neutrons lentos.

Aos Pesquisadores Lia Q. do Amaral, Claudio Rodriguez e Laércio A. Vinhas, pela inestimável colaboração na construção, ensaios preliminares e estudo detalhado das características do obturador-espectrômetro de tempo de voo.

Aos Pesquisadores Silvestre Paiano Sobrinho e Miriam C. Paiano, pelas discussões esclarecedoras sobre o problema das perdas de contagens no analisador multicanal de tempo.

Ao Sr. José Ferreira, Chefe das Oficinas Mecânicas do IEA, e aos seus colaboradores, pelo excelente trabalho de construção mecânica do obturador para neutrons lentos.

À Bolsista Maria José Bechara, pelo auxílio prestado no processamento dos dados experimentais.

Ao Engenheiro H.R. Franzen, pela elaboração do programa KRIGER para o computador do IEA.

Ao Bolsista Yukio Koishi, pela confecção dos desenhos.

Manifesto também a minha gratidão:

Ao Instituto de Energia Atômica, pelas facilidades que seu Diretor, Professor Rômulo Ribeiro Pieroni, nos ofereceu para o desenvolvimento dos trabalhos experimentais e para a edição desta tese.

Ao Professor Tibor David, diretor da Editora Clássico-Científica, pela gentileza de oferecer a capa e a encadernação dêste trabalho.

PREFÁCIO

O espalhamento de neutrons lentos pode fornecer muitas informações sobre as propriedades dinâmicas da matéria tais como: vibrações das redes cristalinas, níveis de energia moleculares e magnéticos, movimentos translacionais em gases e líquidos, e outras propriedades em que o movimento é um aspecto importante. Este é um dos campos mais promissores da física experimental, no que se refere à utilização dos reatores de pesquisas, sendo ideal para a formação de novos pesquisadores por abranger vários aspectos da física fundamental. Além disso, está diretamente relacionado com o processo da termalização de neutrons nos meios moderadores, cujo estudo é de grande importância para a tecnologia nuclear. Em decorrência de entendimentos havidos durante a Reunião Internacional sobre a Utilização de Reatores de Pesquisas, realizada em São Paulo em novembro de 1963, foi constituído na Divisão de Física Nuclear do IEA um grupo formado pelo autor e pelos físicos Lia Q. do Amaral, Claudio Rodriguez e Laercio A. Vinhas, para desenvolver um programa de pesquisas sobre espalhamento inelástico de neutrons lentos. Como primeiro arranjo experimental a ser instalado no reator IEA-R1 foi escolhido o sistema filtro de berílio-obturador ("chopper") - espectrômetro de tempo de voo, por ser relativamente simples, bastante eficiente, e apresentar resolução satisfatória para muitas aplicações. Neste sistema, o filtro de berílio funciona como um monocromador grosseiro, que transmite somente os neutrons do reator com energias inferiores a 0,005 eV (neutrons frios); estes neutrons frios incidem na amostra a ser estudada, e o espectro dos neutrons espalhados é determinado em diversos ângulos, através do obturador-espectrômetro de tempo de voo. A construção e montagem deste arranjo foram iniciadas em 1964, tendo sido desenvolvidas em duas etapas: (a) construção e instalação do obturador-espectrômetro de voo ; (b) instalação do filtro de berílio refrigerado com nitrogênio líquido e construção do arranjo para medidas diferenciais. Durante a primeira etapa foram estudadas experimentalmente as características do obturador-espectrômetro de tempo de voo, e em seguida o mesmo passou a ser utiliza-

do em medidas de secções de choque totais. Os resultados experimentais apresentados nesta tese foram obtidos nesta primeira parte do programa de espalhamento de neutrons.

No capítulo 1, a título de Introdução Geral, são apresentados alguns conceitos fundamentais da física de neutrons lentos bem como uma resenha dos trabalhos teóricos e experimentais sobre o espalhamento de neutrons lentos em substâncias hidrogenadas, realizados antes da elaboração desta tese. Os principais objetivos do trabalho são expostos na parte final da Introdução. O capítulo 2 apresenta uma descrição do aparelhamento e arranjo experimental, o estudo das características do obturador-expectrômetro de tempo de voo, e algumas considerações sobre as medidas de secções de choque totais. O procedimento experimental e o processamento de dados são tratados no Capítulo 3. No Capítulo 4 procuramos apresentar um resumo teórico incluindo diversos modelos utilizados no tratamento da interação de neutrons lentos com sistemas atômicos e moleculares. Em particular, são apresentados alguns modelos para a água, polietileno e sais de amônia. Finalmente, a maior parte da contribuição original contida neste trabalho pode ser encontrada nos Capítulos 5 e 6, onde são apresentados os resultados experimentais relativos à água, polietileno e compostos metálicos, discussões sobre estes resultados, e as conclusões gerais.

2.3 Arranjo experimental para as medidas de secção de choque de compostos hidrogenados

2.3.1 Medidas de secção de choque total. Geometria.

2.3.2 Filtros para neutrons

2.3.3 Blindagens do obturador e do detector; diafráguas de cádmio e localização da amostra

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E PROCESSAMENTO DE DADOS

3.1 Amostras e células porta-amostras

3.2 Determinação do número de moléculas por "barro"

3.3 Procedimento experimental para as medidas de transmissão

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS

PREFÁCIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. APARELHAMENTO E ARRANJO EXPERIMENTAL	8
2.1 Fonte de neutrons térmicos: reator de pesquisas IEA-R1	8
2.2 Obturador-espectrômetro de tempo de voo para neutrons lentos	9
2.2.1 Introdução	9
2.2.2 Descrição do espectrômetro	10
2.2.3 Arranjo experimental para a determinação das características do obturador-espectrômetro de tempo de voo	15
2.2.4 Calibração	16
2.2.5 Resolução	19
2.2.6 Função de transmissão do obturador	21
2.2.7 Radiação de fundo ("Background")	24
2.2.8 Ensaio do espectrômetro: secção de choque total do ouro	26
2.3 Arranjo experimental para as medidas de secção de choque de compos tos hidrogenados	27
2.3.1 Medidas de secção de choque total. Geometria.	27
2.3.2 Filtros para neutrons	29
2.3.3 Blindagens do obturador e do detector; diafrágm ^a s de cádmio e lo calização da amostra	30
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E PROCESSAMENTO DE DADOS	33
3.1 Amostras e células porta-amstras	33
3.2 Determinação do número de moléculas por "barn"	36
3.3 Procedimento experimental para as medidas de transmissão	37

3.4	Processamento dos resultados experimentais	40
3.4.1	Conversão de número de canal do analisador para: tempo de voo, comprimento de onda e energia do neutron	40
3.4.2	Cálculo da secção de choque total para cada canal do analisador	40
3.4.3	Cálculo da secção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio: σ_s/H	42
3.4.4	Determinação dos coeficientes angulares das curvas σ_s/H vs. λ , para $\lambda > 5 \text{ \AA}$	45
4.	MODELOS TEÓRICOS	48
4.1	Introdução	48
4.2	Modelo do gás livre	48
4.3	Modelos moleculares	51
4.3.1	A função intermediária de espalhamento	51
4.3.2	Formalismo de Krieger-Nelkin	53
4.3.3	Modelos moleculares para a H_2O . O modelo de Nelkin	55
4.3.4	Modelos para o polietileno	58
4.3.5	Formalismo de Leung para os sais de amônia	59
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	Secções de choque da água e do polietileno	62
5.1.1	Introdução	62
5.1.2	Secção de choque total da água para neutrons com energias no <u>in</u> tervalo 0,134 eV a 0,000825 eV ($0,78 \text{ \AA}$ a $9,95 \text{ \AA}$)	64
5.1.3	Secção de choque total do polietileno para neutrons com energias no intervalo 0,136 eV a 0,000821 eV ($0,77 \text{ \AA}$ a $9,98 \text{ \AA}$)	65
5.1.4	Secção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio, σ_s/H , para a água e polietileno	69

5.2	Secções de choque dos compostos metílicos	70
5.2.1	Introdução	70
5.2.2	Secções de choque do nitrometano, acetona, acetato de metila e dimetil sulfóxido: correlação empírica entre os coeficientes angulares das curvas σ_g/H vs. λ e as barreiras para rotação interna	75
5.2.3	Acetonitrilo e anidrido acético	80
5.2.4	Dimetil-dicloro-silano e dimetil polisiloxano (silicone fluído Union Carbide L-45)	80
6.	CONCLUSÕES GERAIS	86
	APÊNDICE I	91
	APÊNDICE II	94
	APÊNDICE III	101
	APÊNDICE IV	103
	APÊNDICE V	108
	REFERÊNCIAS	143

1. INTRODUÇÃO GERAL

Os neutrons lentos têm sido utilizados com relativo sucesso como partículas de prova na investigação de movimentos de átomos de hidrogênio em sólidos e líquidos (1). Além disso, o estudo da interação de neutrons lentos com a matéria é de importância fundamental para os cálculos físicos relativos a projetos de reatores térmicos (2).

Num reator térmico, os neutrons que perderam energia por colisões sucessivas com núcleos do moderador, entram finalmente em equilíbrio térmico com o mesmo, apresentando uma distribuição de velocidades que se aproxima de uma Maxwelliana. Assim, a energia cinética correspondente à velocidade mais provável, à uma temperatura absoluta T , será dada por: $\frac{1}{2} m v_T^2 = k T$, sendo m a massa do neutron e k a constante de Boltzmann. Estes neutrons, em equilíbrio térmico com o moderador, são denominados neutrons térmicos e constituem uma classe especial dos neutrons lentos. À temperatura $T = 293^\circ K$, a distribuição Maxwelliana se estende até cerca de 1 eV, sendo $v_T = 2200$ m/seg e $kT = 0,0252$ eV (energia térmica). Os neutrons com energias superiores a 1 eV são denominados neutrons epitérmicos, e os neutrons com energias inferiores a kT , neutrons subtérmicos. Em particular, os neutrons com energias $E \ll 0,0252$ eV são chamados de neutrons frios.

O comprimento de onda do neutron é dado pela relação:

$$\lambda = \frac{h}{m v} = \frac{3,96}{v(\text{Km/seg})} = \frac{0,286}{\sqrt{E(\text{eV})}} \text{ \AA}$$

onde h é a constante de Planck, m é a massa, v a velocidade e E a energia do neu-

tron. Por exemplo, um neutron com a energia térmica (0,0252 eV) possui um comprimento de onda $\lambda = 1,8 \text{ \AA}$, da mesma ordem das distâncias interatômicas. Por este motivo, a difração de neutrons lentos tem sido utilizada desde há muito tempo para investigar as posições de átomos em cristais, de maneira similar à difração de raios X (3). Entretanto, a energia de raios X com um comprimento de onda da ordem das distâncias interatômicas é igual a dezenas de KeV, isto é, 10^5 a 10^6 vezes maior do que a energia cinética característica de um átomo. O movimento atômico, portanto, afeta muito pouco o espalhamento de raios X, que dão uma espécie de fotografia instantânea das posições dos átomos. Como a energia dos neutrons térmicos são da mesma ordem da energia cinética dos átomos (tempos de interação de 10^{-13} a 10^{-12} seg), os movimentos atômicos são diretamente evidenciados pelo espalhamento dessas partículas na matéria.

A secção de choque total nuclear, medida pela transmissão de neutrons através de uma amostra, é dada por:

$$\sigma_T = \sigma_a + \sigma_s$$

onde σ_a é a secção de choque de absorção e $\sigma_s = 4 \pi a^2$ é a secção de choque de espalhamento, sendo a a amplitude de espalhamento. Para neutrons com energia $E \gg 1 \text{ eV}$, os núcleos se comportam como se fossem livres, mas, a medida que a energia vai diminuindo as ligações químicas passam a influir e, finalmente, para neutrons frios, o espalhamento nuclear elástico em sólidos e líquidos ocorre como se o átomo estivesse ligado a uma massa infinita. A secção de choque de espalhamento do átomo ligado é dada por:

$$\sigma_1 = \left(\frac{A+1}{A} \right)^2 \sigma_0$$

onde A é a massa atômica e σ_0 é a secção de choque de espalhamento do átomo livre ($E \gg 1 \text{ eV}$). Para o hidrogênio, $\sigma_0 = 20,36 \text{ barns}$ e $\sigma_1 = 4 \sigma_0 = 81,44 \text{ barns}$.

O espalhamento de neutrons lentos pode ser elástico e inelástico, coerente e incoerente. O espalhamento elástico corresponde ao comportamento do sistema independente do tempo, enquanto que o espalhamento inelástico está relacionado com

o comportamento dependente do tempo. Nos sistemas moleculares, este último corresponde aos movimentos rotacionais e vibracionais das moléculas. O espalhamento coerente é aquele em que há interferência das ondas neutrônicas. Como as interações se dão com os núcleos dos átomos, podem existir dois tipos de incoerência no espalhamento de neutrons: incoerência isotópica e incoerência devida ao spin. O espalhamento de neutrons só será inteiramente coerente nos sistemas ordenados de núcleos de um mesmo isótopo e com spin zero, pois as amplitudes de espalhamento a variam com a espécie nuclear e com a orientação de spin do núcleo. O espalhamento coerente elástico pode ser interpretado em termos da lei de Bragg

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

onde λ é o comprimento de onda do neutron, d a distância interatômica (distância interplanar em um cristal), e θ o ângulo de espalhamento. Este tipo de espalhamento causa descontinuidades ou degraus na curva de secção de choque total em função de λ . Para $\lambda > 2 d_{\max}$, onde $d_{\max}$ é a maior distância interatômica no sistema ordenado, o espalhamento de Bragg não é mais possível (corte de Bragg), mas os demais tipos de espalhamento, coerente inelástico e incoerente (elástico e inelástico), permanecem.

A secção de choque de espalhamento do hidrogênio é relativamente elevada (ver tabela IV) e quase toda incoerente, devido aos sinais opostos das amplitudes de espalhamento correspondentes aos estados "triplet" e "singlet" do par neutron-proton. Portanto, no espalhamento de neutrons lentos em compostos hidrogenados, a interação com o hidrogênio predomina, e a incoerência de spin mencionada torna mais simples a interpretação da componente inelástica nos resultados experimentais. As pequenas descontinuidades de Bragg eventualmente observadas nas secções de choque totais serão devidas à presença de outros átomos, de secção de choque de espalhamento mais baixa. A absorção nuclear é relativamente pequena no hidrogênio: na energia térmica $\sigma_a = 0,332$ barns.

O espalhamento de neutrons lentos por moléculas contendo hidrogênio foi tra

tado teoricamente pela primeira vez por Fermi (4), que apresentou uma fórmula para a secção de choque de espalhamento por protons, considerados como osciladores harmônicos isotrópicos. A teoria do espalhamento foi mais tarde estendida a ligações anisotrópicas por Bethe (5) e Arley (6). Apareceram em seguida: a teoria de Sachs e Teller (7), que consideraram as moléculas como rotores clássicos rígidos; o formalismo de Zemach e Glauber (8), que levou à fórmula de Krieger e Nelkin (9) para a secção de choque de espalhamento por moléculas hidrogenadas com uma estrutura arbitrária, na qual as vibrações moleculares são tratadas quanticamente, embora a translação e a rotação sejam levadas em conta de uma maneira clássica. Mais tarde, Nelkin (10) substituiu a rotação das moléculas por um oscilador torsional para tratar o caso de uma molécula com rotação restrita, e chegou a uma expressão que permite calcular a secção de choque de espalhamento diferencial e total da água. O modelo de Nelkin para a água foi aperfeiçoado por outros pesquisadores (11) e (12) e foi também aplicado, com algumas modificações, para calcular as secções de choque do polietileno (13) e (14) e de sais de amônia (15).

Entre as primeiras medidas que evidenciaram o efeito das ligações químicas no espalhamento de neutrons destacam-se as realizadas por Rainwater, Havens, Dunning e Wu (16). A seguir, Jones (17) efetuou medidas das secções de choque da água e do ciclohexano, para neutrons com energias entre 0,003 eV e 100 eV, e Melkonian (18) mediu as secções de choque do hidrogênio (H_2), da água e de diversos hidrocarbonetos, no intervalo de energias 0,003 eV e 10 eV, determinando de maneira precisa a secção de choque de espalhamento do proton livre ($\sigma_0 = 20,36$ barns).

Os hidretos metálicos foram investigados por McReynolds e Whittemore (19) e (20), e por Gould (21), tendo sido observadas as "colinas de Fermi" nas curvas de secção de choque total, correspondentes à excitação das vibrações ópticas dos átomos de hidrogênio, pelos neutrons, de acordo com a teoria do oscilador isotrópico ligado. Diferenças significativas foram também observadas nos coeficientes angulares das curvas de secções de choque em função do comprimento de onda dos neutrons, na região subtérmica, que foram atribuídas a efeitos de ligação química e

diferenças nas vibrações da rede cristalina.

Nas medidas de Smith, Taylor e Havens (22), relativas ao hidrogênio, água, metano e polietileno, verificou-se que as secções de choque na região subtérmica crescem linearmente com o comprimento de onda, devido ao processo de espalhamento inelástico no qual os neutrons muito lentos ganham energia das moléculas em estado excitado. Nashuhoglu e Ringo (23) efetuaram medidas em vários líquidos orgânicos, sendo as diferenças observadas nas secções de choque atribuídas a efeitos de ligação química.

Nos últimos 10 anos, medidas diferenciais de espalhamento inelástico de neutrons lentos em sólidos e líquidos, por meio de diversas técnicas, permitiram um estudo mais detalhado e quantitativo dos movimentos atômicos (24). Entretanto, medidas de secções de choque totais continuam a ser realizadas, por constituírem um método complementar útil no estudo dos movimentos de protons em sistemas moleculares (25-28). Mais relevantes para alguns aspectos da presente tese são os trabalhos realizados por Rush e colaboradores (29-31) sobre os movimentos dos ions NH_4^+ em sais de amônia, e de radicais CH_3 em alguns compostos metálicos.

Nos compostos hydrogenados, a secção de choque de espalhamento por átomos de hidrogênio, na região subtérmica, tem a forma $\sigma_s/\text{H} = a_s + b_s \lambda$, onde λ é o comprimento de onda do neutrón. O coeficiente angular b_s (barns/Å-H) dá uma medida direta da variação do espalhamento inelástico com λ , e depende basicamente da população de estados excitados rotacionais e vibracionais para troca de energia com os neutrons frios incidentes na amostra espalhadora. Como a secção de choque do proton, para espalhamento incoerente de neutrons, é relativamente grande, os coeficientes angulares b_s darão essencialmente uma medida da liberdade de movimento dos átomos de hidrogênio. Rush, Taylor e Havens (29) estabeleceram uma correlação entre os coeficientes angulares b_s e as alturas das barreiras de potencial V_0 que restringem a rotação dos ions NH_4^+ nos sais de amônia.

Um dos objetivos desta tese é demonstrar que existe uma correlação similar

para compostos metálicos no estado líquido, entre os coeficientes angulares b_s e as barreiras de potencial V_0 para rotação interna de radicais CH_3 nas moléculas. Utilizando-se o obturador-espectrômetro de tempo de voo instalado junto ao reator IEA-R1, do Instituto de Energia Atômica, foram medidas as secções de choque totais de diversos compostos metálicos no estado líquido, para neutrons com comprimentos de onda no intervalo 0,8 e 10,0 Å. Os resultados obtidos para b_s (barns/Å-H) foram colocados num gráfico em função de V_0 (Kcal/mol), tomando-se para as barreiras de potencial os melhores valores publicados na literatura, obtidos por meio de outros métodos (espectrometria de micro-ondas, calor específico a baixas temperaturas). A curva que melhor se ajusta aos pontos experimentais corresponde a fórmula empírica:

$$V_0 = 11,05 - 1,25 b_s + 0,03 b_s^2$$

com a qual se pode estimar o valor de barreiras de potencial desconhecidas, através de medidas de secções de choque totais das substância, para neutrons lentos, na região subtérmica (4 a 10 Å). Desta maneira, foram estimadas as barreiras de potencial para rotação interna de grupos CH_3 no anidrido acético, acetonitrilo, dimetil-dicloro-silano e dimetil polisiloxano (metil silicone).

Medidas deste tipo podem ser realizadas com maior precisão através de outros métodos, como a espectrometria de micro-ondas, por exemplo. Entretanto, no espalhamento de neutrons lentos, ao contrário do que ocorre com as radiações eletromagnéticas, não existem regras de seleção tais como aquelas que envolvem momentos de dipolo e polarizabilidades. A espectrometria de neutrons lentos, apesar de suas próprias limitações, constitui portanto um complemento para os demais métodos.

Uma outra finalidade deste trabalho foi a medida precisa das secções de choque totais da água e do polietileno, para neutrons lentos, na região subtérmica. A água foi utilizada como uma espécie de padrão na série de medidas relativas aos compostos hidrogenados, daí a necessidade de se medir com precisão a sua secção de choque total na região subtérmica. No caso do polietileno, não foram encontradas na literatura medidas razoavelmente precisas da secção de choque total no interva-

lo 0,0008 eV a 0,004 eV (4,5 a 10,0 Å). O conhecimento preciso das secções de choque destas duas substâncias é importante, pois a água é muito utilizada como moderador em reatores de pesquisa e de potência, e o polietileno também é usado em alguns reatores de pesquisa de baixo fluxo.

Em resumo, os resultados mais significativos da presente investigação são :

a) as secções de choque totais da água e do polietileno, para neutrons lentos, medidas com relativa precisão, na região térmica e subtérmica;

b) a correlação empírica entre os coeficientes angulares b_g , das secções de choque σ_g/H e as barreiras de potencial V_0 para rotação interna de radicais CH_3 em compostos metílicos no estado líquido;

c) a estimativa da liberdade rotacional dos grupos CH_3 no acetonitrilo, anidrido acético, dimetil-dicloro-silano, e dimetil polisiloxano (metil silicone) , através da medida da secção de choque total para neutrons lentos. No caso do metil silicone, além da liberdade rotacional dos grupos metila, o tipo de rotação executado por estes grupos pôde também ser evidenciado.

2. APARELHAMENTO E ARRANJO EXPERIMENTAL

2.1 Fonte de neutrons térmicos: reator de pesquisas IEA-R1

Para as experiências descritas no presente trabalho, foi utilizado, como fonte de neutrons térmicos, o reator de pesquisas IEA-R1 do Instituto de Energia Atômica - Cidade Universitária - São Paulo (32)(33)(34). Este reator é do tipo piscina (35)(36), e foi projetado e construído pela Babcock and Wilcox Co., em 1957, tendo como combustível nuclear urânio enriquecido a 20% no isótopo ^{235}U , e como moderador e refrigerante água leve. Sua potência nominal é de 5 Mw (térmicos). Durante a realização deste trabalho o reator funcionou a uma potência de 2 Mw, apresentando um fluxo térmico máximo de cerca de 2×10^{13} neutrons/cm².seg.

Os reatores de piscina apresentam no caroço uma elevada razão fluxo rápido/fluxo total (35), donde a conveniência de se utilizar um canal experimental tangente ao caroço, quando se deseja obter um feixe de neutrons térmicos. O obturador rotativo para neutrons lentos, a ser descrito no item 2.2.2, foi localizado em frente a uma das aberturas do canal tangencial inferior BH-13, de seis polegadas de diâmetro, de tal forma que os elementos combustíveis não são "vistos" diretamente, sendo a fonte de neutrons constituída por um volume de moderador (H_2O) contido no trecho do canal localizado em frente ao caroço. Este arranjo, entretanto, não impede inteiramente de que neutrons epitérmicos e raios gama contaminem o feixe de neutrons térmicos. Para reduzir esta contaminação são utilizados filtros especiais, como será descrito no item 2.3.2.

Um colimador feito de uma mistura de ácido bórico com poliéster, projetado para uma experiência anterior, foi mantido no interior do BH-13 (Figura 1). O feixe de neutrons na posição da fonte tem uma secção transversal circular com 15cm de diâmetro (diâmetro interno total do canal) e depois vai se estreitando até atingir uma secção retangular com dimensões 2,5cm x 1,0cm, na parede externa da blindagem do reator. Este arranjo permite a utilização, quando necessária, de amostras de pequenas dimensões com a máxima eficiência. A distância do centro da fonte de

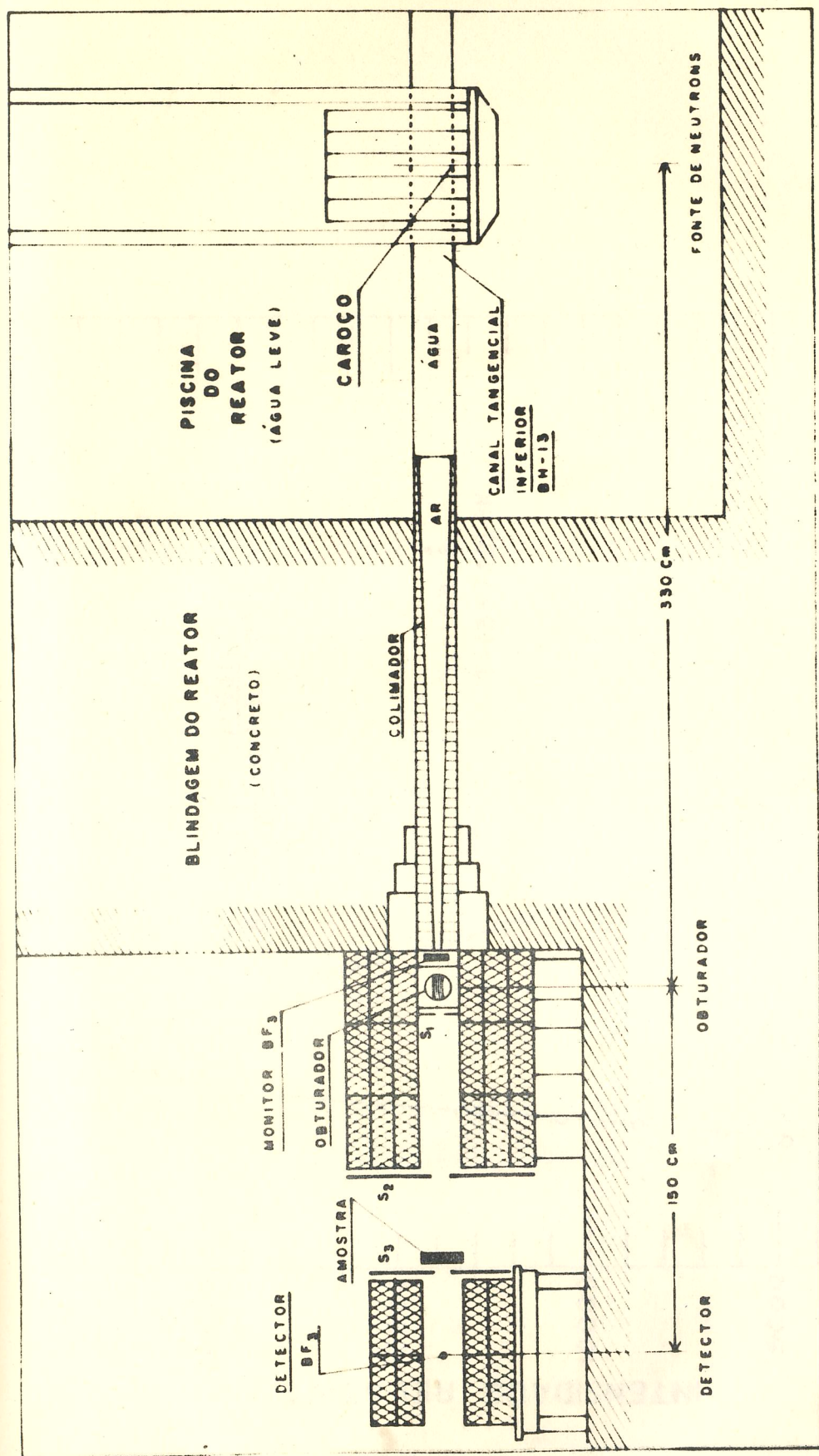


FIGURA 1 - Fonte de neutrons e arranjo experimental para a determinação das características de obturador-espectrômetro de tempo de vôo.

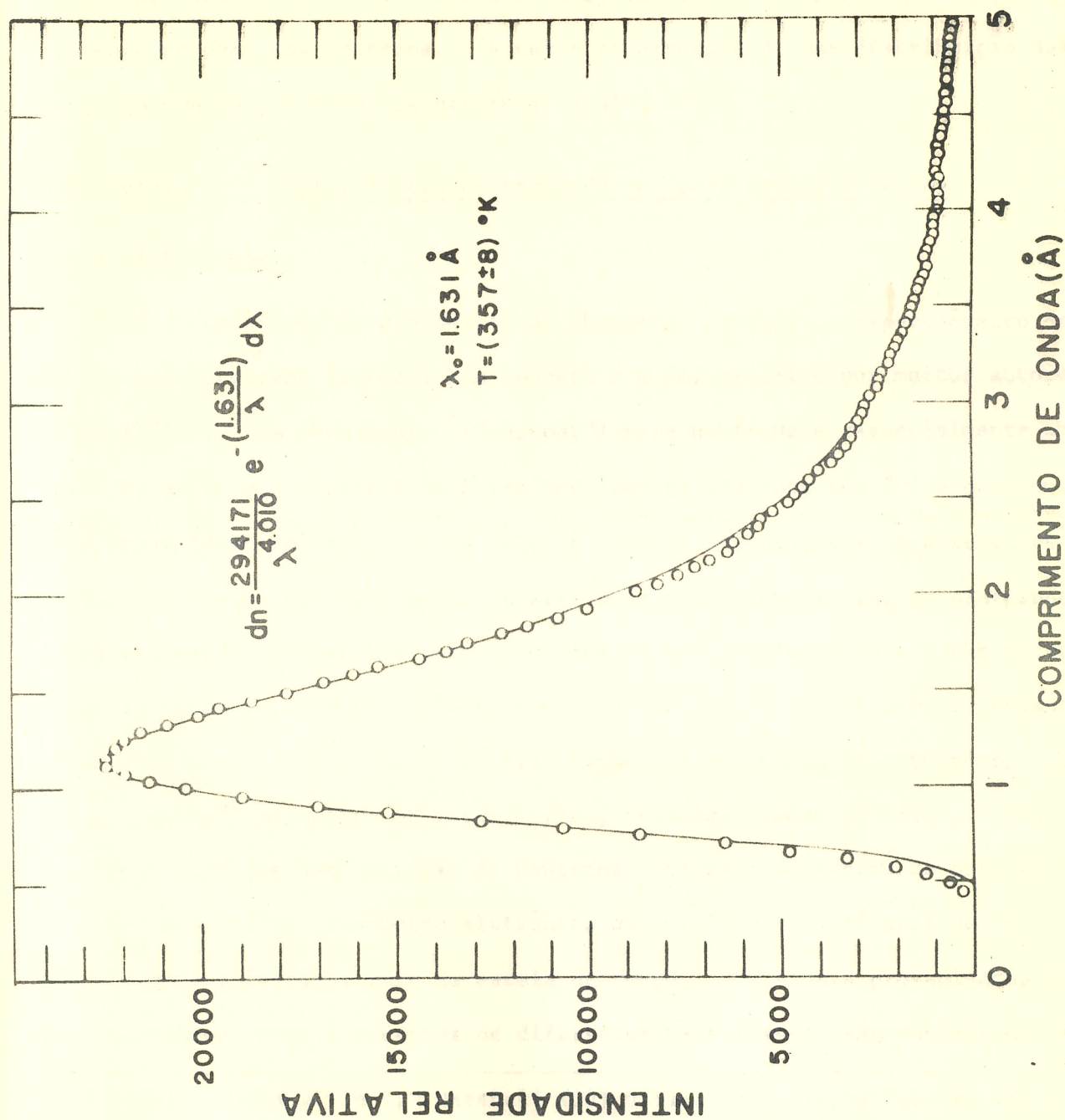


FIGURA 2 - Espectro de neutrons térmicos na saída do canal tangencial BH-13, reator IEA-R1

neutrons, em frente ao caroço do reator, até o centro do obturador rotativo é de 3,30m. Na posição do obturador o fluxo de neutrons térmicos é de 2×10^8 neutrons/cm².seg e a razão de cádmio igual a 16, conforme medidas efetuadas por ativação de folhas de ouro.

O próprio obturador - espectrômetro de tempo de voo, a ser descrito no item 2.2.2, foi utilizado para a medida do espectro de neutrons térmicos na saída do canal tangencial BH-13 (37). A figura 2 apresenta este espectro em função do comprimento de onda dos neutrons. A curva se aproxima de uma distribuição Maxwelliana, com uma temperatura dos neutrons igual a 357°K.

2.2 Obturador - espectrômetro de tempo de voo para neutrons lentos

2.2.1 Introdução

O princípio de funcionamento do obturador rotativo e espectrômetro de tempo de voo para neutrons lentos é bem conhecido e foi descrito por muitos autores (39) (40) (41) (42). Um obturador * ("chopper") para neutrons é essencialmente um colimador rotativo que converte um feixe contínuo de neutrons num feixe pulsado. No caso de um feixe do reator, cada pulso é formado por neutrons de diferentes velocidades. A medida que este pulso se afasta do obturador ele vai se alargando, sendo a sua vanguarda constituída pelos neutrons de maior velocidade e a sua retaguarda pelos de menor velocidade. Estes neutrons vão chegar em diferentes instantes a um detetor localizado a uma distância conhecida do centro do obturador. Um captor ("pick-up") magnético ou fotoelétrico, instalado junto ao rotor, fornece um sinal todas as vezes que um pulso de neutrons é formado no centro do obturador. Este sinal dispara um cronômetro eletrônico ou analisador multicanal de tempo de voo, determinando o instante zero da escala de tempo. Os sinais provenientes do detetor, correspondentes a neutrons de diferentes velocidades, são convertidos em con-

* E.Fermi, J.Marshall e L.M.Marshall (39) utilizaram o termo "mechanical shutter" para o aparelho que posteriormente recebeu a designação de "chopper" na literatura especializada em língua inglesa.

tagens que são acumuladas em diferentes canais, de acordo com os instantes de chegada ao detetor. O resultado é apresentado pelo analisador como um espectro de tempos. A escala de tempos pode ser convertida facilmente numa escala de velocidades ou de comprimentos de onda através das relações $v = l/t$ e $\lambda = h/mv$, onde v é a velocidade do neutron, l a distância do centro do obturador ao detetor, t o tempo de voo, λ o comprimento de onda do neutron, h a constante de Planck e m a massa do neutron.

2.2.2 Descrição do espectrômetro

Um diagrama de bloco do espectrômetro de tempo de voo, instalado em frente ao BH-13 do reator IEA-R1, é apresentado na figura 3. O espectrômetro consiste essencialmente de seis sistemas: (a) obturador rotativo para neutrons lentos com fendas curvadas; (b) analisador multicanal de tempo de voo; (c) sistema de disparo do analisador; (d) controle de velocidade de rotação do obturador; (e) detetor do feixe pulsado de neutrons; (f) monitor do feixe contínuo de neutrons do reator.

(a) Obturador rotativo para neutrons lentos com fendas curvadas

O primeiro obturador mecânico ("mechanical shutter") rotativo para neutrons lentos, idealizado por Fermi (39), era constituído por várias fendas planas formadas por placas paralelas feitas de um material absorvente de neutrons. Um obturador com fendas curvadas, além de pulsar o feixe, transmite somente os neutrons que caem numa certa faixa de velocidades, proporcionando desta forma uma monocromatização inicial grosseira. Um aparelho deste tipo foi construído na oficina mecânica do Instituto de Energia Atômica, segundo um projeto desenvolvido na "AB Atomenergij", Estocolmo, Suécia (41)(43). A teoria básica do instrumento foi desenvolvida em detalhe por Larsson e colaboradores (41). O aparelho (figura 4) consiste de um rotor cilíndrico - A, B, C - encerrado em uma caixa de aço - D. O motor elétrico universal (LESTO 8201, 110 V, 280 W, 27000 RPM), ligado diretamente ao eixo do rotor por meio de um acoplamento elástico, pode fazer girar o rotor com velocidades de até 15000 RPM. O rotor contém nove placas de aço revestidas de cádmio, separa

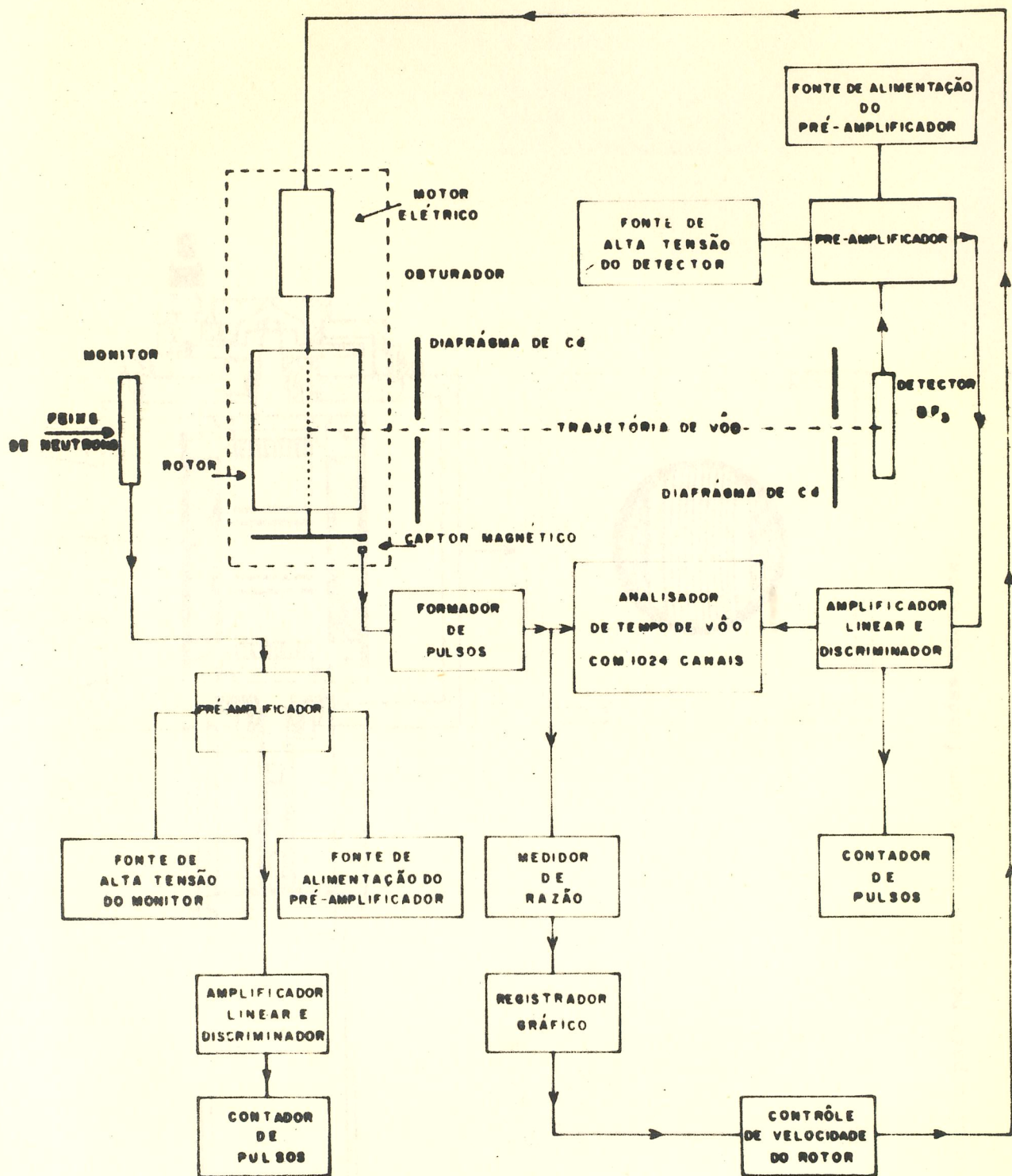


FIGURA 3 - Diagrama de bloco do espectrômetro de tempo de vôo.

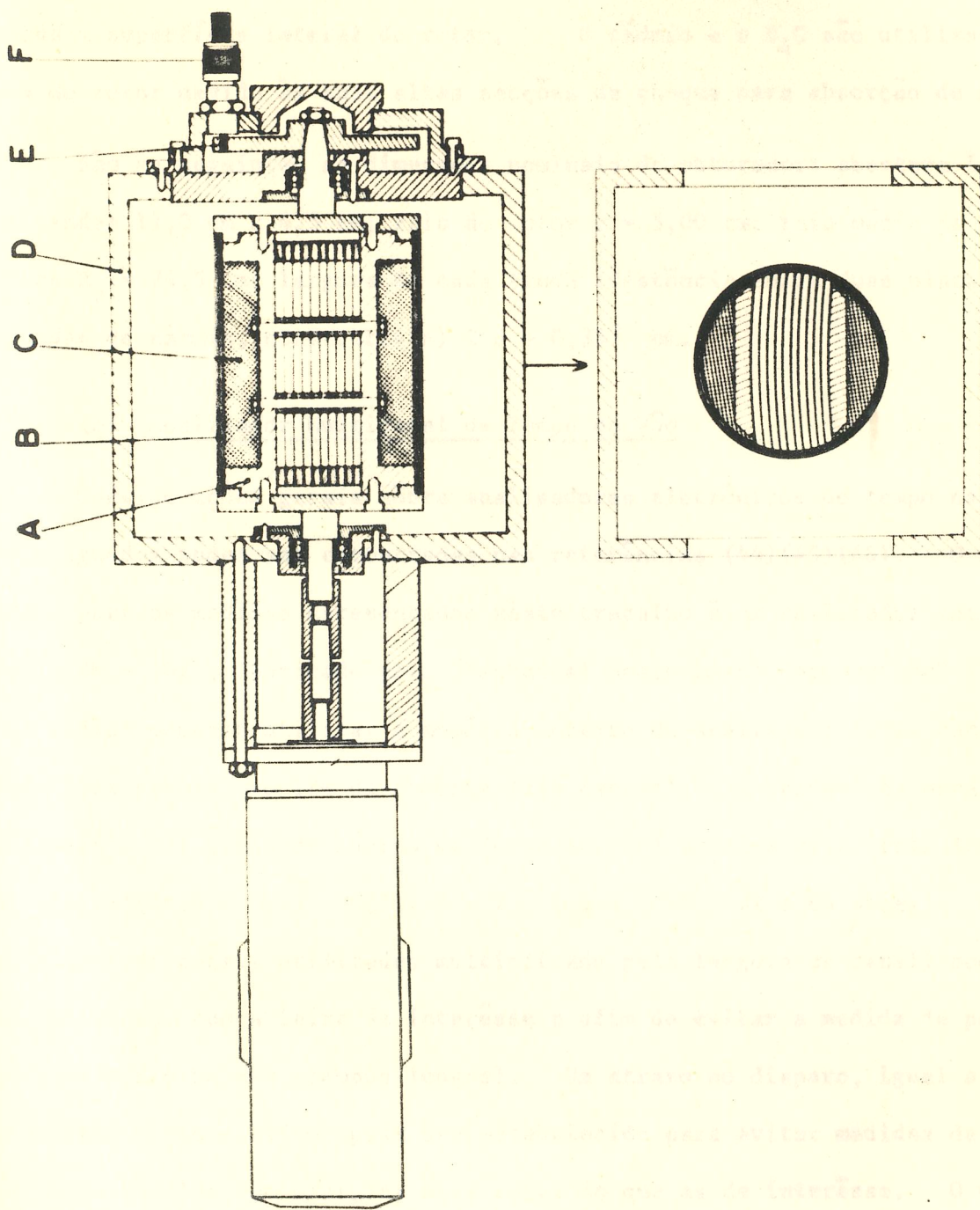


FIGURA 4 - Obturador mecânico para neutrons lentos com fendas curvadas.

das por espaçadores de alumínio, formando dez fendas curvadas. Estas placas têm uma espessura de 0,5 mm e a camada de cádmio depositada em ambas as superfícies é de ≈ 55 micra. O volume restante - C - do cilindro, fora das fendas, é preenchido com B_4C misturado com "Araldite" em partes aproximadamente iguais. Uma manga de alumínio - B - se ajusta sobre o conjunto de fendas e material absorvente, fechando a superfície lateral do rotor. O cádmio e o B_4C são utilizados na estrutura do rotor devido às suas altas secções de choque para absorção de neutrons.

São as seguintes as dimensões nominais do obturador: abertura lateral total das fendas 11,0 cm x 4,5 cm; raio do rotor $r = 5,00$ cm; raio médio de curvatura das fendas $R_0 = 74,5$ cm; largura de cada fenda (distância entre duas placas de aço revestidas de cádmio, consecutivas) $2d = 0,397$ cm.

(b) Analizador Multicanal de Tempo de Voo

Considerações gerais sobre analisadores eletrônicos de tempo na faixa dos microsegundos podem ser encontradas nas referências (44)(45)(46). O aparelho utilizado para as medidas apresentadas neste trabalho é um analisador com 1024 canais modelo CN - 1024, fabricado pela "Technical Measurement Corporation" (TMC), USA. Numa medida pode-se utilizar a memória inteira do analisador (1024 canais), 1/2 memória (512 canais) ou 1/4 da memória (256 canais). A unidade de encaixe ("plug-in") modelo 211 (Unidade Lógica de Tempo de Voo) permite selecionar larguras de canal equivalentes a 0,25 . 0,5 . 1 . 2 . 4 . 8 . 16 . 32 e 64 μ seg. O tempo ativo (número de canais utilizados multiplicado pela largura de canal) pode ser ajustado de acordo com a faixa de interesse e afim de evitar a medida de partículas com energias muito baixas (tempos longos). Um atraso no disparo, igual a 0 , 1 , 2 ou 3 vezes o tempo ativo, pode ser estabelecido para evitar medidas de tempo de voo de partículas com energias mais altas do que as de interesse. O manual de instruções da Unidade 211 indica também um atraso fixo equivalente a um canal, para larguras de canal de 0,25 a 16 μ seg, e de 16 μ seg, para larguras de 32 ou 64 μ seg, mais um atraso adicional de 0,1 μ seg para cada canal sucessivo. O tempo morto

nominal do analisador é de 16 μ seg. Correções para perdas de contagens no espectrômetro são apresentadas no Apêndice I.

Um ensaio eletrônico da Analisador Multicanal CN-1024, com a unidade lógica de tempo de voo Modelo 211, foi realizado antes da utilização deste instrumento na espectrometria de neutrons (47). Este ensaio eletrônico será tratado detalhadamente por um dos autores da referência 47, em trabalho a ser apresentado futuramente.

O comportamento experimental do analisador foi levado em conta na calibração da escala de tempo. O espectro de neutrons térmicos utilizado cobre a faixa de 126 μ seg/m a 2530 μ seg/m, tendo sido utilizadas distâncias de voo de 1,48m a 3,00m.

Os dados referentes às medidas de tempo de voo podem ser obtidas de 4 maneiras; observando-se um tubo de raios catódicos na unidade CN-1024; lendo-se os valores numéricos apresentados pela unidade de saída de dados Modelo 220C, através de uma operação manual que avança um canal de cada vez; pela operação automática de uma impressora "Hewlett-Packard Mod J44 561 B", que imprime cada número de canal e a contagem respectiva; ou pela operação automática de uma perfuradora de fita "Tally". As operações de rotina foram realizadas utilizando-se como saída de dados a perfuradora de fita "Tally". Os dados da fita são convertidos em cartões perfurados para a entrada no computador IBM 1620 II, do SCAD - IEA

(c) Sistema de disparo do analisador

Um captor ("pick-up") magnético constituído por uma bobina fixa - F - (figura 4), excitada por um pequeno ímã permanente cilíndrico implantado no disco de alumínio E, que gira solidariamente com o rotor ABC, fornece um sinal que é utilizado tanto para disparar o analisador de tempo (zero da escala de tempo) como para controlar a velocidade de rotação do obturador. O disco de alumínio pode ser ajustado no rotor afim de que o ímã passe em frente da bobina no momento em que o pulso de neutrons é formado. Um ajuste fino pode ser feito por intermédio de um

parafuso que varia ligeiramente a posição da bobina.

