

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1980

01.80.32

## ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DE LIQUIDOS MOLECULARES POR DISPERSION DE NEUTRONES

Parte 1: Experimentos con Líquidos de Moléculas Tetraédricas  
Parte 2: Un modelo para la evaluación de correcciones por inelasticidad

JOSE ROLANDO GRANADA

Tesis presentada al Instituto Balseiro,  
Universidad Nacional de Cuyo, para optar al título de  
Doctor en Física

San Carlos de Bariloche

1 9 8 0

ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DE LIQUIDOS MOLECULARES  
POR DISPERSION DE NEUTRONES

Parte 1: Experimentos con Líquidos de Moléculas Tetraédricas  
Parte 2: Un modelo para la evaluación de correcciones por inelasticidad

Tesis presentada al Instituto Balseiro,  
Universidad Nacional de Cuyo, para optar al título de  
Doctor en Física

.....  
Dr. John C. Dore  
Asesor Científico

..... *Ribudo* .....  
Lic. José R. Granada ✓  
Doctorando

San Carlos de Bariloche

1 9 8 0

A mis padres,

A Elena, Mara, Nora

y el Bebé.

## AGRADECIMIENTOS

Con profunda gratitud quiero expresar mi reconocimiento al Dr. John Dore (University of Kent, Canterbury), no solamente por haber guiado y acompañado mis primeros pasos en el estudio estructural de líquidos moleculares, sino también por su contagioso entusiasmo, su amistad y hospitalidad brindada durante nuestra estadía en Inglaterra.

Deseo expresar asimismo mi agradecimiento al Prof. Jack Powlès y a los Dres. John Clarke e Ian Gibson por las esclarecedoras discusiones mantenidas en otros tantos "coffee breaks".

Por la invaluable ayuda prestada en el transcurso de los experimentos de reactor, quiero manifestar mi reconocimiento a los Dres. Pierre Chieux y Stewart Cummings del Instituto Laue-Langevin, Grenoble (Francia).

Las facilidades del Physics Department of the University of Kent-at-Canterbury fueron gentilmente puestas a mi disposición por los Profesores Jim Brown y Gerald Rickayzen, a quienes estoy muy agradecido.

Gran parte de este trabajo se realizó durante la tenencia de becas otorgadas por la Fundación Rotaria del Rotary Internacional y por el Organismo Internacional de Energía Atómica, bajo el auspicio de la Comisión Nacional de Energía Atómica; a todas estas Instituciones deseo expresar mi reconocimiento.

Quiero manifestar también mi sincero agradecimiento a la Srta. Ester Moricz por su paciencia y esmero en el mecanografiado de esta tesis.

Reservo mis palabras finales para expresar mi más profundo reconocimiento a dos personas, quienes han posibilitado desde diferentes ángulos, la realización de este trabajo:

a Fernando Kropff Moreno, porque fue el primero en contarme que los neutrones son verdes, por guiar y orientar mis primeros pasos en investigación y por brindarme constantemente su ayuda y consejo en esta actividad nuestra;

a Elena, mi querida esposa, por todo el apoyo, aliento y amor de ella recibido en cada momento de estos años felices.

## I N D I C E

	<i>Página</i>
RESUMEN	
ABSTRACT	
INTRODUCCION	
PARTE I. EXPERIMENTOS CON LIQUIDOS DE MOLECULAS TETRAEDRICAS	
I. TEORIA DE DISPERSION DE NEUTRONES	1
1.1. INTRODUCCION	1
1.2. LAS FORMULAS BASICAS	2
1.3. LAS FUNCIONES DE DISPERSION $S(Q, \omega)$	9
1.4. LAS FUNCIONES DE CORRELACION DE VAN HOVE	11
1.5. EL FACTOR DE ESTRUCTURA $S(Q)$ (ATOMICO)	15
1.6. LOS LIQUIDOS MOLECULARES	18
1.6.1. El factor de estructura $S_M(Q)$	18
1.6.2. Las funciones moleculares de correlación	22
REFERENCIAS CAPITULO I	25
II. METODOS EXPERIMENTALES Y REDUCCION DE DATOS	26
2.1. INTRODUCCION	26
2.2. CONFIGURACION EXPERIMENTAL	27
2.2.1. Experimentos de Reactor	27
2.2.2. Experimentos de LINAC	30
2.3. REDUCCION DE DATOS Y CORRECCIONES EXPERIMENTALES	33
2.3.1. Procesamiento de Datos de Reactor	34
2.3.2. Procesamiento de Datos de LINAC	36
REFERENCIAS CAPITULO II	38