A amplitude e forma do sinal proveniente do captor magnético variam com a velocidade de rotação do obturador. As formas de onda resultantes não satisfazem os requisitos da entrada de disparo do analisador: um pulso positivo com amplitude de 3 a 10 volts e tempo de subida de $0,5 \mu\text{seg}$. Foi, portanto, montado um circuito formador de pulsos (47) afim de converter o sinal do captor magnético numa forma de pulso mais conveniente. Este circuito apresenta, na saída, um pulso positivo de 4,1 volts de amplitude com tempo de subida $0,3 \mu\text{seg}$, e é acionado pelo sinal do captor magnético toda vez que sua polaridade muda para positiva, logo após a passagem pelo zero, a uma amplitude de $\approx 0,015$ volts. Nestas condições, a variação no instante de disparo do analisador, com a velocidade de rotação do obturador, pode ser desprezada.

(d) Contrôle de velocidade de rotação do obturador (47)

Conforme indica o diagrama de bloco do espectrômetro de tempo de voo (figura 3), o mesmo pulso que é utilizado para disparar o analisador é também conduzido a um contador de pulsos e medidor de razão (BRASELE, Mod CDCR 1^a), que aciona um registrador gráfico (MECI- Leeds and Northrup) onde é indicada a velocidade de rotação do obturador. O motor elétrico do obturador é alimentado pela rede de 110 volts C.A. através de um estabilizador de tensão SOLA e de um "VARIAC", ajustado numa posição correspondente a uma velocidade de rotação um pouco maior que a desejada. O controle de velocidade do obturador é realizado através de um microrruptor instalado na escala do registrador MECI, numa posição correspondente à velocidade de rotação desejada. O ponteiro do registrador ao atingir esta posição, abre o microrruptor desligando um relê, o que faz com que a corrente de alimentação do motor passe a ser conduzida através de uma resistência (lâmpada incandescente de 200 watts), diminuindo a rotação do obturador.

A diminuição na rotação acarreta uma diminuição da contagem no medidor de razão, o que faz com que o ponteiro do registrador se afaste do microrruptor, e o

relê seja novamente ligado. Com este processo, que se repete indefinidamente, a velocidade de rotação pode ser controlada dentro de 0,5%, durante várias horas de operação. Mudanças apreciáveis na temperatura ambiente e outros fatores podem causar pequenos desvios na velocidade de rotação. Estes desvios podem ser compensados através de ajustes finos realizados por intermédio do potenciômetro de calibração do medidor da razão.

(e) Detector do feixe pulsado de neutrons

O feixe pulsado de neutrons proveniente do obturador é detectado por um contador localizado a uma distância conhecida, devidamente blindado contra radiação de fundo. Para as medidas das características do obturador espectrômetro de tempo de voo e da secção de choque do ouro (47), foi utilizado o seguinte sistema de detecção:

- . Detector proporcional a gás $^{10}\text{BF}_3$, "N. Wood" modelo G-10-12, cilíndrico com 12 polegadas de comprimento e 1 polegada de diâmetro, 60 cm Hg de pressão do gás, enriquecido a 96% em ^{10}B ;

- . Pré-amplificador IEA-SE para BF_3 (ver pg 13, referência 47);

- . Amplificador e analisador de impulsos BRASELE Mod. AAI 1^c 1^d (esta unidade foi modificada para fornecer um pulso de saída de 500 mV, afim de satisfazer as exigências referentes ao sinal de entrada do analisador multicanal);

- . Fonte de Alimentação de Baixa Tensão BRASELE, Mod. FEBT 2^a (modificada para fornecer 10 volts ao pré-amplificador transistorizado);

- . Fonte de alta tensão MESCO Tipo A PN 5003, com 6 KV de voltagem máxima.

Para as medidas de secção de choque dos compostos hidrogenados, afim de se obter maior eficiência na região de baixa intensidade do espectro de neutrons térmicos do reator (7 a 10 Å), foi utilizado um detector proporcional a gás ^3He , "TEXTILIUM" Mod. 331, fabricado pela Texas Nuclear Corp., com pressão do gás equivalente a duas atmosferas. Este detector, possuindo as mesmas dimensões do detector $^{10}\text{BF}_3$ usado anteriormente (12 polegadas de comprimento e uma polegada de diâmetro), apre-

senta uma eficiência cerca de 2,5 vezes maior, devida à maior pressão do gás e à maior secção de choque da reação $^3\text{He} (n,p)$ para neutrons lentos, em comparação com a reação $^{10}\text{B} (n,\alpha)$. A fonte de alta tensão e o pré-amplificador foram substituídos pelas seguintes unidades:

- . Fonte de alta tensão FLUKE Mod. 405 B;

- . Pré-amplificador IEA-SE-FET, sensível a voltagem. Este pré-amplificador, projetado e construído por P.Fowler, da Divisão de Eletrônica do "Atomic Energy Research Establishment (Harwell)", no Serviço de Eletrônica do IEA, possui as vantagens de apresentar baixo ruído e estar protegido contra interferências externas, principalmente devidas ao funcionamento do elevador no prédio do reator.

(f) Monitor do feixe contínuo de neutrons do reator

Um detector BF_3 de baixa eficiência (99% de transmissão para neutrons de 2200 m/seg) foi colocado antes do obturador, para monitorar o feixe contínuo de neutrons do reator, como é mostrado esquematicamente na figura 3. O sistema de detecção do monitor consiste de:

- . Detector BF_3 "Microneutron" N.Wood, cilíndrico com 1 polegada de comprimento por 1/4 de polegada de diâmetro, 30 cm Hg de pressão do gás, empobrecido até 11% de ^{10}B .

- . Pré-amplificador IEA-SE, substituído posteriormente por um pré-amplificador IEA-SE-FET montado por P. Fowler;

- . Fonte de alta tensão FLUKE Mod. 405 B;

- . Amplificador e Analisador BRASELE Mod. AAI 1^c 1^d;

- . Contador e discriminador de impulsos BRASELE Mod. CDI 2^a.

2.2.3 Arranjo experimental para a determinação das características do obturador - espectrômetro de tempo de voo

A figura 1 apresenta o arranjo experimental utilizado para a determinação das características do obturador - espectrômetro de tempo de voo. O eixo de rota

ção do obturador e o eixo longitudinal do detector foram ambos colocados numa posição horizontal e paralelas entre si. Três diafragmas de cádmio laminado, com fendas para definir o feixe de neutrons, S_1 , S_2 e S_3 , foram localizados nas posições indicadas na figura 1. Para a blindagem, tanto do obturador como do detector, foram utilizadas caixas de madeira com dimensões 40 cm x 10 cm x 5 cm, cheias com uma mistura de parafina e ácido bórico. As medidas foram realizadas com distâncias de voo de 1,49 m e 3,00 m. A utilização de somente um detector de 1 polegada de diâmetro, e do colimador mencionado no item 2.1, não proporciona a maior eficiência geométrica para uma dada resolução do espectrômetro. Um colimador especialmente projetado e um conjunto de 10 detectores de ^3He , de uma polegada de diâmetro, serão utilizados na instalação definitiva do espectrômetro, em conexão com um filtro de berílio refrigerado com nitrogênio líquido. Esta instalação será utilizada para experiências diferenciais de espalhamento inelástico de neutrons frios ($E_n \leq 0,005$ eV).. Entretanto, o arranjo mostrado na figura 1 é o mais adequado para experiências de transmissão (secções de choque totais), em que a intensidade é muito grande na maior parte do espectro de neutrons, e uma "boa geometria" é desejável.

2.2.4 Calibração (47)(48)

A calibração da escala de tempo de voo do espectrômetro é realizada fazendo-se passar, através do obturador, neutrons com comprimento de onda bem conhecido. O analisador de tempo é disparado por um pulso proveniente do captor magnético. Quando o espectrômetro está calibrado, o tempo de voo medido deve coincidir exatamente com o calculado a partir da velocidade do neutron e da distância de voo, independentemente da velocidade de rotação do obturador, o que implica num ajuste do captor magnético tal que o analisador seja disparado exatamente quando o pulso de neutrons é formado no centro do obturador. Se o imã localizado no disco de alumínio E (figura 4) não passar em frente da bobina F no momento exato em que um pulso de neutrons é formado, o sinal do captor magnético será formado com um atraso ou adiantamento correspondente a um deslocamento angular $\Delta\phi$ do rotor. Este ângulo

$\Delta\phi$ é constante para um dado ajuste do captor, mais o zero da escala de tempo irá variar com a velocidade angular ω do obturador, sendo este o principal fator que contribue para a variação do zero da escala de tempo com a velocidade de rotação. Neste caso, o instante zero verdadeiro diferirá do zero estabelecido pelo captor magnético por um intervalo de tempo Δt_1 proporcional a $1/\omega$, de acordo com a relação $\Delta t_1 = \Delta\phi/\omega$. A posição do captor magnético deve ser ajustada de forma a fazer este ângulo $\Delta\phi$ igual a zero.

Um outro fato que deve ser levado em conta é que o circuito formador é disparado toda vez que o sinal proveniente do captor atinge a voltagem de disparo; entretanto o instante de disparo varia com ω . Isto dá uma contribuição Δt_2 à variação do zero da escala de tempo com a velocidade de rotação. Uma análise experimental cuidadosa do ponto de disparo, para várias velocidades do obturador, demonstrou que este erro varia entre 0 e 2 μ seg e, portanto, é desprezível para as medidas com neutrons lentos.

O seguinte procedimento experimental foi adotado para tornar o instante zero da escala de tempo independente da velocidade de rotação. A secção de choque total do ferro policristalino (ferro em pó, "Carlo Erba" P.A., com grãos da ordem de 1 micron) foi medida na região do "degrau de Bragg" correspondente ao espalhamento coerente pelos planos de índice de Miller (110). Esta descontinuidade na secção de choque se dá quando o comprimento de onda dos neutrons é igual a duas vezes a distância interplanar (49), que no caso do Fe (110) equivale a 4,046 Å, correspondendo a neutrons com um tempo de voo de 1023 μ seg/m. Medidas foram realizadas com uma distância de voo de 1,49m e para várias velocidades de rotação. A posição do captor magnético foi ajustada até que a medida do tempo de voo correspondente ao ponto de calibração se reproduzisse dentro de 4 μ seg, para todas as velocidades de rotação. Os tempos de voo obtidos experimentalmente, correspondentes ao degrau de Bragg do Fe(110), foram colocados num gráfico em função de $1/\omega$. Com $\Delta t_1 = \Delta\phi/\omega$, obtemos linhas retas que devem passar pelo valor calculado para $1/\omega = 0$. Para se obter uma boa calibração é necessário cobrir um amplo interva-

lo de valores de ω , afim de se determinar com precisão os coeficientes angulares das retas. Por ajustes sucessivos do captor magnético pode-se chegar a uma calibração que é, em boa aproximação, independente da velocidade do obturador. Isto pode ser visto na figura 5, onde são mostradas curvas de calibração sucessivas em função de $1/\omega$.

Após o procedimento descrito acima, observou-se que o tempo de voo medido ainda não concordava exatamente com o calculado. Foi notada uma diferença Δt_3 , independente da velocidade de rotação do obturador, que varia com a distância entre a bobina e o disco onde o ímã móvel está localizado. Variando-se esta distância ao longo da perpendicular ao disco, observou-se uma mudança no ponto de calibração. Esta diferença Δt_3 aumenta com a distância da bobina ao disco como pode ser constatado na figura 5, onde são apresentados resultados para duas distâncias: 0,5mm e 3,0mm.

Uma vez feito o ajuste final do captor magnético, foram realizadas medidas em diferentes comprimentos de onda usando-se como referências os outros degraus de Bragg do ferro policristalino (49), e o degrau da grafita correspondente aos planos (0002). Observou-se que a calibração é independente do comprimento de onda. As posições dos degraus não variam com a velocidade de rotação do obturador e o mesmo Δt_3 foi observado para todos eles. Este Δt_3 , determinado experimentalmente, foi introduzido como uma correção constante para a escala de tempo. Um programa FORTRAN II-D, para conversão de número de canal para tempo de voo, comprimento de onda e energia do neutron, é apresentado no Apêndice II da referência (47).

Uma análise detalhada do método do "degrau de Bragg" para a calibração e estudo da resolução de espectrômetros para neutrons lentos foi feita por L.Q.Amaral, L.A.Vinhas, C.Rodriguez e S.B.Herdade (48). O efeito de uma resolução Gaussiana na transmissão, inverso da transmissão e secção de choque total*, é teoricamente avaliado para o degrau de Bragg do Fe (110), para muitos valores da resolução e diversas espessuras da amostra. Conclue-se que, para a calibração e determinação ex

* Para as definições de transmissão e secção de choque total ver item 2.3.1.

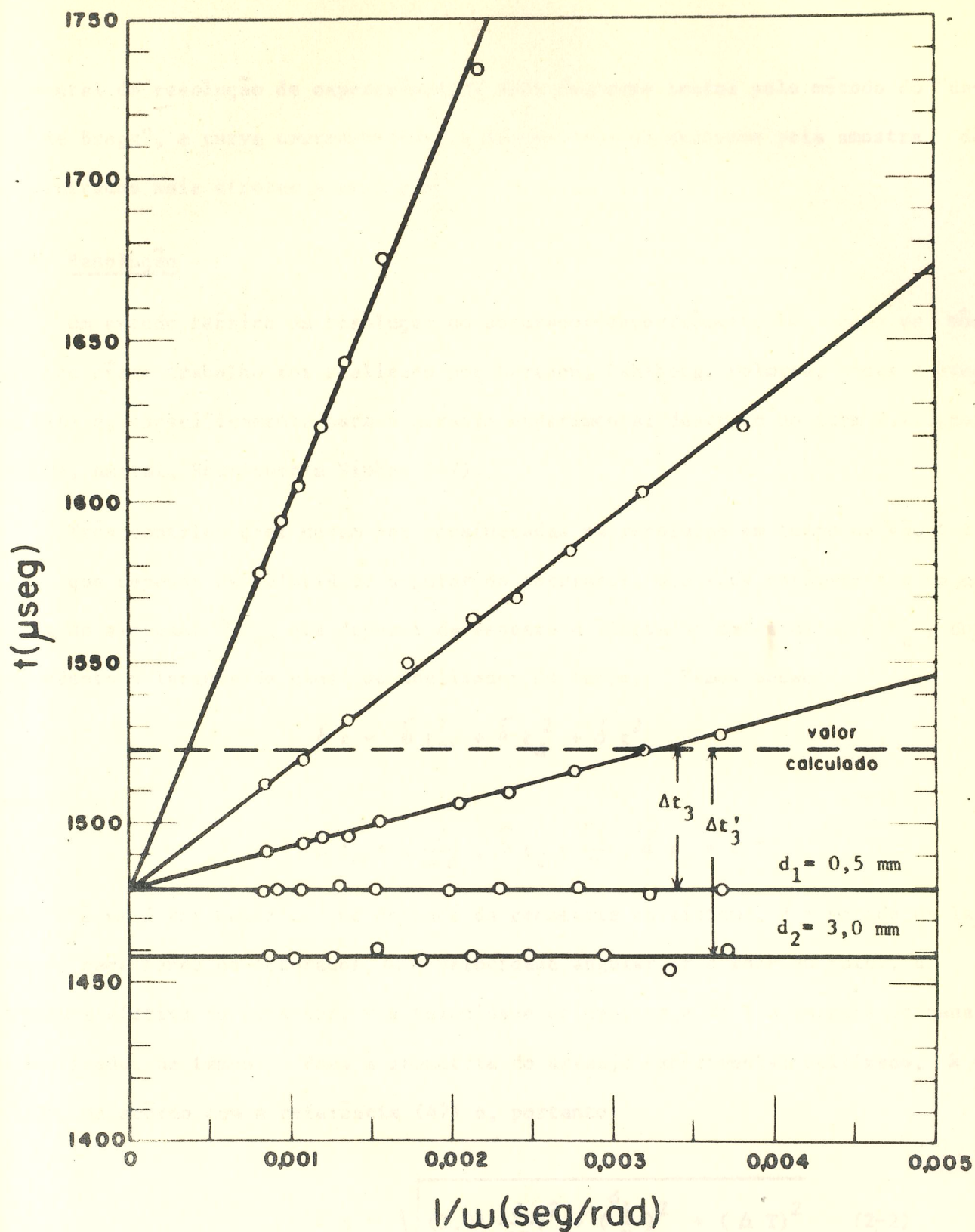


FIGURA 5 - Curvas de calibração do obturador-espectrômetro de tempo de vôo obtidas com o degraú de Bragg do Fe(110), $2d = 4,046 \text{ \AA}$ (distância de vôo de 1,49m).

perimental da resolução de espectrômetros para neutrons lentos pelo método do "degrau de Bragg", a curva correspondente à transmissão de neutrons pela amostra dá os resultados mais diretos e precisos.

2.2.5 Resolução

Um estudo teórico da resolução do obturador-espectrômetro de tempo de voo descrito neste trabalho foi realizado por Larsson, Dahlborg, Holmryd, Otnes e Stedman (41) e, especificamente para o arranjo experimental descrito no item 2.2.3, por Herdade, Amaral, Rodriguez e Vinhas (47).

Três contribuições devem ser consideradas na resolução em tempo de voo δt : δt_{ω} , que depende da velocidade angular do obturador, dos seus parâmetros e da geometria do sistema; δt_d , que depende da espessura finita do detector; e δt_c , correspondente à largura de canal do analisador de tempo. Temos então:

$$\delta t = \delta t_{\omega}^2 + \delta t_d^2 + \delta t_c^2$$

sendo:

(2-1)

$$\delta t_{\omega} = k \frac{d}{\omega r}, \quad \delta t_d = \frac{d_1}{v}, \quad \delta t_c = \Delta T$$

onde: k é um fator numérico que depende da geometria do sistema, d = metade da largura de cada fenda do obturador, ω a velocidade angular, r o raio do rotor, d_1 a espessura efetiva do detector, v a velocidade do neutron, e ΔT a largura do canal do analisador de tempo. Para a geometria do arranjo experimental utilizado, $k = 1,04$, de acordo com a referência (47) e, portanto:

$$\delta t = \sqrt{(1,04 \frac{d}{\omega r})^2 + (\frac{d_1}{v})^2 + (\Delta T)^2} \quad (2-2)$$

Os valores numéricos de r e $2d$ são dados no item 2.2.2 (a)

Para a determinação experimental da resolução global do espectrômetro δt , mediu-se a secção de choque total do ferro policristalino na região do degrau de Bragg correspondente aos planos (110). Teoricamente um degrau de Bragg numa curva de secção de choque total deveria ser vertical. Entretanto, a largura finita

da resolução do espectrômetro tende a arredondar as bordas da curva e a inclinar o degrau. A figura 6 mostra os resultados para duas velocidades diferentes do obturador: 10050 RPM e 5355 RPM. A projeção da tangente à curva experimental, no ponto de inflexão da mesma, determinada como se mostra na figura 6, tem o valor $1,06\delta t$, como foi deduzido no Apêndice III da referência (47). O degrau de Bragg Fe(110), na secção de choque total do ferro policristalino, localizado em $4,046 \text{ \AA}$, foi estudado experimentalmente com o obturador em diversas velocidades de rotação. Os resultados experimentais para δt em função de $1/\omega$ são dados na Tabela I. O detector usado foi um $^{10}\text{BF}_3$ cilíndrico, com 60 cm Hg de pressão do gás, e diâmetro interno de 2,34 cm. Este detector pode ser considerado "fino" no sentido de que o efeito de auto-proteção ("self-screening") é desprezível e, portanto, a espessura efetiva é a espessura geométrica média $d_1 = 1,84 \text{ cm}$. A largura de canal selecionada no analisador de tempo de voo foi $T = 8 \mu\text{seg}$. A velocidade do neutron equivalente ao comprimento de onda $\lambda = 4,046 \text{ \AA}$, que corresponde ao degrau de Bragg Fe (110), é $v = 97767 \text{ cm/seg}$. Usando estes valores para ΔT e v , a resolução teórica para uma dada ω pode ser calculada pela expressão:

$$\delta t = \sqrt{\left(\frac{1739}{\omega^2}\right) 10^6 + 418,2} \mu\text{seg} \quad (2-3)$$

A figura 7 apresenta os pontos experimentais referentes aos dados da Tabela I, bem como a curva calculada pela expressão (2.3).

O comprimento de onda associado a um neutron de velocidade v é dado por $\lambda = h/mv = \frac{h}{m} \frac{t}{l}$, onde h é a constante de Planck, m a massa do neutron e t o tempo de voo correspondente a uma distância l . A resolução em comprimento de onda é, portanto, dada por:

$$\delta \lambda = \frac{h}{m} \frac{\delta t}{l} \quad (2-4)$$

onde $\delta t/l$ é a resolução comumente expressa em microsegundos por metro.

A figura 8 (a) apresenta uma família de curvas $\delta \lambda$ em função de λ , tendo a velocidade de rotação do obturador como parâmetro, para $\Delta T = 32 \mu\text{seg}$ e $l = 1,50 \text{ m}$.

SECÇÃO DE CHOQUE TOTAL
(barns)

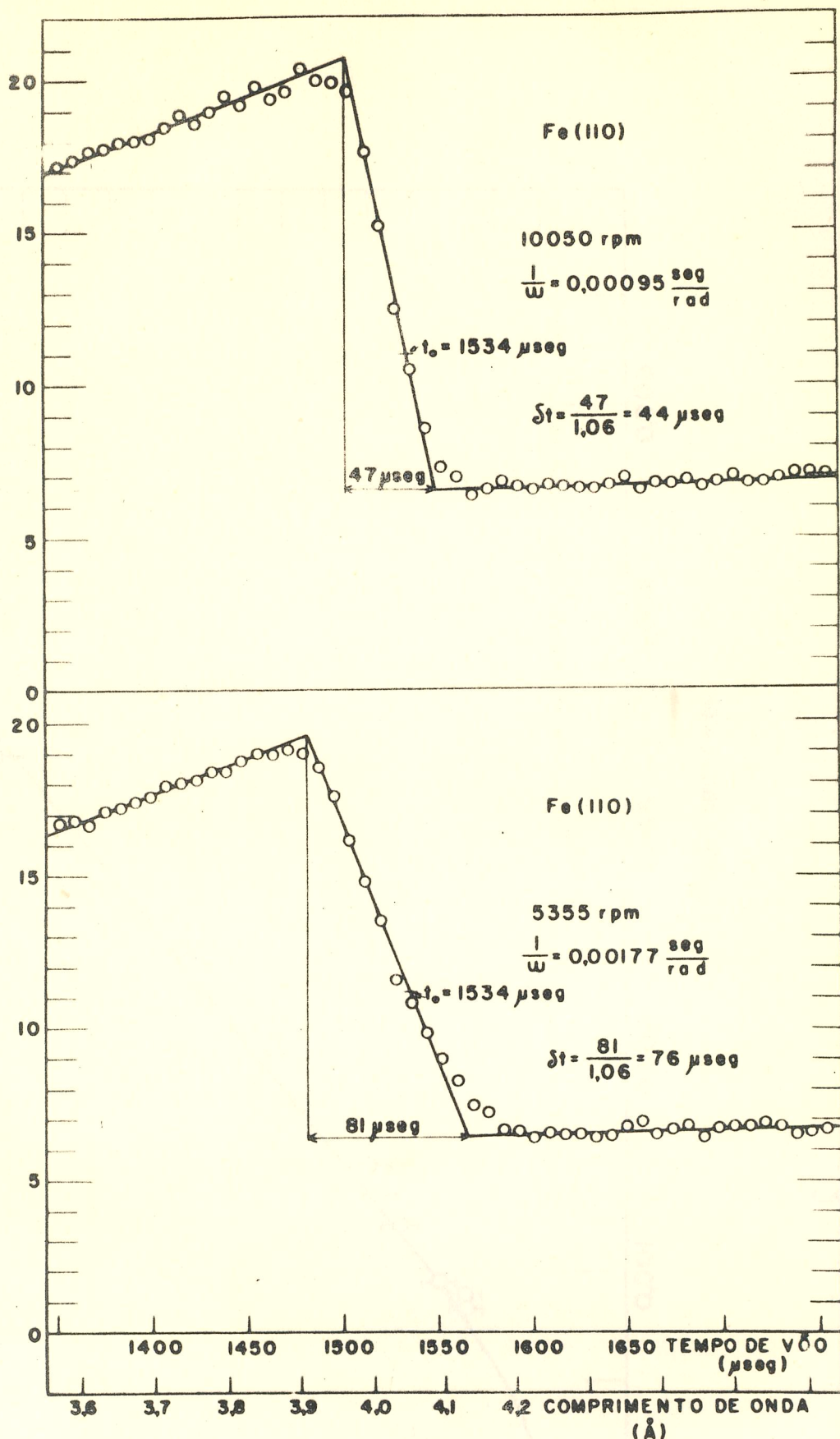


FIGURA 6 - Degrau de Bragg do Fe (110) para as velocidades do obturador 10050 RPM e 5355 RPM. São apresentadas as resoluções observadas nos dois casos: $\Delta t = 44 \mu\text{seg}$ e $\Delta t = 76 \mu\text{seg}$ respectivamente.

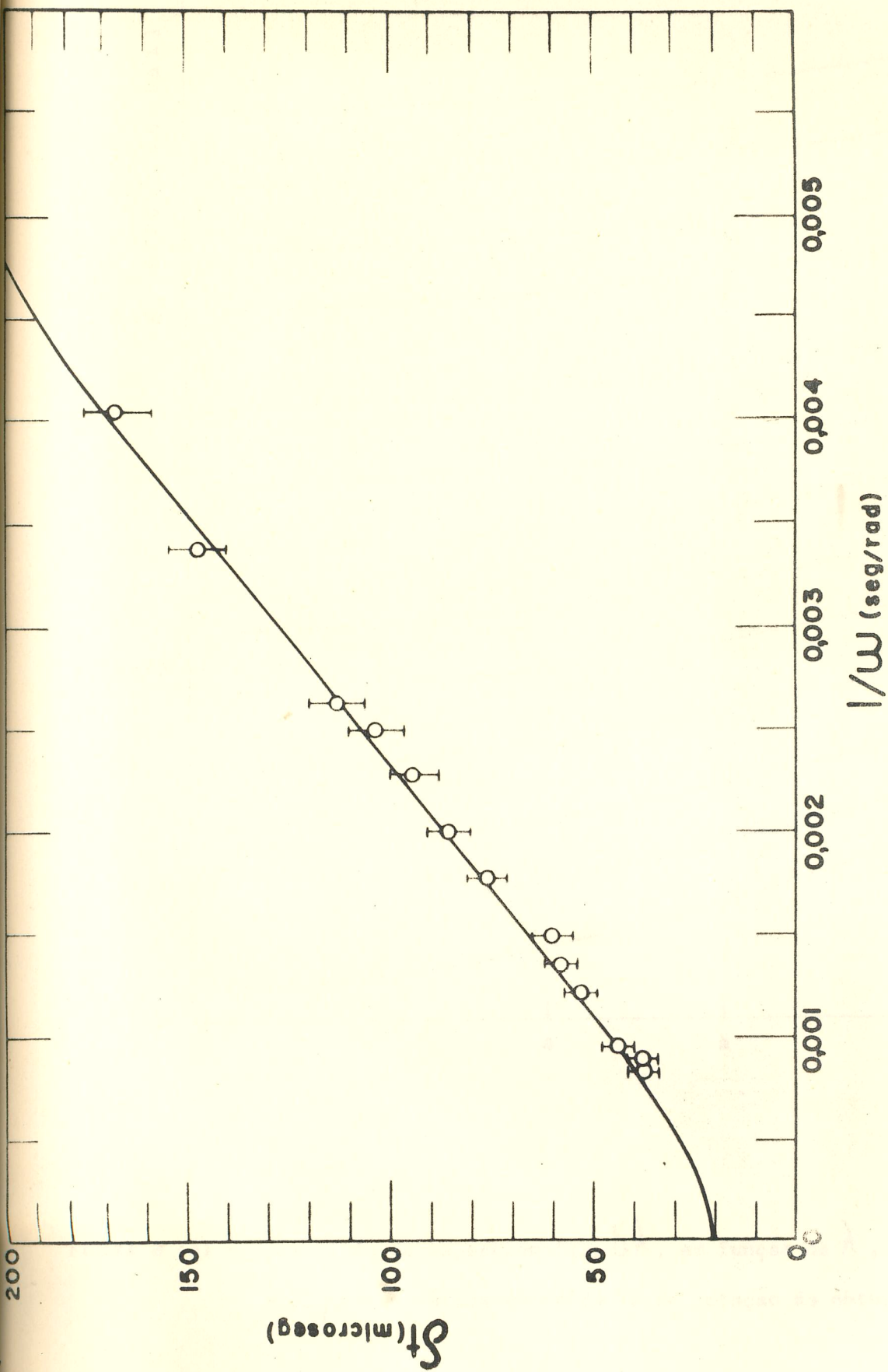


FIGURA 7 - Resolução do espectrômetro, Δt , em função de $1/\omega$, para $\Delta t_c = 8 \mu\text{seg}$: curva calculada e pontos experimentais.

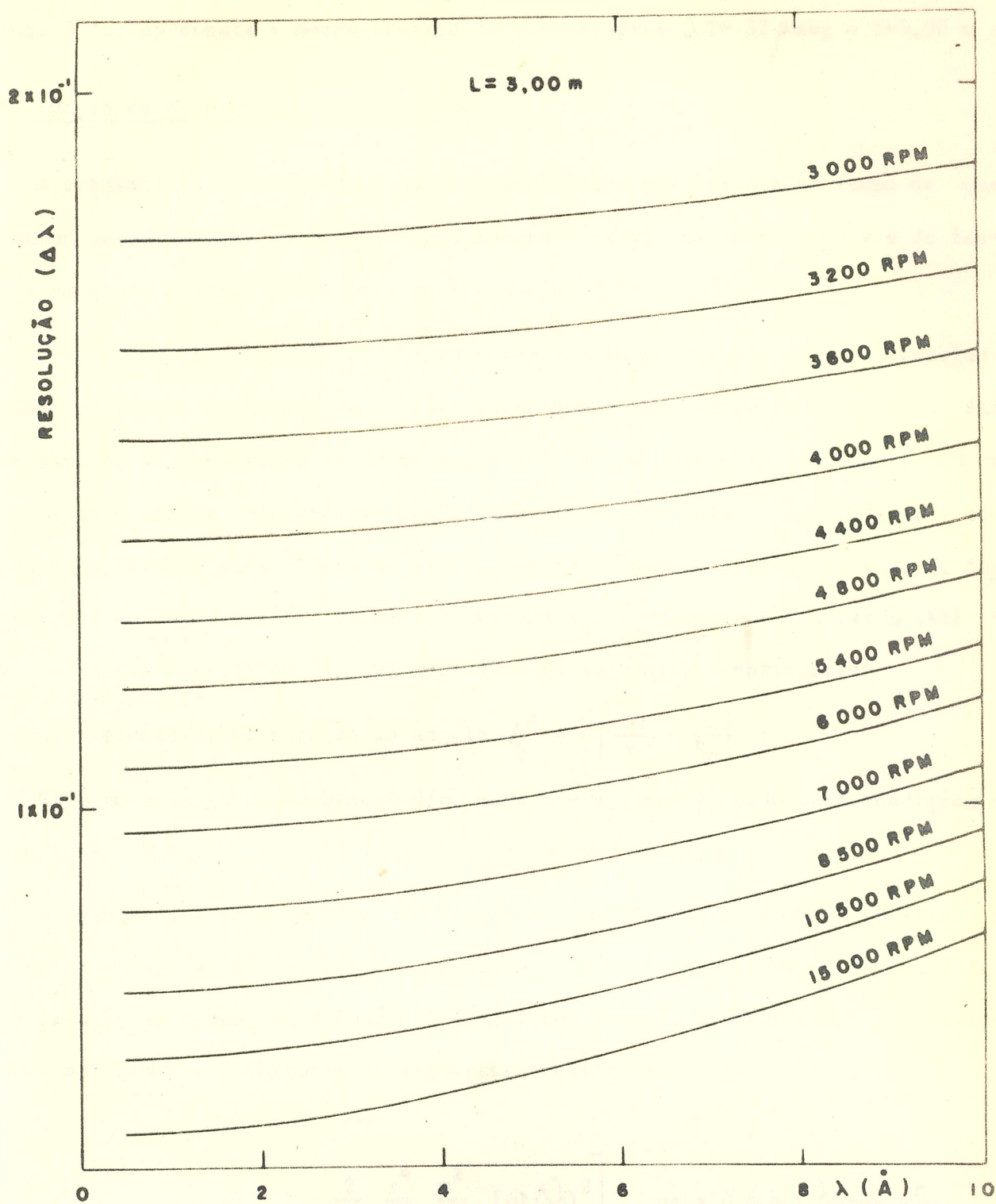


FIGURA 8 (b) - Resolução do espectrômetro, $\delta\lambda$, em função de λ , para $\delta t_c = 32 \mu\text{seg}$ e várias velocidades de rotação do obturador ($L = 3,00\text{m}$).

A figura 8 (b) apresenta a mesma família de curvas, para $\Delta T = 32 \mu\text{seg}$ e $l = 3,00 \text{ m}$.

2.2.6 Função de transmissão do obturador

A transmissão do obturador, ou a probabilidade por unidade de tempo de que um neutron passe através do mesmo, é uma função $T(t, v)$, da velocidade v e do instante t em que o neutron passa pelo centro do rotor.

O estudo da transmissão do obturador em função do tempo t pode ser reduzido ao estudo em função do ângulo de incidência α que a trajetória de um neutron faz com as fendas, em um sistema de referências x', y', z' que gira juntamente com o rotor, tendo o eixo z' coincidente com o eixo de rotação (41). Este estudo foi realizado em detalhe para o caso de um obturador cilíndrico de raio efetivo r , fendas curvadas de largura $2d$ e raio de curvatura R_0 , e velocidade angular ω (41) - (42). A função $T(t, v)$ ou $T(\alpha, v)$ apresenta as seguintes propriedades:

a) é simétrica em relação ao ângulo $\alpha^* = r \left| \frac{2\omega}{v} - \frac{1}{R_0} \right|$;

b) é um triângulo com base $2d/r$, para $v = v_0$, com v_0 dado pela condição $\alpha^* = 0$, ou $v_0 = 2\omega R_0$.

A transmissão do obturador, em função do comprimento de onda do neutron, e da velocidade angular do obturador ω , pode ser obtida integrando-se a função $T(t, v)$ com relação ao tempo, ou a função $T(\alpha, v)$ com relação ao ângulo α , e substituindo v por $h/m\lambda$. Obtem-se os seguintes resultados:

$$T(\omega\lambda) = \begin{cases} \frac{d}{r} \left[1 - \frac{2}{3} \frac{r^4}{d^2} \frac{m^2}{h^2} (\omega\Delta\lambda)^2 \right], & \text{para } 0 \leq \omega\Delta\lambda \leq \frac{d}{2r^2} \frac{h}{m} \end{cases} \quad (2-5)$$

$$\begin{aligned} & \frac{8}{3} \sqrt{2 \frac{m}{h} d \omega \Delta\lambda - 4 \frac{m}{r} r \omega \Delta\lambda + \frac{2}{3} \frac{m^2}{h^2} \frac{r^3}{d} (\omega \Delta\lambda)^2}, \\ & \text{para } \frac{h}{m} \frac{d}{2r^2} \leq \omega \Delta\lambda \leq \frac{h}{m} \frac{2d}{r^2} \end{aligned} \quad (2-6)$$

TABELA I

Resolução experimental δt em função de $1/\omega$, para
neutrons de $4,046 \text{ \AA}$ ($\delta t_c = 8 \text{ } \mu\text{seg}$).

AMOSTRA (*)	VELOCIDADE DO OBTURADOR RPM	$1/\omega$ $\text{rad}^{-1} \text{ seg}$	δt μseg	$\delta t/t$
Fe - 1	10701	0,00089	38 ± 4	2,5%
Fe - 2	10050	0,00095	44 ± 4	2,8%
Fe - 1	7887	0,00121	53 ± 4	3,4%
Fe - 2	7035	0,00135	58 ± 4	3,8%
Fe - 1	6400	0,00149	60 ± 5	3,9%
Fe - 2	5355	0,00177	76 ± 5	4,9%
Fe - 1	4800	0,00200	85 ± 5	5,5%
Fe - 1	4193	0,00228	94 ± 6	6,1%
Fe - 1	3635	0,00263	113 ± 7	7,4%
Fe - 1	2830	0,00338	147 ± 7	9,6%
Fe - 1	2362	0,00404	167 ± 8	10,9%

(*) Fe - 1 = ferro forjado tipo "Armco"

Fe - 2 = ferro em pó p.a. "Cárlo Erba", com grãos de dimensões da ordem de
1 micron

com: $\Delta\lambda = |\lambda - \lambda_0|$, $\lambda_0 = \frac{h}{m} \cdot \frac{1}{2 \omega R_0}$ (2-7)

Um novo pulso de neutrons é emitido após o obturador ter girado de 180° . Neste caso, a transmissão é dada ainda pelas expressões acima, mas agora $\Delta\lambda = |\lambda + \lambda_0|$.

A partir das fórmulas 2-5, 2-6 e 2-7, podemos determinar a velocidade mínima ou o comprimento de onda máximo dos neutrons que são transmitidos pelo obturador na posição 0° :

$$\lambda_{\max} = \frac{h}{m} \cdot \frac{1}{2\omega} \left(\frac{4 d R_0 + r^2}{r^2 R_0} \right) \quad (2-8)$$

A distância de vôo máxima, isto é, a distância de vôo para a qual o neutron mais lento do pulso pode atingir o detector antes que o obturador abra novamente, evitando-se a superposição de ciclos de análise, é dada por:

$$l_{\max} = \frac{2\pi}{\omega} v_{\min} = 4\pi \left(\frac{r^2 R_0}{4 d R_0 + r^2} \right) \quad (2-9)$$

Como a transmissão do obturador é uma função do produto $\omega\lambda$, se uma destas variáveis for fixada, a transmissão em função da outra variável é obtida. A curva de transmissão pode ser obtida experimentalmente por diversos métodos, sendo o mais simples aquele que consiste no estudo de como um espectro de neutrons conhecido é deformado após ser transmitido pelo obturador funcionando a uma velocidade de rotação constante. Infelizmente, o espectro de neutrons térmicos do canal tangencial inferior (BH-13) do reator não era previamente conhecido com precisão. Foi, portanto, adotado um outro método experimental que consiste no estudo da intensidade transmitida em função de ω , para um certo comprimento de onda λ . Neste método, comprimentos de onda λ e velocidades angulares ω devem ser escolhidas de forma a cobrirem todo o intervalo de interesse. Com isto em mente, a velocidade de rotação do obturador foi variada de 2500 RPM a 11000 RPM, e comprimentos de onda de 0,806 Å a 8,185 Å foram considerados. Para cada comprimento de onda do feixe do reator (determinado a partir da calibração do espectrômetro), a intensidade transmitida em função de $\omega\lambda$ dá uma curva proporcional à curva de transmissão. Se consi

derarmos vários comprimentos de onda diferentes vamos obter uma família de curvas. Estas diversas curvas, após uma normalização, nos darão a função de transmissão experimental. As curvas experimentais foram obtidas de maneira a apresentar regiões de superposição afim de facilitar o processo de normalização. Efeitos de resolução, que dependem de ω e λ , foram minorados tomando-se comprimentos de onda de regiões de espectro do reator que apresentam uma variação suave. Foi coberto o intervalo de $\omega \lambda$ que vai de 400 a 7800 Å. $\frac{\text{rad}}{\text{seg}}$ com 29 curvas, num total de 134 pontos experimentais. A curva teórica que melhor se ajustou aos pontos experimentais foi determinada, atribuindo-se valores numéricos a r , $2d$ e R_0 . As dimensões nominais do obturador, apresentadas no item 2.2.2 (a) são: $r = 5,00$ cm, $2d = 0,397$ cm e $R_0 = 74,5$ cm. O raio efetivo do rotor, isto é, a metade da distância média percorrida pelo feixe de neutrons ao atravessar as fendas, é igual a 4,98 cm para o feixe utilizado. O raio de curvatura R_0 foi determinado a partir do máximo da curva de transmissão experimental, correspondente à abscissa $(\omega \lambda)_0 = 2700$ Å. $\frac{\text{rad}}{\text{seg}}$, resultando $R_0 = 73,3$ cm. Este resultado apresenta um desvio de 1,6% do valor nominal, $R_0 = 74,5$ cm, do projeto. A curva de transmissão calculada que melhor se ajusta aos pontos experimentais foi aquela em que os valores $r = 4,98$ cm, $2d = 0,397$ cm e $R_0 = 73,3$ cm, foram utilizados. As várias curvas experimentais foram renormalizadas para esta curva calculada, e o resultado final é apresentado na figura 9. O acordo entre os pontos experimentais e a curva teórica é bastante satisfatório. Usando estes valores para r , $2d$ e R_0 , a velocidade de neutrons mínima transmitida, $v_{\min}$, o máximo comprimento de onda transmitido, $\lambda_{\max}$, e a máxima distância de voo em que não há superposição, $l_{\max}$, foram determinadas, obtendo-se os seguintes resultados.

$$v_{\min} = 0,438 \quad \text{m/seg}$$

$$\lambda_{\max} = \frac{9040}{\omega} \text{ Å}$$

$$l_{\max} = 2,752 \text{ m}$$

2.2.7 Radiação de fundo ("Background")

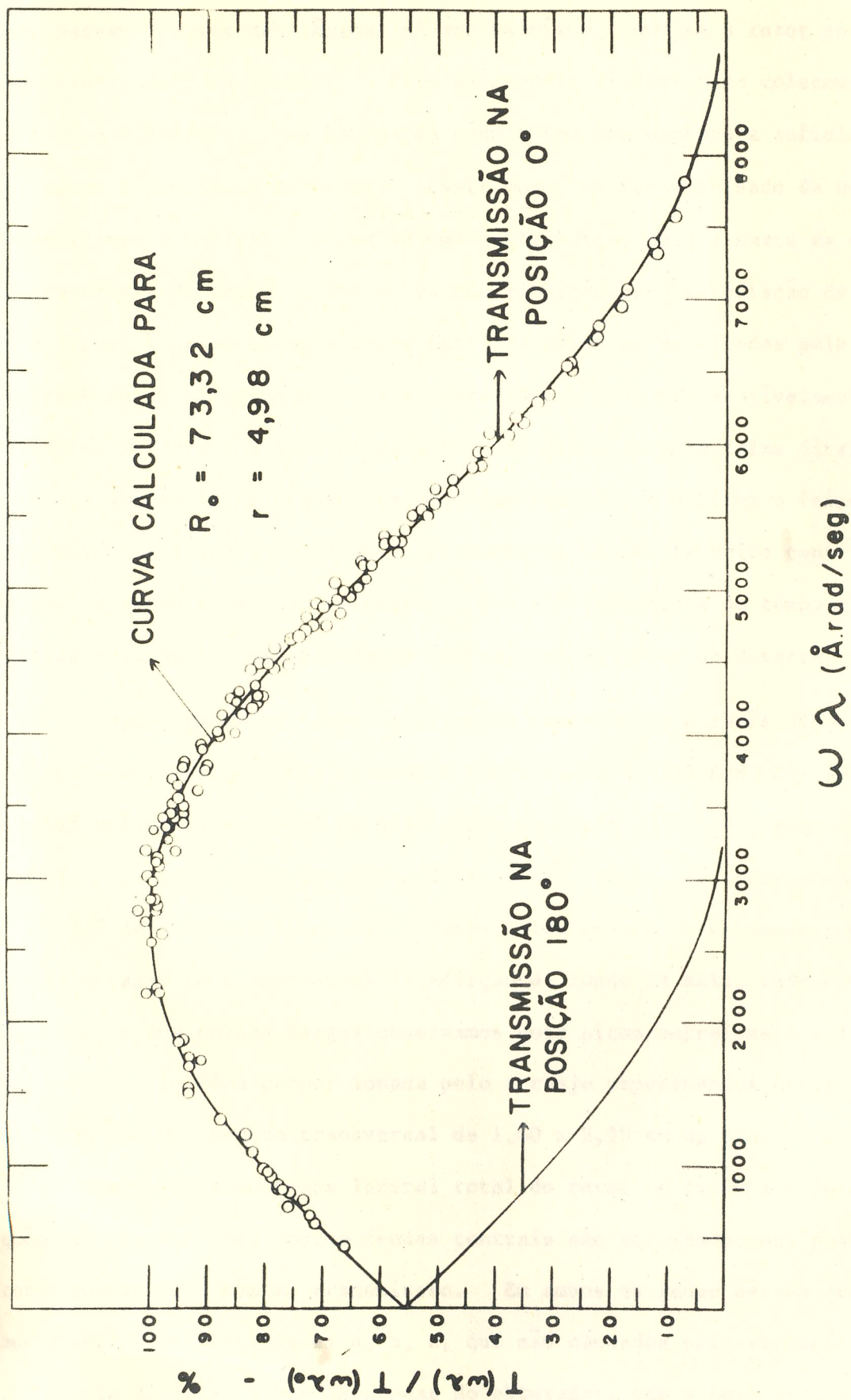


FIGURA 9 - Transmissão relativa do obturador em função de $\omega\lambda$: pontos experimentais e curva calculada que melhor se ajusta aos resultados experimentais.

O obturador descrito no presente trabalho foi projetado para experiências com neutrons térmicos e subtérmicos; neutrons intermediários e rápidos (epitérmicos) passam através das lâminas de aço cadmiado, como se o rotor possuísse apenas uma grande abertura lateral. Afim de demonstrar este fato colocou-se entre o obturador e o detector, uma lâmina de cádmio com uma espessura suficiente para absorver todos os neutrons térmicos. Deste modo, um feixe pulsado de neutrons epitérmicos atinge o detector, o que dá uma contribuição para a parte da radiação de fundo dependente do tempo. Uma outra contribuição para a radiação de fundo dependente do tempo é proporcionada pelos neutrons térmicos espalhados pelo rotor, pela amostra e pelas blindagens. Esta contribuição pode ser sensivelmente reduzida cobrindo-se de cádmio a área do detector não atingida pelo feixe direto, e usando-se diversos anteparos de cádmio com pequenas fendas que definem o feixe ao longo da trajetória de voo dos neutrons. Finalmente, há uma terceira contribuição - a radiação de fundo do saguão do reator - que é independente do tempo e que pode ser diminuída pelo uso de uma blindagem conveniente ao redor do detector.

O espectro de neutrons epitérmicos transmitido através de uma lâmina de cádmio de 0,7mm, medido com o obturador funcionando a 5240 RPM, distância de voo $l = 1,49\text{m}$ e largura de canal do analisador de tempo $\Delta T = 8 \mu\text{seg}$, é apresentado na figura 10. Esta curva apresenta dois pulsos largos que correspondem às posições 0° e 180° de abertura do rotor. Entre estes pulsos observam-se regiões planas de baixa contagem correspondentes à radiação de fundo da sala, independente do tempo. Superpostos aos pulsos largos observamos dois picos estreitos I e II que são devidos à colimação fina proporcionada pelo arranjo experimental utilizado, que produz um feixe com uma secção transversal de $1,00 \times 2,50 \text{ cm}$ na posição do obturador e, portanto, menor que a abertura lateral total do rotor de $11,00 \times 4,50 \text{ cm}$. Em consequência, somente umas poucas fendas centrais são utilizadas nas posições do rotor correspondentes à máxima transmissão. Em ambos os lados destes dois picos podemos observar pequenos vales a, b, c, que são causados pela variação do ângulo de incidência do feixe sobre as fendas do obturador, com a posição angular do rotor,

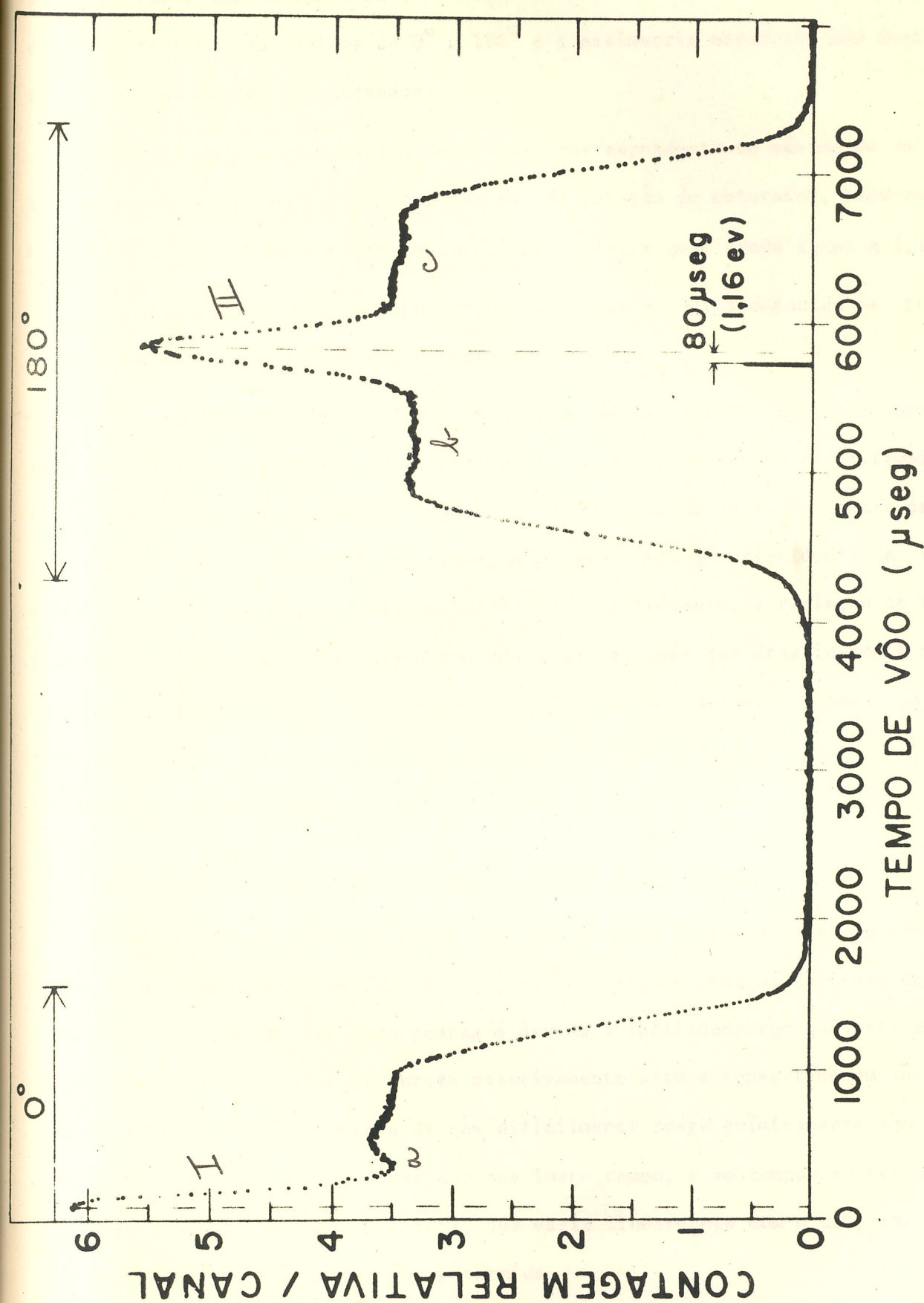


FIGURA 10 - Fundo ("background") de neutrons: espectro de neutrons epitérmicos transmitido através de uma lâmina de cádmio de 0,7mm de espessura, medido com o obturador funcionando a 5240 RPM; $l = 1,49m$.

o que determina uma variação da espessura de cádmio atravessada pelos neutrons. A diferença de forma dos pulsos de 0° e 180° e a assimetria observada são devidas ao fato de que as fendas são curvadas.

Da diferença entre o valor da abcissa correspondente ao máximo do pulso de 180° e aquela correspondente a meio período de rotação do obturador, pôde-se estimar a energia média dos neutrons epitérmicos do feixe como sendo igual a 1,16 eV.

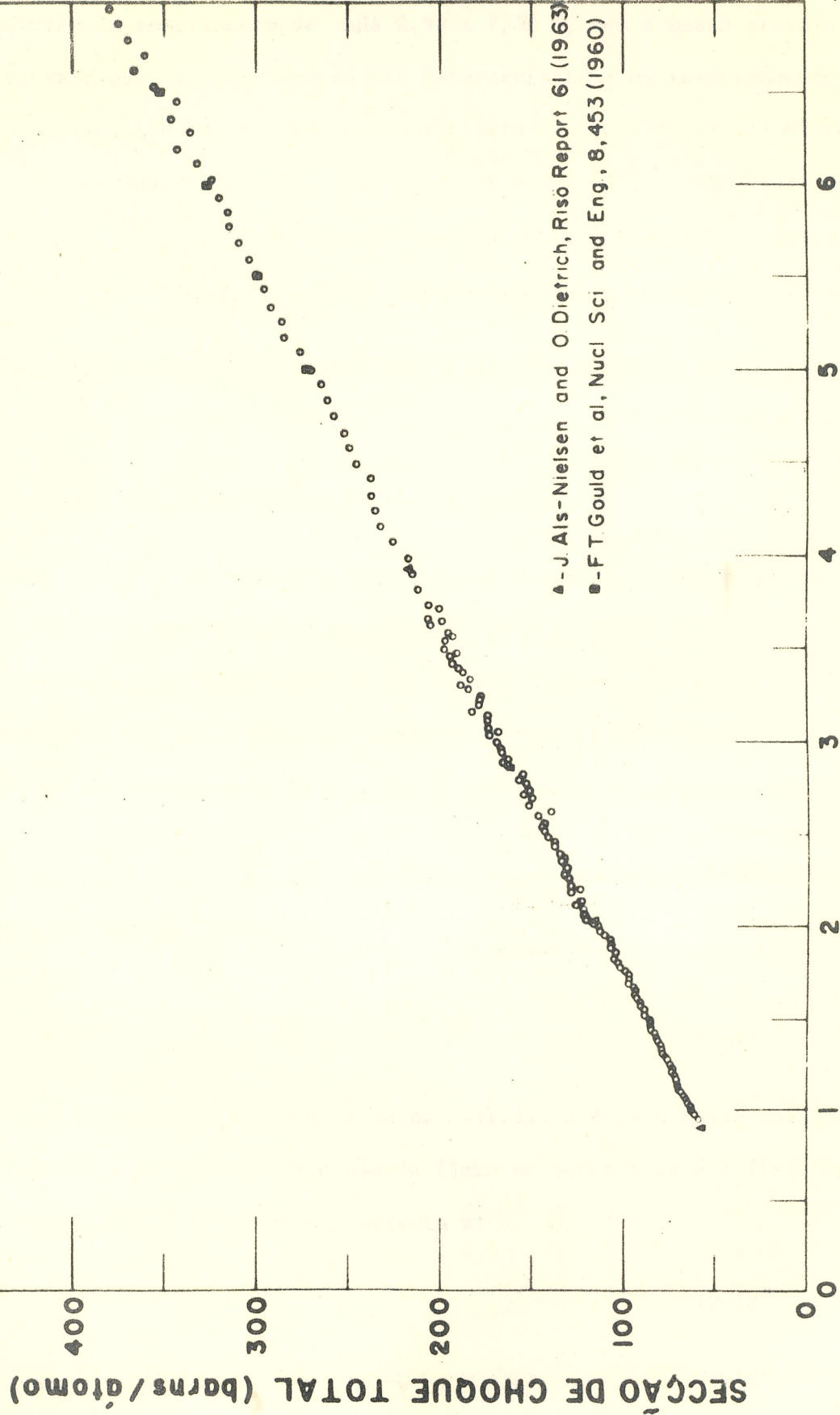
As larguras dos pulsos de neutrons epitérmicos correspondentes às posições 0° e 180° variam com a velocidade de rotação.

Em experiências com o feixe direto, como as medidas de secção de choque total, deve-se tomar o cuidado de usar somente a parte do espectro de neutrons térmicos do reator que coincida com a região de baixa radiação de fundo, entre os pulsos de 0° e 180° . Isto pode ser conseguido escolhendo-se velocidades de rotação convenientes e variando-se a distância de vôo. Entretanto, a radiação de fundo dependente do tempo, devida aos neutrons epitérmicos, pode ser drasticamente reduzida pela introdução de filtros especiais que possuam uma secção de choque para neutrons epitérmicos maior do que para neutrons térmicos. Alguns destes filtros, utilizados no presente trabalho, serão descritos no item 2.3.2.

2.2.8 Ensaio do espectrômetro: secção de choque total do ouro

O ouro é freqüentemente usado como padrão para a determinação de comprimentos de onda de neutrons, medidas de secções de choque e medidas de fluxo de neutrons. A escolha do ouro como padrão é devida à facilidade com que este metal pode ser encontrado com grau de pureza relativamente alto e convertido em lâminas com espessura bem definida, ao fato de que dificilmente reage quimicamente com outras substâncias mantendo a sua pureza durante longo tempo, e ao comportamento de sua secção de choque total para neutrons, que varia linearmente com o comprimento de onda (segue a lei $1/v$) na região subtérmica.

A secção de choque do ouro para neutrons térmicos e subtérmicos foi medida com precisão por vários pesquisadores (51)(52). Afim de fazer um ensaio final



COMPRIMENTO DE ONDA DO NEUTRON (Å)

FIGURA 11 - Seção de choque total do ouro, em função do comprimento de onda dos neutrons, medida com o obturador-espectrômetro de tempo de voo. Os erros estatísticos são menores ou iguais ao diâmetro dos círculos que representam os pontos experimentais.

no obturador e espectrômetro de tempo de voo, a secção de choque do ouro foi medida no intervalo de comprimento de onda 0,95 a 7,00 Å, com o mesmo arranjo experimental utilizado para a determinação das características do espectrômetro. Os resultados experimentais são apresentados na figura 11, juntamente com os resultados obtidos em outros laboratórios. Como pode ser observado, a concordância é bastante satisfatória. Estes resultados, publicados em forma de tabela, assim como outros detalhes sobre esta medida, podem ser encontrados na referência 47.

2.3 Arranjo experimental para as medidas de secção de choque de compostos hidrogenados

2.3.1 Medidas de secção de choque total. Geometria ³⁸(#)

Quando um feixe de neutrons atravessa um material, o número de neutrons removidos do feixe é proporcional à secção de choque total σ_T , quer o processo individual envolvido seja espalhamento, absorção ou ambos. A fração de fluxo $d\phi/\phi$ removida do feixe por uma espessura de material dx contendo N partículas (átomos, moléculas) por cm^3 será dada por:

$$\frac{d\phi}{\phi} = - N \sigma_T dx \quad (2-10)$$

Integrando esta equação, temos:

$$\phi = \phi_0 e^{-N \sigma_T x} \quad (2-11)$$

onde ϕ_0 é o fluxo de neutrons incidente no material e ϕ é o fluxo após o percurso de uma distância x no mesmo. A razão do fluxo no ponto x para o fluxo inicial é denominado transmissão T para a espessura x :

$$T = e^{-N \sigma_T x} \quad (2-12^a)$$

de onde tiramos:
$$\sigma_T = \frac{1}{N x} \ln \frac{1}{T} \quad (2-12^b)$$

Uma medida de σ_T utilizando a equação (2-12) é denominada medida de transmissão e é realizada registrando-se as intensidades medidas por intermédio de um

detector de neutron², com e sem a amostra no feixe. A transmissão será então a intensidade com a amostra no feixe dividida pela intensidade sem a amostra.

Ao contrário do ouro, por exemplo, as substâncias contendo hidrogênio geralmente espalham mais do que absorvem neutrons lentos. Se o detector de neutrons subtende um pequeno ângulo sólido na amostra e vice-versa (condição de "bôa geome-tria"), a secção de choque total observada consistirá da soma das secções de cho-que de absorção e de espalhamento, porque qualquer uma destas interações fará com que o neutron envolvido não atinja o detector. Para ângulos sólidos grandes ("mã geometria"), alguns dos neutrons espalhados atingirão o detector e [~]parte correspon-dente da secção de choque de espalhamento não será incluída na σ_T observada.

Para espalhamento isotrópico no sistema do laboratório, e para u'a amostra fina tal que os efeitos de espalhamento múltiplo não sejam importantes, a trans-missão observada T_o (17) será dada por:

$$T_o = T + (1 - T)\alpha, \quad (2-13)$$

onde:

$$\alpha = \frac{w_1 w_2}{4\pi w_3},$$

sendo: w_1 o ângulo sólido efetivo subtendido pela amostra na fonte; w_2 o ângulo sô-lido efetivo subtendido pelo detector na amostra; w_3 o ângulo sólido efetivo sub-tendido pelo detector na fonte. O espalhamento de neutrons lentos por protons é isotrópico no sistema do centro de massa. No sistema do laboratório teremos, por-tanto:

$$T_o = T + (1 - T) 4\alpha, \quad (2-14)$$

expressão que pode ser estendida, de maneira aproximada, para o caso de protons li-gados a moléculas (substâncias hidrogenadas). As fórmulas (2-13) e (2-14) se apli-cam a amostras com transmissões muito próximas de 1. Quando este não for o caso, o espalhamento múltiplo de neutrons na amostra contribui com um erro adicional na medida de T , não incluído nestas expressões:

A figura 12 mostra o arranjo experimental utilizado nas medidas de σ_T das amostras hidrogenadas. Devido à colimação do tipo convergente usada no BH-13 do reator podemos considerar, para efeito de geometria, que a "fonte de neutrons" está localizada no centro do obturador. Para este arranjo experimental temos: $\alpha = 4,75 \times 10^{-4}$, para a distância de vôo $l = 1,50\text{m}$; $\alpha = 2,12 \times 10^{-4}$, para $l = 2,66\text{m}$; $\alpha = 1,69 \times 10^{-4}$, para $l = 3,00\text{m}$. Em todos estes casos, que podem ser considerados de "bôa geometria", a diferença entre a transmissão observada e a transmissão real é desprezível, face aos outros erros experimentais cometidos.

As secções de choque totais podem ser medidas com relativa precisão, porque somente a razão das taxas de contagem, com e sem a amostra, precisa ser determinada, não sendo necessário o conhecimento da eficiência absoluta do detector. Quando o erro estatístico nas contagens pode ser reduzido a um mínimo, a maior contribuição para o erro em σ_T provém geralmente da determinação das grandezas N e x (equação 2-12), desde que se utilize para as medidas um espectrômetro com bôa resolução de energia ou comprimento de onda.

2.3.2 Filtros para neutrons

Como foi visto no item 2.2.7, o feixe de neutrons que sai do canal experimental tangencial do reator, BH-13, apresenta uma componente epitérmica que introduz uma radiação de fundo indesejável para as medidas na região dos neutrons térmicos e subtérmicos. Grande parte dessa componente epitérmica pode ser eliminado feixe pela utilização de filtros convenientes, que apresentam alta transmissão para neutrons térmicos. Várias substâncias, tanto na forma policristalina como na forma de monocristais têm sido utilizadas como filtros para neutrons (38) (53) (54) (55). Para as medidas de secção de choque da água, polietileno e compostos metálicos, foram utilizados os seguintes filtros: no intervalo 0,5 a 4,0 Å, um bloco de chumbo de 10cm de espessura, mais uma placa de lucite de 0,25cm de espessura; no intervalo 4,0 a 10,0 Å, um monocristal de chumbo na direção (111), com 9,0cm de espessura (55), ou um cristal de quartzo com 7,5cm de espessura. Na região 0,5 a 4,0 Å não foram utilizados monocristais nem pós, pois estas formas apresentam pi-

ARRANJO EXPERIMENTAL - σ_T - AMOSTRAS HIDROGENADAS

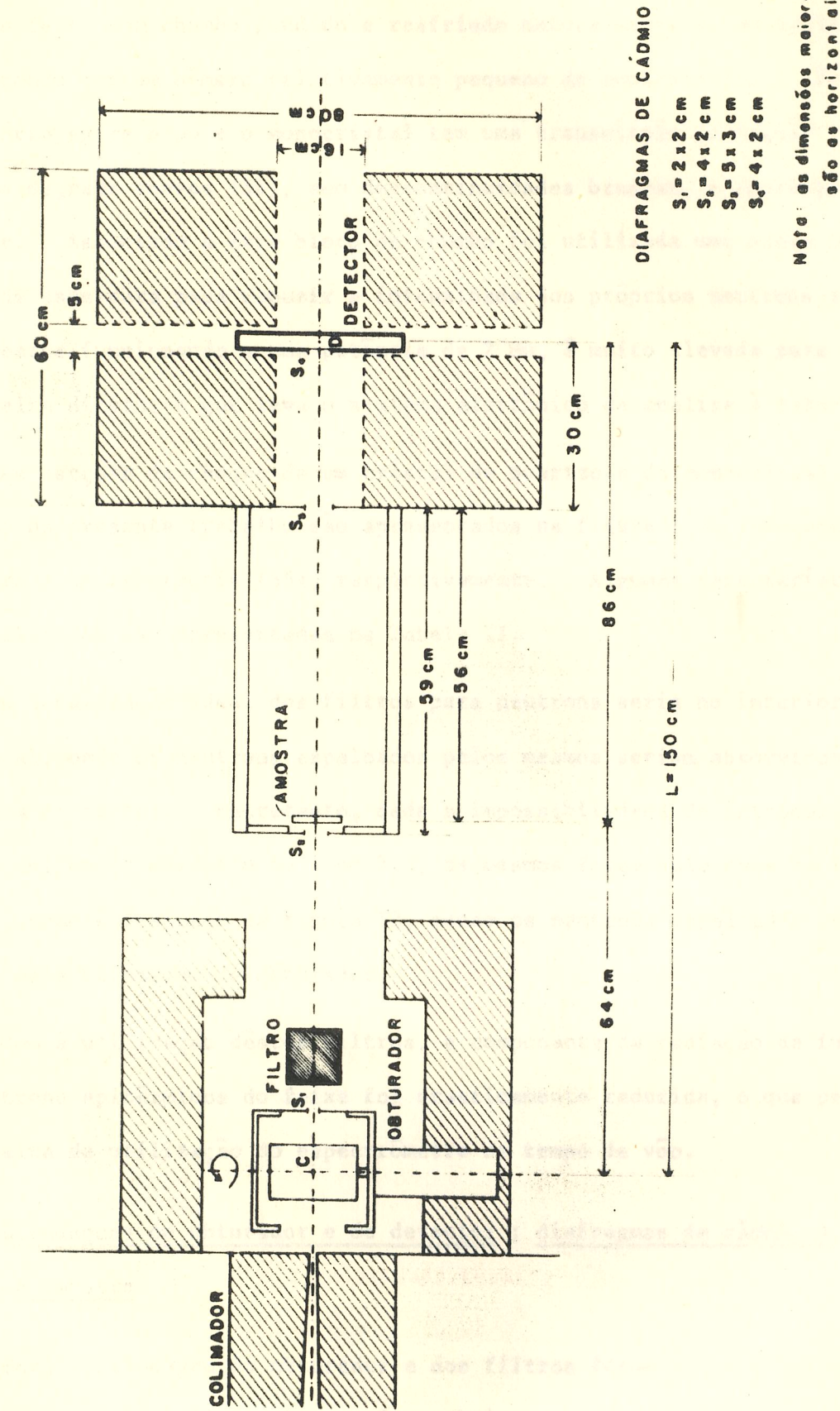


FIGURA 12 - Arranjo experimental utilizado nas medidas das seções de choque das amostras hidrogenadas.

cos ou degraus pronunciados que podem acarretar erros nas medidas de transmissão . Um bloco feito com chumbo fundido e resfriado naturalmente é, na realidade, um agregado formado por um número relativamente pequeno de monocristais. Este estado intermediário entre o pó e o monocristal tem uma transmissão na região térmica que apresenta degraus suaves (56), sem descontinuidades bruscas, e portanto é mais conveniente. Associado a este bloco de chumbo foi utilizada uma placa de lucite de 0,25cm de espessura para reduzir a intensidade dos próprios neutrons térmicos que, com o reator funcionando a uma potência de 2 Mw, é muito elevada para experiências com o feixe direto, o que leva o sistema eletrônico de análise à saturação.

As secções de choque de um cristal de quartzo e do monocristal de Pb(111) utilizado no presente trabalho são apresentados na figura 1 da referência (54), e na figura 1 da referência (55), respectivamente. Algumas características dos filtros utilizados são apresentadas na Tabela II.

A localização ideal dos filtros para neutrons seria no interior do canal experimental, onde os neutrons espalhados pelos mesmos seriam absorvidos pela própria blindagem do reator. Entretanto, dada a impossibilidade de introduzir estes filtros no colimador descrito no item 2.1, os mesmos foram colocados na frente do obturador, como é indicado na figura 12, sendo os neutrons espalhados pelos mesmos retidos pela blindagem do obturador.

Com a utilização destes filtros, a componente da radiação de fundo devida aos neutrons epitérmicos do feixe foi drasticamente reduzida, o que permitiu estender a faixa de utilização do espectrômetro de tempo de voo.

2.3.3 Blindagens do obturador e do detector ; diafragmas de cádmio e localização da amostra

Para a blindagem do obturador e dos filtros foram utilizadas caixas de madeira com dimensões 40cm x 10cm x 5cm, cheias de uma mistura de parafina e ácido bórico, perfazendo uma espessura total de, no mínimo, 10cm em qualquer direção. O detector foi envolvido por uma única caixa de madeira com dimensões 80cm x 60cm x

TABELA II

Características dos filtros utilizados nas
medidas de transmissão

FILTRO	SECÇÃO DE CHOQUE TOTAL (BARNs) T = 297 °K		
	INTERVALO DE COMPRIMENTO DE ONDA		
	$< 0,5 \text{ \AA}$	$0,5 \text{ \AA} - 4,0 \text{ \AA}$	$4,0 \text{ \AA} - 10,0 \text{ \AA}$
MONOCRISTAL DE BISMUTO (1) (*)	9,5	Vários picos	1,1 - 0,6
MONOCRISTAL DE CHUMBO (2)	11,0	Vários picos	1,5 - 2,5
MONOCRISTAL DE QUARTZO (1)	9,5	Vários picos	1,1 - 2,1
BLOCO DE CHUMBO (POLICRISTAL) (3)	11,0	11,0 - 8,0 (Degraus Suaves)	8,0 - 2,5

(1) M.A.N.Abreu, "Utilization of Single Crystals as Filters for Obtaining Thermal Neutron Beams", Publicação IEA nº 125 (1966)

(2) J.Leser e R.L.Zimmerman, "Espalhamento de neutrons lentos no Chumbo", Publicação IEA nº 152, pág. 105 (1967)

(3) D.J.Hughes and R.B.Schartz, BNL-325, 2nd ed. (1958)

(*) Dados sobre o monocristal de bismuto foram incluídos, para comparação com os demais filtros, embora não tenha sido utilizado no presente trabalho.

x 60cm, cheia de parafina com ácido bórico, como mostra a figura 12. Nesta blindagem foram abertos dois canais: um de 16cm x 10cm, por onde passa o feixe de neutrons, e outro de 10cm x 5cm, onde é instalado o detector do feixe pulsado. Além disso, o detector foi envolvido por uma capa de cádmio de 0,7mm, deixando-se apenas uma pequena janela de 4cm x 2cm, para receber o feixe (fenda S_4). A figura 12 mostra também os diafragmas de cádmio com fendas S_1 (2cm x 2cm), S_2 (4cm x 2cm) e S_3 (5cm x 3cm), localizados após o obturador, antes da amostra e antes da blindagem do detector, respectivamente. Estes diafragmas proporcionam uma "bôa geometria" para o arranjo experimental, com a amostra localizada na posição indicada na figura 12.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E PROCESSAMENTO DE DADOS

3.1 Amostras e células porta-amostras

Para as medidas de seções de choque relatadas neste trabalho foram utiliza-
das amostras com as seguintes características:

Água - água desmineralizada, fornecida pela Divisão de Radioquímica do IEA.
Esta é a mesma água utilizada na piscina do reator para moderação dos neutrons, re-
frigeração do caroço e blindagem biológica parcial.

Análise fornecida pela Divisão de Radioquímica:

SiO ₂	0,30 a 10,00	ppm
Matéria orgânica	0,65	ppm
Al	0,015	ppm
Fe	0,005	ppm
Cl	0,0015	ppm
Cu	0,0007	ppm

Resistividade: $1,6 \times 10^6$ ohm.cm

PH : $\approx 6,2$

Dureza: 0,45 (cálcio)

Polietileno - para uso industrial, em forma de placa de 0,241cm de espessu-
ra.

Densidade = $(0,92 \pm 0,01)$ g/cm³

Cristalinidade $\approx 50\%$ (estimativa feita a partir da densidade; ver
Apêndice IV)

Compostos metálicos - "pró-análise", fornecidos por diversas indústrias de
produtos químicos. A Tabela III apresenta alguns dados de interesse sobre êstes
compostos.

A massa molecular média do dimetil polisiloxano foi calculada a partir da

seguinte expressão contida na referência (57), página 111:

$$\log \eta \text{ (cstks a } 25^{\circ}\text{C)} = 1,00 + 0,0123 M_n^{0,5} \quad (3-1)$$

$$\text{para } 2500 < M_n < 200000$$

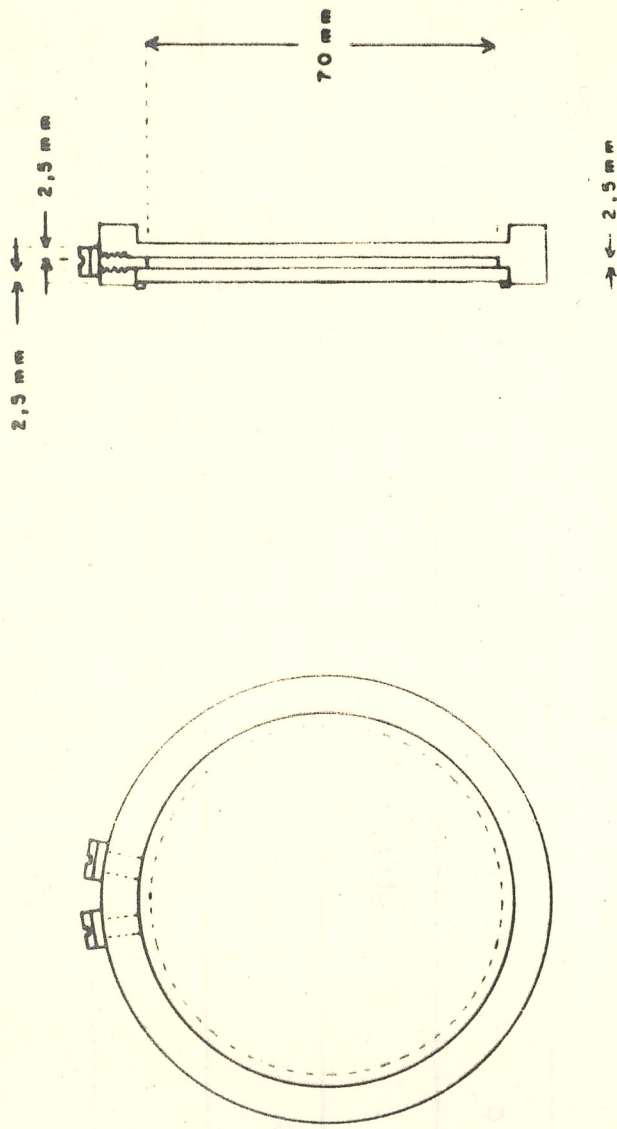
onde M_n é a massa molecular média e η é a viscosidade dada em centistokes a 25°C ($= 100$ cstks, para a amostra utilizada). O resultado obtido foi $M_n = 6600$, sendo que a massa molecular de cada unidade da cadeia $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ é igual a 74.

As amostras líquidas foram contidas em células de alumínio (figura 13) de forma a dar uma espessura 0,25cm à substância. Os líquidos foram injetados nas células por meio de uma seringa hipodérmica. O alumínio foi escolhido por ser um material relativamente transparente a neutrons; as paredes das células que são atravessadas pelo feixe de neutrons apresentam uma espessura total de 0,65cm e transmitem $\approx 94\%$ dos neutrons na faixa de comprimentos de onda estudada.

Para a escolha da espessura das amostras hidrogenadas foram levadas em conta dois fatores que afetam a precisão das medidas de transmissão: o erro estatístico total e o espalhamento múltiplo de neutrons na amostra. Segundo Rose e Shapiro (58), para reduzir o erro estatístico a um mínimo, devemos escolher transmissões relativamente baixas (0,1 a 0,3); por outro lado, para reduzirmos o erro devido ao espalhamento múltiplo na amostra deveríamos ter espessuras muito finas (transmissões superiores a 0,5). Melkonian (59) utilizando amostras com espessura equivalente a um caminho livre médio do neutron na substância ($T = e^{-1} = 0,368$), fez uma estimativa de que o erro cometido na medida da secção de choque total da água, devido ao espalhamento múltiplo, é de cerca de 0,5%. Com a espessura de 0,25 cm adotada, as transmissões dos compostos estudados variam de cerca de 0,50 para neutrons de $4 \text{ \AA}$ a cerca de 0,20 para neutrons de $10 \text{ \AA}$. Em consequência, o erro na transmissão devido ao espalhamento múltiplo pode ser superior a 0,5% para comprimentos de onda longos. Em compensação, o erro estatístico total, para um dado tempo de contagem, foi reduzido a um mínimo devido às transmissões relativamente pequenas, numa região do espectro de neutrons onde o fluxo é muito mais baixo e o



0 1 2 3 4 5 CM



CÉLULA DE ALUMÍNIO
PARA AMOSTRAS LÍQUIDAS

FIGURA 13 - Célula de alumínio para amostras líquidas.

TABELA III

DADOS SOBRE OS COMPOSTOS METÁLICOS

NOME	FÓRMULA	PESO MOLECULAR	DENSIDADE g/cm ³	PONTO DE FUSÃO °C	PONTO DE EBULIÇÃO °C	PROCEDÊNCIA - FORNECEDOR	OBSERVAÇÕES
NITROMETANO	CH ₃ NO ₂	61,03	d ₄ ²⁵ 1,1322	-29	101,2	Kock-Light (Inglaterra) Q.E.E.L.	Análise ~ 90%
ACETONA	(CH ₃) ₂ CO	58,08	d ₄ ²⁰ 0,791	-94	56,5	Q.I.Q. - Reagen	Resíduo após ev. 0,001% CH ₃ OH, lim.max: 0,1%
ACETATO DE METILA	(CH ₃) ₂ CO ₂	74,08	d ₄ ²⁰ 0,928	-98	57-59	Merck - AG	
DIMETIL - SULFÓXIDO	(CH ₃) ₂ SO	78,13	d ₄ ²⁰ 1,101			Merck - AG	97%
ANIDRIDO ACÉTICO	(CH ₃ CO) ₂ O	102,09	d ₄ ²⁰ 1,081	-73	140	Carlo Erba	≥ 97%
ACETONITRIL	CH ₃ CN	41,05	d ₄ ²⁰ 0,783	-44,9	81,6	J.T. Baker Chemical Co. Q.E.E.L.	
IODETO DE METILA	CH ₃ I	141,95	d ₄ ²⁰ 2,28	-66,5	42,5	Kock-Light (Inglaterra) Q.E.E.L.	
DIMETIL-DICLORO-SILANO	(CH ₃) ₂ Si Cl ₂	129,07	d ₄ ²⁰ 1,07			B.D.H. (Inglaterra) Q.E.E.L.	Resíduo após evap.: 0,0007%
DIMETIL POLISILOXANO	CH ₃ [(CH ₃) ₂ SiO] _n Si(CH ₃) ₃	~ 6600	d ₄ ²⁵ 0,962			Union Carbide	Silicone fluido L-45, viscosidade = 100 cstks a 25°C

aspecto estatístico assume, portanto, maior importância.

3.2 Determinação do número de moléculas por "barn"*

Na expressão (2-12) o número de moléculas por barn é dado por:

$$n = N_x = \frac{\rho N_o \times 10^{-24}}{A} \times x = \frac{0,6025 \rho x}{A} = \frac{0,6025 s}{A} \quad (3-2)$$

onde: N é o número de moléculas por cm^3 , x a espessura da amostra em cm, ρ a densidade da amostra em g/cm^3 , N_o o número de Avogadro, A a massa molecular e s a espessura em g/cm^2 .

Para as amostras líquidas, o número de moléculas por barn foi obtido inicialmente de duas maneiras: (a) determinando-se a massa do líquido e dividindo-se o resultado pela área interna da base da célula de alumínio; (b) medindo-se a espessura interna da célula e usando as densidades tabeladas dos líquidos. O segundo procedimento foi adotado para a maioria das medidas. Como as densidades dos líquidos variam com a temperatura, foram introduzidas correções devidas a pequenas variações de temperatura ambiente no local da experiência. Para essas correções foram construídas curvas de densidade em função da temperatura utilizando-se tabelas publicadas (60) ou expressões como as contidas na página 27 da referência (61) e página 1116 da referência (62).

A incerteza na medida da espessura interna da célula introduz um erro inferior a 1%. Entretanto, como as amostras são muito finas ($\approx 2,5$ mm), qualquer deformação da célula ou reação química da substância com as paredes internas da mesma pode ocasionar um erro apreciável no n . Por exemplo, uma variação de 0,1mm na espessura introduziria um erro de 4% no n . Este erro é difícil de ser determinado e, provavelmente, é o que mais contribui para as incertezas nos valores das seções de choque totais.

Para controlar o valor de n nas medidas relativas aos compostos metálicos, foram realizadas medidas de secção de choque da água, antes e depois de uma série

* 1 barn = 10^{-24} cm^2

de determinações, utilizando-se a mesma célula porta-amostras. Neste procedimento tomou-se o valor experimental médio da secção de choque da água em função do comprimento de onda dos neutrons, obtida em diversos laboratórios, inclusive a de terminada com o obturador-espectrômetro de tempo de voo, apresentada no item 5.1 deste trabalho. Desta forma, a água foi utilizada como padrão na verificação da espessura interna das células de alumínio, através de medidas de transmissão.

Com os cuidados tomados, estima-se que o erro introduzido nas medidas de secções de choque dos compostos metálicos, devido a incerteza na determinação do n , é de cerca de 3%.

Para o polietileno, o número de grupos CH_2 por barn foi calculado utilizando-se a massa, e a área transversal da amostra:

$$m = (11,8485 \pm 0,0001) \text{ g}$$

$$a = (53,5 \pm 0,3) \text{ cm}^2$$

$$n = \frac{0,6025 \text{ m}}{a \text{ A}}$$

$$n = (9,52 \pm 0,05) \times 10^{-3} \text{ CH}_2/\text{barn}$$

O erro nesta determinação do n é, portanto, igual a 0,525%. Considerando o erro de 0,36% devido à incerteza no posicionamento da amostra (ver item 3.3 a seguir), temos um erro total de 0,64% para o n .

Os valores de n constantes no Apêndice II são resultados obtidos com a máquina de calcular e apresentam alguns algarismos não significativos. Na realidade, somente os três primeiros algarismos são significativos.

3.3 Procedimento experimental para as medidas de transmissão

O espectrômetro de tempo de voo para neutrons lentos descrito no item 2 pode cobrir a faixa de comprimentos de onda de $0,7 \text{ \AA}$ a cerca de $10,0 \text{ \AA}$. A limitação inferior é determinada pela transparencia das placas cadmiadas do obturador,

para neutrons de comprimentos de onda menores do que cêrca de $0,5 \text{ \AA}$, e a superior, pela baixa intensidade do feixe de neutrons na região do espectro do reator acima de $10,0 \text{ \AA}$.

Para que a maior parte do espectro dos neutrons caísse na região de baixa radiação de fundo (item 2.2.7), as medidas foram efetuadas com distâncias de vôo de $2,66\text{m}$ e $3,00\text{m}$ para cobrir o intervalo $0,7 \text{ \AA}$ a $5,0 \text{ \AA}$, e com distâncias de vôo $1,48\text{m}$ e $1,50\text{m}$, para cobrir o intervalo $4,0 \text{ \AA}$ a $10,0 \text{ \AA}$. A extensão da região de baixa radiação de fundo pode também ser controlada utilizando-se diversas velocidades de rotação do obturador, que variaram de 4.000 a 7.000 RPM .

A não ser para o caso dos hidretos metálicos (19)(20), não se tem conseguido observar, de maneira inequívoca, nas curvas de secção de choque total, picos correspondentes a trocas de energia dos neutrons lentos com níveis rotacionais, vibracionais ou torsionais de moléculas hidrogenadas, mesmo nas melhores condições de resolução instrumental. As experiências diferenciais de espalhamento inelástico são mais adequadas para uma observação direta desses picos. Em face desta experiência negativa anterior e de resultados preliminares em condições ótimas de resolução, obtidos com o espectrômetro descrito no presente trabalho, abandonou-se a idéia de tentar observar qualquer estrutura de picos nas curvas de secção de choque total. Em vez disso, procurou-se correlacionar o comportamento geral das curvas e, em particular, o coeficiente angular na região subtérmica, com certos aspectos da dinâmica molecular das amostras estudadas. Por êste motivo, a largura de canal do analisador de tempo e a velocidade de rotação do obturador foram escolhidos de maneira a dar não a melhor resolução possível, mas uma intensidade de neutrons elevada, afim de que se pudesse medir o trecho de 5 a $10 \text{ \AA}$ com uma estatística satisfatória. A largura de canal em tôdas as medidas foi $\Delta T = 32 \mu \text{ seg}$ e as velocidades de rotação foram escolhidas tendo em vista a radiação de fundo já mencionada e a região de máxima transmissão do obturador, para o intervalo de comprimento de onda de interesse (ver item 2.2.6).

As medidas de transmissão foram realizadas da maneira usual. Uma célula

porta-amostras vazia é colocada na frente do feixe, na posição da amostra, para a medida do espectro direto, durante um certo tempo. A radiação de fundo correspondente é medida em seguida, colocando-se uma lâmina de cádmio de 0,7 mm na frente do feixe, entre a célula porta-amostras vazia e o detetor. Esta lâmina é opaca aos neutrons térmicos, transmitindo parcialmente só a radiação de fundo epitérmica do feixe. Em seguida, mede-se o espectro transmitido pela amostra contida numa célula idêntica à utilizada para medir o feixe direto. A radiação de fundo é determinada da mesma forma utilizada para o feixe direto. O tempo de duração de cada medida é escolhido de acordo com a taxa de contagem respectiva, de maneira a tornar mínimo o erro estatístico na transmissão T. Com as quatro medidas mencionadas: "direto", "direto + Cd", "amostra" e "amostra + Cd", pode-se determinar então a transmissão T da amostra em função do comprimento de onda dos neutrons. Para cada medida são registrados: o tempo de contagem, o número de contagens acumulados no monitor durante este tempo, o número total de pulsos de neutrons (equivalente ao número total de rotações do obturador), o número de rotações por minuto (= número total de rotações dividido pelo tempo), e a temperatura ambiente no local da amostra. O conhecimento do número total de pulsos de neutrons é necessário para a determinação da correção devida a perdas de contagens (tempo morto) do espectrômetro (Apêndice I).

As contagens em cada canal são normalizadas para um certo número de contagens do feixe contínuo do reator (item 2.2.2 f). Este procedimento é adotado para se evitar a influência de flutuações da potência do reator (e portanto do fluxo no BH-13) durante a realização das medidas.

A célula porta-amostra deve ser colocada no arranjo experimental (figura 12) de modo que a direção do feixe de neutrons seja exatamente normal às suas faces. Um desvio equivalente a um ângulo θ da direção normal devido a um mau posicionamento da célula ocasionará um erro na medida de transmissão, pois a espessura efetiva atravessada pelo feixe passará a ser $x/\cos \theta$ e, portanto, maior do que a espessura calculada x. No arranjo experimental utilizado, a incerteza no posiciona

mento da amostra pode ocasionar um desvio máximo θ da direção normal igual a 5° . Este desvio resulta num erro de 0,36% na espessura da amostra e portanto, na transmissão e secção de choque total. Este erro, em geral desprezível em face aos erros estatísticos nas medidas de transmissão, foi incorporado na estimativa de 3% para o erro no n (número de moléculas por barn), considerado no item 3.2.

3.4 Processamento dos resultados experimentais

3.4.1 Conversão de número de canal do analisador para: tempo de voo, comprimento de onda e energia do neutron.

A conversão é efetuada levando-se em conta as características do analisador multicanal descritas no item 2.2.2 (b), e a correção de calibração Δt_3 mencionada no item 2.2.4.

O tempo de voo correspondente ao número de canal C , tendo uma largura ΔT μseg , é dado por:

$$t (\mu\text{seg}) = (c-0,5)\Delta T - (\Delta T - 1) + \Delta t_3 ,$$

para $\Delta T \leq 16 \mu\text{seg}$

$$t (\mu\text{seg}) = (c-0,5)\Delta T - 15 + \Delta t_3 \quad (3-3)$$

para $\Delta T = 32 \mu\text{seg}$

As fórmulas para conversão de tempo para $\mu\text{seg/m}$, comprimento de onda (λ) e energia (eV) são:

$$t^* (\mu\text{seg/m}) = t (\mu\text{seg}) / l (\text{m}) \quad (3-4)$$

onde l é a distância de voo, em metros.

$$\lambda (\text{\AA}) = t^* (\mu\text{seg/m}) / 252,8302 \quad (3-5)^a$$

$$E (\text{eV}) = 0,081783 / \lambda^2 (\text{\AA}^2) \quad (3-5)^b$$

3.4.2 Cálculo da secção de choque total para cada canal do analisador

A secção de choque total, dada em barns por molécula, é calculada através da expressão (2-12), fazendo-se $Nx = n$, número de moléculas por barn:

$$\sigma_T \text{ (barns/molécula)} = \frac{1}{n} \ln \frac{1}{T} \quad (3-6)$$

onde a transmissão T é dada por:

$$T = \frac{D}{A} \quad (3-7)$$

sendo:

$$D = k_1 D^* - k_2 B_D$$

$$A = k_3 A^* - k_4 B_A \quad (3-8)$$

onde: k_1, k_2, k_3 e k_4 são fatores de normalização relativas a contagens do monitor; D^* é a contagem total relativa ao feixe direto, B_D a radiação de fundo correspondente ao feixe direto, A^* a contagem total com a amostra no feixe, e B_A a radiação de fundo correspondente à contagem com a amostra no feixe.

A determinação do número de moléculas por barn, n , foi tratada no item 3.2.

O erro incluído nas tabelas de secções de choque corresponde somente às flutuações estatísticas nas contagens D^* , B_D , A^* e B_A , e foi calculado como se segue. Supondo-se que o n não está afetado de erro, e aplicando-se a regra de propagação de erros à expressão (3-6) obtemos, para o erro na secção de choque total:

$$\xi(\sigma_T) = \frac{T}{n} \xi\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3-9)$$

onde $\xi(x)$ representará na expressão acima e nas expressões que se seguem, o erro cometido na grandeza x devido a flutuações estatísticas nas contagens. Pela (3-7) temos:

$$\xi(\sigma_T) = \frac{1}{n} \frac{A}{D} \xi\left(\frac{D}{A}\right) = \frac{1}{n} \sqrt{\left(\frac{\xi(D)}{D}\right)^2 + \left(\frac{\xi(A)}{A}\right)^2} \quad (3-10)$$

Sabendo-se que os erros estatísticos nas contagens são dados por:

$$\xi(D^*) = \sqrt{D^*}, \quad \xi(B_D) = \sqrt{B_D}, \quad \xi(A^*) = \sqrt{A^*} \quad e$$

$\xi(B_A) = \sqrt{B_A}$, e utilizando-se as expressões (3-8), temos:

$$\begin{aligned}\xi(D) &= \sqrt{\left[k_1 \xi(D^*)\right]^2 + \left[k_2 \xi(B_D)\right]^2} = \sqrt{k_1^2 D^* + k_2^2 B_D} \\ \xi(A) &= \sqrt{\left[k_3 \xi(A^*)\right]^2 + \left[k_4 \xi(B_A)\right]^2} = \sqrt{k_3^2 A^* + k_4^2 B_A}\end{aligned}\quad (3-11)$$

Donde, a expressão (3-9) pode ser escrita explicitamente:

$$\xi(\sigma_T) = \frac{1}{n} \sqrt{\frac{k_1^2 D^* + k_2^2 B_D}{(k_1 D^* + k_2 B_D)^2} + \frac{k_3^2 A^* + k_4^2 B_A}{(k_3 A^* + k_4 B_A)^2}} \quad (3-12)$$

O cálculo da secção de choque total (barns/molécula), em função do comprimento de onda dos neutrons é realizado através do programa TVSC, elaborado em linguagem FORTRAN-II D para a utilização do Computador IBM 1620 Mark II do Serviço de Cálculo Analógico e Digital do Instituto de Energia Atômica (SCAD-IEA). Este programa, constante da referência (47) ou dos arquivos do SCAD-IEA (63), realiza as seguintes operações para cada canal do analisador:

- . correção para perdas de contagens devidas ao tempo morto total do sistema eletrônico, de acordo com as fórmulas deduzidas no Apêndice I;
- . normalização das contagens com relação ao tempo de contagem ou leitura do monitor;
- . subtração da radiação de fundo medida;
- . cálculo da secção de choque total e de seu erro estatístico, a partir das medidas de transmissão;
- . cálculo do comprimento de onda correspondente a cada canal, de acordo com a calibração do espectrômetro (item 3.4.1).

3.4.3 Cálculo da secção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio: σ_s/H

As secções de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio, σ_s/H , foram calculadas adotando-se as seguintes aproximações:

a) as secções de choque de espalhamento dos demais átomos que formam as moléculas têm um valor médio $\bar{\sigma}_s$, independente do comprimento de onda dos neutrons ;

b) as secções de choque de absorção das moléculas são proporcionais ao comprimento de onda dos neutrons, isto é, seguem a lei $1/v$, onde v é a velocidade dos neutrons.

As aproximações acima, no cálculo de σ'_s/H , são tanto melhores quanto menores forem as secções de choque de absorção das moléculas e as secções de choque de espalhamento dos demais átomos, quando comparados com a secção de choque de espalhamento do hidrogênio.

Para os compostos metálicos, as σ'_s/H foram calculadas subtraindo-se das secções de choque totais, as secções de choque de absorção das moléculas e dividindo-se o resultado pelo número de átomos de H em cada molécula. As secções de choque de espalhamento dos demais átomos não foram subtraídas. De qualquer modo, de acordo com a aproximação b acima, elas não afetam a forma da curva σ'_s/H vs. λ . No cálculo de σ'_s/H para a água e o polietileno, as secções de choque $\bar{\sigma}_s$ para o oxigênio e carbono, respectivamente, foram subtraídas, afim de se fazer uma comparação com σ'_s/H calculadas a partir de modelos teóricos assumidos para estes compostos, que levam em conta somente o espalhamento pelo hidrogênio.