	Página
III. ESTRUCTURA MOLECULAR DE UNA SERIE DE TETRACLORUROS LIQUIDOS	39
3.1. INTRODUCCION	39
3.2. LAS FORMULAS BASICAS	41
3.3. LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES	45
3.3.1. Las mediciones	45
3.3.2. Calibración de escalas	46
3.3.2.a. Los valores absolutos de $d\sigma/d\Omega$	46
3.3.2.b. La distribución temporal de la emisión neutrónica	47
3.3.2.c. Calibración de la escala Q	49
3.4. TETRACLORURO DE CARBONO ( $\text{CCl}_4$ )	50
3.4.1. Análisis de datos	50
3.4.1.a. Detector a $150^\circ$	52
3.4.1.b. Detectores a $90^\circ$ y $58^\circ$	58
3.4.2. La estructura de la molécula en $\text{CCl}_4$ líquido	59
3.5. OTROS TETRACLORUROS LIQUIDOS: $\text{SiCl}_4$ , $\text{TiCl}_4$ , $\text{GeCl}_4$ y $\text{SnCl}_4$	60
3.5.1. Análisis de los datos	60
3.6. LAS MEZCLAS $\text{TiCl}_4/\text{SiCl}_4$ y $\text{TiCl}_4/\text{SnCl}_4$	65
3.6.1. Análisis de los datos	66
3.6.1.a. Las fórmulas para mezclas	66
3.6.1.b. Los resultados del análisis	70
3.7. DISCUSION DE RESULTADOS	75
3.7.1. Sobre el procesamiento de datos	75
3.7.2. Sobre $\text{CCl}_4$	76
3.7.3. Sobre los demás tetracloruros $\text{XCl}_4$ (X = Si, Ti, Ge, Sn)	81
3.7.4. Sobre las mezclas $\text{TiCl}_4/\text{SiCl}_4$ y $\text{TiCl}_4/\text{SnCl}_4$	82
3.8. CONCLUSIONES	82
REFERENCIAS CAPITULO III	84

	<i>Página</i>
IV. LA ESTRUCTURA MOLECULAR DE FOSFORO LIQUIDO A DIFERENTES TEMPERATURAS	86
4.1. INTRODUCCION	86
4.2. EL EXPERIMENTO LINAC	87
4.2.1. Detalles experimentales	87
4.2.2. Análisis de los datos de LINAC	88
4.3. EL EXPERIMENTO DE REACTOR	91
4.3.1. Detalles experimentales	91
4.3.2. Reducción de datos	93
4.3.3. Análisis de los datos	96
4.3.3.a. La estructura molecular	96
4.3.3.b. La función de distribución radial	100
4.4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS	105
4.5. CONCLUSIONES	110
REFERENCIAS CAPITULO IV	112
 PARTE 2. UN MODELO PARA LA EVALUACION DE CORRECCIONES POR INELASTICIDAD  	
V. LAS CORRECCIONES POR INELASTICIDAD A. EL METODO TRADICIONAL	114
5.1. INTRODUCCION	114
5.2. PLANTEO DEL PROBLEMA	115
5.3. EXPERIMENTOS DE ESTADO ESTACIONARIO (REACTOR)	119
5.3.1. El método de Placzek	119
5.3.1.a. La componente de autodispersión	121
5.3.1.b. La componente de interferencia	124
5.4. EXPERIMENTOS DE TIEMPO DE VUELO (LINAC)	127
5.4.1. La sección eficaz diferencial	127
5.4.2. El método de Placzek 'generalizado'	130

	Página
5.4.2.a. La componente de autodispersión	131
5.4.2.b. La componente de interferencia	133
5.5. EL CONCEPTO DE LAS 'MASAS EFECTIVAS'	134
REFERENCIAS CAPITULO V	138
VI. LAS CORRECCIONES POR INELASTICIDAD	
B. UN MODELO PARA EL CALCULO DE LA COMPONENTE DE AUTODISPERSION	139
6.1. INTRODUCCION	139
6.2. FORMULACION DEL PROBLEMA	140
6.2.1. Las hipótesis iniciales	140
6.2.1.a. Sobre el sistema dispersor	140
6.2.1.b. Sobre la dinámica del sistema	140
6.2.1.c. Sobre el rango de validez (del modelo)	141
6.2.2. Las fórmulas básicas	142
6.2.3. Las reglas de la suma	147
6.3. LAS FORMAS DE $S_{S,\ell}(Q,\Omega)$ EN LOS EXTREMOS DEL RANGO	149
6.3.1. El caso de $\omega \ll \omega_\lambda$ (L)	149
6.3.2. El caso de $\omega \gg \omega_\lambda$ (H)	151
6.4. MODELO PARA $S_{S,\ell}(Q,\omega)$	154
6.4.1. La 'función de cambio' $F_\ell$	154
6.4.2. La función de autodispersión $\tilde{S}_{S,\ell}(Q,\omega)$	157
6.4.3. El uso específico del modelo	158
6.4.3.a. La sección eficaz diferencial en experimentos de reactor	159
6.4.3.b. La sección eficaz diferencial en experimentos de tiempo de vuelo	160
REFERENCIAS CAPITULO VI	165
VII. LAS CORRECCIONES POR INELASTICIDAD	
C. ALGUNAS APLICACIONES DEL MODELO	167
7.1. INTRODUCCION	167
7.2. COMPARACION CON UN MODELO "EXACTO" (para moléculas diatómicas)	167