A Tabela IV apresenta os valores das secções de choque de absorção σ'_a (2200m/seg) e de espalhamento $\bar{\sigma}_s$ e σ'_{coh} , para os átomos presentes nas moléculas estudadas (56). σ'_{coh} é a secção de choque para espalhamento coerente.

A secção de choque de absorção, em função do comprimento de onda dos neutrons é calculada pela expressão:

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{\sigma_a(2200 \text{ m/seg})}{1,81} = b_a \lambda \quad (3-13)$$

onde 1,81 é o valor do comprimento de onda em Å dos neutrons com velocidade 2200m/seg.

As secções de choque totais no intervalo 5 a 10 Å, a partir das quais foram

calculadas as σ_s/H , são na realidade médias aritméticas de várias determinações, realizadas em dias diferentes. Para o cálculo das secções de choque médias e das secções de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio foi utilizado o programa SCPH elaborado em linguagem FORTRAM II-D (64). Através deste programa são efetuados os cálculos que se seguem. Seja $\sigma(I,J)$ o valor da secção de choque para o canal I na medida J e seja $\epsilon \sigma(I,J)$ o seu erro. A secção de choque total média correspondente ao canal I é obtida calculando-se a média aritmética dos $\sigma(I,J)$ para diversas medidas:

$$\bar{\sigma}_T(I) = \frac{1}{N} \sum_{J=1}^N \sigma(I,J) \quad (3-14)$$

sendo N o número de medidas.

$$\epsilon \bar{\sigma}_T(I) = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{J=1}^N [\epsilon \sigma(I,J)]^2} \quad (3-15)$$

A seguir é calculada a secção de choque do tipo

$$\sigma_{AB} = A + B\lambda \quad (3-16)$$

e o respectivo erro $\epsilon \sigma_{AB}$, onde o primeiro termo do segundo membro pode ser a secção de choque de espalhamento, $\bar{\sigma}_s$, dos demais átomos da molécula, e o segundo termo corresponde à secção de choque de absorção dada pela equação (3-13).

A secção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio, σ_s/H , é obtida por:

$$\sigma_s/H = \frac{\bar{\sigma}_T - \sigma_{AB}}{N_H} \quad (3-17)^a$$

onde N_H é o número de átomos de hidrogênio por molécula.

O erro em σ_s/H é calculado da maneira usual:

$$\epsilon \sigma_s/H = \frac{1}{N_H} \sqrt{(\epsilon \sigma_T)^2 + (\epsilon \sigma_{AB})^2} \quad (3-17)^b$$

A menos que se indique o contrário, daqui por diante passaremos a indicar a secção de choque total média $\bar{\sigma}_T$ simplesmente por σ_T , sem a barra.

3.4.4 Determinação dos coeficientes angulares das curvas σ_s/H vs. λ , para $\lambda > 5 \text{ \AA}$.

As curvas σ_s/H vs. λ , para $\lambda > 5 \text{ \AA}$, assumem um comportamento linear, a menos de efeitos de difração dos neutrons nos líquidos (espalhamento de Bragg) que, em certos casos (CH_3NO_2 , por exemplo) são mais pronunciados, devido à secção de choque para espalhamento coerente relativamente elevada de alguns átomos que compõem as moléculas. Podemos escrever então:

$$\sigma_s/H(\lambda) = a_s + b_s \lambda, \text{ para } \lambda > 5 \text{ \AA} \quad (3-18)$$

e para a secção de choque total:

$$\sigma_T(\lambda) = a_T + b_T \lambda, \text{ para } \lambda > 5 \text{ \AA} \quad (3-19)$$

O coeficiente angular b_s pode ser calculado a partir do coeficiente angular b_T pela expressão:

$$b_s = \frac{b_T - b_a}{N_H} \quad (3-20)$$

onde b_a é definido pela equação (3-13), e N_H é o número de átomos de hidrogênio na molécula considerada.

Os parâmetros $a_T = a_1$ e $b_T = a_2$ foram determinados por um método de mínimos quadrados ponderados. Foi utilizado o programa MQPD elaborado em linguagem FORTRAN II-D (65), no qual se aplica o método dos mínimos quadrados a polinômios de ordem $n \leq 6$, com erros nas duas variáveis. Procura-se tornar mínima a função:

$$S = \sum (w_x v_x^2 + w_y v_y^2) \quad (3-21)$$

onde:

$$w_x = (\xi_x)^{-2}, \quad w_y = (\xi_y)^{-2} \quad (3-22)$$

são os pesos adotados para as variáveis x e y , iguais aos inversos das respectivas

TABELA IV

SEÇÕES DE CHOQUE TÉRMICAS DOS ELEMENTOS QUÍMICOS DE INTERESSE PARA O PRESENTE TRABALHO

(D.J.Hughes and R.B.Schwartz, "Neutron Cross Sections", BNL-325, 2nded.(1958))

ELEMENTO	σ_a (2200 m/seg)	σ_{coh} (sinal)	$\sigma_o \left(\frac{A+1}{A}\right)^2$	$\bar{\sigma}_s$
^1_1H	$0,332 \pm 0,002$	$1,79 \pm 0,02$ (-)	$81,5 \pm 0,4$	38 ± 4 (gás)
$^{12}_6\text{C}$	$0,0034 \pm 0,0003$	$5,50 \pm 0,04$	$5,53 \pm 0,03$	$4,8 \pm 0,2$
$^{14}_7\text{N}$	$1,88 \pm 0,05$	$11,0 \pm 0,5$ (+)	$11,0 \pm 0,5$	10 ± 1
$^{16}_8\text{O}$	$< 0,2$ mb	$4,2 \pm 0,3$ (+)	$4,24 \pm 0,02$	$4,2 \pm 0,3$
$^{28}_{14}\text{Si}$	$0,16 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,2$ (+)	$2,4 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,3$
$^{32}_{16}\text{S}$	$0,52 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,08$ (+)	$1,2 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,2$
$^{35}_{17}\text{Cl}$	$33,6 \pm 1,1$	$12,1 \pm 0,8$ (+)	-	16 ± 3
$^{127}_{53}\text{I}$	$7,0 \pm 0,6$	$3,4 \pm 0,2$ (+)	$3,8 \pm 0,4$	$3,6 \pm 0,5$

σ_a (2200 m/seg) = secção de choque de absorção para neutrons com velocidade 2200 m/seg;

σ_{coh} (sinal) = parte da secção de choque do átomo ligado que contribue para efeitos de interferência tais como espalhamento de Bragg e reflexão em espelhos;

$\sigma_o \left(\frac{A+1}{A}\right)^2$ = secção de choque do átomo ligado; σ_o é a secção de choque de espalhamento do átomo livre e A a massa atômica;

$\bar{\sigma}_s$ = secção de choque média de espalhamento na região térmica

variâncias, e

$$v_x = x_{\text{calc}} - x_{\text{obs}}$$

(3-23)

$$v_y = y_{\text{calc}} - y_{\text{obs}}$$

Para isto, desenvolve-se $y - \sum a_j x^{j-1} = 0$ em série de Taylor, num entorno de valores aproximados a_{j0} dos parâmetros; fica-se então com n equações nas n incógnitas $A_j = a_j - a_{j0}$. Resolve-se este sistema pelo método de inversão de matrizes, e os valores obtidos servem como valores iniciais de uma nova iteração.

Para a determinação dos parâmetros a_T e b_T da equação (3-19) faz-se $n = 1$ (polinômio de primeira ordem), utiliza-se como $a_{10} = a_{T0}$ e $a_{20} = b_{T0}$ os valores determinados a partir dos gráficos de σ_T vs. λ , e aguarda-se que o computador execute várias iterações até que os valores a_T e b_T determinados não variem mais. Este programa fornece os parâmetros a_T e b_T da reta, bem como os erros cometidos na determinação dos mesmos. Como peso para a variável λ utilizou-se $W = \frac{1}{\epsilon_\lambda^2}$, tomando-se $\epsilon_\lambda = 0,04 \text{ \AA}$ para todos os comprimentos de onda. Para a variável σ_T foram utilizados os erros estatísticos para a determinação dos pesos.

Para algumas das substâncias estudadas, os parâmetros a_T e b_T foram também determinados utilizando-se o programa AJURE (66), que aplica o método dos mínimos quadrados a uma reta de maneira convencional, sem atribuir pesos às variáveis. Os resultados obtidos com o programa AJURE concordam muito bem com os obtidos com o programa MQPD, sendo as diferenças observadas da ordem dos erros cometidos na determinação dos parâmetros.

4. MODELOS TEÓRICOS (67) (2) (68)

4.1 Introdução

O resultado mais importante da teoria do espalhamento de neutrons lentos desenvolvida por Placzek, Van Hove (69)(70), e outros, é que o uso da primeira aproximação de Born permite uma separação entre a dinâmica molecular e a interação neutron-núcleo. Além disso, o uso do pseudo-potencial de Fermi (70) para a interação neutron-núcleo permite uma determinação simples do elemento de matriz nuclear. Em consequência, o esforço teórico na área das interações dos neutrons lentos tem sido focalizado nas propriedades do espalhador, isto é, o espalhamento de neutrons fica determinado uma vez que a dinâmica molecular do meio seja conhecida. Estes desenvolvimentos teóricos foram extremamente úteis em pelo menos duas áreas da Física: pesquisas fundamentais sobre as vibrações das redes cristalinas (71), e cálculo das secções de choque para neutrons térmicos referentes a espalhadores de interesse para a tecnologia dos reatores nucleares (2)(68)(72). Uma das dificuldades no estudo da termalização de neutrons é a de que os espalhadores em uso apresentam diferenças marcantes, alguns naturalmente sendo muito mais complicados do que outros. Poucos moderadores podem ser tratados teoricamente de maneira precisa, e isto conduz a uma grande variedade de aproximações e modelos especiais. Se as funções de onda fossem conhecidas, e os cálculos numéricos fossem possíveis, a situação seria bastante clara; entretanto, exceto para moléculas diatômicas, modelos bastante simplificados têm que ser estabelecidos.

4.2 Modelo do gás livre

O modelo mais simples utilizado para descrever a dinâmica do sistema espalhador é o modelo do gás livre (67)(68). Este modelo trata os centros espalhadores como partículas livres de um gás monoatômico em equilíbrio térmico a uma temperatura T (distribuição Maxwelliana). Nestas condições, pode-se demonstrar que a secção de choque total de espalhamento é dada por (67):

$$\sigma_s = \sigma_s(x_0) = \frac{\sigma_0}{x_0} \left[\left(x_0 + \frac{1}{2\mu x_0} \right) \operatorname{erf}(\sqrt{\mu} x_0) + \frac{1}{\sqrt{\mu\pi}} e^{-\mu x_0^2} \right] \quad (4-1)$$

onde: σ_o = valor assintótico da secção de choque de espalhamento no limite de altas energias

$$x_o = \frac{v_o}{v_T}$$

v_o = velocidade do neutron incidente

$v_T = \sqrt{\frac{2T}{m}}$, velocidade mais provável de neutrons com uma distribuição Maxwelliana a uma temperatura T (expressa aqui em unidades de energia)

$\mu = \frac{M}{m}$, M e m, massas do átomo e do neutron, respectivamente.

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du$$

Assim, a secção de choque de espalhamento depende sômente da razão $x_o = \frac{v_o}{v_T}$.

Para $x_o \rightarrow \infty$, σ_s tende para σ_o . Vamos analisar o seu comportamento para x_o pequeno. Para um valor pequeno do argumento x a função erf (x) pode ser escrita :

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} x.$$

Portanto, para $x_o \ll 1$, obtemos:

$$\begin{aligned} \sigma_s(x_o) &= \frac{\sigma_o}{x_o} \left[\left(x_o + \frac{1}{2\mu x_o} \right) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\mu} x_o + \frac{1}{\sqrt{\pi\mu}} \right] = \\ &\approx \frac{\sigma_o}{x_o} \frac{2}{\sqrt{\pi\mu}} = \sigma_o \frac{\langle w_o \rangle}{v_o} \end{aligned} \quad (4-2)$$

onde $\langle w_o \rangle = \frac{v_T}{\sqrt{\mu}} \frac{2}{\sqrt{\pi}}$ é a velocidade térmica média dos átomos, isto é, a secção de choque total de espalhamento é proporcional ao inverso da velocidade dos neutrons (comportamento $1/v_o$), o que corresponde ao caso da probabilidade de espalhamento ser independente da velocidade da partícula incidente. No nosso caso, quando $v_o \ll v_T/\sqrt{\mu}$, a probabilidade de espalhamento é determinada pelo fluxo de

átomos sobre o neutron quase estacionário, e é igual a $\sigma_0 \cdot \langle w_0 \rangle$.

Os espalhadores de interesse não são, em geral, gases monoatômicos; os neutrons não colidem com átomos individuais mas sim com moléculas como um todo (H_2O , D_2O) ou com átomos como parte de uma rede cristalina (grafita, BeO). Brown e St. John (73) introduziram melhorias no modelo do gás livre. Uma delas é o conceito de uma massa efetiva para os protons (ou deuterons) ligados na água leve (ou pesada). Considere, por exemplo, o caso mais simples do espalhamento de um neutron por um dos protons da molécula de hidrogênio H_2 . Se a quantidade de movimento, transferida do neutron ao proton, no processo de espalhamento, é dirigida ao longo do eixo H-H, o segundo proton moverá juntamente com o primeiro, isto é, o espalhamento ocorre como se fôsse causado por uma partícula de massa $2m$ (m = massa do proton). Se a quantidade de movimento transferida é dirigida perpendicularmente ao eixo H-H, o proton responsável pelo espalhamento não é afetado pela presença do segundo proton, isto é, o espalhamento ocorre como se fôsse devido a uma partícula de massa m . Consequentemente, podemos considerar o espalhamento pelo proton ligado a uma molécula como se fôsse causado por uma partícula livre cuja massa depende da massa e estrutura da molécula. Se a massa é definida como um operador linear que relaciona a quantidade de movimento da partícula com a sua velocidade, ela será neste caso um tensor. No modelo de Brown - St. John esta massa é calculada sob a hipótese de que a energia do neutron é pequena comparada com os "quanta" vibracionais, mas é grande comparada com as diferenças entre os níveis rotacionais da molécula. A molécula pode então ser considerada como um rotor rígido e o tratamento das rotações pode ser clássico ou quase clássico. A aproximação clássica foi formulada já em 1941 por Sachs e Teller (7), enquanto que um tratamento quase clássico foi adotado por Zemach e Glauber mais recentemente (8). Como o método quase clássico é muito sofisticado para ser prontamente incorporado no formalismo do gás livre, a aproximação clássica é em geral adotada. Para a H_2O , por exemplo, o "quantum" rotacional é de fato pequeno, e as energias vibracionais são relativamente altas. Neste caso o proton pode ser substituído por um ponto material hipotético.

tético que se move livremente, cujo inverso da massa é dado por um tensor que depende da massa e da estrutura da molécula de H_2O . O cálculo deste tensor de massa foi descrito por Sachs e Teller (7). Para aplicar a teoria dos gases monoatômicos a gases moleculares (e, numa aproximação mais pobre, a líquidos) define-se a massa efetiva inversa do proton como a média de três auto-valores do tensor da massa inversa (que é igual a $1/3$ do seu traço).

A expressão para o inverso da massa efetiva, deduzida por Brown e St. John é:

$$\frac{1}{m_E} = \frac{1}{3} \left(\frac{r_x^2}{I_x} + \frac{r_y^2}{I_y} + \frac{r_z^2}{I_z} \right) + \frac{1}{M_0} \quad (4-3)$$

onde: r_i = distância do átomo de hidrogênio ligado, ao i-ésimo eixo principal de inércia da molécula

I_i = momento de inércia com relação ao i-ésimo eixo.

M_0 = massa total da molécula ou grupo ao qual o hidrogênio está ligado.

O primeiro termo do segundo membro representa o inverso da massa efetiva rotacional, e o segundo termo, $\frac{1}{M_0}$, o inverso da massa efetiva translacional. Utilizando um ângulo H-O-H (ou D-O-D) igual a 106° e as massa 1, 1, 2 e 16, para o neutron, proton, deuteron e oxigênio, respectivamente, as massas efetivas de 1,884 e 3,595 foram obtidas para o H na H_2O e para o D na D_2O .

4.3 Modelos moleculares

4.3.1 A função intermediária de espalhamento

O próximo passo para refinar o modelo de espalhamento considera a molécula inteira, em vez dos átomos espalhadores individuais, como unidade dinâmica básica. Translação da molécula como um todo, rotações e vibrações dos núcleos no entorno de suas posições de equilíbrio são levadas em conta.

A teoria de espalhamento de neutrons por moléculas foi, pela primeira vez, rigorosamente formulado por Zemach e Glauber (8). Para o que se segue será neces

sário introduzir aqui o conceito da função intermediária de espalhamento X , em termos da qual o formalismo para o espalhamento em moléculas é usualmente desenvolvido. X é definida por Zemach e Glauber através da expressão para a secção de choque diferencial de espalhamento:

$$\frac{d^2 \sigma_s(E_0 \rightarrow E, \theta)}{d\Omega dE} = \frac{\sigma_l}{8\pi^2} \left(\frac{E}{E_0}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} X(\vec{K}, t) \quad (4-4)$$

onde: E_0, E = energias inicial e final do neutron

$d\Omega$ = elemento de ângulo sólido de espalhamento

θ = direção (ângulo) de espalhamento no sistema do laboratório

σ_l = secção de choque para o átomo ligado: $\sigma_l = \sigma_0 \left(\frac{M+1}{M}\right)^2$, onde M é a massa do átomo espalhador

ω = transferência de energia = $E - E_0$

$\vec{K}$ = transferência de quantidade de movimento em unidades de $\hbar$

$X(\vec{K}, t)$ é a transformada espacial de Fourier da função de correlação de Van Hove, $G(\vec{r}, t)$ (70), que pode ser descrita como a probabilidade de que, se uma partícula existir na origem no tempo zero, haverá uma partícula na posição $\vec{r}$ após um tempo t .

A transformada de Fourier de X que ocorre na expressão (4-4) acima foi denominada, por Egelstaff (74), lei de espalhamento: $S(\vec{K}, \omega)$. A função $X(\vec{K}, t)$ é, portanto, a transformada intermediária na transformação de $G(\vec{r}, t)$ em $S(\vec{K}, \omega)$, daí o seu nome de função intermediária de espalhamento. Assim, podemos escrever a equação (4-4) na forma:

$$\frac{d^2 \sigma_s(E_0 \rightarrow E, \theta)}{d\Omega dE} = \frac{\sigma_l}{4\pi} \left(\frac{E}{E_0}\right)^{1/2} S(\vec{K}, \omega) \quad (4-5)$$

Para meios isotrópicos, $S(\vec{K}, \omega)$ depende somente do módulo de $\vec{K}$. Afim de que a condição de balanço detalhado seja satisfeita:

$$S(\vec{K}, \omega) = S(-\vec{K}, -\omega) \exp\left(-\frac{\omega}{T}\right) \quad (4-6)$$

Na realidade, a lei de espalhamento de Egelstaff é multiplicada pelo fator $\exp(-\frac{\omega}{2T})$, de maneira que ela é invariante para a transformação $\omega \rightarrow -\omega$ (balanço detalhado). Da condição do balanço detalhado decorre que $X(\vec{k}, t + \frac{i}{2T})$ deve ser real.

Para o modelo do gás livre:

$$X(K, t) = \exp \left[\frac{K^2}{2m} (it - t^2 T) \right] \quad (4-7)$$

4.3.2 Formalismo de Krieger-Nelkin

O formalismo de Zemach-Glauber é considerado em uma aproximação devida a Krieger e Nelkin (9), na qual os efeitos devidos a rotações e vibrações da molécula são explicitamente separados. Os efeitos combinados de rotação e translação são tratados em termos do conceito do tensor de massa de Sachs-Teller, que foi redefinido com base em uma Hamiltoniana de molécula rígida e estendido afim de incluir efeitos de interferência. Somente as transições vibracionais do estado fundamental ($T=0$) são consideradas. A faixa de energia dos neutrons onde esta aproximação pode ser aplicada é restrita a valores grandes se comparados com a separação dos níveis rotacionais, mas menores que o limiar vibracional. O método é aplicável ao cálculo de secções de choque diferenciais e totais e a moléculas de estrutura arbitrária. Expressões compactas são obtidas para estas secções de choque através do uso de um procedimento aproximado para realizar uma média sobre as orientações moleculares. No caso de moléculas hidrogenadas, o espalhamento por um do núcleo é descrito em termos de dois parâmetros, uma massa nuclear efetiva para rotação e translação, e uma constante vibracional. A secção de choque total de espalhamento, por átomo de hidrogênio, é dada pela expressão:

$$\sigma_s(E_0) = \frac{\sigma_0}{2m \gamma E_0} \left\{ \operatorname{erf} \left[c^{1/2} \right] - (1-p)^{1/2} e^{-cp} \operatorname{erf} \left[c^{1/2} (1-p)^{1/2} \right] \right\} \quad (4-8)$$

onde: E_0 = energia do neutron incidente

σ_0 = secção de choque do proton livre = 20,36 barns

m = massa do proton = 1

$$\gamma = \frac{1}{4m\bar{\omega}} = \text{amplitude vibracional média quadrática do proton}$$

$$\gamma = \frac{1}{6} \sum_{\lambda} (c^{(\lambda)})^2 / \omega^{(\lambda)}$$

onde

$$c^{(\lambda)} = \text{vetor amplitude correspondente ao } \lambda\text{-ésimo modo}$$

$$\omega^{(\lambda)} = \text{frequência do } \lambda\text{-ésimo modo}$$

Para cada valor de λ , os vetores amplitude são normalizados pela condição:

$$\sum_{\nu} M_{\nu} [c^{(\lambda)}]^2 = 1, \text{ onde } M_{\nu} \text{ é a massa do } \nu\text{-ésimo núcleo}$$

$$\bar{\omega} = \text{frequência vibracional efetiva (eV)}$$

$$c = \frac{M_{rt} E_0}{m T}, \text{ } M_{rt} = \text{massa efetiva}$$

$$p = \frac{8\gamma \nu^2 T}{M_{rt} + 8\gamma \nu^2 T}$$

$$\nu = \frac{m M_{rt}}{M_{rt} + m}$$

A massa efetiva é dada por:

$$M_{rt} = \left\{ \frac{1}{3} \text{ spur } [\eta^{-1}] \right\}^{-1} \quad (4-9)$$

onde η^{-1} é o tensor de massa de Sachs-Teller:

$$(\eta^{-1})_{ii} = \left(\frac{r_j^2}{I_k} + \frac{r_k^2}{I_j} + \frac{1}{M_0} \right)$$

$$(\eta^{-1})_{ij} = - \frac{r_i r_j}{I_k} \quad (4-10)$$

sendo: I_i, I_j, I_k , os momentos principais de inércia

r_i, r_j, r_k , as coordenadas do núcleo em consideração; num sistema em que o centro de massa está na origem.

M_0 , a massa total da molécula.

Para massas rotacionais relativamente altas, a massa efetiva M_{rt} de Krieger-Nelkin é essencialmente igual à massa efetiva m_E de Brown-St.John dada pela expressão (4-3). Para massas efetivas baixas, o acôrdo é um pouco pior, embora a diferença não seja muito grande. As secções de choque calculadas com base no modelo de Krieger-Nelkin concordam razoavelmente com os resultados experimentais relativos a alguns gases, nos quais os movimentos translacionais e rotacionais das molé-

culas são considerados como essencialmente livres (9)(75). Entretanto, para o hidrogênio molecular H_2 , a concordância não é muito boa (9). Esta falha é atribuída ao fato de que, para a molécula de H_2 , a aplicabilidade da aproximação do tensor de massa é de validade mais restrita pois a constante rotacional é relativamente maior ($B = 0,007356$ eV, enquanto que para o CH_4 , por exemplo, $B = 0,0006$ eV).

4.3.3 Modelos moleculares para a H_2O . O modelo de Nelkin

A dinâmica molecular da água é em alguns aspectos simples e em outros muito complicada. É sabido, por exemplo, que existem três modos ópticos discretos de vibrações na molécula: 0,205 . 0,474 e 0,488 eV (10), que foram observados por espectroscopia do infravermelho. A massa efetiva para estes modos pode ser determinada a partir de considerações de simetria. Os modos rotacionais e translacionais da molécula não são, contudo, muito simples para descrever. Como é sabido, a água é considerada um líquido "associado", onde moléculas estão ligadas através de pontes de hidrogênio.

No tratamento de Mc Murry e colaboradores (11) os efeitos intermoleculares são incluídos considerando-se a água como uma mistura de 10% de moléculas de H_2O livres juntamente com 45% de cada um de dois agregados nos quais as massas efetivas para espalhamento do neutron pelo H são 75 e 150. Uma outra aproximação simples é aquela em que a rotação molecular é representada por um oscilador torsional, ou com uma frequência discreta - modelo de Nelkin (10), ou com uma banda contínua de frequências - modelo de Haywood (72). As translações nestes casos são consideradas como livres. O modelo de Nelkin é baseado nas seguintes aproximações:

a) A translação da molécula como um todo é descrita pelo movimento do centro de massa com peso $\lambda_t = 1/M_0$, onde M_0 é a massa da molécula, isto é, $\lambda_t = 0,0556$. A função intermediária de espalhamento correspondente é:

$$X_t \approx \exp \left[\frac{k^2}{2} \lambda_t (it - Tt^2) \right] \quad (4-11)$$

b) A rotação da molécula é impedida por moléculas de água vizinhas, e a ro-

tação restrita foi substituída por um oscilador com energia $\omega_r = 0,06$ eV e peso $\lambda_r = 1/m_r$, onde m_r é a massa rotacional. Esta massa foi calculada de acordo com o formalismo de Sachs - Teller mas com uma pequena melhoria devida a Krieger e Nelkin (9), encontrou-se $m_r = 2,32$ em vez de 1,884 determinado por Brown e St. John (ver item 4.2). A X correspondente é:

$$X_r(K, t) = \exp \left[-\frac{K^2 \lambda_r}{2\omega_r} \coth(\omega_r/2T) \right] \cdot \exp \left\{ \frac{K^2 \lambda_r}{4\omega_r \sinh(\omega_r/2T)} \left[\exp(i\omega_r t + \frac{\omega_r}{2T}) + \exp(-i\omega_r t - \frac{\omega_r}{2T}) \right] \right\} \quad (4-12)$$

c) Os três graus de liberdade da ligação O-H na molécula foram descritos por modos vibracionais de energia $\omega_1 = 0,205$ eV, $\omega_2 = 0,474$ eV e $\omega_3 = 0,488$ eV com os respectivos pesos λ_1, λ_2 e λ_3 . Aqui $\lambda_i = 1/m_i$, onde m_i é a massa vibracional do i-ésimo modo. As funções X correspondentes são da mesma forma da equação (4-12) com o subscrito r substituído por 1, 2, 3. Nelkin assumiu também que os estados 0,474 e 0,488 formam um nível degenerado em 0,481 eV, e que $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$. O valor determinado foi $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 0,1712$.

A função intermediária de espalhamento total pode ser escrita como o produto:

$$X = X_t X_r X_1 X_2 X_3 \quad (4-13)$$

se assumirmos que os diferentes graus de liberdade não interagem entre si.

A secção de choque diferencial correspondente a esta escolha de X pode ser calculada usando-se o formalismo de Zemach-Glauber (8), expressão (4-4):

$$\frac{d^2 \sigma_s(E_o \rightarrow E, \theta)}{d\Omega dE} = \frac{\sigma_e}{4\pi} \left(\frac{E}{E_o}\right)^{1/2} \left(\frac{m}{2\pi E K^2}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{K^2}{2A}\right) \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\omega}{2T}\right) I_n\left(\frac{K^2}{2B}\right) \cdot \exp\left[-\frac{m}{2EK^2}(E - E_o - n\omega + \frac{K^2}{2m})^2\right] \quad (4-14)$$

onde: $\sigma_e = 81,2$ barns

$$m = M_o = 18$$

$$\bar{E} = T = 0,0255 \text{ eV}$$

$$A^{-1} = \alpha \nu^{-1} + \left[m_r \omega_r \tanh (\omega_r / 2T) \right]^{-1}$$

$$m_r = \text{massa rotacional} = 2,32$$

$$\alpha_\nu = \frac{K^2}{m_v} \left(\frac{1}{3\omega_1} + \frac{2}{3\omega_2} \right), \quad \omega_1 = 0,205 \text{ eV}$$

$$\omega_2 = 0,481 \text{ eV}$$

$$m_v = \text{massa vibracional} = 1,95$$

$$A = 0,0971 \text{ eV}$$

$$B = m_r \omega_r \sinh (\omega_r / 2T) = 0,206 \text{ eV}$$

$$\omega = \omega_r = 0,06 \text{ eV}$$

As secções de choque para ganhos de energia são determinados a partir da condição de balanço detalhado:

$$\frac{d^2 \sigma_s(E_0 \rightarrow E, \theta)}{d\Omega dE} = \frac{d^2 \sigma_s(E \rightarrow E_0, \theta)}{d\Omega dE} \left(\frac{E_0}{E} \right) \exp (E - E_0 / T) \quad (4-15)$$

Um aperfeiçoamento do modelo de Nelkin foi introduzido por Koppel e Young (12). A única diferença reside no tratamento anisotrópico das vibrações em contraste com a natureza isotrópica da molécula de H_2O assumida no modelo de Nelkin. O peso correspondente à rotação restrita λ_r , assim como os pesos vibracionais λ_1 , dependerão agora da orientação das vibrações na molécula. Koppel e Young aproximaram a anisotropia assumindo que as oscilações bi-dimensionais do proton nos modos torsionais e de flexão ("bending") são isotrópicas no plano perpendicular à ligação O-H (a massa do átomo de Oxigênio foi tomada como infinita); as vibrações unidimensionais dos modos de estiramento ("stretching") foram tratados de maneira exata. Isto corresponde às seguintes expressões para os λ_1 como função de ν , o cos seno do ângulo de orientação com respeito à ligação O-H (isto é, o ângulo entre a direção do vetor transferência de quantidade de movimento e a direção da ligação O-H):

$$\lambda_r(\nu) = \frac{3}{4} \lambda_r (1 - \nu^2)$$

$$\lambda_1(\nu) = \frac{3}{4} \lambda_1 (1 - \nu^2)$$

$$\lambda_2(\nu) = \frac{3}{2} \lambda_2 \nu^2$$

$$\lambda_3(\nu) = \frac{3}{2} \lambda_3 \nu^3 \quad (4-16)$$

onde $\lambda_r, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ são os valores médios de Nelkin para estes pesos, que são apenas ligeiramente diferentes daqueles dados por Koppel e Young.

4.3.4 Modelos para o polietileno

Sabe-se que o polietileno pode existir na forma amorfa, parcialmente cristalina e cristalina. O polietileno cristalino é formado por moléculas longas tendo uma forma planar em zigue-zague, com um radical CH_2 em cada vértice (72). A célula unitária da rede é ortorômbica com o eixo c paralelo ao eixo da cadeia molecular. Há 4 grupos CH_2 por célula unitária que, contudo, pertencem a duas moléculas diferentes. Como o acoplamento entre cadeias vizinhas é muito fraco, é bastante preciso calcular-se o espectro de frequências do polietileno com base num modelo de moléculas infinitamente longas e que não interagem entre si. Somente em energias muito baixas é que os resultados serão alterados pelas ligações cruzadas entre as moléculas.

Dois modelos foram estabelecidos para o espalhamento de neutrons lentos pelo polietileno. O modelo de Goldman e Federighi (13) é baseado em 4 níveis de excitação molecular, estimados a partir dos dados de Nielsen e Woollett (76) sobre o espectro Raman e de absorção do infravermelho do polietileno 95% cristalino : 0,089 eV, 0,182 eV, 0,354 eV e 0,533 eV. Os 4 níveis de excitação molecular no modelo Koppel e Young para o polietileno (14) foram estimados a partir do espectro de frequências do polietileno calculado por Lin e Koenig (77): 0,089 eV, 0,140 eV, 0,174 eV e 0,360 eV. Koppel (72) modificou posteriormente o seu modelo introduzindo contribuições devidas ao acoplamento entre cadeias de CH_2 . Esta modificação levou a uma melhor concordância com os dados experimentais relativos à secção de choque total para neutrons com energias maiores do que 0,025 eV. Entretanto, o modelo anterior de Koppel e Young (14) concorda melhor com os dados experimentais na faixa 0,025 - 0,002 eV.

Goldman e Federighi (13) consideram o radical H-C-H no polietileno de mane*ir*

ra análoga à representação da molécula de água H-O-H.

A Tabela V apresenta os níveis considerados por estes autores, e por Koppel e Young, ao lado dos níveis análogos para a água. A secção de choque total é então calculada assumindo que cada um dos 4 níveis corresponde a um modo normal de oscilação dos átomos de hidrogênio da molécula de polietileno. O modelo de Goldman-Federighi é um modelo relativamente simples que envolve a seleção de um único parâmetro arbitrário, escolhido de tal forma que, para energias altas, ($E_0 \gg 0,8$ eV), a secção de choque total seja a mesma que aquela para um gás livre de protons. A secção de choque diferencial é dada pela expressão (4-14), do modelo de Nelkin para a água, com os parâmetros da H_2O substituídos pelos seus correspondentes do polietileno.

4.3.5 Formalismo de Leung para os sais de amônia

Leung (15) (95) deduziu uma expressão para a secção de choque total de um átomo de hidrogênio ligado ao ion NH_4^+ de um sal de amônia. O seu formalismo é baseado em um modelo onde se faz a superposição de modos normais descritos por coordenadas de osciladores harmônicos e inclui somente as frequências de oscilação torsional e de vibração translacional. Através de um tratamento semelhante ao de Zemach e Glauber (8) para sistemas em vibração e de Nelkin (10) para rotações resritas, Leung obteve a seguinte expressão analítica para a secção de choque total de espalhamento, por átomo de hidrogênio, num sal de amônia:

$$\sigma_s = \int_0^{4\pi} \sum_{n_n=0}^{\infty} \sum_{n_k=0}^{\infty} \frac{\sigma_e}{4\pi} \left(\frac{E}{E_0} \right)^{\frac{1}{2}} \times \exp \left(-\frac{K^2}{2A} \right) \exp \left(-\frac{n_n \omega_n}{2T} \right) I_{n_n} \left(\frac{K^2}{2B_n} \right) \cdot \exp \left(-\frac{n_t \omega_t}{2T} \right) I_{n_t} \left(\frac{K^2}{2B_t} \right) d\Omega \quad (4-17)$$

onde: $\sigma_e = 81,2$ barns

E_0, E = energias inicial e final do neutron (eV)

K = transferência de quantidade de movimento

TABELA V

Níveis de energia molecular⁹⁰ para a água e polietileno

NATUREZA DO NÍVEL	ENERGIA DOS NÍVEIS (eV)		
	H ₂ O	CnH _{2n}	CnH _{2n}
	Nelkin	Goldman-Federighi	Koppel - Young
ROTACIONAL RESTRITO	0,06	0,089	0,089
VIBRACIONAL	0,205	0,187	0,140
VIBRACIONAL	0,474	0,354	0,174
VIBRACIONAL	0,488	0,533	0,360

T = temperatura absoluta em unidades de k_B (constante de Boltzmann) expressa em eV

n_r, n_t = números quânticos para os modos rotacional e translacional

ω_r, ω_t = frequências correspondentes, expressas em eV

$I_n(x)$ = função de Bessel de argumento imaginário

$$A^{-1} = \left[M_t \omega_t \tanh(\omega_t/2T) \right]^{-1} + \left[M_r \omega_r \tanh(\omega_r/2T) \right]^{-1}$$

$$B_r = M_r \omega_r \sinh(\omega_r/2T), \quad B_t = M_t \omega_t \sinh(\omega_t/2T)$$

$$\int_0^{4\pi} d\Omega = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\phi$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Secções de choque da água e do polietileno

5.1.1 Introdução

A água leve (H_2O) e o polietileno são substâncias hidrogenadas usadas como moderadores de neutrons em alguns tipos de reatores nucleares. O problema da termalização de neutrons nos meios moderadores é de importância fundamental para os cálculos físicos relativos a projetos de reatores térmicos. Um dos parâmetros de maior interêsse para a solução dos problemas de termalização é a secção de choque diferencial de espalhamento, definida no item 4.3. Como já foi mencionado no capítulo 4 desta tese, poucos moderadores podem ser tratados teoricamente de maneira precisa, o que acarreta a necessidade de uma grande variedade de aproximações e modelos especiais. De certo modo, uma situação similar existe na parte experimental, quando são feitas tentativas de analisar os resultados de algumas medidas. Por exemplo, devido a efeitos indesejáveis de espalhamento coerente e outros, tais como espalhamento múltiplo, que são difíceis de avaliar quantitativamente, não é sempre claro o que exatamente foi medido. Tem sido assim necessário, às vezes, substituir medidas fundamentais de secções de choque diferenciais por experiências integrais mais simples, que podem ser realizadas com maior precisão, afim de testar a adequação das descrições teóricas do espalhamento de neutrons. Assim, embora as experiências integrais muitas vezes não deem informações detalhadas sobre o meio espalhador, elas podem ser em alguns casos mais úteis nas aplicações.

A secção de choque total da água leve (H_2O) para neutrons lentos foi medida anteriormente por vários pesquisadores (78)(18)(79)(80)(81)(28) (ver Tabela VI). Os resultados obtidos até 1964 acham-se compilados, em forma de gráfico, na referência (78).

Quando nos propuzemos a medir a secção de choque total da H_2O para neutrons lentos, tínhamos em mente os seguintes objetivos:

- a) utilizar a H_2O como um padrão no uso do obturador-espectrômetro de tem-

po de voo em experiências de transmissão onde as amostras fossem primordialmente espalhadoras e não absorvedoras de neutrons; o ouro, utilizado anteriormente como padrão (ver item 2.2.8), é uma substância em que a componente dominante da secção de choque total, na região térmica e subtérmica, é a absorção nuclear, e não o espalhamento;

b) verificar a medida da espessura interna das células porta-amostras utilizadas para outros líquidos, medindo-se a transmissão de neutrons com as mesmas células de H_2O , numa região de energias onde a secção de choque total da água fosse bem conhecida (0,1 a 0,01 eV, por exemplo).

É óbvio que os dois objetivos mencionados acima pressupõem que a secção de choque da água para neutrons lentos tenha sido medida previamente com grande precisão, em um determinado intervalo de energia. Isto é, de certo modo, verdadeiramente para a região no entorno da "energia térmica" (0,025 eV), onde os resultados experimentais são abundantes e foram obtidos pelas mais variadas técnicas (Tabela VI). Já na região subtérmica, isto é, correspondente a neutrons com energias menores do que 0,003 eV ($\lambda > 5 \text{ \AA}$), os resultados experimentais são escassos.

Os resultados que serão apresentados no item 5.1.2 a seguir, que incluem 147 pontos experimentais no intervalo 0,78 $\text{\AA}$ a 9,95 $\text{\AA}$ (0,134 eV a 0,000825 eV), constituem uma contribuição para um melhor conhecimento da secção de choque total da água para neutrons lentos, principalmente na região subtérmica, o que se pode concluir de um exame da Figura 14.

A secção de choque total do polietileno (C_nH_{2n}) foi medida previamente por Bach e colaboradores (82), para neutrons com energia no intervalo 0,002 a 1,0 eV e por Armstrong (83) no intervalo 0,004 a 1,0 eV. Não foi encontrado na literatura (84) (85) nenhum trabalho que incluísse medidas no intervalo 0,0008 a 0,002 eV, com exceção da experiência de Von F. Lasinger e Rauch (86) que inclui uma medida feita com um filtro de Bismuto correspondente a um espectro com energia média de cerca de 0,001 eV ($\lambda \approx 8,5 \text{ \AA}$). Além disso, as medidas de Bach e colaboradores apresentam erros estatísticos muito grandes no intervalo 0,002 a 0,01 eV. Em resumo,

não foram encontradas na literatura medidas com uma precisão razoável da secção de choque total do polietileno no intervalo 0,0008 a 0,004 eV (4,5 a 10,0 Å)*. A medida da secção de choque do polietileno foi então incluída no presente trabalho tendo em vista, principalmente, os seguintes objetivos:

a) determinar com precisão estatística razoável o seu comportamento em função da energia dos neutrons (ou comprimento de onda) na região subtérmica (0,0008 a 0,004 eV), em face da inexistência de dados publicados nessa região, de acordo com as referências (84) e (85);

b) comparar os resultados experimentais com as secções de choque calculadas com base nos modelos de Goldman e Federighi (13) e de Koppel e Young (14);

c) comparar o coeficiente angular da curva σ_s/H vs. λ , para $\lambda > 5\text{Å}$ (ver item 3.4.4), deste polímero, com os coeficientes angulares das curvas correspondentes da água e do dimetil polisiloxano (óleo de silicone), assunto que será abordado com detalhe nos itens 5.1.4 e 5.2.4.

5.1.2 Secção de choque total da água para neutrons com energias no intervalo 0,134 eV a 0,000825 eV (0,78 Å a 9,95 Å).

A Tabela A-1 (Apêndice V) apresenta a secção de choque total da H_2O bem como a secção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio, em função do comprimento de onda e da energia dos neutrons, no intervalo 0,78 Å a 9,95 Å (0,134 eV a 0,000825 eV). Os erros indicados são somente os de natureza estatística e foram calculados de acordo com o procedimento descrito no item 3.4.2 desta tese. A determinação da secção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio está descrita no item 3.4.3. Estima-se que o erro introduzido em σ_T devido a incertezas na espessura da amostra seja inferior a 3% (ver item 3.2).

Os dados da Tabela A-1 são apresentados de forma gráfica na Figura 14. A

* P.S.Leung, em sua tese de doutoramento (Columbia University, 1967) apresenta somente o coeficiente angular da curva σ_s/H vs λ , no intervalo 4 a 10 Å, mas não publicou os dados sobre as secções de choque medidas.

SECÇÃO DE CHOQUE TOTAL DA ÁGUA PARA NEUTRONS LENTOS

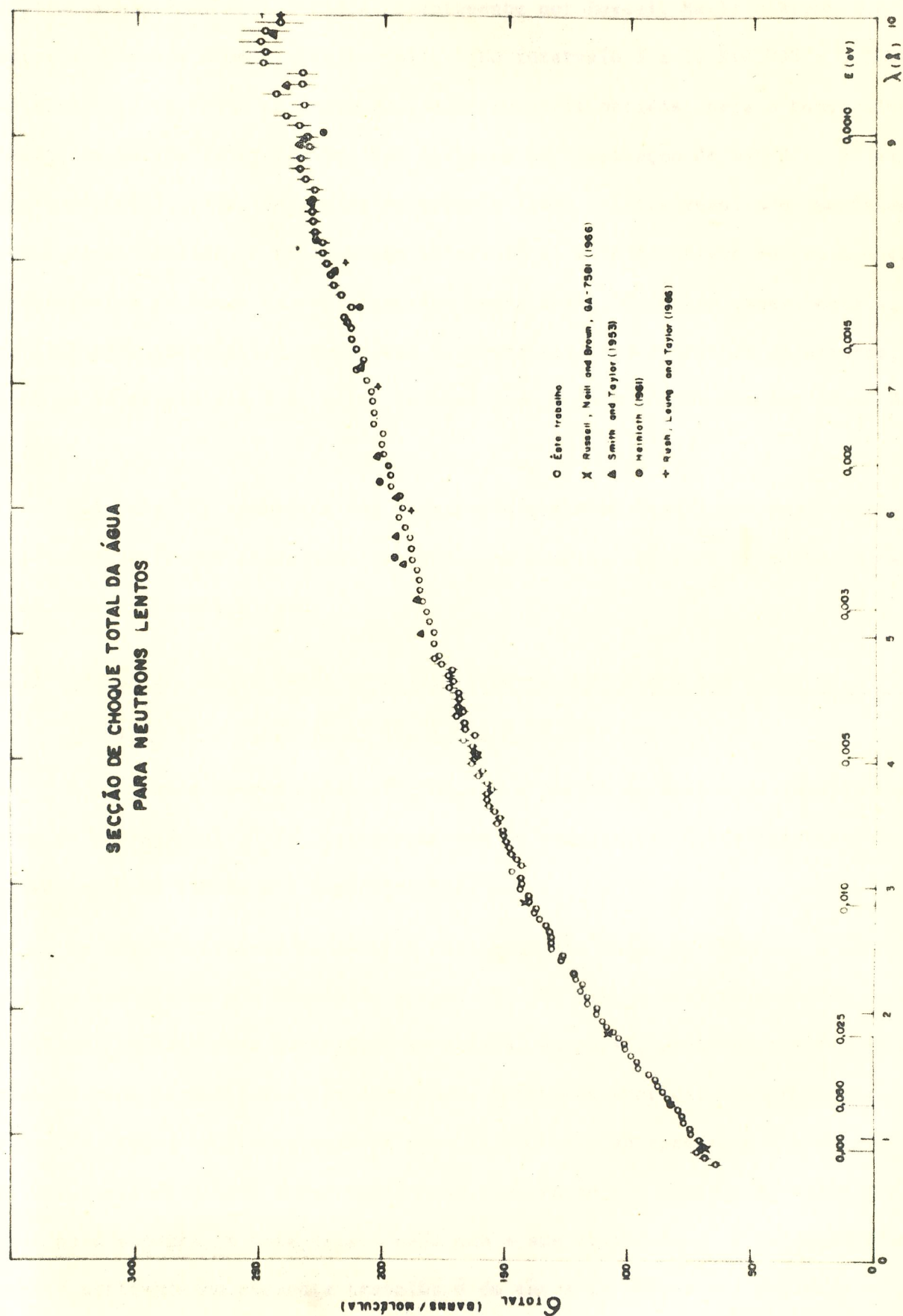


FIGURA 14 - Secção de choque total da água para neutrons lentos em função do comprimento de onda e energia dos neutrons.

título de comparação, a figura 14 apresenta, na faixa de 0,1 a 0,005 eV, alguns dos resultados experimentais obtidos recentemente por Russel, Neill e Brown nos Laboratórios da General Atomic, U.S.A. (81). No intervalo 5 a 10 Å (0,003 a 0,000825 eV) são apresentados todos os resultados experimentais obtidos, para a temperatura ambiente, em outros laboratórios, que aparecem na compilação do BNL-325, 2nd ed., Supplement nº 2, 1964 (78), e na referência (28). Estes resultados perfazem 23 pontos experimentais. Neste mesmo intervalo (5 a 10 Å) obteve-se com o obturador espectrômetro de tempo de voo, descrito nesta tese, 59 pontos experimentais, com uma flutuação estatística comparável à apresentada nos trabalhos anteriores, pelo menos no intervalo 5 a 8 Å, o que pode ser comprovado por um simples exame da figura 14.

A Tabela VII apresenta uma comparação entre os resultados experimentais e as secções de choque calculadas com base nos modelos teóricos descritos sumariamente no Capítulo 4 desta tese.

5.1.3 Secção de choque total do polietileno para neutrons com energias no intervalo 0,136 eV a 0,000821 eV (0,77 Å a 9,98 Å).

A secção de choque total, σ_T/CH_2 , e a secção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio, σ_s/H , juntamente com os respectivos erros estatísticos, são apresentados na Tabela A-2 (Apêndice V).