	<i>Página</i>
7.2.1. Experimentos de Reactor	168
7.2.2. Experimentos de LINAC	171
7.3. COMPARACION CON RESULTADOS EXPERIMENTALES	173
7.3.1. Nitrógeno Líquido (Experimento de Reactor)	173
7.3.2. CS <sub>2</sub> (Experimento de LINAC)	173
7.3.3. CCL <sub>4</sub> (Experimento de LINAC)	174
7.3.4. Un caso especial: H <sub>2</sub> O	176
REFERENCIAS CAPITULO VII	179
APENDICE 1	180
ACERCA DE LA NORMALIZACION DE $\frac{d\sigma}{d\Omega}$	180
REFERENCIAS APENDICE 1	183

-----

## R E S U M E N

Se analizaron datos de sección eficaz diferencial para dispersión de neutrones térmicos por un conjunto de tetracloruros en fase líquida:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$  y  $\text{SnCl}_4$ . Los datos corresponden a experimentos previamente realizados por el grupo de la Universidad de Kent (Inglaterra), utilizando una fuente pulsada de neutrones (LINAC de Harwell).

Del análisis de los espectros medidos en la región de valores grandes de transferencia de impulso ( $Q > 7 \text{ \AA}^{-1}$ ), se encontró que una expresión convencional del factor de forma molecular  $f_1(Q)$  produce discrepancias sistemáticas en las amplitudes de oscilación observadas en la componente de interferencia. La introducción de términos adicionales -dependientes de la energía- en los factores de Debye-Waller que describen las vibraciones moleculares, permitió lograr un muy buen ajuste de los datos experimentales. Las distancias interatómicas  $r_{\text{XCl}}$  resultaron ser prácticamente insensibles a cambios en las magnitudes de los demás parámetros. La comparación de valores  $r_{\text{XCl}}$  obtenidos de espectros medidos a diferentes ángulos en el experimento de alta estadística ( $\text{CCl}_4$ ), juntamente con la magnitud de la distorsión por inelasticidad en las secciones eficaces diferenciales observadas, muestra claramente la influencia de las moléculas vecinas a una dada en el líquido.

Se formuló y aplicó a mezclas de tetracloruros ( $\text{Ti-Cl}_4/\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4/\text{SnCl}_4$ ) un método diferencial para la obtención de información estructural acerca de una molécula incógnita, cuando la otra molécula en el líquido mezcla es tomada como referencia. Tal procedimiento ofrece la ventaja de minimizar los problemas relacionados con una caracterización precisa de la dependencia en energía del factor de atenuación vibracional y las posibles correcciones por retroceso.

Se analizaron datos de dispersión de neutrones por fósforo líquido (50°C), obtenidos por el grupo de Kent con el empleo de una fuente pulsada. Se realizaron experimentos sobre muestras de fósforo blanco líquido (normal: 50°C, sobreenfriado: 30, 20 y 10°C) y sólido (20°C), empleando neutrones monocromáticos ( $\lambda=0.7 \text{ \AA}$ ) extraídos de una fuente estacionaria. El análisis de las secciones eficaces diferenciales en la región de valores grandes de  $Q (> 8 \text{ \AA}^{-1})$ , permitió determinar con alta precisión la estructura molecular de cada una de las muestras, no encontrándose variación observable entre los valores de la distancia interatómica  $r_{pp}$  en los diferentes estados (líquido y sólido) estudiados; el valor encontrado ( $r_{pp} = 2.210 \text{ \AA}$ ), coincide con aquél medido en el vapor de fósforo. La región de valores pequeños de  $Q$ , permitió el análisis de las correlaciones intermoleculares como se manifiestan en las funciones transformadas de Fourier del factor de estructura; este análisis mostró el alto grado de ordenamiento orientacional de las moléculas  $P_4$  en los sistemas estudiados, el cual se traduce en la existencia de un orden de relativamente largo alcance.