As características da amostra utilizada são dadas no item 3.1 e no apêndice III, e o cálculo de n - número de grupos CH_2 por barn - é apresentado no item 3.2. O polietileno extrudado ou moldado apresenta, em geral, pequenas regiões ou microcristais onde as moléculas são ordenadas, e regiões amorfas. A cristalinidade, isto é, a fração ou porcentagem do peso da amostra que apresenta uma estrutura cristalina, varia de acordo com a maneira de preparação e o tratamento sofrido previamente pela amostra, e está relacionada com a sua densidade. A cristalinidade da amostra utilizada no presente trabalho é de cerca de 50%, e foi estimada a partir da densidade (Apêndice III).

TABELA VI

SECÇÃO DE CHOQUE TOTAL DA H_2O PARA NEUTRONS LENTOS
MEDIDAS REALIZADAS ANTERIORMENTE

INTERVALO DE ENERGIA (eV) COM PRIMÓRIO DE ONDA (λ)	MÉTODO UTILIZADO	REFERÊNCIAS
0,003 a 15,0 eV 5,2 a 0,07 λ	Cyclotron - Tempo de voo	E. Melkonian, Phys. Rev: <u>76</u> , 1750 (1949) Columbia
0,0006 a 0,022 eV 11,6 a 1,9 λ	Reator - Obturador - Tempo de voo	R.R.Smith and T.I.Taylor (1953), BNL-325, 2 nd ed., Supplement nº 2, Vol. I (1964) Brookhaven
0,003 a 0,10 eV 5,2 a 0,90 λ	Tempo de voo	R.B. Walton (1960), BNL-325, 2 nd ed., Supplement nº 2, Vol. I (1964) General Atomic
0,00012 a 0,04 eV 26,0 a 1,43 λ	Reator - Monocromador mecânico	K. Heinloth, Z.Physik <u>163</u> , 218 (1961) Munich
0,012 a 0,10 eV 2,6 a 0,90 λ	Reator - Monocromador mecânico	T.Springer, Nukleonik <u>3</u> , 110 (1961) Munich
0,0035 a 16,0 eV 4,85 a 0,07 λ	Acelerador linear - Tempo de voo	J.L.Russell Jr., J.M.Neill and Brown, GA-7581 (1966) General Atomic
0,00067 a 0,0023 eV 11,0 a 6,0 λ	Reator - Espectrômetro de Cristal	J.J.Rush, P.S.Leung and T.I.Taylor, J.Chem Phys. <u>45</u> , 1312 (1966) Columbia

TABELA VII

SEÇÃO DE CHOQUE TOTAL DA H₂O PARA NEUTRONS LENTOS
COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E CÁLCULOS SEGUNDO MODELOS TEÓRICOS

E ₀ (eV)	λ (Å)	RESULTADOS EXPERIMENTAIS (barns)				MODELOS TEÓRICOS (barns)				
		BNL-325 2 nd ed, Suppl. 1.2 (1964)	GA-7581 (1966)	Este traba- lho (1967-68)	McMurry - Russell	Nelkin	Nelkin apre- sentado por Koppel-Young	(b)	(c) Koppel-Young	Gás livre
0,002	6,39	196	-	197	202	210	224	206		212
0,005	4,04	163	161,1	163	166	165	174	165		143
0,025	1,81	103	108,1	105	107	106	105	105		86,2
0,050	1,28	80	84,2	82	82,0	77,7	79	82		76,7
0,100	0,90	68	70,3	70	67,3	69,1	70	72		67,1
0,150	0,74	61	63,1	-	61,0	62,3	64	64		62,4

(a) Absorção foi subtraída dos dados de seção de choque total

(b) Cálculo baseado no modelo de Nelkin apresentado por Koppel e Young, Nucl.Sci.Eng.19, 412 (1964). Espalhamento pelo oxigênio não foi incluído; a seção de choque do átomo ligado de 4 barns foi adicionada para dar valores corrigidos.

(c) Inclui tratamento de anisotropia das vibrações. Espalhamento pelo oxigênio não é calculado. A seção de choque do átomo ligado de 4 barns foi adicionada para dar valores corrigidos.

Armstrong (83) utilizou, para a medida da secção de choque total na região térmica, quatro tipos diferentes de polietileno: u'a amostra com 60% de cristalinidade, duas outras amostras 93% cristalinas, e uma quarta amostra "nuclearmente pura" de cristalinidade indeterminada. Este autor concluiu, com base nos resultados experimentais, que a cristalinidade do polietileno não influe no valor da secção de choque total no intervalo 0,004 a 1,0 eV, ou, se houver alguma influência, esta deve ser muito pequena. Isto era de se esperar, pois o hidrogênio é um espalhador essencialmente incoerente e os efeitos cristalinos diretos, observados nas secções de choque, dependem do espalhamento coerente ou espalhamento de Bragg. Também, a secção de choque de espalhamento coerente do carbono não é muito elevada, quando comparada com a de outros elementos como o nitrogênio e cloro, por exemplo (Tabela - IV).

A figura 15 apresenta a secção de choque total do polietileno (barns/CH₂), em função do comprimento de onda e da energia dos neutrons. Os circulos correspondem aos dados experimentais obtidos com o obturador-espectrômetro de tempo de voo. São também, apresentadas as curvas calculadas segundo os modelos de Goldman e Federighi (13) e de Koppel e Young (14), apresentados, de forma sumária, no item 4.3.4. Estas curvas são as que foram publicadas no trabalho de Armstrong (83). No intervalo 1,5 a 3,5 Å, as curvas de Goldman - Federighi (G F) e de Koppel-Young (K Y) praticamente se confundem. No intervalo 0,8 e 1,5 Å, a curva K Y concorda melhor com os resultados experimentais, ao passo que no intervalo 3,5 a 5,5 Å, a curva GF apresenta uma melhor concordância. Na região subtérmica ($\lambda > 5 \text{ Å}$), somente a curva GF é apresentada. Nesta região, não era de se esperar que os modelos GF e KY concordassem com os resultados experimentais, pois qualquer acoplamento entre cadeias vizinhas pode afetar o comportamento da secção de choque total, e os modelos apresentados têm como hipótese que o polietileno é formado por moléculas infinitamente longas e que não interagem entre si. Por esta razão, é possível que o grau de cristalinidade tenha u'a maior influência nesta região ($E < 0,003 \text{ eV}$), não tanto porque o espalhamento coerente elástico seja mais pronunciado mas porque o estado de ordem ou desordem dos grupos CH₂ pode afetar o

SECÇÃO DE CHOQUE TOTAL DO POLIETILENO PARA NEUTRONS LENTOS

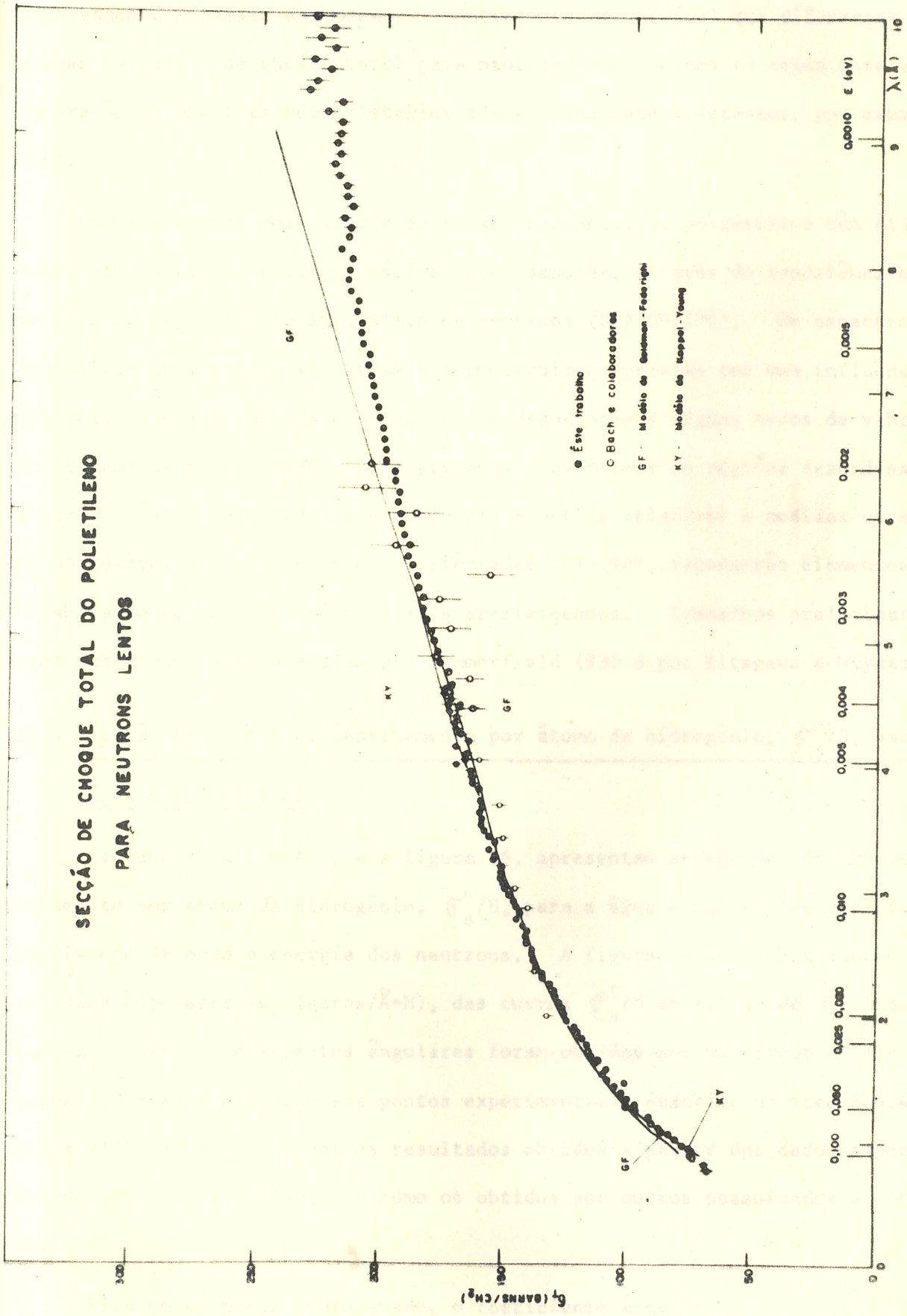


FIGURA 15 - Secção de choque total do polietileno para neutrons lentos em função do comprimento de onda e energia dos neutrons.

comportamento dinâmico dos mesmos. Entretanto, é possível que diferenças significativas na secção de choque total para neutrons subterâmicos só sejam observadas na comparação de amostras com cristalinidade extremamente diferentes, por exemplo 90% e 10%.

Os movimentos moleculares de baixa frequência no polietileno têm sido estudados, nos últimos anos, por vários pesquisadores, através de experiências diferenciais de espalhamento inelástico de neutrons (88)(89)(90). Os espectros obtidos indicam que, embora as forças intermoleculares pareçam ter uma influência desprezível, as distribuições de frequências associadas a alguns modos de vibrações são fortemente influenciadas pela presença e pela fase de regiões desordenadas na amostra. Estes resultados experimentais e outros relativos a medidas de amostras com as moléculas convenientemente orientadas (91)(92), fornecerão elementos para a elaboração de modelos teóricos mais aperfeiçoados. Trabalhos preliminares já foram publicados nesse sentido por Summerfield (93) e por Kitagawa e Miyazawa(94).

5.1.4 Secção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio, σ_s/H , para a água e polietileno.

As Tabelas A-1 e A-2, e a figura 16, apresentam as secções de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio, σ_s/H , para a água e polietileno, em função do comprimento de onda e energia dos neutrons. A figura 16 apresenta também os coeficientes angulares, b_s (barns/Å-H), das curvas σ_s/H em função de λ , na região ^{sub-}termica. Estes coeficientes angulares foram obtidos por um método de mínimos quadrados ponderados aplicado aos pontos experimentais, descrito no item 3.4.4. Na Tabela VIII são apresentados os resultados obtidos a partir dos dados experimentais do presente trabalho, bem como os obtidos por outros pesquisadores (56)(28) - (95).

Para um composto hidrogenado, o coeficiente angular b_s da curva σ_s/H vs λ , na região subterâmica, dá uma medida direta da variação do espalhamento inelástico com λ , e depende basicamente da população de estados excitados rotacionais e vibra

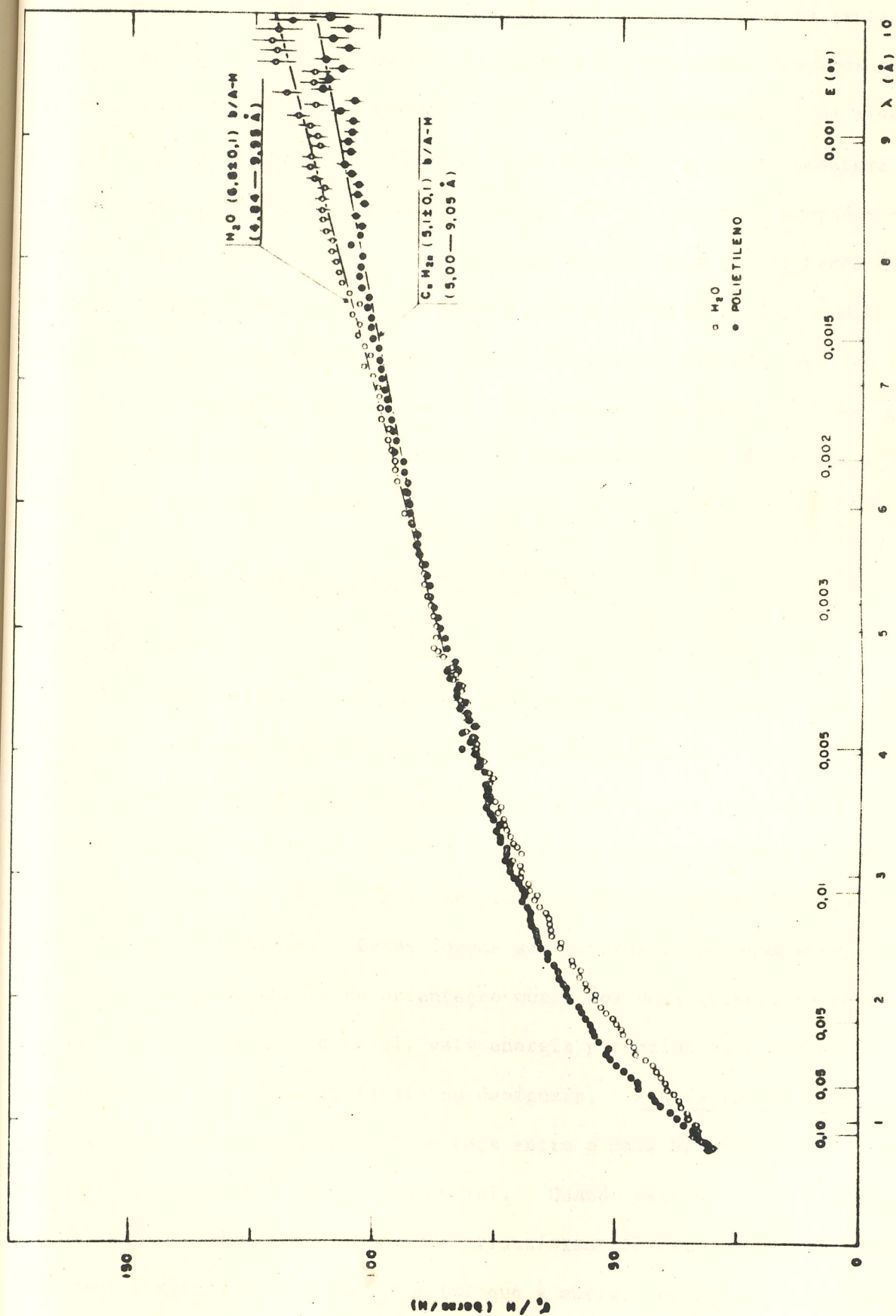


FIGURA 16 - Seções de choque de espalhamento de neutrons lentos por átomo de hidrogênio, Σ_s/H , da água e polietileno; em função do comprimento de onda e energia dos neutrons.

cionais disponíveis para a troca de energia entre os protons e os neutrons frios incidentes. A temperatura ambiente, estarão suficientemente ocupados somente os níveis que não forem muito maiores do que 0,025 eV, por exemplo, os níveis de rotação restrita apresentados na Tabela V (item 4.3.4). A uma temperatura T qualquer, os níveis de rotação restrita da água (0,060 eV) estarão mais ocupados do que os do polietileno (0,089 eV); daí o coeficiente angular $(6,8 \pm 0,1)$ barns/Å-H encontrado para a água ser maior do que o obtido para o polietileno $(5,1 \pm 0,1)$ barns/Å-H. Entretanto, na comparação dos coeficientes angulares, deve-se levar em conta também um outro parâmetro que influe no comportamento da curva σ_s/H vs. λ , ou seja, a massa efetiva rotacional do proton, que depende da massa e estrutura da molécula ou grupo ao qual está ligado.

5.2 Secções de choque dos compostos metálicos

5.2.1 Introdução

Em muitos compostos metálicos, uma parte de cada molécula pode girar em torno de uma linha que liga esta parte ao resto da molécula. Esta "rotação interna" é praticamente livre no dimetil-acetileno $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$, no qual um grupo metila pode girar com relação ao outro, em torno do eixo que liga os átomos de carbono. Por outro lado, no etano, CH_3CH_3 , por exemplo, existem forças entre os grupos metilas que restringem a rotação. Estas forças são governadas por uma energia potencial que é uma função do ângulo de orientação mútua dos dois grupos, em torno do eixo que os liga (96)(97). Em geral, esta energia potencial pode ter um ou mais mínimos, separados por máximos, iguais ou desiguais. A barreira de potencial para rotação interna é definida pela diferença entre o mais baixo e o mais alto valor da curva correspondente à energia potencial. Quando esta barreira é suficientemente grande, as rotações internas podem se transformar em oscilações torsionais. Em muitos casos a simetria da molécula é tal que a energia potencial pode ser expressa como uma função par do ângulo α entre as duas partes da molécula. A energia potencial pode então ser desenvolvida em uma série de cossenos:

nacionais disponíveis para a troca de energia entre os protons e os neutrons frios incidentes. A temperatura ambiente, estarão suficientemente ocupados somente os níveis que não forem muito maiores do que 0,025 eV, por exemplo, os níveis de rotação restrita apresentados na Tabela V (item 4.3.4). A uma temperatura T qualquer, os níveis de rotação restrita da água (0,060 eV) estarão mais ocupados do que os do polietileno (0,089 eV); dão coeficiente angular $(6,8 \pm 0,1)$ barns/ $\text{\AA}$ -H encontrado para a água ser maior do que o obtido para o polietileno $(5,1 \pm 0,1)$ barns/ $\text{\AA}$ -H. Entretanto, na comparação dos coeficientes angulares, deve-se levar em conta também um outro parâmetro que influe no comportamento da curva σ_g/H vs. λ , ou seja, a massa efetiva rotacional do proton, que depende da massa e estrutura da molécula ou grupo ao qual está ligado.

5.2 Secções de choque dos compostos metílicos

5.2.1 Introdução

Em muitos compostos metílicos, uma parte de cada molécula pode girar em torno de uma linha que liga esta parte ao resto da molécula. Esta "rotação interna" é praticamente livre no dimetil-acetileno $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$, no qual um grupo metíla pode girar com relação ao outro, em torno do eixo que liga os átomos de carbono. Por outro lado, no etano, CH_3CH_3 , por exemplo, existem forças entre os grupos metílas que restringem a rotação. Estas forças são governadas por uma energia potencial que é uma função do ângulo de orientação mútua dos dois grupos, em torno do eixo que os liga (96)(97). Em geral, esta energia potencial pode ter um ou mais mínimos, separados por máximos, iguais ou desiguais. A barreira de potencial para rotação interna é definida pela diferença entre o mais baixo e o mais alto valor da curva correspondente à energia potencial. Quando esta barreira é suficientemente grande, as rotações internas podem se transformar em oscilações torsionais. Em muitos casos a simetria da molécula é tal que a energia potencial pode ser expressa como uma função par do ângulo α entre as duas partes da molécula. A energia potencial pode então ser desenvolvida em uma série de cossenos:

Coeficientes angulares das curvas σ_s/H vs. λ na região subtrmica,
para a água e polietileno

SUBSTÂNCIA	INTERVALO DE COMPRIMENTO DE ONDA λ	COEFICIENTE ANGULAR b_s barns/ $\lambda - H$	REFERÊNCIA
ÁGUA	4,8 a 9,9 $\text{\AA}$	$6,8 \pm 0,1$	Presente trabalho
	6,1 a 11,3 $\text{\AA}$	$6,1 \pm 0,1$	BNL Slow Chopper (56)
	4,0 a 11,0 $\text{\AA}$	$6,2 \pm 0,3$	Rush, Leung e Taylor (28)
POLIETILENO	5,0 a 9,0 $\text{\AA}$	$5,1 \pm 0,1$	Presente trabalho
	4,0 a 11,0 $\text{\AA}$	$5,0 \pm 0,2$	Leung (95)

$$V(\alpha) = \sum_k a_k \cos k N \quad (5-1)$$

onde N é o número de configurações equivalentes em uma revolução interna completa, ou ordem de simetria correspondente ao eixo de rotação (por exemplo: $N=3$ para o CH_3CHO , e $N=6$ para o CH_3NO_2). Fazendo-se um deslocamento no nível de referência da energia potencial, a expressão (5-1) pode ser escrita:

$$V(\alpha) = \frac{1}{2} V_N (1 - \cos N\alpha) + \frac{1}{2} V_{2N} (1 - \cos 2N\alpha) \dots \quad (5-2)$$

onde $N=3$ para o grupo metila, na maioria dos casos, e V_N , V_{2N} etc são as alturas das barreiras de 3a. ordem, de 6a. ordem etc. Os termos de ordem superior à terceira são, em geral, muito pequenos e, portanto, podem ser desprezados na expressão (5-2).

Muitas vezes, é a rotação da molécula como um todo que é impedida por forças intermoleculares (caso da H_2O , por exemplo). Neste caso falamos também de "rotação restrita", mas não se trata de rotação interna.

A rotação interna é em geral estudada por métodos termodinâmicos, espectrômetria de micro-ondas, ressonância magnética nuclear, espectrômetria Raman e do infravermelho etc. Os métodos termodinâmicos e a ressonância nuclear magnética se aplicam melhor na determinação de barreiras relativamente elevadas (maiores do que 3 Kcal/mol). A espectrômetria de micro-ondas é a técnica que proporciona maior precisão (~ 5%), mas é limitada a moléculas que apresentam um momento de dipolo elétrico (97)(98).

A princípio, foi difícil para os físicos teóricos explicarem a origem das forças responsáveis pela restrição ao movimento de rotação interna, mas com o desenvolvimento de computadores rápidos e com grande capacidade de memória, foi possível estabelecer um tratamento baseado na teoria dos orbitais moleculares que conduziu a resultados concordantes com os observados experimentalmente, pelo menos no caso mais simples do etano (99)(100). Hoje parece razoavelmente claro que

as barreiras provêm de um balanceamento entre as várias atrações e repulsões eletrostáticas dos eletrons e núcleos. Entretanto, a teoria ainda não chegou a um ponto de poder predizer, de maneira indubitável, diferenças de uma molécula para outra, e é incapaz, como ocorre com muitas aplicações da teoria quântica, de dar estimativas dos limites de erro para os valores calculados (99).

A rotação interna afeta as propriedades termodinâmicas, a constante dielétrica e os espectros das substâncias. Existem também conexões entre a barreira de potencial para rotação interna e a conformação de compostos orgânicos complexos, a velocidade de muitas reações químicas, e a flexibilidade de cadeias poliméricas, inclusive polímeros biológicos. As propriedades físicas extraordinárias dos silícões são atribuídas à rotação livre dos grupos metilas. Além disso, o processo da termalização de neutrons nos meios moderadores é sensivelmente influenciado por esse tipo de movimento nas moléculas. Daí o interesse em se obter dados experimentais relativos aos valores das barreiras, em face ao estado ainda insatisfatório dos cálculos teóricos.

A espectrômetria de neutrons lentos é uma técnica que não pode ainda competir, em precisão, com alguns dos métodos mencionados para o estudo da rotação interna em moléculas. Entretanto, o fato de não existirem nesta técnica regras de seleção tais como aquelas que envolvem momentos de dipolo e polarizabilidades, e a alta secção de choque de espalhamento incoerente do hidrogênio para neutrons lentos, fazem com que ela possa ser considerada como um método complementar útil na investigação dos movimentos de grupos tais como o CH_3 e o NH_4 em moléculas. No caso da rotação interna ou restrita, barreiras desde zero até 10 Kcal/mol foram determinadas por este método. Duas modalidades desta técnica são empregadas para o estudo da rotação interna: (a) a medida da secção de choque total de espalhamento, em função do comprimento de onda dos neutrons, na região subtérmica (4 a 10 Å), e (b) a medida da distribuição angular e energética dos neutrons espalhados por uma amostra exposta a um feixe monocromático destas partículas (espalhamento inelástico diferencial). A modalidade (a) permite estimar as alturas de barreiras, atra-

ves de uma curva empírica b_g versus V_0 , que correlaciona os coeficientes angulares das secções de choque σ_g/H versus λ (ver item 3.4.4), na região subtérmica, e os valores das barreiras de potencial para uma série conveniente de compostos. Na modalidade (b) o que se obtém é um espectro dos neutrons espalhados inelásticamente pelos níveis de energia moleculares, no qual podem ser observados um ou mais picos correspondentes a frequências torsionais ou, quando a resolução não é suficiente, uma banda que envolve várias transições relativas a oscilações torsionais na molécula. A partir de uma frequência torsional é possível calcular a altura da barreira de potencial (101)(102). Por exemplo, o nível 0,060 eV correspondente à rotação restrita da molécula de água, utilizado por Nelkin em seu modelo para este líquido (10) (ver item 4.3.3), foi obtido numa experiência de espalhamento inelástico de neutrons frios com um arranjo que inclui um filtro de berílio policristalino como "monocromador", e um obturador-espectrômetro de tempo de voo como analisador dos neutrons espalhados (103). Um arranjo experimental deste tipo foi também utilizado no estudo das rotações restritas no neopentano e metil clorofórmio (101), e em diversos metil-benzenos (102), e foi recentemente colocado em funcionamento junto ao reator IEA-R1 do Instituto de Energia Atômica (111). Pode-se dizer que a secção de choque total de espalhamento corresponde a uma técnica complementar à ressonância magnética nuclear (NMR). Já a medida diferencial do espalhamento inelástico de neutrons é uma técnica complementar à espectrometria Raman e do infravermelho, pois pode colocar em evidência certas transições que não aparecem nos métodos ópticos.

Para neutrons com energia $E \ll kT$ (neutrons frios), onde k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta da amostra em estudo, o espalhamento inelástico envolve usualmente uma transferência de energia das moléculas em estados excitados para os neutrons. Como a secção de choque do hidrogênio, para espalhamento de neutrons, é muito grande (σ átomo ligado ≈ 80 barns), e quase toda incoerente, os efeitos cristalinos de interferência no espalhamento por compostos hidrogenados são relativamente pequenos, sendo a componente elástica praticamente constante. Para

energias pequenas ($\ll 0,025$ eV), a secção de choque de espalhamento, por átomo de hidrogênio, assume a forma linear $\sigma_s/H = a_s + b_s \lambda$. No capítulo 4 foi demonstrado, utilizando-se o modelo do gás livre, que σ_s/H assume um comportamento $1/v$ na região subtérmica (equação 4-2), e portanto proporcional a $\lambda = h/mv$.

Rush e colaboradores (29) estabeleceram uma correlação empírica entre os coeficientes angulares b_s e as barreiras médias de potencial V_0 que restringem a rotação do ion NH_4^+ em diversos sais de amônia. A partir de uma curva empírica b_s versus V_0 , onde as barreiras foram determinadas por outros métodos, foi possível estimar o valor de V_0 para vários compostos de amônia. O mesmo tipo de correlação é esperado para outros compostos hidrogenados. Esta correlação é estabelecida com a hipótese de que os dois parâmetros principais que determinam os coeficientes angulares b_s para uma série conveniente de moléculas, como os sais de amônia por exemplo, são a massa efetiva rotacional dos átomos de hidrogênio (ver item 4.2) e a liberdade de rotação da molécula ou grupo.

Uma curva empírica b_s versus V_0 é apresentada no presente trabalho, para compostos metálicos, no intervalo 0 a 3 Kcal/mol. Esta curva é então utilizada para avaliar a liberdade rotacional de grupos CH_3 no anidrido acético, acetonitrilo, dimetil-dicloro-silano, e dimetil-polisiloxano (óleo de silicone).

4.2.2 Secções de choque de nitrometano, acetona, acetato de metila e dimetil sulfóxido: correlação empírica entre os coeficientes angulares das curvas σ_s/H vs. λ e as barreiras para rotação interna

As secções de choque totais do nitrometano, acetona, acetato de metila e dimetil sulfóxido, para neutrons lentos, foram medidas no intervalo 0,8 Å a 10,0 Å (0,1275 a 0,00082 eV), utilizando-se o obturador-espectrômetro de tempo de voo descrito no capítulo 2. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, com as amostras no estado líquido contidas em células de alumínio, de forma a apresentarem uma espessura 0,25cm ao feixe de neutrons. As condições experimentais são apresentadas no Apêndice II. Detalhes sobre as amostras e células porta-amostras, determinação do n (número de moléculas por barn), cálculo das secções de choque

por átomo de hidrogênio, σ'_s/H , e determinação dos coeficientes angulares b_s das curvas σ'_s/H versus λ , para $\lambda > 4 \text{ \AA}$, são apresentadas no capítulo 3.

As Tabelas A-3, A-4, A-5 e A-6, apresentam os resultados experimentais obtidos. As figuras 17 e 18 mostram as curvas σ'_s/H vs. λ bem como, para $\lambda > 4 \text{ \AA}$, as retas que melhor se ajustam aos pontos experimentais, com os respectivos coeficientes angulares em barns/ $\text{\AA-H}$. Somente os erros estatísticos são apresentados nas tabelas e gráficos. Além destes erros, deve-se considerar um erro experimental de cerca de 3% nas secções de choque totais (0,5 a 1% nas secções de choque por átomo de hidrogênio, σ'_s/H), devido a incertezas na determinação do número de moléculas por barn (ver item 3.2 e 3.3).

A secção de choque do nitrometano apresenta uma descontinuidade suave em cerca de $8 \text{ \AA}$, que corresponde a um fenômeno de difração de neutrons no líquido devido ao nitrogênio, que apresenta uma secção de choque para espalhamento coerente relativamente elevada (ver Tabela IV). Esta difração no líquido foi confirmada por uma medida de distribuição angular com o difratômetro de neutrons do IEA (104). Em consequência, a curva σ'_s/H vs. λ para o nitrometano não é perfeitamente linear na região subtérmica. Nas demais substâncias hidrogenadas estudadas no presente trabalho (com excessão do CH_3CN) não existem núcleos com secção de choque de espalhamento coerente elevada; a incoerência de spin existente no espalhamento de neutrons pelo hidrogênio é suficiente para mascarar qualquer efeito de interferência nas secções de choque medidas.

Uma correlação empírica pode ser estabelecida entre os coeficientes angulares b_s das secções de choque por átomo de H, σ'_s/H , na região subtérmica, e as barreiras médias para rotação interna de grupos CH_3 nas moléculas. A Tabela IX apresenta os coeficientes angulares b_s obtidos para o nitrometano, acetona, acetato de metila e dimetil sulfóxido. São apresentados também os dados de Rush e colaboradores para o dimetil acetileno, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ (30) e metil benzenos (29), correspondentes a medidas com um espectrômetro de cristal. A mesma tabela apresenta os in

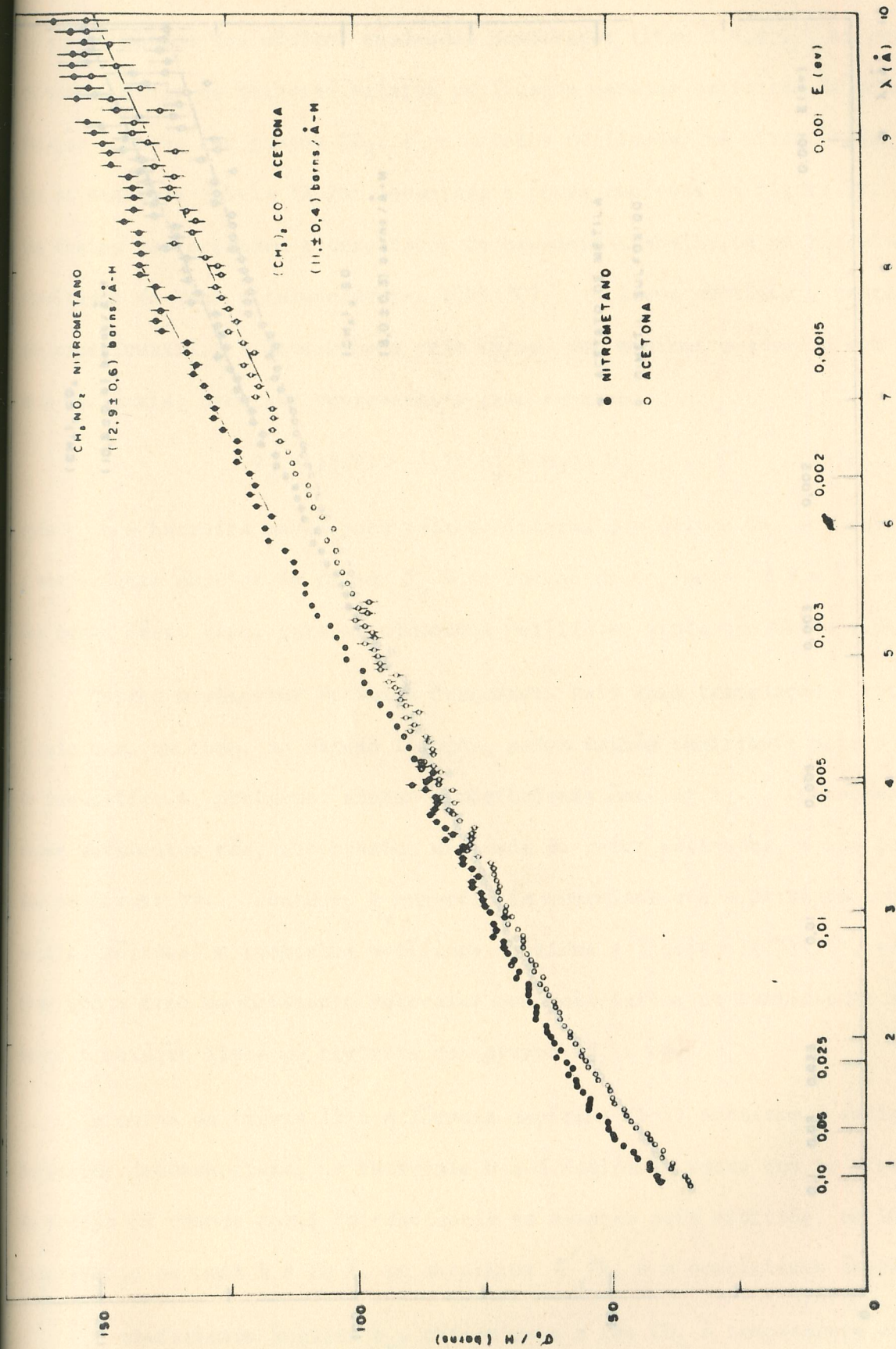


FIGURA 17 - Seções de choque de espalhamento de neutrons lentos por átomo de hidrogênio, σ_g/H , do nitrometano e da acetona, em função do comprimento de onda e energia dos neutrons.

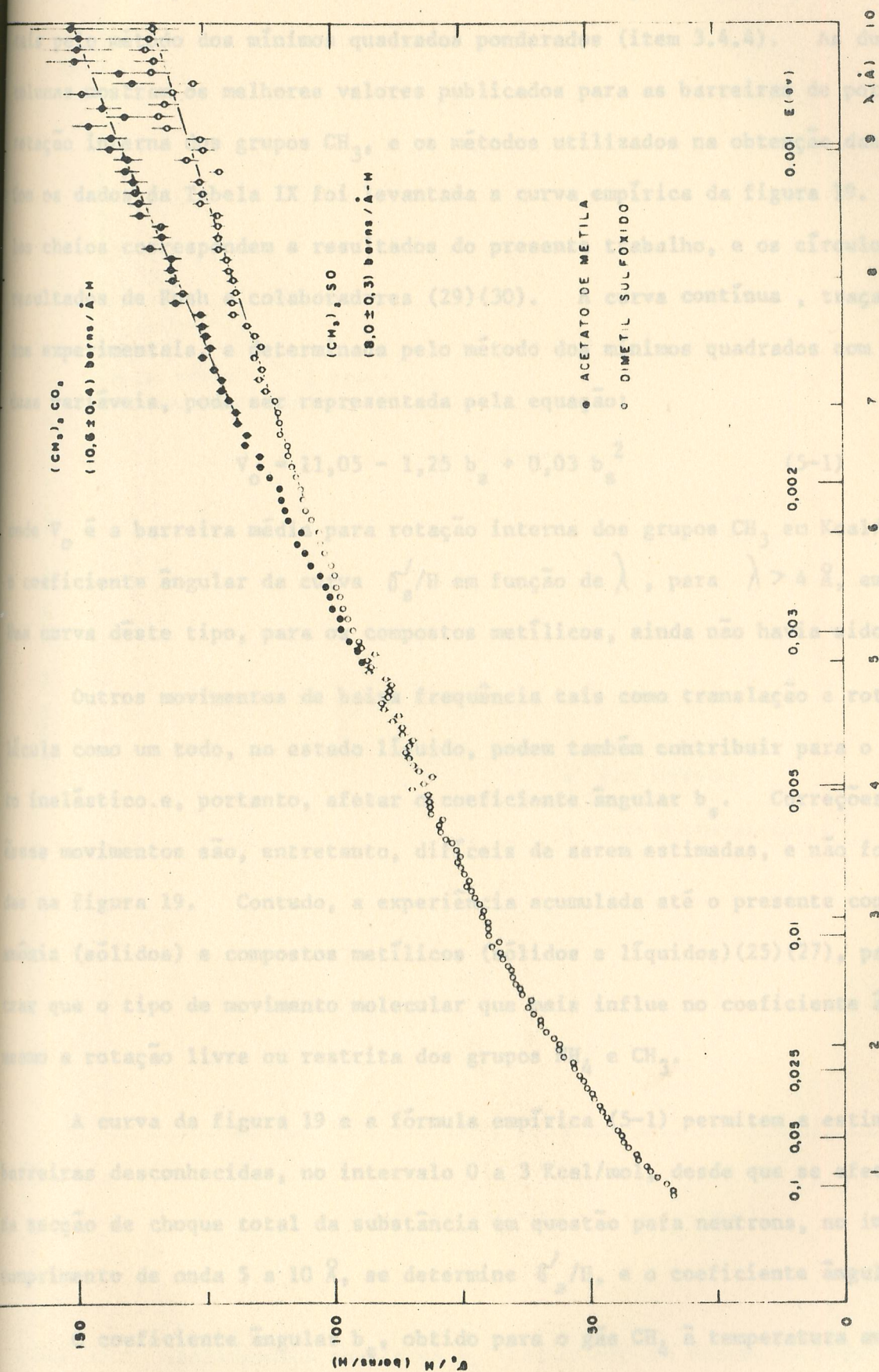


FIGURA 18 - Seções de choque de espalhamento de neutrons lentos por átomo de hidrogênio σ_s'/H , do acetato de metila e do dimetil sulfoxido, em função do comprimento de onda e energia dos neutrons.

intervalos de comprimentos de onda onde retas foram ajustadas aos pontos experimentais pelo método dos mínimos quadrados ponderados (item 3.4.4). As duas últimas colunas mostram os melhores valores publicados para as barreiras de potencial para rotação interna dos grupos CH_3 , e os métodos utilizados na obtenção das mesmas. Com os dados da Tabela IX foi levantada a curva empírica da figura 19. Os círculos cheios correspondem a resultados do presente trabalho, e os círculos vazios a resultados de Rush e colaboradores (29)(30). A curva contínua, traçada pelos pontos experimentais, e determinada pelo método dos mínimos quadrados com erros nas duas variáveis, pode ser representada pela equação:

$$V_0 = 11,05 - 1,25 b_s + 0,03 b_s^2 \quad (5-1)$$

onde V_0 é a barreira média para rotação interna dos grupos CH_3 em Kcal/mol e b_s é o coeficiente angular da curva σ'_s/H em função de λ , para $\lambda > 4 \text{ \AA}$, em barns/ $\text{\AA-H}$. Uma curva deste tipo, para os compostos metílicos, ainda não havia sido levantada.

Outros movimentos de baixa frequência tais como translação e rotação da molécula como um todo, no estado líquido, podem também contribuir para o espalhamento inelástico e, portanto, afetar o coeficiente angular b_s . Correções devidas a esses movimentos são, entretanto, difíceis de serem estimadas, e não foram incluídas na figura 19. Contudo, a experiência acumulada até o presente com os sais de amônia (sólidos) e compostos metílicos (sólidos e líquidos) (25)(27), parece demonstrar que o tipo de movimento molecular que mais influi no coeficiente angular b_s é mesmo a rotação livre ou restrita dos grupos NH_4 e CH_3 .

A curva da figura 19 e a fórmula empírica (5-1) permitem a estimativa de barreiras desconhecidas, no intervalo 0 a 3 Kcal/mol, desde que se efetue a medida da secção de choque total da substância em questão para neutrons, no intervalo de comprimento de onda 5 a 10 $\text{\AA}$, se determine σ'_s/H , e o coeficiente angular b_s .

O coeficiente angular b_s , obtido para o gás CH_4 à temperatura ambiente ($T = 296^\circ\text{K}$), foi de 15,4 barns/ $\text{\AA-H}$ (30). Este valor pode ser considerado como um

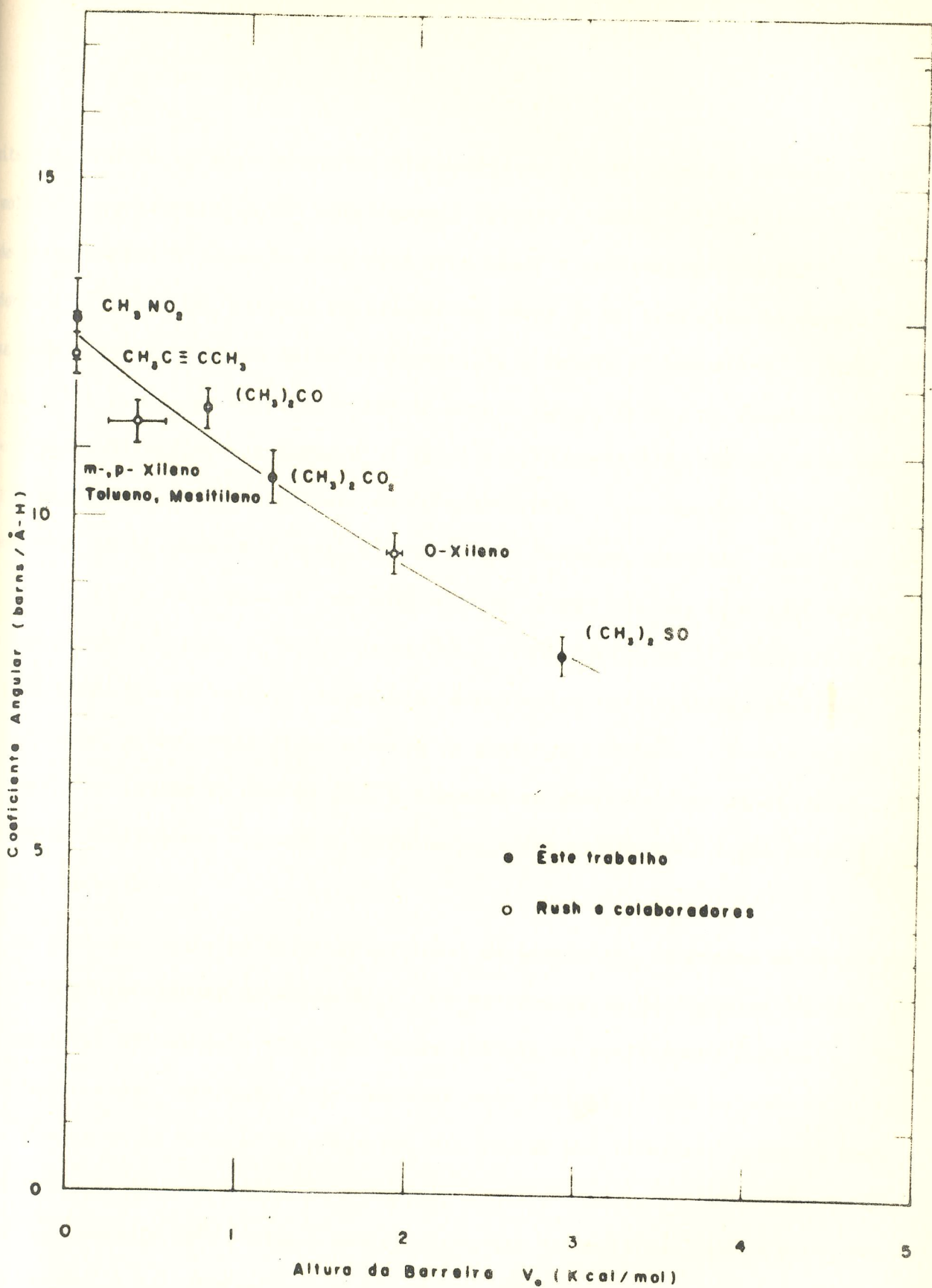


FIGURA 19 - Coeficientes angulares b_s (barns/Å-H) em função da altura da barreira de potencial para rotação interna V_0 (Kcal/mol) dos grupos CH_3 em compostos metílicos.

limite superior de b_s para compostos hidrogenados. Neste caso, a rotação global da molécula e a translação são inteiramente livres. Leung (95) utilizou a fórmula de Krieger-Nelkin (equação 4-8) para determinar o coeficiente angular b_s correspondente a um grupo CH_3 girando livremente ao redor de um eixo fixo no espaço que passa pelo átomo de carbono (eixo de simetria), e obteve 12 barns/Å-H. Rush e Hamilton (27) obtiveram experimentalmente para o $(\text{CH}_3)_2 \text{Sn F}_2$, no estado sólido à temperatura ambiente, o resultado $b_s = (12,0 \pm 0,5)$ barns/Å-H, que concorda com o valor calculado a partir da fórmula de Krieger-Nelkin. Se fizermos $V_0 = 0$ na equação empírica (5-1) obtemos $b_s = 12,7$ barns/Å-H. Podemos, portanto, dizer que para a rotação livre de grupos CH_3 em moléculas no estado sólido, $b_s \approx 12,0$ barns / Å-H e, no estado líquido, $b_s \approx 12,7$ barns/Å-H. Este limite de 12,7 barns/Å-H para a rotação livre não se aplica, entretanto, a moléculas relativamente pequenas no estado líquido, a uma temperatura próxima do ponto de ebulição. Este é o caso, por exemplo, do iodeto de metila CH_3I à temperatura ambiente (ver Tabela III), que apresenta um coeficiente angular b_s próximo do valor obtido para o gás metano, ou seja, 15,4 barns/Å-H.

No presente trabalho foram escolhidos, de propósito, compostos metílicos que contêm hidrogênio somente no grupo CH_3 . Os movimentos de hidrogênios ligados de outras maneiras na molécula (CH_2 , OH) podem influir no coeficiente angular b_s , tornando a análise dos resultados experimentais mais difícil. Não se pode falar, então, de liberdade de rotação do grupo CH_3 mas sim de uma liberdade média de movimento dos átomos de H na molécula. Em alguns casos especiais, como o dos metilbenzenos por exemplo (29), onde a contribuição dos hidrogênios ligados diretamente ao anel benzênico foi subtraída através de uma medida complementar da secção de choque do benzeno, C_6H_6 , é possível isolar a componente do coeficiente angular b_s devida ao movimento dos radicais CH_3 . Entretanto, também para o caso de compostos hidrogenados onde o H está ligado de diversas maneiras, verifica-se que a maior contribuição para o coeficiente angular b_s é devida à rotação dos radicais metila.

Compostos metílicos: correlação entre os coeficientes angulares das seções de choque de espalhamento por átomo de H, na região subter-mica, e as barreiras de potencial para rotação interna.

COMPOSTO	Intervalo de comprimentos de onda onde foi feito ajuste por mínimos quadrados - ($\text{\AA}$)	Coeficientes angulares das seções de choque de espalhamento (barns/ $\text{\AA}^2$ -H)	Barreiras de potencial para rotação interna: melhores valores da literatura (Kcal/mol)	Métodos utilizados na determinação das barreiras
CH_3NO_2	6,0 - 8,0	$12,9 \pm 0,6$	0,0063 (105)	Micro-ondas
$\text{CH}_3\text{C CCH}_3$	4,0 - 11,0	$12,4 \pm 0,3$ (27)	$< 0,01$ (106)	
m-, p-xileno Tolueno, mesitileno	4,0 - 11,0	$11,4 \pm 0,3$ (29)	0,190 - 0,540 (107) (108)	Calor específico a baixas temperaturas
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	7,0 - 10,0	$11,6 \pm 0,3$	0,783 (109)	Micro-ondas
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2$	7,0 - 10,0	$10,6 \pm 0,4$	1,17 (98)	Micro-ondas
O-xileno	4,0 - 11,0	$9,5 \pm 0,3$ (29)	1,850 (107) 1,96 (102)	Calor específico a baixas temperaturas - Neutrons
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	6,0 - 10,0	$8,0 \pm 0,3$	2,9 (110)	Micro-ondas

5.2.3 Acetonitrilo e anidrido acético

As secções de choque do acetonitrilo e anidrido acético foram medidas nas mesmas condições dos demais compostos metílicos, descritas no início do item anterior. Os resultados são apresentados nas Tabelas A-7 e A-8, e na figura 20.

Não é de se esperar que exista uma barreira de potencial que impeça a rotação interna do grupo CH_3 no acetonitrilo, CH_3CN . Entretanto, Stejskal e colaboradores (112) encontraram uma barreira de 2,6 Kcal/mol para este composto no estado sólido, a baixas temperaturas, usando a técnica da ressonância magnética de prótons. Esta barreira foi atribuída a forças intermoleculares que tenderiam a impedir a rotação do grupo CH_3 na rede cristalina.

O coeficiente angular $b_g = 12,6 \pm 0,3$ barns/ $\text{\AA}$ -H obtido para o CH_3CN (figura 20) correspondente a uma rotação livre do grupo CH_3 , indicando que provavelmente a influência de forças intermoleculares seja desprezível para este composto no estado líquido, à temperatura ambiente.

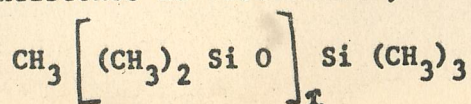
Para o anidrido acético, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, o coeficiente angular $b_g = 10,8 \pm 0,3$ barns/ $\text{\AA}$ -H indica uma barreira média de potencial, para rotação interna dos grupos CH_3 , de cerca de 1 Kcal/mol.

5.2.4 Dimetil-dicloro-silano e dimetil polisiloxano (silicone fluido Union Carbide L-45)

As secções de choque foram medidas nas condições já descritas no item 5.2.2.

O dimetil-dicloro-silano, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, é utilizado na preparação de polímeros tais como o dimetil polisiloxano (metil silicone). A secção de choque σ_s / H versus λ é apresentada na Tabela A-9 e na figura 21. O coeficiente angular obtido para este composto, $b_g = 12,3 \pm 0,5$ barns/ $\text{\AA}$ -H, indica uma rotação praticamente livre dos radicais metila.

A secção de choque total do dimetil polisiloxano (silicone fluido Union Carbide L-45, com 100 centistokes de viscosidade, a 25°C),



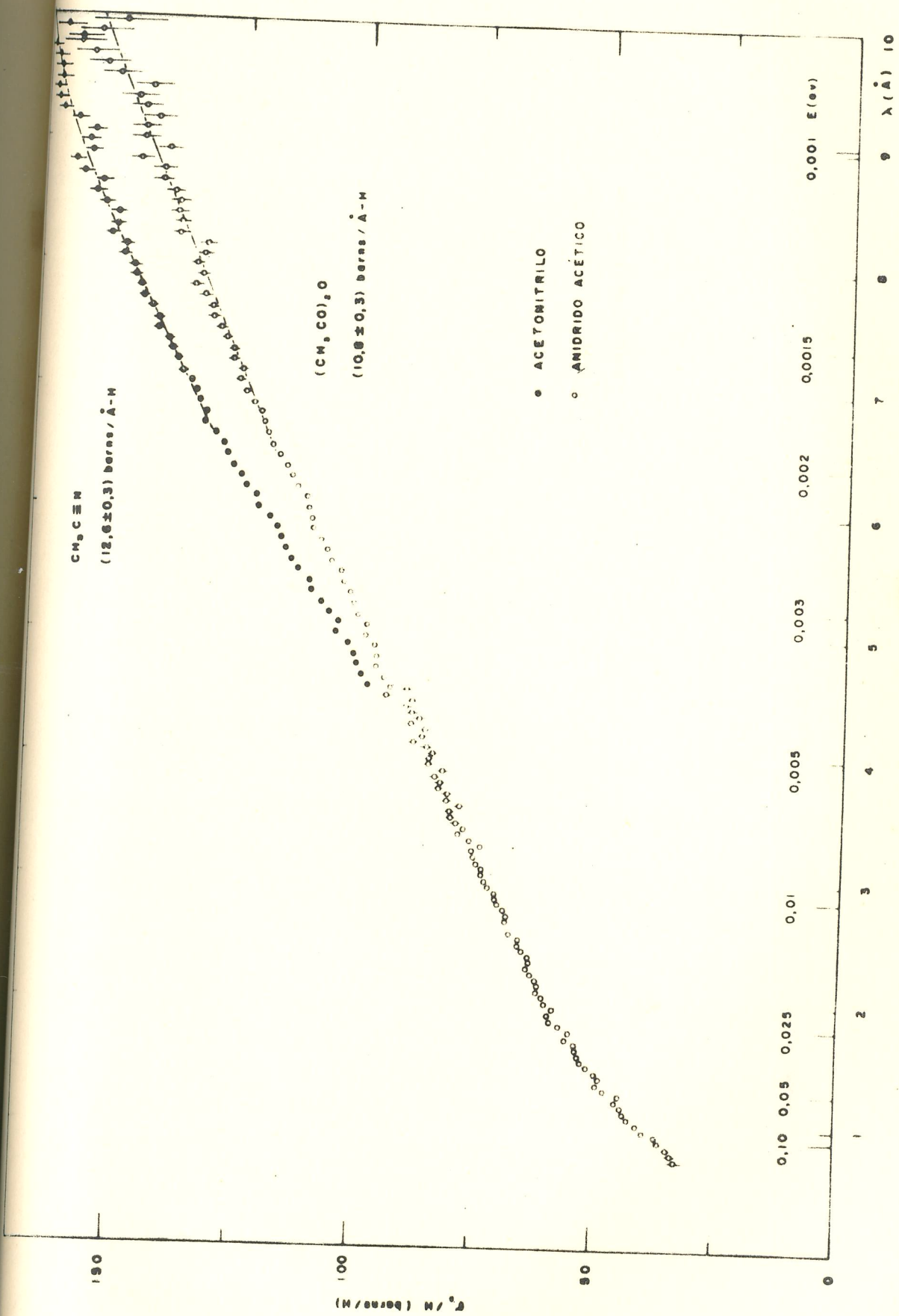


FIGURA 20 - Seções de choque de espalhamento de neutrons lentos por átomo de hidrogênio, σ_s/H , do acetonitrilo e anidrido acético, em função do comprimento de onda e energia dos neutrons.

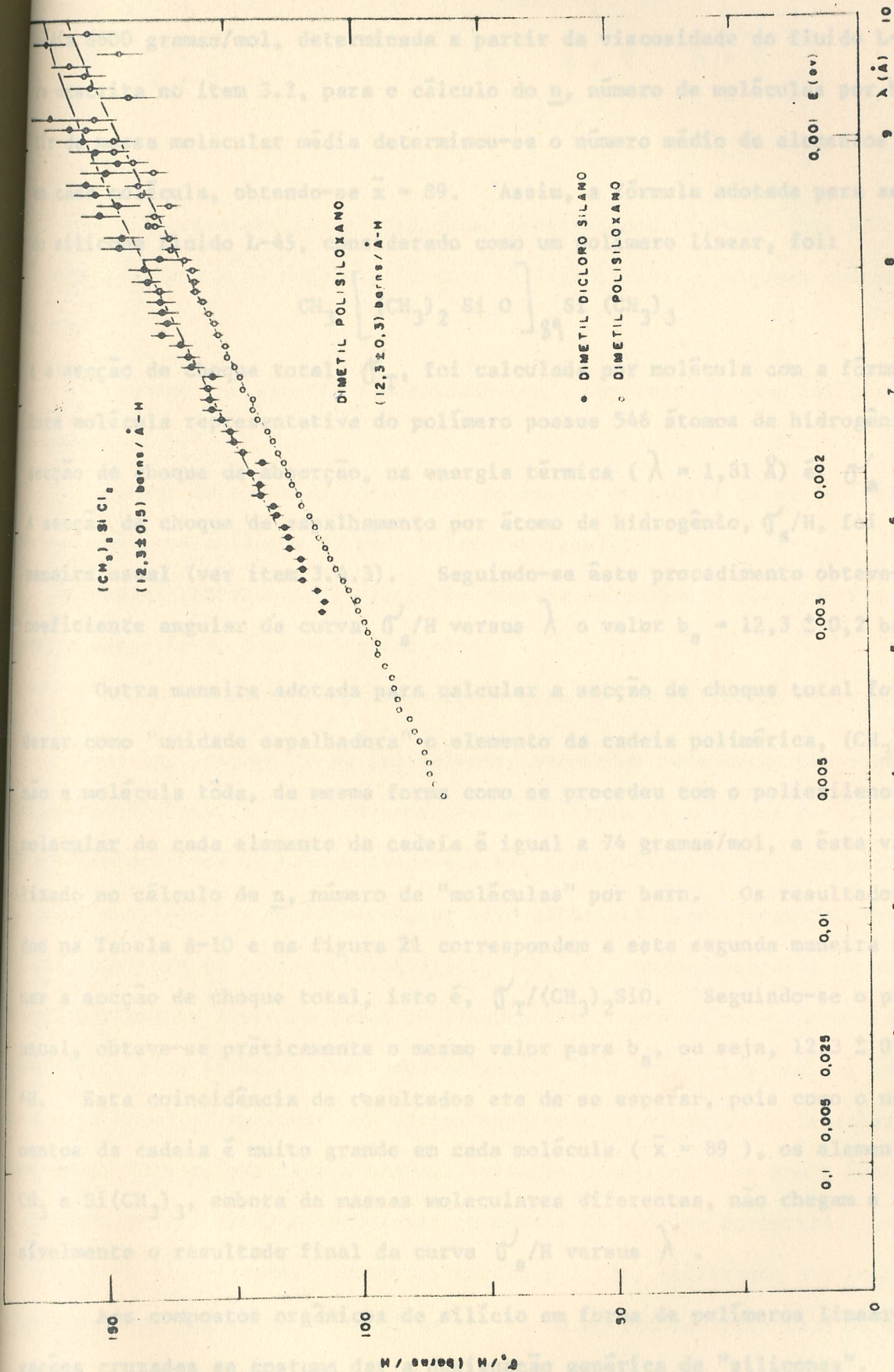
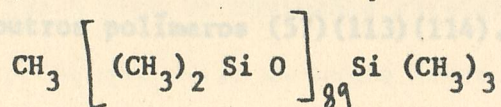


FIGURA 21 - Seções de choque de espalhamento de neutrons lentos por átomo de hidrogênio, σ_s/H , do dimetil dicloro silano e dimetil polisiloxano, em função do comprimento de onda e energia dos neutrons.

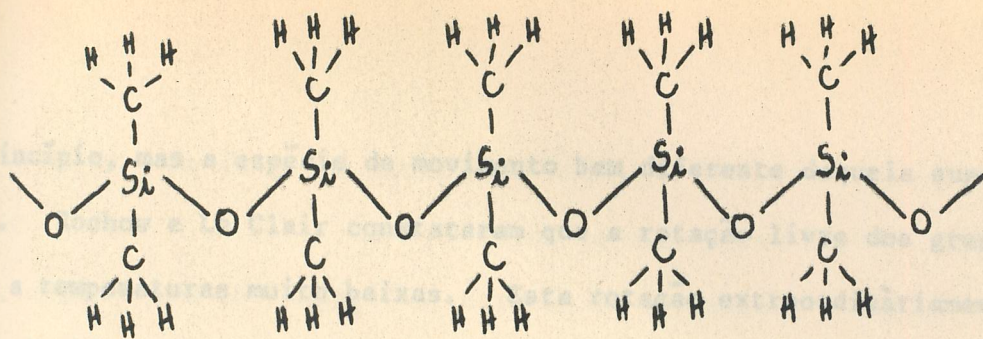
foi determinada de duas maneiras. Na primeira usou-se o valor da massa molecular média 6600 gramas/mol, determinada a partir da viscosidade do fluido L-45 da maneira descrita no item 3.1, para o cálculo do $\underline{n}$, número de moléculas por barn. A partir da massa molecular média determinou-se o número médio de elementos da cadeia em cada molécula, obtendo-se $\bar{x} = 89$. Assim, a fórmula adotada para as moléculas do silicone fluido L-45, considerado como um polímero linear, foi:



e a secção de choque total, σ_T , foi calculada por molécula com a fórmula acima. Esta molécula representativa do polímero possui 546 átomos de hidrogênio, e a sua secção de choque de absorção, na energia térmica ($\lambda = 1,81 \text{ \AA}$) é: $\sigma_a = 196,3 \text{ barns}$. A secção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio, σ_s/H , foi calculada da maneira usual (ver item 3.4.3). Seguindo-se este procedimento obteve-se para o coeficiente angular da curva σ_s/H versus λ o valor $b_s = 12,3 \pm 0,2 \text{ barns/\AA-H}$.

Outra maneira adotada para calcular a secção de choque total foi a de considerar como "unidade espalhadora" o elemento da cadeia polimérica, $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}$, e não a molécula toda, da mesma forma como se procedeu com o polietileno. A massa molecular de cada elemento da cadeia é igual a 74 gramas/mol, e este valor foi utilizado no cálculo de $\underline{n}$, número de "moléculas" por barn. Os resultados apresentados na Tabela A-10 e na figura 21 correspondem a esta segunda maneira de determinar a secção de choque total, isto é, $\sigma_T/(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}$. Seguindo-se o procedimento usual, obteve-se praticamente o mesmo valor para b_s , ou seja, $12,3 \pm 0,3 \text{ barns/\AA-H}$. Esta coincidência de resultados era de se esperar, pois como o número de elementos da cadeia é muito grande em cada molécula ($\bar{x} = 89$), os elementos terminais, CH_3 e $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, embora de massas moleculares diferentes, não chegam a alterar sensivelmente o resultado final da curva σ_s/H versus λ .

Aos compostos orgânicos de silício em forma de polímeros lineares ou com ligações cruzadas se costuma dar a designação genérica de "silicones". As cadeias dos polímeros lineares são do tipo



Os silicones metílicos apresentam propriedades físicas fora do comum quando comparadas com a de outros polímeros (57)(113)(114). Algumas destas propriedades são:

- pequena variação da viscosidade com a temperatura, nos polímeros lineares fluidos;
- pontos de ebulição baixos nos polímeros de cadeia curta (em relação a compostos orgânicos análogos de peso molecular igual);
- baixa resistência à tração ou ruptura do polímero elastomérico não reforçado, a despeito do peso molecular alto;
- volumes molares comparativamente grandes dos polímeros fluidos.

Duas explicações foram inicialmente aventadas para estas propriedades físicas extraordinárias: a primeira considera a molécula do silicone metílico enrolada de maneira apertada em baixas temperaturas, desenrolando-se para um estado mais relaxado e emaranhado em temperaturas mais altas (115), e a segunda, devida a Roth (116), considera os grupos dimetilsilil, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$, como capazes de um movimento extraordinariamente livre ao redor da ligação Si-O, como se esta fôsse uma junta articulada de pino esférico (ball-and-socket). Não foi obtida nenhuma evidência direta para suportar qualquer uma destas hipóteses. A teoria do "enrolar-desenrolar" pode, talvez, explicar a pequena variação da viscosidade com a temperatura, se o emaranhamento a altas temperaturas compensar de maneira apropriada parte da que da normal de viscosidade. Rochow e Le Clair (113), utilizando o método da ressonância nuclear magnética, concluíram que há um movimento livre fora do comum nos componentes moleculares dos compostos orgânicos de silício, e que este movimento consistiria na rotação dos grupos CH_3 em torno da ligação C-Si. Portanto, a teoria de Roth (116) do movimento extraordinariamente livre seria correta

em princípio, mas a espécie de movimento bem diferente daquela suposta por aquele autor. Rochow e Le Clair constataram que a rotação livre dos grupos CH_3 persiste mesmo a temperaturas muito baixas. Esta rotação extraordinariamente livre pode ser atribuída ao grande raio do átomo de silício ($1,173 \text{ \AA}$), quando comparado com o do carbono, por exemplo ($0,771 \text{ \AA}$), ou a uma combinação deste fator com outros. Se admitirmos que um grupo molecular em movimento ocupa mais espaço do que um em repouso, então segue-se que o tipo de movimento existente nos silicones contribui para um volume molar maior do que seria de outra forma observado. Um concomitante necessário seria um decréscimo na atração intermolecular devido ao espaçamento aumentado, e a baixa atração intermolecular explicaria as propriedades físicas extraordinárias dos polímeros de metil-silicone.

O coeficiente angular $b_g = (12,3 \pm 0,3) \text{ barns/\AA-H}$, da curva de secção de choque σ'_g/H versus λ para neutrons subterênicos, obtido para o dimetil polisiloxano, indica uma grande liberdade de movimento dos grupos metila neste composto. Este coeficiente angular deve ser comparado, por exemplo, com o valor $(5,1 \pm 0,1) \text{ barns/\AA-H}$ obtido para o polietileno (ver item 5.1.3).

Considerações sobre o tipo de movimento realizado pelos grupos CH_3 podem também ser feitas com base nos resultados das medidas de secção de choque para neutrons subterênicos e no conceito de massa efetiva rotacional do proton ligado. Com efeito, supondo um movimento de rotação livre dos grupos hidrogenados CH_3 ou $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ nas moléculas de dimetil polisiloxano, a aproximação de Krieger-Nelkin, equação 4-8, pode ser aplicada. Neste caso, o único parâmetro que irá influir no coeficiente angular b_g da curva calculada σ'_g/H versus λ , no intervalo 4 a $10 \text{ \AA}$, será a massa efetiva do proton. A massa efetiva translacional M_0 , pode ser considerada como infinita e a massa efetiva rotacional, m_r , como aquela devida à rotação interna do grupo CH_3 ou do grupo $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$, pois este movimento é o que praticamente determina o coeficiente angular b_g .

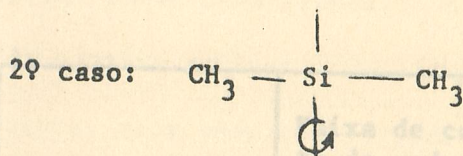
No Apêndice IV a fórmula de Krieger-Nelkin é aplicada a um grupo CH_3 girando em torno do eixo de simetria C_3 , fixo no espaço, e a um grupo $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ girando

em torno de um eixo fixo que passa pelo átomo de silício e é perpendicular à ligação Si-C. Para o primeiro caso utilizou-se como massa efetiva rotacional o valor $m_r = 9$, determinado por Leung (95) através do formalismo do tensor de massa (7); para o segundo caso foi utilizado o valor mínimo da massa efetiva rotacional, $m_r^* = 21,4$.

A secção de choque σ_s/H em função de $\lambda = 0,286/\sqrt{E_0}$ foi calculada pela expressão 4-8, obtendo-se os seguintes coeficientes angulares:



$$b_s = 12 \text{ barns/\AA-H}$$



$$b_s \leq 8 \text{ barns/\AA-H}$$

Os resultados teóricos obtidos acima para os coeficientes angulares b_s , quando confrontados com o valor experimental $(12,3 \pm 0,3) \text{ barns/\AA-H}$, obtido no presente trabalho para o dimetil polisiloxano, parecem indicar que o tipo de movimento livre existente nos silicones metílicos é mesmo aquele proposto por Rochow e Le Clair (113) (1º caso) e não o sugerido por Roth (116) (2º caso).

CONCLUSÕES GERAIS

TABELA X

Estimativas das barreiras de potencial para rotação interna de grupos CH₃ no anidrido acético, acetonitrilo, dimetildicloro-silano e dimetil polisiloxano

COMPOSTO	Faixa de comprimento de onda para a determinação dos mínimos quadrados. λ (Å)	Coefficientes angulares das secções de choque $\sigma_s/H : b_s$ (barns/Å-H)	Estimativa das alturas das barreiras (Kcal/mol)
(CH ₃ CO) ₂ O	6,0 - 10,0	10,8 ± 0,3	≈ 1
CH ₃ CN	6,5 - 10,0	12,6 ± 0,3	≈ 0
(CH ₃) Si Cl ₂	6,0 - 10,0	12,3 ± 0,5	≈ 0
Dimetil Polisiloxano	5,0 - 10,0	12,3 ± 0,3	≈ 0

6. CONCLUSÕES GERAIS

Algumas características do obturador-espectrômetro de tempo de voo para neutrons lentos, descrito no presente trabalho, fazem do mesmo um instrumento bastante adequado para a medida de secções de choque totais nas regiões térmica e subtérmica. Assim, a possibilidade de escolha de várias velocidades de rotação para o obturador, de diferentes distâncias de voo, e de diversos filtros para neutrons e pitérmicos, permite a realização de medidas com baixa radiação de fundo e, portanto, elevada razão sinal/fundo. A calibração da escala de tempo de voo pode ser feita de maneira a ficar independente da velocidade de rotação do obturador e, por conseguinte, esta pode ser variada de uma experiência para outra sem necessidade de um novo ajuste. A velocidade de rotação, uma vez escolhida no intervalo 2500 a 15000 RPM, é mantida dentro de $\sim 0,5\%$, durante várias horas de operação. Tratando-se de um instrumento multicanal, os dados referentes a diversas energias, em um amplo intervalo, são obtidos simultaneamente, evitando-se desta forma erros devidos a possíveis alterações nas condições experimentais quando as medidas em energias diferentes são realizadas separadamente. Este fato assume maior importância quando se está interessado no comportamento geral da curva da secção de choque em uma faixa ampla de energias, como é o caso do presente trabalho. Para outros tipos de experiências, tais como a medida de secção de choque total em uma determinada energia com erro estatístico arbitrariamente pequeno, ou medidas de secções de choque totais para neutrons frios monocromáticos ($E \sim 0,001$ eV), em função da temperatura da amostra, o espectrômetro de cristal associado a um filtro policristalino ou seletor mecânico de velocidades, é um instrumento mais indicado.

Os resultados obtidos neste trabalho para a água leve (H_2O), que perfazem 147 pontos experimentais no intervalo $1,34 \times 10^{-1}$ eV a $8,25 \times 10^{-4}$ eV (figura 14 e Tabela A-1), constituem uma contribuição para um melhor conhecimento da secção de choque para neutrons lentos deste moderador, principalmente na região subtérmica,

onde poucas medidas haviam sido publicadas anteriormente. Uma comparação entre alguns resultados experimentais e as secções de choque calculadas de acordo com mo delos teóricos descritos no Capítulo 4 (ver Tabela VII), vieram demonstrar que os valores obtidos com base nos modelos de McMurry - Russell (11) e de Koppel - Young (12) são os que apresentam melhor concordância com os obtidos experimentalmente. Entretanto, para neutrons frios ($E = 0,002$ eV na Tabela VII) todos os modelos apre sentam resultados mais altos do que os dados experimentais.

Utilizando-se o obturador-espectrômetro de tempo de voo, foi também medida a secção de choque do polietileno para neutrons com 148 energias diferentes, no intervalo $1,36 \times 10^{-1}$ a $8,21 \times 10^{-4}$ eV (figura 15 e Tabela A-2). Nenhum trabalho publicado anteriormente inclui medidas no intervalo 2×10^{-3} eV a 8×10^{-4} eV, com excessão de uma experiência feita com todo o espectro de neutrons sub^{ter}micos trans mitidos por um filtro de bismuto policristalino (86). Além disso, as medidas pu blicadas anteriormente por Bach e colaboradores (82) estão afetadas de erros estatísticos muito grandes no intervalo 1×10^{-2} eV a 2×10^{-3} eV (figura 15). As me didas aqui apresentadas, que cobrem uma ampla faixa de energias com um número gran de de determinações, permitem uma melhor comparação dos resultados experimentais com curvas teóricas baseadas em modelos propostos para o espalhamento de neutrons lentos no polietileno (item 4.3.4). A comparação com os modelos de Goldman - Ferighi (13) e de Koppel - Young (14) é feita no item 5.1.3, através de uma análise da figura 15.

Nos compostos hidrogenados, a secção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio, para neutrons sub^{ter}micos, tem a forma linear $\sigma_s/H = a_s + b_s \lambda$, onde λ é o comprimento de onda do neutron. A uma certa temperatura T, o coeficiente angular b_s depende da população de estados excitados vibracionais e rotacionais pa ra trôca de energia com os neutrons frios incidentes, e da massa efetiva dos pro tons ligados às moléculas (ver itens 4.2 e 4.3.2). Num líquido à temperatura am

ambiente ($kT \approx 0,025$ eV), os níveis vibracionais das moléculas ($h\nu \geq 0,1$ eV) estão praticamente despopulados e, portanto, os níveis que irão contribuir para o espalhamento inelástico dos neutrons frios serão aqueles de energias mais baixas, tais como os correspondentes às rotações globais das moléculas e às rotações internas ou oscilações torsionais de grupos hidrogenados (CH_3 , NH_4 etc), ligados às mesmas.

Para os compostos metálicos no estado líquido, os resultados experimentais parecem indicar que o movimento que mais contribui para o espalhamento inelástico de neutrons frios é a rotação interna ou oscilação torsional de radicais CH_3 , e que a massa efetiva oferecida pelo proton nas colisões pode ser considerada como a massa efetiva rotacional de um proton ligado a um grupo CH_3 que gira livremente em torno do eixo de simetria C_3 . Com efeito, para moléculas de massas e estruturas bastante diferentes como CH_3NO_2 , $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCH}_3$ e $\text{CH}_3[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{89}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, em que a rotação dos radicais metila é praticamente livre, obteve-se aproximadamente o mesmo coeficiente angular $b_g \approx 12,5$ barns/ $\text{\AA-H}$. Por outro lado, a massa rotacional efetiva de um proton ligado a um grupo CH_3 isolado, que gira livremente em torno do eixo de simetria C_3 , fixo no espaço, foi calculada pelo método do tensor de massa (95), resultando $m_r = 9$. Introduzindo-se este valor na fórmula de Krieger - Nelkin (equação 4-8) para o calculo de σ'_g/H versus λ , obtem-se $b_g = 12$ barns/ $\text{\AA-H}$, valor muito próximo dos resultados experimentais obtidos para as moléculas em que os radicais metila giram livremente.

As medidas das secções de choque totais, para neutrons subtérmicos, de alguns compostos metálicos no estado líquido, à temperatura ambiente, permitiram estabelecer uma correlação empírica entre os coeficientes angulares b_g das curvas σ'_g/H versus λ , e as barreiras médias de potencial para rotação interna dos grupos CH_3 , determinadas previamente por outros métodos (Tabela IX e figura 19). A partir desta correlação foi possível chegar-se a uma fórmula empírica (equação 5-1) através da qual foram feitas estimativas para as barreiras referentes ao acetonitrilo, anidrido acético, dimetil-dicloro-silano e dimetil polisiloxano (silicone fluído) (Tabela X).

Várias hipóteses têm sido aventadas para explicar as propriedades físicas extraordinárias dos silicões metílicos. Uma delas baseada em resultados experimentais obtidos por difração de raios X (116), sugere que os grupos dimetilsilil, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$, são dotados de um movimento de rotação extraordinariamente livre ao redor da ligação Si-O. Resultados posteriores, obtidos por ressonância nuclear magnética (113), vieram indicar, por outro lado, que o movimento livre fora do comum nos componentes moleculares dos compostos orgânicos de silício seria a rotação dos radicais CH_3 em torno da ligação C-Si, e não a oscilação ou rotação dos grupos $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ em torno da ligação Si-O. Massas rotacionais efetivas do proton, correspondentes aos dois tipos de movimento propostos, foram utilizados na fórmula de Krieger-Nelkin para a determinação dos coeficientes angulares b_g , referentes aos dois casos (Apêndice IV). Os resultados obtidos, quando confrontados com o valor experimental, $b_g = 12,3 \pm 0,3$ barns/ $\text{\AA-H}$, obtido para o dimetil polisiloxano, parecem indicar que o tipo de movimento livre existente nos silicões metílicos é a rotação interna dos grupos CH_3 em torno do eixo C-Si, o que vem confirmar os resultados anteriormente obtidos por ressonância nuclear magnética.

A ausência de regras de seleção, tais como aquelas que envolvem momentos de dipolo e polarizabilidades para as radiações eletromagnéticas, e a alta secção de choque de espalhamento incoerente do hidrogênio para neutrons lentos, fazem com que a espectrometria de neutrons possa ser considerada como um método complementar útil na investigação da dinâmica molecular de compostos hidrogenados. Em particular, a medida da secção de choque total de espalhamento, em função do comprimento de onda dos neutrons, na região subtérmica (4 a 10 $\text{\AA}$), permite obter informações sobre a liberdade rotacional de grupos hidrogenados nas moléculas. Entretanto, para aumentar as potencialidades do método, seria desejável realizar também medidas de secções de choque totais para neutrons frios ($E \sim 0,001$ eV) em função da temperatura da amostra, e medidas diferenciais de espalhamento inelástico. Medidas em função da temperatura podem evidenciar transições de fase (29)(95) caracterizadas

por uma mudança da dinâmica molecular do sistema. As experiências diferenciais (1) permitem, em certos casos, a obtenção direta de níveis discretos de energia, principalmente aqueles correspondentes a movimentos moleculares de baixa frequência. Este problema é tratado de maneira mais detalhada na Publicação IBA nº 136 (referência 47 desta tese).

Três tipos de perdas de contagens devem ser considerados:

a) Perdas de contagens devidas ao tempo morto T do analisador multicanal de tempo de voo ($T = 16 \mu\text{seg}$, para o analisador TMC utilizado).

Para larguras de canal $\Delta T \leq 16 \mu\text{seg}$, temos:

$$N_i = C_i \frac{N_D}{N_D - \sum_{j=1}^{i-1} C_j \Delta T} \quad (I-1)$$

onde: N_D = número total de pulsos de disparo

C_i = contagens observadas no canal i

N_i = contagem no canal i corrigida para tempo morto T do analisador

Para $\Delta T = 32 \mu\text{seg}$:

$$N_i = \frac{C_i \left(N_D - \frac{C_i - C_{i-1}}{4} \right)}{N_D - \frac{C_i + C_{i-1}}{2} + \frac{C_i C_{i-1}}{4 N_D}} \quad (I-2)$$

onde C_{i-1} é a contagem observada no canal imediatamente anterior ao canal i .

b) Perdas de contagens devidas ao fato de que o analisador registra no máximo uma contagem por canal por pulso de disparo (a possibilidade de incidência de mais do que um pulso em um dado canal, por ciclo de análise, deve ser levada em conta na correção)

Para $\Delta T \leq 16 \mu\text{seg}$, temos:

APÊNDICE I

Correções devidas a perdas de contagens (tempo morto) no espectrômetro de tempo de voo

Este problema é tratado de maneira mais detalhada na Publicação IEA nº 136 (referência 47 desta tese).

Três tipos de perdas de contagens devem ser considerados:

- a) Perdas de contagens devidas ao tempo morto T do analisador multicanal de tempo de voo ($T = 16 \mu\text{seg}$, para o analisador TMC utilizado).

Para larguras de canal $\Delta T \leq 16 \mu\text{seg}$, temos:

$$N_i = C_i \frac{N_B}{N_B - \sum_{j=L-1}^{j=1-T/\Delta T} C_j} \quad (I-1)$$

onde: N_B = número total de pulsos de disparo

C_i = contagem observada no canal i

N_i = contagem no canal i corrigida para tempo morto T do analisador

Para $\Delta T = 32 \mu\text{seg}$:

$$N_i = \frac{C_i \left(N_B - \frac{C_i - C_{i-1}}{4} \right)}{N_B - \frac{C_i + C_{i-1}}{2} + \frac{C_i C_{i-1}}{4 N_B}} \quad (I-2)$$

onde C_{i-1} é a contagem observada no canal imediatamente anterior ao canal i .

- b) Perdas de contagens devidas ao fato de que o analisador registra no máximo uma contagem por canal por pulso de disparo (a possibilidade de incidência de mais do que um pulso em um dado canal, por ciclo de análise, deve ser levada em conta na correção)

Para $\Delta T \leq 16 \mu\text{seg}$, temos:

$$N_{ti} = N_i \left(1 + \frac{a \Delta T}{2!} + \frac{(a \Delta T)^2}{3!} + \dots \right) \quad (I-3)$$

onde: N_{ti} = contagem no canal i corrigida para tempo morto T do analisador e incidência múltiplas de pulsos, e

A expressão (I-3) vale para qualquer largura de canal.

$$a \Delta T \approx \frac{N_i}{N_B - N_i} \quad (I-4)$$

Para $\Delta T = 32 \mu\text{seg}$, vale a mesma fórmula (I-3) anterior, com a diferença que, neste caso ΔT é substituído por T, e

$$a T = \frac{N_i}{2N_B - N_i} \quad (I-5)$$

c) Perdas de contagens devidas ao tempo morto τ do sistema detector-amplificador-discriminador que precede o analisador multicanal. Este tempo morto τ irá alterar as fórmulas de correção para contagens múltiplas, que se tornam:

Para $\Delta T \leq 16 \mu\text{seg}$:

$$N_{ti} = N_i \left(1 + \frac{a}{2!} \frac{(\Delta T - \tau)^2}{\Delta T} + \frac{a^2}{3!} \frac{(\Delta T - 2\tau)^3}{\Delta T} + \dots \right) \quad (I-6)$$

Para $\Delta T = 32 \mu\text{seg}$, vale a mesma fórmula acima, mas com as substituições já mencionadas em b).

O valor N_{ti} obtido pela expressão (I-6), ou pela mesma expressão devidamente alterada para o caso $\Delta T = 32 \mu\text{seg}$, é utilizada finalmente na fórmula usual que dá a correção devida ao tempo morto:

$$N_{Ci} = \frac{N_{ti}}{1 - R \tau} \quad (I-7)$$

onde N_{Ci} é a contagem afetada de todas as correções mencionadas, e R é a taxa de

ANEXO II

Condições experimentais para as medidas de seções de choque
contagem observada, dada por:

A Tabela deste apêndice apresenta um resumo das condições experimentais.

$$R = \frac{N_{K_i}}{N_B \Delta T} \quad (I-8)$$

A expressão (I-7) vale para qualquer largura de canal.

As distâncias foram medidas com uma trena metálica graduada em mm. Numa das
operações, a distância do voo foi medida independentemente, por 4 pessoas obtendo
os seguintes resultados: 1531,0 mm, 1529,7 mm, 1531,0 mm e 1530,7 mm. O
erro padrão destas medidas é 0,6 mm. Entretanto, se levarmos em conta erros
sistemáticos como o da calibração da trena, por exemplo, o erro na determinação da
distância do voo pode ser considerado como sendo 5 mm, ou seja, 0,3%.

3ª. coluna - Obturador: RFM

Como foi visto no item 2.2.2 (d), a velocidade de rotação do obturador pode
ser controlada dentro de $\pm 0,5\%$, durante várias horas de operação.

4ª. coluna - Filtro utilizado (ver item 2.3.2)

5ª. coluna - Temperatura da amostra ($^{\circ}\text{C}$)

A temperatura da amostra foi inferida por uma medida da temperatura ambien-
te nas proximidades da amostra, utilizando-se um termômetro de coluna de mercúrio.
A menor divisão da escala, $0,5^{\circ}\text{C}$, pode ser considerada como o erro cometido na me-
dida.

7ª. coluna - Espessura da amostra (cm)

O espaçamento interno entre as paredes dos porta-amostras foi medido com um
micrômetro, estimando-se que o erro cometido seja inferior a 1%.

8ª. coluna - Número de moléculas por barra (g)

Os valores aparecem na forma em que foram introduzidos no computador. Com
exceção do caso do polietileno (ver item 3.2), o erro estimado para o ρ é $\sim 3\%$ e,
portanto, os números da coluna 10 possuem apenas 3 algarismos significativos.

ÂNDICE II

Condições experimentais para as medidas de secções de choque

A Tabela dêste apêndice apresenta um resumo das condições experimentais.

2ª. coluna - Distância de vôo (m)

As distâncias foram medidas com uma trena metálica graduada em mm. Numa das operações, a distância de vôo foi medida, independentemente, por 4 pessoas obtendo-se os seguintes resultados: 1531,0 mm . 1529,7 mm . 1531,0 mm e 1530,7 mm. O desvio padrão destas medidas é 0,6 mm. Entretanto, se levarmos em conta erros sistemáticos como o da calibração da trena, por exemplo, o erro na determinação da distância de vôo pode ser considerado como sendo 5 mm, ou seja, 0,3%.

3ª. coluna - Obturador: RPM

Como foi visto no item 2.2.2 (d), a velocidade de rotação do obturador pode ser controlada dentro de $\approx 0,5\%$, durante várias horas de operação.

4ª. coluna - Filtro utilizado (ver item 2.3.2)

5ª. coluna - Temperatura da amostra ($^{\circ}\text{C}$)

A temperatura da amostra foi inferida por uma medida da temperatura ambiente nas proximidades da amostra, utilizando-se um termômetro de coluna de mercúrio. A menor divisão da escala, $0,5^{\circ}\text{C}$, pode ser considerada como o erro cometido na medida.

7ª. coluna - Espessura da amostra (cm)

O espaçamento interno entre as paredes dos porta-amostras foi medido com um micrômetro, estimando-se que o erro cometido seja inferior a 1%.

10ª. coluna - Número de moléculas por barn (n)

Os valores aparecem na forma em que foram introduzidos no computador. Com excessão do caso do polietileno (ver item 3.2), o erro estimado para o n é $\sim 3\%$ e, portanto, os número da coluna 10 possuem apenas 3 algarismos significativos.

Exemplo: onde se lê $0,20092800 \times 10^{-2}$ deve-se entender $0,201 \times 10^{-2}$ ou $2,01 \times 10^{-3}$ moléculas/barn.

AMOSTRA	DISTÂNCIA DE VÔO (m)	OBTURADOR RPM	FILTRO UTILIZADO	TEMPERATURA °C	CELULA PORTA - AMOSTRA Nº	ESPESSURA DA AMOSTRA (cm)	(MOLECULAS/BARN)	INTERVALO DE COMPRIMENTO DE ONDA (Å)
ÁGUA	2,66	7085	Pb(111) 9cm	24,5	2	0,246	$0,82019900 \times 10^{-2}$	0,78 - 5,94
ÁGUA	1,48	4750	Quartzo 7,5 cm	26,0	2	0,246	$0,81987900 \times 10^{-2}$	6,02 - 9,95
ÁGUA	1,48	5000	Quartzo 7,5 cm	25,5	2	0,246	$0,81998600 \times 10^{-2}$	6,02 - 9,95
ÁGUA	1,48	4950	Pb(111) 9cm	22,5	4	0,248	$0,82728000 \times 10^{-2}$	6,02 - 9,95
ÁGUA	1,48	4805	Pb(111) 9cm	23,5	4	0,248	$0,82706000 \times 10^{-2}$	6,02 - 9,95
POLIETILENO	2,66	4953	Lucite 2,5mm +Pb 10cm	-	-	0,241	$0,95204358 \times 10^{-2}$	0,77 - 4,63
POLIETILENO	1,50	4250	Pb(111) 9cm	21,5	-	0,241	$0,95204358 \times 10^{-2}$	4,49 - 9,98
POLIETILENO	1,50	4240	Pb(111) 9cm	-	-	0,241	$0,95204358 \times 10^{-2}$	4,49 - 9,98

AMOSTRA	DISTÂNCIA DE VÔO (m)	OBTURADOR RPM	FILTRO UTILIZADO	TEMPERATURA °C	CÉLULA PORTA-AMOSTRA Nº	ESPESSURA DA AMOSTRA (cm)	(MOLECULAS/BARN)	INTERVALO DE COMPRIMENTO DE ONDA (Å)
POLIETILENO	1,50	4385	Pb(111) 9cm	-	-	0,241	$0,95204358 \times 10^{-2}$	4,49 - 9,98
NITROMETANO	2,66	5550	Lucite 2,5mm +Pb 10cm	23,0	4	0,253	$0,28303400 \times 10^{-2}$	0,87 - 4,20
NITROMETANO	1,48	6300	Quartzo 7,5 cm	25,0	4	0,247	$0,27601000 \times 10^{-2}$	4,05 - 9,95
NITROMETANO	1,48	5000	Quartzo 7,5 cm	25,0	4	0,247	$0,27601000 \times 10^{-2}$	4,05 - 9,95
NITROMETANO	1,48	4124	Quartzo 7,5 cm	23,3	4	0,247	$0,27627000 \times 10^{-2}$	4,05 - 9,95
NITROMETANO	1,48	4150	Quartzo 7,5 cm	23,1	4	0,247	$0,2762700 \times 10^{-2}$	4,05 - 9,95
NITROMETANO	1,48	4305	Pb(111) 9cm	23,6	2	0,246	$0,27491290 \times 10^{-2}$	4,05 - 9,95
NITROMETANO	1,48	4200	Pb(111) 9cm	23,0	2	0,246	$0,27515600 \times 10^{-2}$	4,05 - 9,95

AMOSTRA	DISTÂNCIA DE VÔO (m)	OBTURADOR RPM	FILTRO UTILIZADO	TEMPERATURA °C	CELULA PORTA-AMOSTRA Nº	ESPESSURA DA AMOSTRA (cm)	(MOLECULAS/BARN)	INTERVALO DE COMPRIMENTO DE ONDA (Å)
ACETONA	2,66	5542	Lucite 2,5mm +Pb 10 cm	23,7	4	0,253	$0,20649774 \times 10^{-2}$	0,83 - 5,44
ACETONA	1,48	4100	Quartzo 7,5 cm	24,0	2	0,246	$0,20064100 \times 10^{-2}$	5,51 - 9,95
ACETONA	1,48	4000	Quartzo 7,5 cm	23,6	2	0,246	$0,20083500 \times 10^{-2}$	5,51 - 9,95
ACETONA	1,48	4030	Quartzo 7,5 cm	23,5	2	0,246	$0,20083500 \times 10^{-2}$	5,51 - 9,95
ACETATO DE METILA	1,48	4190	Quartzo 7,5 cm	24,0	2	0,246	$0,18560880 \times 10^{-2}$	4,99 - 9,95
ACETATO DE METILA	1,48	4820	Quartzo 7,5 cm	23,7	3	0,241	$0,18187550 \times 10^{-2}$	4,99 - 9,95
ACETATO DE METILA	1,48	5270	Quartzo 7,5 cm	23,5	3	0,241	$0,18195980 \times 10^{-2}$	4,99 - 9,95
ACETATO DE METILA	1,48	5200	Quartzo 7,5 cm	23,6	2	0,246	$0,18566890 \times 10^{-2}$	4,99 - 9,95

AMOSTRA	DISTÂNCIA DE VÔO (m)	OBTURADOR RPM	FILTRO UTILIZADO	TEMPERATURA °C	CÉLULA PORTA-AMOSTRA Nº	ESPESSURA DA AMOSTRA (cm)	(MOLECULAS/BARN)	INTERVALO DE COMPRIMENTO DE ONDA (Å)
DIMETIL SULFÓXIDO	2,66	5550	Lucite 2,5mm +Pb 10cm	23,0	4	0,253	$0,21461120 \times 10^{-2}$	0,83 - 5,11
DIMETIL SULFÓXIDO	1,48	4510	Quartzo 7,5 cm	23,9	2	0,246	$0,20901310 \times 10^{-2}$	5,08 - 9,95
DIMETIL SULFÓXIDO	1,48	4380	Quartzo 7,5 cm	24,2	2	0,246	$0,20901310 \times 10^{-2}$	5,08 - 9,95
DIMETIL SULFÓXIDO	1,48	4850	Quartzo 7,5 cm	23,9	2	0,246	$0,20901310 \times 10^{-2}$	5,08 - 9,95
ACETONITRIL	1,50	4290	Pb(111) 9 cm	24,0	10	0,250	$0,28550087 \times 10^{-2}$	4,59 - 9,99
ACETONITRIL	1,50	6450	Pb(111) 9 cm	23,0	9	0,256	$0,29269905 \times 10^{-2}$	4,59 - 9,99
ACETONITRIL	1,50	4620	Pb(111) 9 cm	23,3	9	0,256	$0,29269900 \times 10^{-2}$	4,59 - 9,99
ACETONITRIL	1,50	4420	Pb(111) 9 cm	23,5	8	0,241	$0,29254875 \times 10^{-2}$	4,59 - 9,99

AMOSTRA	DISTÂNCIA DE VÔO (m)	OBTURADOR RPM	FILTRO UTILIZADO	TEMPERATURA °C	CÉLULA PORTA-AMOSTRA Nº	ESPESSURA DA AMOSTRA (cm)	(MOLECULAS/BARN)	INTERVALO DE COMPRIMENTO DE ONDA (Å)
ACETONITRIL	1,50	5145	Pb(111) 9 cm	24,5	12	0,250	$0,28532521 \times 10^{-2}$	4,59 - 9,99
ANIDRIDO ACÉTICO	2,67	6490	Lucite 2,5mm +Pb 10cm	23,0	1	0,240	$0,15265600 \times 10^{-2}$	0,73 - 4,56
ANIDRIDO ACÉTICO	1,48	5370	Pb(111) 9 cm	22,2	6	0,260	$0,16537100 \times 10^{-2}$	4,57 - 9,95
ANIDRIDO ACÉTICO	1,48	5442	Pb(111) 9 cm	22,5	6	0,260	$0,16543400 \times 10^{-2}$	4,57 - 9,95
DIMETIL DICLORO SILANO	1,50	5130	Pb(111) 9 cm	24,0	4	0,253	$0,12636800 \times 10^{-2}$	5,35 - 10,07
DIMETIL POLISILOXANO	1,50	5700	Pb(111) 9 cm	23,5	6	0,256	$0,20092800 \times 10^{-2}$	3,91 - 9,99
DIMETIL POLISILOXANO	1,50	5050	Pb(111) 9 cm	23,5	6	0,256	$0,20092800 \times 10^{-2}$	3,91 - 9,99
DIMETIL POLISILOXANO	1,50	5030	Pb(111) 9 cm	23,5	6	0,256	$0,20092800 \times 10^{-2}$	3,91 - 9,99

APÊNDICE IIICristalinidade da amostra de polietileno

Se as densidades de regiões cristalinas e de regiões amorfas são d_c e d_a , e a densidade medida da amostra de polietileno é d , a cristalinidade, isto é, a proporção em peso de material cristalino, é dada por (87):

$$C = \frac{d_c (d - d_a)}{d (d_c - d_a)} \quad (\text{III-1})$$

A densidade d_c das regiões cristalinas do polietileno é igual a 1,000, à temperatura ambiente, e foi determinada a partir do tamanho da célula unitária, mas a densidade de regiões amorfas é conhecida apenas de maneira aproximada. Bunn (87) recomenda a utilização do valor aproximado $d_a \approx 0,84$ na fórmula III-1 acima, para uma estimativa do grau de cristalinidade.

Como a amostra de polietileno utilizada possui uma forma geométrica bem de finida, a densidade d foi determinada a partir da medida da massa e do volume. A forma geométrica é a de um disco com as seguintes dimensões:

$$\text{diâmetro} = (8,25 \pm 0,01) \text{ cm}$$

$$\text{espessura ou altura} = (0,241 \pm 0,003) \text{ cm}$$

A partir das dimensões acima foi calculado o volume:

$$V = (12,9 \pm 0,2) \text{ cm}^3$$

A massa medida foi:

$$m = (11,8485 \pm 0,0001) \text{ g}$$

donde: $d = (0,92 \pm 0,01) \text{ g/cm}^3$

Utilizando a expressão III-1, temos:

$$C = \frac{1,00 (0,92 - 0,84)}{0,92 (1,00 - 0,84)} = 0,54 = 54\%$$

Uma determinação mais precisa de d não foi feita pois $d_a \approx 0,84$ possui apenas 2 algarismos significativos.

Danner e colaboradores (88) estimaram as seguintes cristalinidades para amostras diferentes de polietileno, com base na medida das densidades:

Fórmula de Krieger-Melkin aplicada a um rotor com eixo fixo

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Cristalinidade (%)
PE -0	0,960	85
PE -1	0,945	70
PE -2	0,916	45

A amostra utilizada no presente trabalho tem uma densidade próxima a da amostra PE-2 acima. Provavelmente, Danner e colaboradores utilizaram uma outra aproximação para a estimativa da cristalinidade a partir da densidade. Da tabela acima, e do resultado obtido utilizando a fórmula III-1, com $d_c = 1,00$ e $d_a = 0,84$, pode-se concluir que a amostra de polietileno utilizada no presente trabalho apresenta uma cristalinidade de cerca de 50%.



$$A = \frac{27,994 \times 10^{-40}}{5,34 \times 10^{-40}} = 5,23 \text{ cm}^{-1} = 5,23 \text{ cm}^{-1} \times 1,2398 \text{ eV/cm}^{-1} = 0,000647 \text{ eV}$$

b) Grupo $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ girando em torno de um eixo que passa pelo átomo de Si e é perpendicular à ligação Si-C:

APÊNDICE IV

Fórmula de Krieger-Nelkin aplicada a um rotor com eixo fixo

1) Constantes rotacionais

A aproximação de Krieger-Nelkin somente pode ser aplicada para o caso:

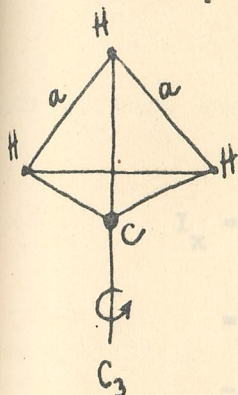
$$A \ll \frac{\hbar^2 Q^2}{2M} \ll kT \quad (\text{referência 1, pág. 455})$$

onde: A é a constante rotacional da molécula,

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I} \text{ cm}^{-1} = \frac{27,994 \times 10^{-40}}{I} \text{ cm}^{-1} \quad (\text{referência 117, pág. 14 e 24})$$

onde I é o momento de inércia em g.cm^2 .

a) Grupo CH_3 girando em torno do eixo de simetria C_3 , fixo:



$$I = m_H a^2$$

$$m_H = 1,67 \times 10^{-24} \text{ g}$$

$$a = 1,79 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad (\text{referência 113})$$

$$I = 5,34 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2$$

$$A = \frac{27,994 \times 10^{-40}}{5,34 \times 10^{-40}} = 5,23 \text{ cm}^{-1} = 5,23 \text{ cm}^{-1} \times 1,2398 \text{ eV/cm}^{-1} = 0,000647 \text{ eV}$$

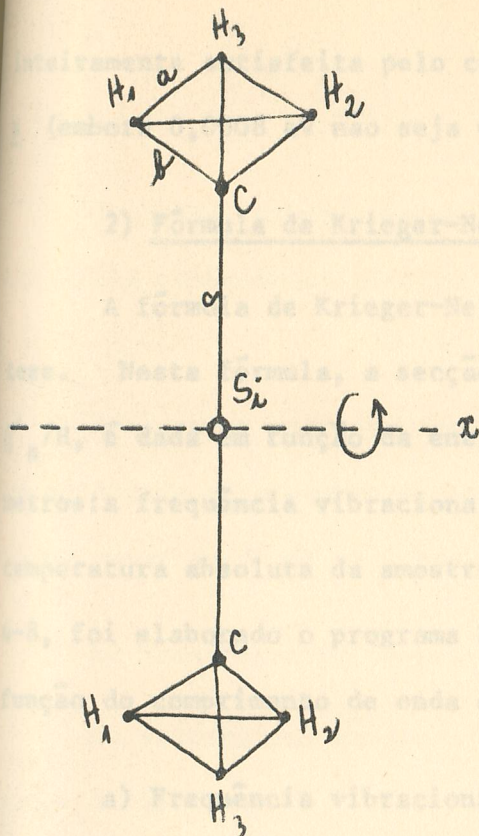
b) Grupo $(\text{CH}_3)_2 \text{ Si}$ girando em torno de um eixo que passa pelo átomo de Si e é perpendicular à ligação Si-C:

Para o intervalo $5 \times 10^{-8} \text{ Å}$ ($0,00326 \pm 0,0008 \text{ eV}$) temos:

$$0,000647 \text{ eV} < \frac{\hbar^2 Q^2}{2M} \ll 0,023 \text{ eV, para o caso a.}$$

$$0,000647 \text{ eV} \ll \frac{\hbar^2 Q^2}{2M} \ll 0,023 \text{ eV, para o caso b.}$$

Portanto, a condição de aplicabilidade da aproximação de Krieger-Nelkin é



$$\left. \begin{aligned} a &= \text{H-H} = 1,79 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ b &= \text{C-H} = 1,094 \times 10^{-8} \text{ cm} \end{aligned} \right\} \text{referência 113}$$

$$c = \text{C-Si} = 1,92 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad (\text{referência 118})$$

$$h = \sqrt{b^2 - \frac{a^3}{3}} = 0,368 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$r_{x_{H_1 H_2}}^2 = (h+c)^2 + \left(\frac{a}{2\sqrt{3}}\right)^2 = 5,502 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

$$r_{x_{H_1 H_3}}^2 = (h+c)^2 + \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2 = 6,302 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

$$\begin{aligned} I_x &= 2(m_c \times 3,686 \times 10^{-16} + 2m_H \times 5,502 \times 10^{-16} + m_H \times 6,302 \times 10^{-16}) = \\ &= 2 (12 \times 3,686 \times 10^{-16} + 2 \times 1 \times 5,502 \times 10^{-16} + 1 \times 6,302 \times 10^{-16}) = \\ &\approx 123,1 \times 10^{-16} m_H \cdot \text{cm}^2 \approx 1,67 \times 10^{-24} \times 123,1 \times 10^{-16} = \\ &\approx 206 \times 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2 \end{aligned}$$

$$A \approx \frac{27,994 \times 10^{-40}}{206 \times 10^{-40}} \approx 0,227 \text{ cm}^{-1}$$

$$A \approx 0,0000279 \text{ eV}$$

Para o intervalo 5 a 10 Å (0,00326 a 0,0008 eV) temos:

$$0,000647 \text{ eV} < \frac{h^2 Q^2}{2M} \ll 0,025 \text{ eV, para o caso } \underline{a} ;$$

$$0,0000279 \text{ eV} \ll \frac{h^2 Q^2}{2M} \ll 0,025 \text{ eV, para o caso } \underline{b} .$$

Portanto, a condição de aplicabilidade da aproximação de Krieger-Nelkin é

inteiramente satisfeita pelo caso b e também satisfeita de certa forma pelo caso a (embora 0,0008 eV não seja muito maior do que $A = 0,000647$ eV).

2) Fórmula de Krieger-Nelkin

A fórmula de Krieger-Nelkin é dada pela expressão 4-8 do item 4.3.2 desta tese. Nesta fórmula, a secção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio, σ'_s/H , é dada em função da energia inicial do neutron, E_0 , e depende de três parâmetros: a frequência vibracional efetiva, $\bar{\omega}$, a massa efetiva do proton, M_{rt} , e a temperatura absoluta da amostra, T . Para o cálculo de σ'_s/H , através da expressão 4-8, foi elaborado o programa FORTRAN II-D KRIEGER (119), em que σ'_s/H é dada em função do comprimento de onda do neutron $\lambda = 0,286 / \sqrt{E_0}$.

a) Frequência vibracional efetiva $\bar{\omega}$.

A frequência vibracional efetiva $\bar{\omega}$ pode ser calculada, desde que se conheçam os modos normais de vibração, pelas expressões:

$$\gamma = \frac{1}{4 m \bar{\omega}} = \frac{1}{6} \sum_{\lambda} \frac{[C(\lambda)]^2}{\omega(\lambda)}$$

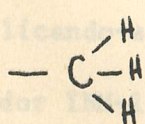
com a condição de normalização: $\sum_{\lambda} M_{\lambda} [C(\lambda)]^2 = 1$

onde: m = massa do proton = 1

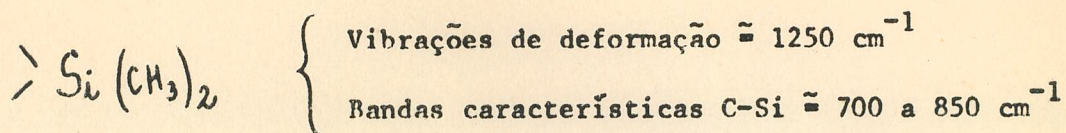
$C(\lambda)$ = vetor amplitude correspondente ao λ -ésimo modo

$\omega(\lambda)$ = frequência angular do λ -ésimo modo

O parâmetro $\bar{\omega}$ não influe no coeficiente angular da curva σ'_s/H versus λ calculada. Para os casos aqui estudados, CH_3 e $(CH_3)_2 Si$ girando em torno de um eixo fixo, $\bar{\omega}$ não foi determinada a partir de modos normais de vibração; a referência (120) apresenta os seguintes dados para frequências vibracionais:



$\left\{ \begin{array}{l} \text{Vibrações de estiramento ("stretching")} \approx 2900 \text{ cm}^{-1} \\ \text{Vibrações de deformação} \approx 1400 \text{ a } 1500 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$



Tomou-se, arbitrariamente, como frequência vibracional representativa, ou frequência vibracional efetiva $\bar{\omega}$, o valor:

$$\bar{\omega} \approx 1250 \text{ cm}^{-1} \approx 0,15 \text{ eV}$$

Este valor pode apresentar um erro de até 0,1 eV, quando comparado com o valor calculado rigorosamente, mas este erro causaria apenas uma pequena discrepância no valor de σ_s/H (≈ 1 barn), e não afetaria o coeficiente angular b_s .

b) Massa efetiva do proton

Os valores das massas efetivas são dados tomando-se como unidade a massa do proton livre:

$$\text{massa do proton livre} = \text{massa do neutron} = 1$$

Para o grupo CH_3 girando em torno do eixo de simetria C_3 , fixo, foi utilizada a massa efetiva rotacional $m_r = 9$, determinada por Leung (95), como parâmetro - M_{rt} .

O valor mínimo da massa efetiva rotacional do H ligado ao grupo $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ girando em torno do eixo x (ver diagrama neste apêndice) é:

$$m_r^* = \frac{I_x}{r_x^2} = \frac{123,1}{5,77} \approx 21,4$$

Esta é a massa apresentada por um átomo de H ligado ao $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ numa colisão em que o vetor quantidade de movimento do neutron tem a mesma direção da velocidade tangencial $\vec{v}_H$. A massa efetiva rotacional m_r será:

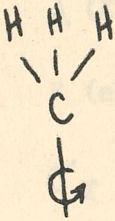
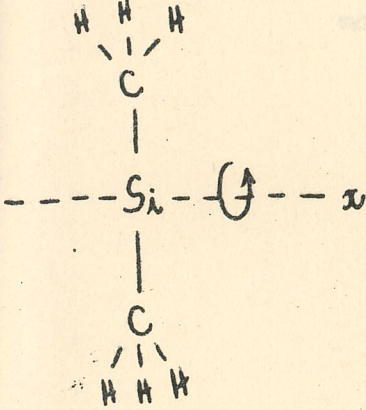
$$m_r^* \leq m_r \leq \infty$$

Nos dois casos, CH_3 e $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$, a massa translacional efetiva, M_0 = massa total dos grupos, foi considerada como infinita.

Aplicando-se a fórmula de Krieger-Nelkin, através do programa KRIEGER para o computador IBM-1620 II do SCAD-IEA, obteve-se os seguintes resultados:

Índice V

Taboas con os resultados obtidos para as seccións de choques de átomos de hidróxeno, polímeros e compostos orgánicos.

TIPO DE MOVIMENTO	DADOS DE ENTRADA	COEFICIENTE ANGULAR DA CURVA σ_s/H vs. b_s (barns/Å-H)
	$\bar{\omega} = 0,15 \text{ eV}$ $T = 297 \text{ }^\circ\text{K}$ $M_{rt} = m_r = 9$ $5,0 \leq \lambda \leq 10,0 \text{ Å}$	12
	$\bar{\omega} = 0,15 \text{ eV}$ $T = 297 \text{ }^\circ\text{K}$ $M_{rt} = m_r^* = 21,4$ $5,0 \leq \lambda \leq 10,0 \text{ Å}$	≤ 8

APÊNDICE V

Tabelas com os resultados obtidos para as secções de choque da água, polietileno e compostos metálicos.

λ (Å) = comprimento de onda dos neutrons (Angstroms).

E (eV) = energia dos neutrons (eletrons-volts).

σ_T (barns/molécula) = secção de choque total.

$\epsilon(\sigma_T)$ = erro estatístico na secção de choque total.

σ_s/H (barns/H) = secção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio.

$\epsilon(\sigma_s/H)$ = erro estatístico na secção de choque de espalhamento por átomo de hidrogênio.

TABELA A-1

SECCÃO DE CHOQUE DA ÁGUA

λ (Å)	E (eV)	σ_T (barns/molécula)	$\epsilon(\sigma_T)$	σ_s/H (barns/H)	$\epsilon(\sigma_s/H)$
1,78	$1,34 \times 10^{-1}$	63,9	3,1	29,9	1,5
1,83	1,19	68,0	2,4	32,0	1,2
1,87	1,07	71,4	1,9	33,7	0,9
1,92	$9,60 \times 10^{-2}$	68,8	1,6	32,9	0,8
1,97	8,68	70,5	1,4	33,2	0,7
2,02	7,89	73,9	1,3	34,9	0,6
2,06	7,20	74,1	1,2	35,0	0,6
2,11	6,60	76,9	1,1	36,4	0,6
2,16	6,07	77,4	1,1	36,6	0,5
2,21	5,60	79,4	1,1	37,6	0,5
2,25	5,18	82,3	1,0	39,1	0,5
2,30	4,81	83,3	0,9	39,5	0,5
2,35	4,48	85,4	0,9	40,6	0,4
2,40	4,18	87,3	0,9	41,5	0,4
2,45	3,91	88,5	0,9	42,1	0,5
2,49	3,66	91,5	1,0	43,6	0,5
2,54	3,44	95,7	1,0	45,7	0,5
2,59	3,24	96,2	0,9	46,0	0,5
2,64	3,05	98,8	0,9	47,2	0,4
2,69	2,88	101,1	0,8	48,4	0,4
2,73	2,73	101,5	0,8	48,6	0,4
2,78	2,58	103,5	0,8	49,6	0,4
2,83	2,45	105,3	0,9	50,5	0,4
2,87	2,33	108,3	0,9	51,9	0,4
2,92	2,21	110,4	0,8	53,0	0,4
2,97	2,11	112,9	0,8	54,2	0,4
3,02	2,01	112,5	0,8	54,0	0,4
3,06	1,92	116,2	0,8	55,9	0,4
3,11	1,83	116,6	0,8	56,1	0,4
3,16	1,75	119,2	0,8	57,4	0,4
3,21	1,68	118,6	0,8	57,0	0,4
3,25	1,61	121,7	0,8	58,6	0,4
3,30	1,54	122,1	0,8	58,8	0,4
3,35	1,48	-	-	-	-
3,40	1,42	127,4	1,0	61,4	0,5

secção de choque da água - cont.

$\lambda(\text{\AA})$	E(eV)	σ_T (barns/molécula)	$\epsilon(\sigma_T)$	σ_s/H (barns/H)	$\epsilon(\sigma_s/H)$
1,44	1,37	127,0	0,9	61,2	0,5
1,49	1,32	131,3	1,0	63,3	0,5
1,54	1,27	131,2	1,0	63,3	0,5
1,59	1,22	131,6	1,1	63,5	0,5
1,63	1,18	131,8	1,2	63,6	0,6
1,68	1,14	133,5	1,3	64,4	0,7
1,73	1,10	136,4	1,3	65,8	0,7
1,78	1,05	138,3	1,3	66,8	0,7
1,82	1,02	137,2	1,3	66,2	0,7
1,87	9,91 x 10 ⁻³	140,4	1,3	67,8	0,6
1,92	9,59	140,7	1,2	68,0	0,6
1,97	9,28	144,3	1,3	69,8	0,6
2,01	8,99	143,7	1,4	69,4	0,7
2,06	8,71	144,0	1,4	69,6	0,7
2,11	8,45	147,8	1,5	71,5	0,7
2,16	8,20	143,1	1,4	69,3	0,7
2,21	7,96	145,4	1,4	70,2	0,7
2,25	7,72	147,6	1,4	71,3	0,7
2,30	7,50	148,1	1,4	71,6	0,7
2,35	7,29	149,9	1,4	72,5	0,7
2,40	7,09	150,5	1,4	72,8	0,7
2,44	6,89	150,6	1,4	72,8	0,7
2,49	6,71	153,6	1,5	74,3	0,7
2,54	6,53	152,4	1,5	73,7	0,8
2,59	6,36	154,7	1,6	74,9	0,8
2,63	6,19	157,0	1,6	76,0	0,8
2,68	6,03	157,6	1,6	76,3	0,8
2,73	5,88	157,6	1,7	76,2	0,8
2,77	5,73	155,8	1,7	75,3	0,9
2,82	5,59	157,8	1,8	76,3	0,9
2,87	5,45	161,4	1,8	78,1	0,9
2,92	5,32	159,5	1,9	77,2	0,9
2,97	5,20	164,0	2,0	79,4	1,0
3,01	5,07	162,9	2,1	78,9	1,0
3,06	4,96	162,7	2,1	78,7	1,0
3,11	4,84	163,6	2,0	79,2	1,0
3,16	4,73	167,1	2,1	81,0	1,0
3,20	4,62	162,6	2,1	78,7	1,0
3,25	4,52	166,2	2,1	80,5	1,1

seção de choque da água - cont.

$\lambda(\text{\AA})$	E(eV)	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_s/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_s/H)$
4,30	4,42	167,0	2,2	80,8	1,1
4,35	4,33	170,1	2,3	82,4	1,1
4,39	4,23	167,2	2,3	80,9	1,2
4,42	4,14	169,8	2,4	82,2	1,2
4,49	4,06	169,2	2,5	81,9	1,2
4,54	3,97	169,2	2,6	81,9	1,3
4,58	3,89	173,1	2,8	83,9	1,4
4,63	3,81	171,6	3,0	83,1	1,5
4,68	3,73	173,4	3,0	84,0	1,5
4,73	3,66	171,9	2,9	83,2	1,5
4,77	3,58	176,5	3,0	85,6	1,5
4,82	3,51	179,5	3,2	87,0	1,6
4,84	3,49	178,8	0,9	86,7	0,4
4,93	3,37	179,8	0,9	87,4	0,4
5,01	3,26	179,5	0,9	87,0	0,4
5,10	3,15	181,4	1,0	87,9	0,5
5,18	3,05	182,6	1,0	88,5	0,5
5,26	2,95	184,0	1,1	89,2	0,5
5,35	2,86	185,3	1,1	89,8	0,5
5,43	2,77	185,8	1,2	90,0	0,6
5,52	2,69	186,6	1,2	90,5	0,6
5,60	2,60	188,4	1,3	91,3	0,6
5,69	2,53	188,8	1,4	91,1	0,7
5,77	2,46	189,3	1,4	91,7	0,7
5,86	2,38	191,3	1,5	92,7	0,7
5,94	2,32	194,1	1,5	94,1	0,7
6,02	2,25	192,5	0,7	93,3	0,3
6,11	2,19	193,7	0,7	93,9	0,3
6,19	2,13	197,2	0,8	95,6	0,4
6,28	2,07	197,6	0,8	95,8	0,4
6,36	2,02	198,2	0,8	96,1	0,4
6,45	1,97	199,9	0,9	96,9	0,4
6,53	1,91	201,0	0,9	97,4	0,4
6,62	1,87	200,4	1,0	97,2	0,5
6,70	1,82	204,2	1,0	99,0	0,5
6,79	1,77	204,5	1,1	99,1	0,5
6,88	1,73	204,9	1,1	99,4	0,5

$\lambda(\text{\AA})$	E(eV)	σ_T (barns/molécula)	$\epsilon(\sigma_T)$	σ_s/H (barns/H)	$\epsilon(\sigma_s/H)$
6,96	1,69	205,8	1,2	99,7	0,6
7,05	1,65	207,4	1,2	100,5	0,6
7,13	1,61	211,6	1,3	102,6	0,6
7,22	1,57	208,2	1,3	101,1	0,6
7,30	1,53	211,2	1,4	102,4	0,7
7,38	1,50	213,8	1,5	103,7	0,7
7,47	1,46	213,4	1,5	103,5	0,7
7,56	1,43	216,6	1,6	105,0	0,8
7,64	1,40	213,4	1,7	103,4	0,8
7,73	1,37	217,8	1,8	105,6	0,9
7,82	1,34	220,9	1,9	107,2	0,9
7,90	1,31	221,8	1,9	107,6	0,9
7,99	1,28	223,4	2,0	108,3	1,0
8,07	1,25	225,3	2,3	109,3	1,1
8,16	1,23	224,9	2,4	109,1	1,2
8,24	1,20	228,2	2,5	110,7	1,2
8,33	1,18	229,0	2,7	111,1	1,3
8,41	1,15	229,1	2,8	111,2	1,4
8,50	1,13	229,4	3,0	111,3	1,5
8,59	1,11	228,6	3,2	110,9	1,6
8,67	1,09	232,5	3,4	112,8	1,7
8,76	1,07	234,6	3,7	113,8	1,8
8,84	1,04	234,0	3,8	113,5	1,9
8,93	1,02	230,8	3,9	111,9	1,9
9,01	1,01	231,3	4,2	112,2	2,1
9,10	9,88 x 10 ⁻⁴	234,8	4,7	113,9	2,3
9,18	9,69	239,8	4,8	116,4	2,4
9,27	9,51	232,5	5,1	112,7	2,5
9,36	9,34	244,2	5,6	118,6	2,8
9,44	9,17	233,7	6,0	113,3	3,0
9,53	9,01	233,2	6,3	113,0	3,1
9,61	8,85	249,5	7,6	121,1	3,8
9,70	8,69	248,4	7,8	120,6	3,9
9,78	8,54	250,6	8,9	121,7	4,4
9,87	8,40	248,3	9,5	120,5	4,7
9,95	8,25	242,6	9,3	117,6	4,6

TABELA A-2

SECCÃO DE CHOQUE DO POLIETILENO

$\lambda(\text{\AA})$	$E_0(\text{eV})$	$\sigma_T(\text{barns/CH}_2)$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_s/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_s/H)$
0,77	$1,36 \times 10^{-1}$	66,6	2,3	30,7	1,1
0,82	1,21	67,5	1,4	31,2	0,7
0,87	$1,08 \times 10^{-1}$	72,1	1,2	33,5	0,6
0,92	$9,73 \times 10^{-2}$	73,1	1,1	34,0	0,3
0,96	8,79	77,0	1,0	35,9	0,5
1,01	7,99	79,4	0,9	37,1	0,5
1,06	7,28	82,5	0,9	38,6	0,5
1,11	6,67	86,3	0,9	40,6	0,5
1,15	6,13	89,1	1,0	41,9	0,5
1,20	5,66	90,3	1,0	42,5	0,5
1,25	5,24	95,4	1,0	45,1	0,5
1,30	4,86	95,8	1,0	45,2	0,5
1,34	4,52	99,0	0,9	46,8	0,4
1,39	4,22	101,4	0,8	48,1	0,4
1,44	3,94	104,3	0,8	49,5	0,4
1,49	3,69	107,1	0,8	50,8	0,4
1,53	3,47	109,1	0,8	51,8	0,4
1,58	3,26	107,6	0,8	51,1	0,4
1,63	3,08	112,1	0,8	53,4	0,4
1,68	2,90	113,7	0,8	54,1	0,4
1,72	2,74	114,7	0,8	54,6	0,4
1,77	2,60	115,4	0,9	55,0	0,4
1,82	2,47	117,6	0,9	56,1	0,4
1,87	2,34	119,3	0,8	56,9	0,4
1,91	2,23	120,5	0,8	57,5	0,4
1,96	2,12	123,8	0,8	59,2	0,4
2,01	2,02	125,3	0,8	59,9	0,4
2,06	1,93	125,6	0,8	60,0	0,4
2,10	1,84	126,9	0,9	60,6	0,5
2,15	1,76	218,5	1,0	61,5	0,5
2,20	1,69	128,8	1,0	61,6	0,5
2,25	1,62	130,6	1,0	62,5	0,5
2,30	1,55	133,6	0,9	64,0	0,5
2,34	1,49	133,8	0,9	64,0	0,4
2,39	1,43	136,4	0,9	65,4	0,4
2,44	1,37	137,6	0,9	65,9	0,4

$\lambda(\text{\AA})$	$E_0(\text{eV})$	$\sigma_T(\text{barns/CH}_2)$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_s/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_s/H)$
2,49	$1,32 \times 10^{-2}$	137,9	0,9	66,1	0,4
2,53	1,27	138,1	1,0	66,2	0,5
2,58	1,23	140,5	1,0	67,4	0,5
2,63	1,18	141,2	1,1	67,7	0,5
2,68	1,14	140,1	1,2	67,2	0,6
2,72	1,10	141,9	1,2	68,0	0,6
2,77	1,06	144,5	1,2	69,3	0,6
2,82	$1,03 \times 10^{-2}$	143,2	1,1	68,7	0,5
2,87	$9,95 \times 10^{-3}$	144,6	1,1	69,4	0,5
2,91	9,63	145,8	1,1	69,9	0,5
2,96	9,32	148,2	1,1	71,2	0,6
3,01	9,03	149,6	1,1	71,9	0,6
3,06	8,75	150,0	1,1	72,0	0,6
3,10	8,48	151,3	1,1	72,7	0,6
3,15	8,23	150,9	1,2	72,5	0,6
3,20	7,99	151,0	1,2	72,5	0,6
3,25	7,75	153,9	1,3	73,9	0,6
3,29	7,53	153,8	1,3	73,9	0,7
3,34	7,32	155,8	1,4	74,9	0,7
3,39	7,12	153,4	1,4	73,7	0,7
3,44	6,92	156,2	1,4	75,1	0,7
3,48	6,73	158,0	1,5	76,0	0,7
3,53	6,55	159,6	1,5	76,7	0,8
3,58	6,38	159,0	1,6	76,4	0,8
3,63	6,21	160,0	1,6	76,9	0,8
3,67	6,05	158,8	1,6	76,3	0,8
3,72	5,90	159,7	1,6	76,8	0,8
3,77	5,75	-	-	-	-
3,82	5,61	160,0	1,7	76,9	0,9
3,86	5,47	162,7	1,9	78,2	0,9
3,91	5,34	162,9	2,1	78,3	1,0
3,96	5,21	163,5	2,2	78,6	1,1
4,01	5,09	169,7	2,2	81,7	1,1
4,05	4,97	165,9	2,1	79,8	1,1
4,10	4,85	165,3	2,1	79,5	1,0
4,15	4,75	169,8	2,2	81,7	1,1

$\lambda(\text{\AA})$	$E_0(\text{eV})$	$\sigma_T(\text{barns/CH}_2)$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_S/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_S/H)$
4,20	4,64	164,2	2,3	78,9	1,2
4,25	4,53	167,7	2,5	80,6	1,3
4,29	4,43	169,6	2,7	81,6	1,3
4,34	4,34	170,2	2,6	81,9	1,3
4,39	4,24	169,6	2,6	81,6	1,3
4,44	4,15	172,4	2,6	83,0	1,3
4,48	4,07	172,8	2,7	83,2	1,3
4,53	3,98	172,1	2,8	82,8	1,4
4,58	3,90	174,8	3,0	84,2	1,5
4,63	$3,82 \times 10^{-3}$	173,8	3,4	84,8	2,0
4,49	$4,05 \times 10^{-3}$	168,1	0,6	80,8	0,3
4,58	3,90	171,9	0,6	82,7	0,3
4,66	3,76	171,6	0,6	82,5	0,3
4,75	3,63	173,0	0,6	83,2	0,3
4,83	3,50	176,5	0,6	85,0	0,3
4,92	3,38	177,4	0,6	85,4	0,3
5,00	3,27	179,3	0,6	86,3	0,3
5,08	3,16	180,3	0,6	86,8	0,3
5,17	3,06	182,2	0,5	87,7	0,2
5,25	2,96	183,8	0,5	88,5	0,2
5,34	2,87	183,8	0,5	88,5	0,2
5,42	2,78	185,6	0,5	89,4	0,2
5,51	2,69	186,1	0,4	89,6	0,2
5,59	2,61	188,3	0,5	90,7	0,2
5,67	2,54	190,0	0,5	91,6	0,2
5,76	2,46	189,5	0,5	91,3	0,2
5,84	2,39	191,4	0,5	92,2	0,3
5,93	2,32	192,5	0,5	92,8	0,3
6,01	2,26	193,0	0,6	93,0	0,3
6,10	2,20	194,0	0,6	93,5	0,3
6,18	2,14	193,4	0,6	93,2	0,3
6,27	2,08	195,3	0,6	94,1	0,3
6,35	2,03	195,6	0,7	94,2	0,3
6,43	1,97	199,3	0,7	96,1	0,3
6,52	1,92	199,2	0,7	96,0	0,4
6,60	1,87	200,0	0,8	96,4	0,4
6,69	1,83	200,5	0,8	96,6	0,4

$\lambda(\text{\AA})$	$E_0 \text{ (eV)}$	$\sigma_T \text{ (barns/CH}_2\text{)}$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_S/H \text{ (barns/H)}$	$\epsilon(\sigma_S/H)$
6,77	$1,78 \times 10^{-3}$	202,3	0,8	97,5	0,4
6,86	1,74	202,7	0,9	97,7	0,4
6,94	1,70	204,1	0,9	98,3	0,4
7,03	1,66	204,6	0,9	98,6	0,5
7,11	1,62	205,5	1,0	99,0	0,5
7,19	1,58	206,9	1,0	99,7	0,5
7,28	1,54	206,4	1,1	99,4	0,5
7,36	1,51	209,1	1,1	100,8	0,6
7,45	1,47	209,8	1,2	101,1	0,6
7,53	1,44	209,5	1,2	100,9	0,6
7,62	1,41	211,5	1,3	102,0	0,6
7,70	1,38	211,1	1,4	101,7	0,7
7,78	1,35	214,2	1,4	103,2	0,7
7,87	1,32	215,1	1,5	103,7	0,8
7,95	1,29	214,4	1,6	103,3	0,8
8,04	1,26	213,5	1,7	102,9	0,8
8,12	1,24	218,1	1,8	105,2	0,9
8,21	1,21	215,3	1,9	103,7	0,9
8,29	1,19	213,9	1,9	103,1	1,0
8,37	1,16	216,8	2,0	104,4	1,0
8,46	1,14	213,6	2,1	102,8	1,0
8,54	1,12	216,0	2,3	104,0	1,1
8,63	1,10	215,9	2,3	103,9	1,2
8,71	1,08	219,1	2,6	105,5	1,3
8,80	1,06	221,4	2,7	106,7	1,4
8,88	1,04	219,0	2,9	105,5	1,4
8,97	$1,02 \times 10^{-3}$	220,3	3,0	106,1	1,5
9,05	$9,98 \times 10^{-4}$	218,7	3,1	105,3	1,5
9,14	9,80	218,5	3,3	105,2	1,6
9,22	9,62	223,9	3,6	107,8	1,8
9,30	9,44	218,0	3,6	104,9	1,8
9,39	9,28	231,2	4,4	111,5	2,2
9,47	9,11	228,6	4,4	110,1	2,2
9,56	8,95	223,1	4,6	107,4	2,3
9,64	8,79	229,6	5,1	110,7	2,5
9,73	8,64	221,0	5,1	106,3	2,5
9,81	8,50	227,3	6,3	109,4	3,1
9,89	8,35	221,4	6,6	106,5	3,3
9,98	$8,21 \times 10^{-4}$	228,8	7,1	110,1	3,6

TABELA A-3

SECCÃO DE CHOQUE DO NITROMETANO

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\varepsilon(\sigma_T)$	$\sigma_s/H(\text{barns/H})$	$\varepsilon(\sigma_s/H)$
0,87	123,2	2,6	40,6	0,9
0,92	125,9	2,4	41,5	0,8
0,97	130,0	2,2	42,8	0,7
1,02	130,1	2,1	42,8	0,7
1,06	137,0	2,0	45,1	0,7
1,11	139,8	2,0	46,0	0,7
1,16	145,3	1,9	47,8	0,6
1,21	150,4	1,9	49,5	0,6
1,25	150,7	1,8	49,6	0,6
1,30	154,1	1,8	50,7	0,6
1,35	154,5	1,8	50,8	0,6
1,40	160,0	1,8	52,6	0,6
1,45	166,3	1,8	54,7	0,6
1,49	166,2	1,8	54,6	0,6
1,54	165,6	1,8	54,4	0,6
1,59	169,7	1,8	55,7	0,6
1,64	173,3	1,7	56,9	0,6
1,68	173,9	1,7	57,1	0,6
1,73	178,3	1,7	58,5	0,6
1,78	176,0	1,8	57,7	0,6
1,83	179,9	1,8	59,0	0,6
1,87	185,4	1,8	60,8	0,6
1,92	183,2	1,7	60,1	0,6
1,97	187,2	1,7	61,4	0,6
2,02	189,8	1,7	62,2	0,6
2,06	191,4	1,8	62,7	0,6
2,11	192,4	1,8	63,0	0,6
2,16	199,0	1,8	65,2	0,6
2,21	198,0	1,8	64,8	0,6
2,25	198,3	1,8	64,9	0,6
2,30	202,0	1,9	66,1	0,6
2,35	203,0	1,9	66,4	0,6
2,40	203,1	1,9	66,4	0,6
2,44	202,7	2,0	66,3	0,7

secção de choque do nitrometano

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_S/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_S/H)$
2,49	210,5	2,0	68,8	0,7
2,54	208,3	2,1	68,1	0,7
2,59	213,4	2,1	69,8	0,7
2,63	211,9	2,2	69,2	0,7
2,68	215,8	2,2	70,5	0,7
2,73	218,0	2,3	71,2	0,8
2,78	218,2	2,3	71,3	0,8
2,82	224,3	2,4	73,3	0,8
2,87	222,4	2,5	72,6	0,8
2,92	224,1	2,5	73,2	0,8
2,97	217,7	2,4	71,0	0,8
3,01	226,4	2,4	73,9	0,8
3,06	229,5	2,5	74,9	0,8
3,11	230,5	2,5	75,2	0,8
3,16	231,4	2,5	75,5	0,8
3,21	237,2	2,6	77,4	0,9
3,25	237,5	2,7	77,4	0,9
3,30	234,2	2,8	76,3	0,9
3,35	237,9	2,9	77,5	1,0
3,40	242,6	3,0	79,1	1,0
3,44	242,6	3,0	79,0	1,0
3,49	246,0	3,1	80,1	1,0
3,54	243,3	3,2	79,2	1,1
3,59	253,5	3,2	82,6	1,1
3,63	249,3	3,3	81,2	1,1
3,68	253,2	3,5	82,4	1,2
3,73	258,8	3,6	84,3	1,2
3,78	263,7	3,6	85,9	1,2
3,82	260,1	3,7	84,7	1,2
3,87	258,6	3,9	84,1	1,3
3,92	260,2	4,0	84,6	1,3
3,97	265,8	4,3	86,5	1,4
4,01	274,4	4,4	89,3	1,5
4,06	263,6	4,5	85,7	1,5
4,11	261,2	4,5	84,9	1,5
4,16	268,9	4,5	87,4	1,5
4,20	268,5	4,6	87,3	1,5

secção de choque do nitrometano

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_s/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_T)$
4,05	265,0	1,4	86,2	0,5
4,14	268,6	1,4	87,3	0,5
4,22	272,8	1,4	88,7	0,5
4,31	275,7	1,4	89,6	0,5
4,40	278,8	1,4	90,6	0,5
4,48	283,4	1,3	92,1	0,4
4,57	287,9	1,4	93,5	0,5
4,65	293,9	1,4	95,5	0,5
4,74	300,2	1,4	97,5	0,5
4,82	303,2	1,4	98,5	0,5
4,91	304,2	1,4	98,8	0,5
4,99	314,2	1,5	102,1	0,5
5,08	314,3	1,6	102,1	0,5
5,17	320,0	1,6	103,9	0,5
5,25	323,5	1,7	105,0	0,6
5,34	331,0	1,8	107,5	0,6
5,42	334,0	1,8	108,5	0,6
5,51	338,6	1,9	109,9	0,6
5,59	338,6	2,0	109,9	0,7
5,68	344,3	2,1	111,7	0,7
5,76	346,0	2,2	112,3	0,7
5,85	351,1	2,3	113,9	0,8
5,93	361,4	2,4	117,3	0,8
6,02	363,5	2,5	117,9	0,8
6,11	359,0	2,6	116,4	0,9
6,19	368,0	2,8	119,4	0,9
6,28	371,6	2,8	120,5	0,9
6,36	369,3	3,0	119,7	1,0
6,45	372,5	3,1	120,7	1,0
6,53	380,7	3,3	123,4	1,1
6,62	380,3	3,5	123,2	1,2
6,70	380,1	3,7	123,1	1,2
6,79	388,4	3,9	125,9	1,3
6,88	394,3	2,9	127,8	1,0
6,96	393,6	3,0	127,5	1,0
7,05	397,0	3,2	128,6	1,1

TABELA A-4

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_s/H \text{ (barns/H)}$	$\epsilon(\sigma_T)$
7,13	400,2	3,3	129,6	1,1
7,22	406,9	3,6	131,8	1,2
7,30	404,6	3,6	131,0	1,2
7,39	410,8	3,9	133,0	1,3
7,47	410,6	4,0	132,9	1,3
7,56	425,4	4,3	137,8	1,4
7,64	428,9	4,5	138,9	1,5
7,31	426,7	4,9	138,1	1,6
7,82	420,5	5,0	136,0	1,7
7,90	430,1	5,3	139,2	1,8
7,99	439,3	6,0	142,2	2,0
8,07	439,2	6,5	142,1	2,1
8,16	438,9	7,0	141,9	2,3
8,24	440,8	7,4	142,6	2,5
8,33	440,2	4,9	142,3	1,6
8,41	449,2	5,1	145,3	1,7
8,50	444,0	5,4	143,5	1,8
8,59	444,0	5,7	143,4	1,9
8,67	444,6	5,9	143,6	2,0
8,76	447,5	6,1	144,5	2,0
8,84	458,1	6,6	148,0	2,2
8,93	458,7	6,8	148,2	2,3
9,01	462,7	7,2	149,5	2,4
9,10	468,5	7,5	151,3	2,5
9,18	473,2	8,0	152,9	2,7
9,27	454,7	8,4	146,6	2,8
9,36	480,4	9,3	155,2	3,1
9,44	472,7	9,4	152,5	3,1
9,53	482,2	9,8	155,7	3,3
9,61	483,9	10,1	156,2	3,4
9,70	483,3	10,9	156,0	3,6
9,78	475,9	11,2	153,4	3,7
9,87	484,9	12,2	156,4	4,1
9,95	498,2	12,8	160,8	4,3

TABELA A-4

SECÇÃO DE CHOQUE DA ACETONA

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_S/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_S/H)$
0,83	210,2	3,9	34,9	0,6
0,87	212,1	3,4	35,2	0,6
0,92	220,1	3,1	36,5	0,5
0,97	233,2	2,9	38,7	0,5
1,02	231,8	2,7	38,4	0,4
1,06	243,6	2,6	40,4	0,4
1,11	241,6	2,5	40,1	0,4
1,16	251,3	2,5	41,7	0,4
1,21	257,2	2,4	42,6	0,4
1,25	259,9	2,4	43,1	0,4
1,30	274,4	2,4	45,5	0,4
1,35	280,1	2,3	46,4	0,4
1,40	286,1	2,3	47,4	0,4
1,45	288,1	2,3	47,7	0,4
1,49	299,0	2,3	49,6	0,4
1,54	302,0	2,3	50,0	0,4
1,59	304,3	2,3	50,4	0,4
1,64	306,5	2,3	50,8	0,4
1,68	318,9	2,3	52,8	0,4
1,73	322,4	2,3	53,4	0,4
1,78	329,9	2,3	54,6	0,4
1,83	333,1	2,4	55,2	0,4
1,87	338,8	2,3	56,1	0,4
1,92	337,7	2,3	55,9	0,4
1,97	345,5	2,3	57,2	0,4
2,02	351,8	2,3	58,3	0,4
2,06	351,4	2,3	58,2	0,4
2,11	357,9	2,4	59,3	0,4
2,16	364,7	2,4	60,4	0,4
2,21	364,4	2,4	60,3	0,4
2,25	369,5	2,4	61,2	0,4
2,30	371,0	2,4	61,4	0,4

secção de choque da acetona - cont.

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_S/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_S/H)$
2,35	377,5	2,6	62,5	0,4
2,40	380,5	2,5	63,0	0,4
2,44	387,3	2,6	64,1	0,4
2,49	383,9	2,6	63,5	0,4
2,54	394,0	2,7	65,2	0,4
2,59	392,2	2,8	64,9	0,5
2,63	398,4	2,9	65,9	0,5
2,68	402,8	2,9	66,6	0,5
2,73	408,2	3,0	67,5	0,5
2,78	406,6	3,1	67,2	0,5
2,82	407,4	3,2	67,4	0,5
2,87	413,9	3,2	68,4	0,5
2,92	426,4	3,2	70,5	0,5
2,97	420,2	3,2	69,5	0,5
3,01	428,2	3,2	70,8	0,5
3,06	427,9	3,2	70,7	0,5
3,11	434,4	3,3	71,8	0,5
3,16	436,0	3,3	72,1	0,5
3,21	435,4	3,4	72,0	0,6
3,25	437,8	3,5	72,4	0,6
3,30	441,6	3,7	73,0	0,6
3,35	448,3	3,9	74,1	0,6
3,40	452,0	3,9	74,7	0,6
3,44	461,4	4,0	76,3	0,7
3,49	474,1	4,0	78,4	0,7
3,54	470,7	4,1	77,8	0,7
3,59	467,7	4,3	77,3	0,7
3,63	469,5	4,4	77,6	0,7
3,68	464,6	4,6	76,7	0,8
3,73	482,9	4,7	79,8	0,8
3,78	492,3	4,8	81,3	0,8
3,82	495,4	4,9	81,9	0,8
3,87	488,3	5,1	80,7	0,8
3,92	504,9	5,4	83,4	0,9
3,97	491,0	5,6	81,1	0,9
4,01	507,7	5,9	83,9	1,0
4,06	506,9	5,9	83,7	1,0
4,11	505,3	6,0	83,5	1,0

secção de choque da acetona - cont.

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_S/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_S/H)$
4,16	513,2	6,0	84,8	1,0
4,20	525,3	6,0	86,8	1,0
4,25	513,5	6,1	84,8	1,0
4,30	515,3	6,2	85,1	1,0
4,35	518,4	6,3	85,6	1,0
4,39	523,5	6,9	86,4	1,1
4,44	541,9	7,0	89,5	1,1
4,49	537,4	7,2	88,7	1,2
4,54	545,7	7,5	90,1	1,2
4,58	531,9	7,8	87,8	1,3
4,63	546,3	8,4	90,2	1,4
4,68	553,5	8,6	91,4	1,4
4,73	552,4	8,4	91,2	1,4
4,77	560,3	8,5	92,5	1,4
4,82	567,5	8,7	93,7	1,4
4,87	558,3	8,8	92,1	1,5
4,92	577,9	9,0	95,4	1,5
4,96	578,1	9,2	95,4	1,5
5,01	578,9	9,2	95,6	1,5
5,06	584,4	9,3	96,5	1,5
5,11	594,6	9,7	98,3	1,6
5,16	583,8	10,0	96,3	1,7
5,20	587,3	10,2	96,9	1,7
5,25	595,6	10,5	98,3	1,7
5,30	606,7	11,0	100,1	1,8
5,35	592,2	11,4	97,7	1,9
5,39	603,2	11,7	99,5	1,9
5,44	591,1	12,0	97,5	2,0
5,51	609,8	2,6	100,6	0,4
5,59	615,7	2,7	101,6	0,4
5,68	622,6	2,9	102,7	0,5
5,76	628,7	2,9	103,7	0,5
5,85	628,6	3,1	103,7	0,5
5,93	639,4	3,2	105,5	0,5
6,02	633,2	3,3	104,4	0,5
6,11	645,9	3,4	106,5	0,6

secção de choque da acetona - cont.

$\lambda(\text{\AA})$	σ_T (barns/molécula)	$\epsilon(\sigma_T)$	σ_S/H (barns/H)	$\epsilon(\sigma_S/H)$
6,19	655,5	3,6	108,1	0,6
6,28	661,6	3,7	109,1	0,6
6,36	662,5	3,8	109,2	0,6
6,45	677,0	4,0	111,6	0,7
6,53	680,2	4,2	112,2	0,7
6,62	686,3	4,4	113,1	0,7
6,70	695,9	4,6	114,7	0,8
6,79	705,5	4,7	116,3	0,8
6,88	704,0	4,9	116,1	0,8
6,96	704,7	5,1	116,2	0,8
7,05	724,8	5,4	119,5	0,9
7,13	715,7	5,7	118,0	0,9
7,22	729,5	6,0	120,2	1,0
7,30	739,7	6,2	121,9	1,0
7,39	727,1	6,3	119,8	1,0
7,47	739,5	6,5	121,9	1,1
7,56	756,3	6,8	124,6	1,1
7,64	747,7	7,1	123,2	1,2
7,73	757,7	7,4	124,9	1,2
7,82	765,4	7,7	126,1	1,3
7,90	773,4	8,0	127,4	1,3
8,00	765,2	8,3	126,1	1,4
8,07	770,6	8,6	126,9	1,4
8,15	784,0	9,1	129,2	1,5
8,24	820,1	9,8	135,2	1,6
8,33	800,9	10,0	131,9	1,7
8,41	795,8	10,5	131,1	1,7
8,50	806,3	11,0	132,8	1,8
8,59	827,2	11,7	136,3	1,9
8,67	826,6	12,2	136,2	2,0
8,76	821,9	12,6	135,4	2,1
8,84	845,6	13,6	139,3	2,3
8,93	819,3	13,8	134,9	2,3
9,01	852,5	14,9	140,4	2,5
9,10	871,3	15,7	143,5	2,6
9,18	868,9	16,9	143,1	2,8
9,27	841,1	17,0	138,5	2,8
9,36	895,6	18,5	147,5	3,1

secção de choque da acetona - cont.

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/mol\acute{e}cula})$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_S/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_S/H)$
9,44	862,1	18,8	141,9	3,1
9,53	920,5	21,6	151,7	3,6
9,61	890,0	21,4	146,5	3,6
9,70	930,0	24,2	153,2	4,0
9,78	897,7	24,8	147,8	4,1
9,87	928,2	26,4	152,9	4,4
9,95	927,2	28,0	152,7	4,7
10,04	933,1	29,6	154,4	5,0
10,13	938,9	31,0	155,4	5,2
10,22	944,0	32,2	156,2	5,4
10,31	949,2	33,4	156,8	5,6
10,40	954,1	34,5	157,1	5,8
10,49	958,8	35,7	157,9	6,0
10,58	963,1	36,8	158,2	6,2
10,67	967,4	37,9	158,4	6,4
10,76	971,0	39,0	158,6	6,6
10,85	974,4	40,1	158,8	6,8
10,94	977,2	41,2	159,0	7,0
11,03	980,8	42,3	159,2	7,2
11,12	983,3	43,3	159,3	7,4
11,21	985,3	44,3	159,4	7,6
11,30	986,8	45,3	159,5	7,8
11,39	987,8	46,3	159,5	8,0
11,48	988,0	47,3	159,5	8,2
11,57	988,0	48,3	159,5	8,4
11,66	987,8	49,2	159,4	8,6
11,75	986,4	50,1	159,2	8,8
11,84	984,4	51,0	158,9	9,0
11,93	981,4	51,8	158,5	9,2
12,02	977,2	52,6	157,9	9,4
12,11	971,0	53,3	157,1	9,6
12,20	963,1	54,0	156,2	9,8
12,29	954,1	54,7	155,4	10,0
12,38	944,0	55,4	154,4	10,2
12,47	933,1	56,1	153,2	10,4
12,56	920,5	56,8	152,7	10,6
12,65	890,0	57,5	152,7	10,8
12,74	862,1	58,2	152,7	11,0
12,83	827,2	58,9	152,7	11,2
12,92	792,1	59,6	152,7	11,4
13,01	757,0	60,3	152,7	11,6
13,10	721,9	61,0	152,7	11,8
13,19	686,8	61,7	152,7	12,0
13,28	651,7	62,4	152,7	12,2
13,37	616,6	63,1	152,7	12,4
13,46	581,5	63,8	152,7	12,6
13,55	546,4	64,5	152,7	12,8
13,64	511,3	65,2	152,7	13,0
13,73	476,2	65,9	152,7	13,2
13,82	441,1	66,6	152,7	13,4
13,91	406,0	67,3	152,7	13,6
14,00	370,9	68,0	152,7	13,8
14,09	335,8	68,7	152,7	14,0
14,18	300,7	69,4	152,7	14,2
14,27	265,6	70,1	152,7	14,4
14,36	230,5	70,8	152,7	14,6
14,45	195,4	71,5	152,7	14,8
14,54	160,3	72,2	152,7	15,0
14,63	125,2	72,9	152,7	15,2
14,72	90,1	73,6	152,7	15,4
14,81	55,0	74,3	152,7	15,6
14,90	20,0	75,0	152,7	15,8

TABELA A-5

SEÇÃO DE CHOQUE DO ACETATO DE METILA

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_S/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_S/H)$
4,99	571,7	2,0	94,4	0,3
5,08	577,4	2,1	95,3	0,3
5,16	586,6	2,2	96,8	0,4
5,25	595,8	2,3	98,3	0,4
5,34	597,7	2,3	98,6	0,4
5,42	606,3	2,4	100,1	0,4
5,51	610,4	2,5	100,7	0,4
5,59	614,7	2,6	101,4	0,4
5,68	621,0	2,7	102,4	0,5
5,76	633,1	2,9	104,4	0,5
5,85	638,9	3,0	105,4	0,5
5,93	646,1	3,1	106,6	0,5
6,02	644,0	3,2	106,2	0,5
6,11	658,2	3,4	108,5	0,6
6,19	661,1	3,5	109,1	0,6
6,28	666,8	3,7	109,9	0,6
6,36	668,1	3,8	110,2	0,6
6,45	681,4	4,0	112,4	0,7
6,53	691,0	4,3	114,0	0,7
6,62	692,4	4,5	114,2	0,7
6,70	709,2	4,7	117,0	0,8
6,79	703,8	4,8	116,0	0,8
6,88	717,5	5,1	118,3	0,8
6,96	719,3	5,2	118,6	0,9
7,05	728,0	5,6	120,0	0,9
7,13	737,1	5,8	121,5	1,0
7,22	736,4	6,3	121,4	1,0
7,30	744,4	6,5	122,7	1,1
7,39	761,4	6,7	125,5	1,1
7,47	751,0	6,8	123,8	1,1
7,56	753,6	7,2	124,2	1,2
7,64	759,8	7,5	125,2	1,3
7,73	761,4	7,8	125,5	1,3
7,82	789,0	8,3	130,1	1,4

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_S/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_S/H)$
7,90	782,3	8,7	128,9	1,5
7,99	794,1	9,2	130,9	1,5
8,07	794,7	9,5	131,0	1,6
8,16	794,0	10,0	130,8	1,7
8,24	819,9	11,0	135,1	1,8
8,33	805,9	11,4	132,8	1,9
8,41	807,1	11,9	133,0	2,0
8,50	833,6	12,7	137,4	2,1
8,59	834,2	13,6	137,4	2,3
8,67	839,3	14,3	138,3	2,4
8,76	840,9	15,1	138,5	2,5
8,84	846,3	16,0	139,8	2,7
8,93	847,9	16,8	139,7	2,8
9,01	869,6	18,1	143,3	3,0
9,10	867,1	19,1	142,8	3,2
9,19	896,9	21,6	147,8	3,6
9,27	851,2	22,0	140,2	3,7
9,35	878,9	23,4	144,7	3,9
9,44	905,5	27,4	149,2	4,5
9,53	842,3	27,4	138,6	4,6
9,61	859,6	33,1	141,5	5,5
9,70	916,8	42,1	151,0	7,0
9,78	914,1	46,5	150,5	7,8
9,87	910,0	58,8	149,8	9,3
9,95	920,6	68,3	151,6	11,4

TABELA A-6

SECÇÃO DE CHOQUE DO DIMETIL SULFÓXIDO

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_S/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_S/H)$
0,83	203,4	3,8	33,7.	0,6
0,87	204,3	3,3	33,8	0,5
0,92	211,0	3,0	35,0	0,5
0,97	222,8	2,8	36,9	0,5
1,02	231,1	2,6	38,3	0,4
1,06	235,9	2,5	39,1	0,4
1,11	243,9	2,5	40,4	0,4
1,16	247,0	2,4	40,9	0,4
1,21	255,8	2,4	42,4	0,4
1,25	263,1	2,3	43,6	0,4
1,30	264,7	2,3	43,8	0,4
1,35	269,6	2,3	44,6	0,4
1,40	279,4	2,3	46,2	0,4
1,45	282,0	2,3	46,7	0,4
1,49	287,1	2,3	47,5	0,4
1,54	289,5	2,3	47,9	0,4
1,59	297,9	2,3	49,3	0,4
1,64	299,7	2,2	49,6	0,4
1,68	305,6	2,2	50,5	0,4
1,73	309,6	2,2	51,2	0,4
1,78	314,0	2,3	51,9	0,4
1,83	320,4	2,3	53,0	0,4
1,92	333,9	2,2	55,2	0,4
1,97	338,1	2,2	55,9	0,4
2,02	338,1	2,2	55,9	0,4
2,06	344,4	2,3	56,9	0,4
2,11	354,2	2,3	58,5	0,4
2,16	359,2	2,3	59,4	0,4
2,21	360,0	2,3	59,5	0,4
2,25	369,6	2,4	61,1	0,4
2,30	374,9	2,4	61,9	0,4
2,35	372,9	2,5	61,6	0,4
2,40	382,4	2,5	63,2	0,4
2,44	384,6	2,6	63,5	0,4
2,49	390,0	2,6	64,4	0,4

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_s/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_s/H)$
2,54	392,7	2,7	64,9	0,4
2,59	395,7	2,8	65,3	0,5
2,63	399,0	2,9	65,9	0,5
2,68	406,5	3,0	67,1	0,5
2,73	408,6	3,0	67,5	0,5
2,78	417,7	3,1	69,0	0,5
2,82	410,7	3,2	67,8	0,5
2,87	423,1	3,3	69,8	0,5
2,92	422,4	3,3	69,7	0,5
2,97	422,7	3,2	69,8	0,5
3,01	430,9	3,3	71,1	0,5
3,06	428,2	3,3	70,7	0,5
3,11	433,6	3,3	71,5	0,5
3,16	439,0	3,4	72,4	0,6
3,21	442,5	3,5	73,0	0,6
3,25	448,5	3,6	74,0	0,6
3,30	446,2	3,8	73,6	0,6
3,35	451,1	3,9	74,4	0,6
3,40	455,5	4,0	75,1	0,7
3,44	460,0	4,1	75,8	0,7
3,49	456,7	4,1	75,3	0,7
3,54	460,9	4,2	76,0	0,7
3,59	466,1	4,4	76,8	0,7
3,63	473,7	4,5	78,1	0,8
3,68	480,0	4,7	79,1	0,8
3,73	480,4	4,8	79,2	0,8
3,78	475,7	4,9	78,4	0,8
3,82	491,2	5,0	81,0	0,8
3,87	491,1	5,2	80,9	0,9
3,92	493,4	5,5	81,3	0,9
3,97	494,8	5,8	81,5	1,0
4,01	513,2	6,0	84,6	1,0
4,06	499,5	6,1	82,3	1,0
4,11	489,4	6,1	80,6	1,0
4,16	504,8	6,2	83,2	1,0
4,20	511,6	6,3	84,3	1,0

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_S/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_S/H)$
4,25	515,8	6,4	85,0	1,1
4,30	520,1	6,6	85,7	1,1
4,35	516,6	6,8	85,1	1,1
4,39	511,5	7,1	84,2	1,2
4,44	525,8	7,3	86,6	1,2
4,49	525,8	7,4	86,6	1,2
4,54	535,9	7,8	88,3	1,3
4,58	528,6	8,1	87,0	1,3
4,63	546,8	8,7	90,1	1,5
4,68	549,4	8,9	90,5	1,5
4,73	542,3	8,8	89,3	1,5
4,77	540,7	8,7	89,0	1,4
4,82	536,9	8,8	88,4	1,5
4,87	543,2	9,1	89,4	1,5
4,92	565,5	9,5	93,1	1,6
4,96	562,7	9,5	92,6	1,6
5,01	566,9	9,6	93,3	1,6
5,06	557,9	9,7	91,8	1,6
5,11	573,8	10,1	94,4	1,7
5,08	575,3	1,9	94,7	0,3
5,16	575,4	2,0	94,7	0,3
5,25	584,2	2,1	96,1	0,3
5,34	589,7	2,2	97,0	0,4
5,42	594,9	2,3	97,9	0,4
5,51	598,6	2,3	98,5	0,4
5,59	603,6	2,4	99,3	0,4
5,68	604,9	2,5	99,5	0,4
5,76	610,0	2,6	100,3	0,4
5,85	617,9	2,8	101,6	0,5
5,93	622,3	2,9	102,3	0,5
6,02	624,2	3,0	102,6	0,5
6,11	632,5	3,1	104,0	0,5
6,19	635,6	3,2	104,5	0,5
6,28	637,8	3,4	104,8	0,6
6,36	645,5	3,5	106,1	0,4
6,45	651,1	3,7	107,0	0,6

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\epsilon_S/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_S/H)$
6,53	655,5	3,9	107,7	0,6
6,62	660,0	4,1	108,5	0,7
6,70	660,7	4,3	108,6	0,7
6,79	670,2	4,4	110,1	0,7
6,88	670,6	4,5	110,2	0,7
6,96	673,6	4,8	110,6	0,8
7,05	676,4	5,1	111,1	0,8
7,13	688,4	5,4	113,1	0,9
7,22	694,0	5,7	114,0	0,9
7,30	690,4	5,8	113,4	1,0
7,39	699,5	6,0	114,9	1,0
7,47	692,6	6,2	113,7	1,0
7,56	700,9	6,5	115,1	1,1
7,64	710,0	6,8	116,5	1,1
7,73	724,3	7,1	118,9	1,2
7,82	726,7	7,5	119,3	1,2
7,90	721,6	7,8	118,4	1,3
7,99	724,9	8,2	119,0	1,4
8,07	731,5	8,6	120,0	1,4
8,16	734,8	9,0	120,6	1,5
8,24	743,1	9,5	121,9	1,6
8,33	742,8	9,9	121,9	1,6
8,41	744,3	10,5	122,1	1,7
8,50	743,8	11,0	122,0	1,8
8,59	763,9	11,7	125,3	1,9
8,67	762,0	12,4	125,0	2,1
8,76	765,0	13,0	125,5	2,2
8,84	742,9	13,5	121,8	2,2
8,93	780,6	14,7	128,0	2,4
9,01	761,7	15,1	124,8	2,5
9,10	764,2	16,1	125,2	2,7
9,18	805,4	17,6	132,1	2,9
9,27	813,3	18,7	133,4	3,1
9,36	806,5	19,6	132,2	3,3
9,44	798,6	21,1	130,9	3,5
9,53	773,8	21,7	126,8	3,6

TABLA A-7

MEASURES OF CROSS SECTION OF DIMETHYL SULFOXIDE

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_s/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_s/H)$
9,61	824,3	24,2	135,1	4,0
9,70	821,0	26,0	134,6	4,3
9,78	829,3	27,6	135,9	4,6
9,87	284,8	29,2	135,2	4,9
9,95	820,3	30,8	134,4	5,1
10,03	315,3	32,3	131,8	5,3
10,11	323,3	33,3	133,3	5,4
10,19	323,0	34,1	135,0	5,4
10,28	329,1	35,1	136,9	5,6
10,36	333,0	36,0	138,3	5,6
10,45	340,3	37,0	140,6	5,8
10,53	342,3	37,9	141,3	5,8
10,62	349,4	38,9	143,5	5,9
10,70	353,4	39,3	144,8	6,0
10,79	359,3	40,0	146,0	6,1
10,87	360,1	40,3	147,0	6,1
10,96	363,6	40,7	147,8	6,1
11,04	369,0	41,1	148,5	6,1
11,13	375,3	41,2	149,9	6,1
11,21	376,7	41,3	150,3	6,1
11,30	383,3	41,4	151,6	6,2
11,38	386,7	41,3	153,3	6,2
11,46	391,7	41,3	155,2	6,2
11,55	393,9	41,4	157,3	6,3
11,63	398,7	41,6	159,4	6,3
11,72	403,3	41,7	161,8	6,3
11,80	410,3	41,8	163,7	6,3
11,88	409,3	41,8	165,3	6,3
11,97	413,3	41,8	166,3	6,3
12,05	419,3	41,9	168,5	6,3
12,14	423,3	42,0	170,9	6,3
12,22	428,3	42,0	173,2	6,3
12,31	432,4	42,1	175,3	6,3
12,39	436,3	42,1	176,9	6,3

TABELA A-7

SEÇÃO DE CHOQUE DO ACETONITRILLO

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_S/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_T)$
4,59	302,9	1,2	98,5	0,4
4,67	307,1	1,2	99,9	0,4
4,76	310,2	1,2	100,9	0,4
4,84	312,7	1,2	101,6	0,4
4,93	316,1	1,3	102,8	0,4
5,01	323,9	1,3	105,3	0,4
5,10	323,0	1,1	105,0	0,4
5,18	329,1	1,1	106,9	0,4
5,26	335,0	1,0	108,5	0,4
5,35	340,3	0,9	110,6	0,3
5,43	342,5	0,9	111,3	0,3
5,52	349,4	0,9	113,5	0,3
5,60	353,4	1,1	114,8	0,3
5,69	357,2	1,0	116,0	0,4
5,77	360,1	1,1	117,0	0,4
5,86	362,8	1,1	117,8	0,4
5,94	368,0	1,2	119,5	0,4
6,02	375,1	1,2	121,8	0,4
6,11	376,7	1,3	122,3	0,4
6,19	383,5	1,4	124,6	0,5
6,28	386,7	1,4	125,5	0,5
6,36	391,7	1,5	127,2	0,5
6,45	395,9	1,6	128,5	0,5
6,53	398,7	1,6	129,4	0,5
6,61	403,5	1,7	131,0	0,6
6,70	410,3	1,8	133,2	0,6
6,78	409,5	1,8	132,9	0,6
6,87	413,7	1,9	134,3	0,6
6,95	416,1	2,0	135,0	0,7
7,04	420,3	2,1	136,4	0,7
7,12	425,2	2,2	137,9	0,7
7,21	429,1	2,3	139,2	0,8
7,29	432,4	2,4	140,3	0,8
7,37	434,5	2,6	140,9	0,8

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_S/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_T)$
7,46	442,2	2,7	143,4	0,9
7,54	441,2	2,8	143,1	0,9
7,63	446,0	3,0	144,6	1,0
7,71	451,2	3,2	146,3	1,0
7,80	452,7	3,3	146,8	1,1
7,88	455,8	3,6	147,7	1,2
7,96	457,4	3,7	148,2	1,2
8,05	464,7	4,0	150,6	1,3
8,13	463,2	4,3	150,1	1,4
8,22	473,4	4,6	153,4	1,5
8,30	470,0	4,9	152,2	1,6
8,39	470,4	4,8	152,3	1,6
8,47	478,7	5,1	155,1	1,7
8,56	485,6	5,4	157,3	1,8
8,64	480,9	5,6	155,7	1,9
8,72	495,0	6,1	160,4	2,0
8,81	501,8	6,4	162,6	2,1
8,89	489,7	6,6	158,5	2,2
8,98	492,6	7,1	159,4	2,4
9,06	488,2	6,8	157,9	2,3
9,15	501,4	7,3	162,2	2,4
9,23	516,3	7,9	167,2	2,6
9,31	521,5	8,3	168,9	2,8
9,40	524,4	8,7	169,8	2,9
9,48	520,0	9,3	168,3	3,1
9,57	520,9	9,9	168,5	3,3
9,65	524,7	10,3	169,8	3,4
9,74	533,4	11,2	172,6	3,7
9,82	500,8	14,6	161,7	4,9
9,91	516,1	16,1	166,7	5,4
9,99	554,3	19,2	179,4	6,4

TABELA A-8

SEÇÃO DE CHOQUE DO ANIDRIDO ACÉTICO

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_s/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_s/H)$
0,73	197,5	12,3	32,8	2,0
0,78	203,9	7,4	33,8	1,2
0,82	208,0	6,1	34,5	1,0
0,87	220,3	5,3	36,5	0,9
0,92	222,9	4,8	37,0	0,8
0,96	239,0	4,5	39,6	0,8
1,01	246,1	4,3	40,8	0,7
1,06	257,6	4,1	42,7	0,7
1,11	262,8	4,0	43,6	0,7
1,15	267,4	3,9	44,3	0,6
1,20	274,5	3,7	45,5	0,6
1,25	270,5	3,7	44,8	0,6
1,30	288,8	3,7	47,9	0,6
1,34	298,7	3,5	49,5	0,6
1,39	295,6	3,5	49,0	0,6
1,44	299,2	3,5	49,6	0,6
1,48	310,5	3,5	51,5	0,6
1,53	318,2	3,4	52,7	0,6
1,58	321,7	3,4	53,3	0,6
1,63	325,2	3,3	53,9	0,6
1,67	325,9	3,3	54,0	0,6
1,72	337,4	3,3	55,9	0,6
1,77	332,8	3,4	55,1	0,6
1,82	347,3	3,4	57,5	0,6
1,86	358,0	3,4	59,3	0,6
1,91	359,6	3,3	59,6	0,6
1,96	354,8	3,3	58,7	0,6
2,00	364,7	3,3	60,4	0,6
2,05	368,4	3,4	61,0	0,6
2,10	375,5	3,4	62,2	0,6
2,15	374,3	3,5	62,0	0,6
2,19	376,1	3,5	62,3	0,6
2,24	383,3	3,5	63,5	0,6
2,29	389,5	3,5	64,5	0,6
2,34	384,4	3,6	63,6	0,6
2,38	387,2	3,8	64,1	0,6

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_S/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_T)$
2,43	394,0	3,9	65,2	0,7
2,48	400,5	4,0	66,3	0,7
2,53	399,2	4,0	66,1	0,7
2,57	411,4	4,0	68,1	0,7
2,62	411,2	4,2	68,1	0,7
2,67	415,7	4,3	68,8	0,7
2,72	415,3	4,4	68,7	0,7
2,76	418,5	4,5	69,2	0,8
2,81	427,3	4,7	70,7	0,8
2,86	429,4	4,8	71,0	0,8
2,90	430,6	4,8	71,2	0,8
2,95	438,3	4,9	72,5	0,8
3,00	444,4	4,8	73,5	0,8
3,05	448,9	4,8	74,2	0,8
3,09	447,5	4,9	74,0	0,8
3,14	453,7	5,0	75,0	0,8
3,19	458,1	5,0	75,8	0,8
3,24	460,0	5,1	76,1	0,8
3,28	450,4	5,3	74,5	0,9
3,33	463,4	5,5	76,6	0,9
3,38	477,7	5,6	79,0	0,9
3,42	468,0	5,9	77,0	1,0
3,47	481,0	6,1	79,5	1,0
3,52	489,4	6,3	80,9	1,0
3,57	489,5	6,4	80,9	1,1
3,61	477,2	6,5	78,9	1,1
3,66	493,4	6,7	81,6	1,1
3,71	492,9	6,8	81,5	1,1
3,76	503,7	7,1	83,2	1,1
3,80	502,9	7,2	83,1	1,2
3,85	508,9	7,5	84,1	1,2
3,90	499,1	7,8	82,5	1,3
3,95	517,7	8,3	85,5	1,4
3,99	517,7	8,7	85,5	1,4
4,04	512,1	8,9	87,6	1,5
4,09	519,8	8,8	85,9	1,5
4,13	536,3	8,8	88,6	1,5

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_s/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_T)$
4,18	525,7	9,0	86,8	1,5
4,23	521,5	9,3	86,1	1,6
4,28	540,9	9,5	89,4	1,6
4,32	530,1	9,6	87,5	1,6
4,37	540,8	10,1	89,3	1,7
4,42	546,6	10,5	90,3	1,7
4,47	540,3	11,1	89,2	1,8
4,51	573,1	11,5	94,7	1,9
4,56	546,8	12,6	90,3	2,1
4,57	568,8	2,5	93,9	0,4
4,65	575,6	2,6	95,1	0,4
4,74	585,9	2,6	96,8	0,4
4,82	585,6	2,6	96,7	0,4
4,91	588,9	2,7	97,2	0,4
4,99	599,0	2,8	98,9	0,5
5,08	599,1	2,9	98,9	0,5
5,16	610,3	3,0	100,7	0,5
5,25	615,5	3,1	101,6	0,5
5,34	621,2	3,3	102,5	0,5
5,42	628,8	3,4	103,8	0,6
5,51	633,3	3,6	104,5	0,6
5,59	645,5	3,8	106,5	0,6
5,68	652,0	2,5	107,6	0,4
5,76	660,1	2,6	108,9	0,4
5,85	668,9	2,6	110,4	0,4
5,93	671,6	2,7	110,8	0,4
6,02	675,6	2,8	111,5	0,5
6,11	678,6	3,0	112,0	0,5
6,19	691,2	3,1	114,0	0,5
6,28	698,1	3,3	115,2	0,5
6,36	702,2	3,5	115,9	0,6
6,45	713,4	3,6	117,7	0,6
6,53	723,0	3,7	119,3	0,6
6,62	728,7	3,9	102,2	0,6
6,70	733,5	4,1	121,0	0,7
6,79	737,2	4,3	121,6	0,7

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_S/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_T)$
6,88	749,6	4,4	123,7	0,7
6,96	757,4	4,6	124,9	0,8
7,05	765,5	4,8	126,3	0,8
7,13	762,5	5,1	125,8	0,8
7,22	775,4	5,3	127,9	0,9
7,30	774,2	5,6	127,7	0,9
7,39	783,9	5,9	129,3	1,0
7,47	791,6	6,2	130,5	1,0
7,56	800,4	6,5	132,0	1,1
7,64	801,2	6,8	132,1	1,1
7,73	812,0	7,3	133,9	1,3
7,82	824,3	7,6	135,9	1,3
7,90	815,1	8,0	134,4	1,3
7,99	822,5	8,3	135,6	1,4
8,07	812,8	8,9	134,0	1,5
8,16	811,1	9,2	133,7	1,5
8,24	846,0	9,9	139,5	1,6
8,33	843,9	10,4	139,1	1,7
8,41	847,9	10,9	139,8	1,8
8,50	847,2	11,7	139,6	1,9
8,58	853,1	12,5	140,6	2,0
8,67	868,2	13,2	143,1	2,2
8,76	867,6	14,2	143,0	2,4
8,84	897,0	15,0	147,9	2,5
8,93	862,6	15,7	142,1	2,6
9,01	893,3	17,2	147,2	2,9
9,10	892,8	18,2	147,1	3,0
9,18	876,7	19,6	144,4	3,3
9,27	892,2	21,0	147,0	3,5
9,35	903,4	23,1	148,8	3,8
9,44	884,1	24,3	145,6	4,0
9,53	926,7	27,1	152,7	4,5
9,61	943,6	29,5	155,5	4,9
9,63	963,9	33,7	158,9	5,6
9,78	984,0	37,0	162,2	6,1
9,87	953,1	38,2	157,0	6,4
9,95	920,5	49,8	151,6	8,3

TABELA A-9

SEÇÃO DE CHOQUE DO DIMETIL DICLORO SILANO

$\lambda(\text{\AA})$	σ_T (barns/molécula)	$\epsilon(\sigma_T)$	σ_s/H (barns/H)	$\epsilon(\sigma_T)$
5,35	848,0	3,5	107,2	1,2
5,43	847,9	3,6	106,6	1,3
5,52	859,3	3,9	108,0	1,3
5,60	880,5	4,1	111,0	1,3
5,69	883,6	4,3	110,9	1,4
5,77	887,5	4,5	111,1	1,4
5,85	904,1	4,6	113,3	1,4
5,94	909,5	4,8	113,6	1,4
6,02	916,7	5,0	114,3	1,5
6,11	929,2	5,3	115,8	1,5
6,19	934,8	5,6	116,2	1,6
6,28	953,6	5,9	118,8	1,6
6,36	957,0	6,2	118,9	1,7
6,45	972,2	6,3	120,9	1,7
6,53	980,6	6,6	118,4	1,7
6,61	986,2	6,9	122,1	1,8
6,70	1000,2	7,3	123,9	1,8
6,78	1009,1	7,6	124,8	1,9
6,87	1021,1	7,9	126,3	1,9
6,95	1036,0	8,4	128,2	2,0
7,04	1042,7	8,8	128,8	2,1
7,12	1046,2	9,1	128,9	2,1
7,21	1045,6	9,5	128,2	2,2
7,29	1071,8	10,1	132,1	2,2
7,37	1078,3	10,7	132,6	2,3
7,46	1091,0	11,3	134,2	2,4
7,54	1117,5	11,9	138,1	2,5
7,63	1112,7	12,7	136,7	2,6
7,71	1121,8	13,3	137,7	2,8
7,80	1127,6	14,1	138,1	2,8
7,88	1131,8	14,8	138,3	2,9
8,96	1149,8	16,1	140,8	3,1
8,05	1155,4	16,8	141,1	3,2
8,13	1139,8	17,6	138,0	3,4

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_S/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_T)$
8,22	1187,6	18,9	146,1	3,6
8,30	1191,3	19,6	145,5	3,7
8,39	1163,8	21,1	140,4	3,9
8,47	1226,1	23,2	150,2	4,3
8,55	1205,2	24,5	146,2	4,4
8,64	1234,8	26,3	150,6	4,7
8,72	1251,7	28,3	152,9	5,0
8,81	1230,2	29,6	148,8	5,3
8,89	1217,5	31,0	146,1	5,5
8,98	1248,1	34,2	150,7	6,0
9,06	1269,1	37,4	153,6	6,5
9,15	1289,9	41,5	156,6	7,2
9,23	1327,2	45,2	162,2	7,8
9,31	1252,0	44,4	149,2	7,6
9,40	1211,9	46,0	141,9	7,9
9,48	1328,0	55,7	160,8	9,4
9,57	1342,8	59,5	162,7	10,0
9,65	1326,6	63,8	159,4	10,8
9,74	1241,6	105,9	144,7	17,7
9,82	1186,0	109,4	134,9	18,2
9,91	1369,3	155,4	164,9	25,9
9,99	1316,6	154,0	155,6	35,7
10,07	1372,0	190,4	164,3	31,7

TABELA A-10

SEÇÃO DE CHOQUE DO DIMETIL POLISILOXANO (SILICONE)

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\varepsilon(\sigma_T)$	$\sigma_S/H(\text{barns/H})$	$\varepsilon(\sigma_S/H)$
3,91	507,1	2,2	83,7	0,4
4,00	517,2	2,2	85,4	0,4
4,08	523,1	2,2	86,4	0,4
4,17	524,0	2,3	86,5	0,4
4,25	528,4	2,3	87,2	0,4
4,34	534,9	2,4	88,3	0,4
4,42	541,2	2,5	89,3	0,4
4,51	546,2	2,7	90,1	0,4
4,59	560,0	2,8	92,4	0,5
4,67	561,3	2,8	92,6	0,5
4,75	565,2	2,8	93,2	0,5
4,84	566,6	2,9	93,5	0,5
4,93	576,1	3,0	95,0	0,5
5,01	584,1	3,2	96,3	0,5
5,10	583,6	3,3	96,2	0,5
5,18	596,8	3,5	98,4	0,6
5,26	599,3	1,6	98,8	0,3
5,35	606,0	1,7	99,9	0,3
5,43	608,5	1,5	100,3	0,3
5,52	618,4	1,6	101,9	0,3
5,60	623,9	1,7	102,9	0,3
5,69	632,8	1,5	104,3	0,3
5,77	640,4	1,5	105,6	0,3
5,86	646,3	1,6	106,5	0,3
5,94	653,3	2,0	107,7	0,3
6,02	576,8	2,1	108,3	0,3
6,11	663,4	1,8	109,4	0,3
6,19	674,0	1,9	111,1	0,3
6,28	676,4	2,0	111,5	0,3
6,36	684,1	2,1	112,7	0,4
6,44	689,5	2,2	113,6	0,4
6,53	693,4	2,3	114,3	0,4
6,61	700,9	2,5	115,5	0,4
6,70	706,4	2,6	116,4	0,4
6,78	711,2	3,1	117,2	0,5

$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_T(\text{barns/molécula})$	$\epsilon(\sigma_T)$	$\sigma_S/H(\text{barns/H})$	$\epsilon(\sigma_S/H)$
6,87	722,7	2,8	119,1	0,5
6,95	729,4	3,0	120,2	0,5
7,04	728,8	3,1	120,1	0,5
7,12	742,8	3,3	122,4	0,6
7,21	746,0	3,5	122,9	0,6
7,29	750,3	3,7	123,6	0,6
7,37	760,8	3,9	125,3	0,6
7,46	762,5	4,0	125,6	0,7
7,54	768,6	4,4	126,6	0,7
7,63	744,0	4,6	127,5	0,8
7,71	781,2	5,1	128,7	0,8
7,80	786,9	5,4	129,6	0,9
7,88	796,6	5,8	131,2	1,0
7,96	797,3	6,2	131,3	1,0
8,05	801,1	6,6	131,9	1,1
8,13	810,1	7,2	133,4	1,2
8,21	825,2	7,8	135,9	1,3
8,30	827,5	8,6	136,3	1,4
8,39	845,3	9,4	139,2	1,6
8,47	842,1	10,2	138,7	1,7
8,55	827,0	11,0	136,1	1,8
8,64	859,3	13,6	141,5	2,3
8,72	862,9	14,1	142,1	2,3
8,81	844,6	14,8	139,0	2,5
8,89	868,4	17,7	142,9	2,9
8,98	892,4	16,3	146,9	2,7
9,06	892,0	16,9	146,9	2,8
9,15	949,1	29,1	152,6	4,8
9,23	916,5	26,4	150,9	4,4
9,31	931,7	27,2	136,7	4,5
9,40	873,5	27,2	143,7	4,5
9,48	921,2	36,6	151,6	6,1
9,57	930,9	28,4	153,2	4,7
9,65	928,8	30,6	156,7	5,1
9,74	884,6	30,8	145,5	5,1
9,82	992,8	38,1	163,5	6,3
9,90	925,5	38,1	152,2	6,3
9,99	967,5	44,8	163,2	7,5

REFERENCIAS

- (1) Egelstaff, P.A. (ed.), "Thermal Neutron Scattering", Academic Press (1965).
- (2) Beyster, J.R. Young, J., "Thermalization of Neutrons in Condensed Matter" , Ann. Rev. Nucl. Sci., 17 (1967) 97.
- (3) Bacon, G.E., "Neutron Diffraction", 2nd ed., Oxford (1962).
- (4) Fermi, E., Ricerca Scient. VII-2 (1936) 13; USAEC NP-2385 (1951).
- (5) Bethe, H.A., Rev. Mod. Phys. 9 (1937) 69, 117.
- (6) Arley, N., Kgl. Dansk. Vid. Selsk. 16 (1938) 1.
- (7) Sachs, R.G., Teller, E., Phys. Rev. 60 (1941) 18.
- (8) Zemach, A.C., Glauber, R.J., Phys. Rev. 101 (1956) 118.
- (9) Krieger, T.J., Nelkin, M.S., Phys. Rev. 106 (1957) 290.
- (10) Nelkin, M.S., Phys. Rev. 119 (1960) 741.
- (11) McMurry, H.L., Brugger, R.M., Russell, J.R., Nucl. Sci. Eng. 25 (1966) 248.
- (12) Koppel, J.U., Young, J.A., Nucl. Sci. Eng. 19 (1964) 412.
- (13) Goldman, D.T., Federighi, F.D., Nucl. Sci. Eng. 16 (1963) 165.
- (14) Koppel, J.U., Young, J.A., Nucl. Sci. Eng. 21 (1965) 268.
- (15) Leung., P.S., Taylor, T.I., Havens, Jr., W.W., J. Chem. Phys. 48 (1968) 4912.
- (16) Rainwater, L.J., Havens, Jr., W.W., Dunning, J.R., Wu, C.S., Phys. Rev. 73 (1948) 733.
- (17) Jones, Jr., W.B., Phys. Rev. 74 (1948) 364.
- (18) Melkonian, E., Phys. Rev. 76 (1949) 1750.
- (19) Whittemore, W.L., McReynolds, A.W., Phys. Rev. 113 (1959) 806.
- (20) McReynolds, A.W., Nelkin, M.S., Rosenbluth, M.N., Whittemore, W.L., Proc. of the 2nd International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy , UN Geneva, 16 (1958) 297.
- (21) Gould, F.T., USAEC Report CU-179 (1958).
- (22) Smith, R.R., Taylor, T.I., Havens, Jr., W.W., Science 120 (1954) 786.
- (23) Nashuhoglu, R., Ringo, G.R., J. Chem. Phys. 32 (1960) 476.
- (24) Inelastic Scattering of Neutrons (IAEA), Proc. Symp., Vienna (1960); Chalk River (1962); Bombay (1964); Copenhagen (1968).

- (25) Rush, J.J., Taylor, T.I., J. Phys. Chem. 68 (1964) 2534.
- (26) Janik, J.M., Inelastic Scattering of Neutrons (Proc.Symp.Bombay) 2 (1964), IAEA, Vienna (1965) 262.
- (27) Rush, J.J., Hamilton, W.C., Inorg. Chem. 5 (1966) 2238.
- (28) Rush, J.J., Leung, P.S., Taylor, T.I., J. Chem. Phys. 45 (1966) 1312.
- (29) Rush, J.J., Taylor, T.I., and Havens, Jr., W.W., Phys. Rev. Letters 5 (1960) 507; Rush, J.J., Taylor, T.I., Havens, Jr., W.W., J.Chem. Phys. 35 (1961) 2265; Rush, J.J., Taylor, T.I., Havens, Jr., W.W., J.Chem. Phys. 37 (1962) 234.
- (30) Rush, J.J., Safford, G.J., Taylor, T.I., Havens, Jr., W.W., Nucl. Sci. Eng. 14 (1962) 339.
- (31) Rush, J.J., Ph.D. Dissertation, Columbia University, 1962.
- (32) Directory of Nuclear Reactors, IAEA, Vienna III (1960) 25.
- (33) Souza Santos, M.D. de, Toledo, P.S. de P/2274, Proc. of the 2nd International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, UN, Geneva, 10 (1958) 259.
- (34) Penteado FQ., A.C., Souza Santos, M.D. de, "Programming and Utilization of Research Reactors", IAEA, Vienna, Academic Press, 2 (1962) 397.
- (35) Breazele, W.M., Nucleonics 10 (11) (1952) 56.
- (36) Chastain, Jr., J.W. (ed.) "U.S. Research Reactors Operation and Use", Addison-Wesley (1958) 30.
- (37) Vinhas, L.A., Rodriguez, C., Ciências e Cultura, 20 (2) (1968) 132.
- (38) Hugues, D.J., "Pile Neutron Research"; Addison-Wesley (1953) 243.
- (39) Fermi, E., Marshall, J., Marshall, L.M., Phys. Rev. 72 (1947) 193.
- (40) Egelstaff, P.A., J. Nucl. Energy, 1 (1954) 57.
- (41) Larsson, K.E., Dahlborg, U., Holmryd, S., Otnes, K., Stedman, R., Arkiv for Fysik 16 (19) (1959) 199.
- (42) Niewiadomski, T., Szkatula, A., Sciensinski, J., Nukleonika, VII (4) (1962) 231.
- (43) Larsson, K.E., Stedman, R., Palevsky, H., J.Nucl.Energy, 6 (1958) 222.
- (44) Chase, R.L., "Nuclear Pulse Spectrometry", Mc Graw-Hill (1961).
- (45) Higinbotham, W.A., Proc. of the 1st International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, U.N., Geneva, 4 (1956) 53.
- (46) Schumann, R., Rev. Sci. Instr. 27 (1956) 686.

- (47) Herdade, S.B., Amaral, L.Q. do, Rodriguez, C., Vinhas, L.A., Publicação IEA Nº 136 (1967).
- (48) Amaral, L.Q. do, Vinhas, L.A., Rodriguez, C., Herdade, S.B., Nucl. Instr. and Meth. 63 (1968) 13.
- (49) Vinhas, L.A., Herdade, S.B., Rodriguez, C., Amaral, L.Q. do, Publicação IEA Nº 152 (1967) 83.
- (50) Marseguerra, M., Pauli, G., Nucl. Instr. and Meth. 4 (1959) 140.
- (51) Gould, F.T., Taylor, T.I., Havens, Jr. W.W., Rustad, B.M., Melkonian, E., Nucl.Sci. and Eng., 8 (1960) 453.
- (52) Als-Nielsen, J., Dietrich, O., RISO Report Nº 61 (1963).
- (53) Brockhouse, B.N., Rev. Sci. Instr. 30 (1959) 136.
- (54) Abreu, M.A.N. de, Publicação IEA Nº 125 (1966).
- (55) Leser, J., Zimmerman, R.L., Publicação IEA Nº 152 (1967) 105.
- (56) Hughes, D.J., Schwartz, R.B., BNL-325, 2nd ed. "Barn Book" (1958).
- (57) Rochow, E.G., "An Introduction to the Chemistry of the Silicones", Wiley (1951).
- (58) Rose, M.E., Shapiro, M.M. Phys. Rev. 74 (1948) 1853.
- (59) Melkonian, E., Phys. Rev. ⁷⁶(1949) 1744.
- (60) "Handbook of Chemistry and Physics", 40th ed., Chemical Rubber Pub.Co.(1958).
- (61) "International Critical Tables, III, McGraw-Hill (1928).
- (62) Lange, N.A. (ed.) "Handbook of Chemistry", 10th ed., McGraw-Hill (1961).
- (63) Amaral, L.Q. do, Vinhas, L.A., Programa TVSC, FORTRAN II-D, SCAD-IEA (1967).
- (64) Vinhas, L.A., Programa SCPH, FORTRAN II-D, SCAD-IEA (1968).
- (65) Carvalho, M., Paiano Sobrinho, S., Programa MQPD, FORTRAN II-D, SCAD-IEA (1963).
- (66) Silva, L.F., Programa AJURE, FORTRAN II-D, SCAD-IEA (1967).
- (67) Turchin, V.F., "Slow Neutrons", translated from the Russian, Israel Program for Scientific Translations (1965).
- (68) Stamm'ler, E.J.J., Takac, S.M., Weiss, Z.J., IAEA Technical Reports Series Nº 68 (1966).
- (69) Placzek, G., Van Hove, L., Phys. Rev. 93 (1954) 1207.
- (70) Van Hove, L., Phys. Rev. 95 (1954) 249.

- (71) Brockhouse, B.N., in Bak, T. (ed.), "Phonons and phonon interactions", Benjamin Press (1964) 221.
- (72) Koppel, J.U., in: Goodjohn, A.J. Pomraning, G.C. (eds.), "Reactor Physics in the Resonance and Thermal Regions", The M.I.T. Press (1966).
- (73) Brown, H.D., St. John, D.S., USAEC Report DP-33 (1954).
- (74) Egelstaff, P.A., "Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids" , IAEA, Vienna (1960) 25.
- (75) Janik, J.A., Kowalska, A., in: Egelstaff, P.A. (ed.), "Thermal Neutron Scattering", Cap. 10, Academic Press (1965).
- (76) Nielsen, J.R., Woollett, A.H., J. Chem, Phys. 26 (1957) 1931.
- (77) Lin, T.P., Koenig, J.L., J.Molec. Spectr. 9 (1962) 228.
- (78) Stehn, J.R., Goldberg, M.D., Magurno, B.A., Wiener-Chasman, R., "Neutron Cross Sections", BNL-325, 2nd ed., Supplement N92, Vol. I - U.S. AEC (1964).
- (79) Heinloth, K., Z. Physik, 163 (1961) 218.
- (80) Springer, T., Nukleonika 3 (1961) 110.
- (81) Russell, J.L., Neill, J.M., Brown, J.R., USAEC Report GA-7581 (1966).
- (82) Bach, D.R. et al, dados experimentais publicados na referência 13; USAEC Report TID-12954.
- (83) Armstrong, S.B., Nucl. Sci. Eng. 23 (1965) 192.
- (84) CINDA 68, An Index to the Literature on Microscopic Neutron Data, USAEC Division of Technical Information Extension, USSR Nuclear Data Information Center, ENEA Neutron Data Compilation Centre, IAEA Nuclear Data Unit, June 1968.
- (85) Nuclear Science Abstracts, US AEC, Division of Technical Information.
- (86) Lasinger, Von F., Rauch, H., Atomkernenergie 12 (24) (1967) 159.
- (87) Bunn, C.W., "Molecular Structure of Polythene", in: Renfrew, A., Morgan, P. (eds.) "Polythene - The Technology and uses of Ethylene polymers", Iliffe and Sons, London (1957).
- (88) Danner, H.R., Safford, G.S., Boutin, H., Berger, M., J. Chem. Phys. 40 (1964) 1417.
- (89) Myers, W., Donovan., J.L., King, J.S., J. Chem. Phys. 42 (1965) 4299 (L).
- (90) Safford, G.S., Naumann, A.W., Simon, F.T., J.Chem. Phys. 45 (1966) 3787.
- (91) Myers, W., Summerfield, G.C., King, J.S., J.Chem, Phys. 44 (1966) 184.

- (92) Trevino, S.P., J.Chem. Phys. 45 (1966) 757 (L).
- (93) Summerfield, G.C., J.Chem. Phys. 43 (1965) 1079 (L).
- (94) Kitagawa, T., Miyazawa, T., J.Chem. Phys. 47 (1967) 337 (L).
- (95) Leung, P.S., Ph.D. Dissertation, Columbia University, 1967.
- (96) Wilson, Jr., E.B., "Hindered rotation", in Enciclopaedic Dictionary of Physics, 3 (1961) 701.
- (97) Lin, C.C., Swalen, J.D., Rev.Mod. Phys. 31, (1959) 841.
- (98) Wilson, Jr., E.B., Advances in Chemical Physics, II (1959) 367.
- (99) Wilson, Jr., E.B., Science, 162 (3849) (1968) 59.
- (100) Pitzer, R.M., Lipscomb, W.N., J.Chem. Phys. 39 (1963) 1995.
- (101) Rush, J.J., J.Chem. Phys. 46 (1967) 2285.
- (102) Rush, J.J., J.Chem. Phys. 47 (1967) 3936.
- (103) Hughes, D.J., Palevsky, H., Kley, W.Tunkelo, E., Phys. Rev. Letters 3 (1959) 91.
- (104) Herdade, S.B., Publicação IEA Nº 152 (1967) 97-103.
- (105) Tannenbaum, G., Myers, R.J., Gwinn, W.D., J.Chem. Phys. 25 (1956) 42.
- (106) Lowe, J.P., Parr, R.G., J.Chem. Phys. 44 (1966) 3001 - Table I.
- (107) Wulf, C.A., J.Chem. Phys. 39 (1963) 1227.
- (108) Simpson, K.O., Beynon, E.T., J. Phys. Chem. 71 (1967) 2796.
- (109) Swalen, J.D., Costain, C.C., J.Chem. Phys. 31 (1959) 1562.
- (110) Dreizler, H., Dendl, G.Z., Z.Naturf. Tl.a 20 (11) (1965) 1431.
- (111) Amaral, L.Q. do, Rodriguez, C., Herdade, S.B., Vinhas. L.A., Publicação IEA Nº 152 (1967) 77.
- (112) Stejskal, E.O., Woessner, D.E., Farrar, T.C., Gutowsky, H.S., J.Chem. Phys. 31 (1959) 55.
- (113) Rochow, E.G., Le Clair, H.G., J.Inorg. Nucl. Chem. 1 (1955) 92.
- (114) Rochow, E.G., "Silicones", Modern Chemistry for the Engineer and Scientist, (Robertson, G.R., Ed.) McGraw-Hill (1957).
- (115) Pauling, L., "General Chemistry", 1^{rst} Ed., p.5 (1947).
- (116) Roth, W.L., J.Am.Chem.Soc., 69 (1947) 474.
- (117) Herzberg, G., "Infrared and Raman Spectra", Van Nostrand (1945).

- (118) Aggarwall, E.W., Bauer, S.H., J.Chem. Phys. 18 , 42 (1950).
- (119) Franzen, H.R., Programa KRIGER, FORTRAN II-D, SCAD-IEA (1968).
- (120) Brügel, W., "An Introduction to Infrared Spectroscopy", Methuen (1962).