Se desarrolló un modelo fenomenológico simple para la evaluación de la componente de autodispersión de la sección eficaz diferencial correspondiente a un gas molecular. Si bien el modelo se formuló en término de la función de autodispersión  $S_g(Q, \omega)$ , el mismo no pretende manifestar detalles de la dinámica del sistema, sino sus efectos sobre el espectro observado en un experimento de dispersión de neutrones por un tal sistema. La comparación de los resultados experimentales con los calculados por el presente modelo, indican que éste puede ser tomado como un buen punto de partida para la evaluación de las distorsiones por inelasticidad.

## A B S T R A C T

Differential cross-sections for neutron scattering from a set of liquid tetrachlorides ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$  and  $\text{SnCl}_4$ ) have been analysed. The data were taken in experiments previously performed by the Neutron Scattering Group of the University of Kent (England) using a pulsed source (Harwell LINAC). The observed diffraction patterns at high momentum transfer ( $Q > 7 \text{ \AA}^{-1}$ ) have been analysed in terms of the molecular form factor; a conventional expression for  $f_1(Q)$  was found to give systematic discrepancies for the oscillation amplitudes of the curves. The procedure of introducing energy-dependent terms into the Debye-Waller factors describing the molecular vibrations enabled excellent fits to be obtained to the data. The derived interatomic distances were found to be almost insensitive to changes in the magnitude of other parameter values. Comparison of the  $r$ -parameters derived from different scattering angle data, along with the magnitude of the inelasticity distortions in the observed patterns, clearly shows the effect of environmental influences from the surrounding molecules in the liquid.

A differential method of extracting structural information on a given molecule in a mixture, when the other component is taken as reference, has been formulated and successfully applied to the mixtures of tetrachloride liquids ( $\text{TiCl}_4/\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4/\text{SnCl}_4$ ). This procedure minimizes the problems encountered in accurately characterizing the energy dependence of the vibrational damping factor and the possible recoil corrections.

Differential cross-sections for neutron scattering from liquid phosphorous at 50°C have been analysed; the data were previously taken by the Neutron Scattering Group using a pulsed neutron source. Neutron diffraction measurements have been made on samples of white phosphorous in liquid ('normal' : 50°C, supercooled: 30, 20 and 10°C) and solid (20°C) state, using an incident neutron wavelength of 0.7 Å. The analysis of the observed diffraction patterns in the high momentum transfer region ( $Q > 8 \text{ \AA}^{-1}$ ) enabled an accurate determination of the molecular structure for each of the samples and there were no observable variations in the derived interatomic distances ( $r_{pp} = 2.210 \text{ \AA}$ ); this value is the same as the one measured for  $P_4$  molecules in vapour phase. The intermolecular pair-correlation functions were obtained from the low  $Q$ -region in the structure factor through a Fourier transform analysis; the high degree of orientational ordering of the  $P_4$  molecules in the systems under study was then clearly visible through the existence of a relatively long range order.

A phenomenological model has been proposed to evaluate the self component in the differential cross-section of a molecular gas. Although the model was formulated in terms of a self scattering law  $S_s(Q, \omega)$ , it is not intended to describe the dynamic of a system in a detailed manner, but its effects on the observed pattern in a neutron diffraction experiment. The comparison of experimental results with calculations based on the proposed model, demonstrates that the latter can be considered a reliable starting point for the evaluation of distortions caused by inelasticity.

## INTRODUCCION

El interés que actualmente despierta el estudio de líquidos y materiales amorfos, se fundamenta en las enormes posibilidades que se vislumbran para los mismos en una variedad de líneas de aplicación.

El estudio del estado líquido en general y de sus propiedades estructurales en particular, ha recibido sólo recientemente gran atención desde los puntos de vista teórico y experimental. La causa de tal relegamiento puede encontrarse en las grandes dificultades que tales sistemas plantean al tratamiento del problema estructural, representadas por la inexistencia de un 'modelo de orden cero' plausible, como el de desorden total para los gases o el de periodicidad perfecta para los sólidos.

Una función -llamada factor de estructura- contiene toda la información estructural acerca de un dado sistema y puede ser obtenida directamente de experimentos de dispersión de radiación; las técnicas de dispersión de neutrones se han establecido ya como una poderosa herramienta en esta clase de estudios, proveyendo así una ruta alternativa frente a los métodos tradicionales de difracción de rayos X y electrones.

En cuanto a los líquidos moleculares se refiere, aquéllos conformados por moléculas diatómicas han sido ya objeto de exhaustivos estudios por lo cual el interés actual se localiza en la investigación de sistemas moleculares más complejos. Entre éstos, los conformados por moléculas con simetría tetraédrica constituyen un grupo naturalmente interesante, pues tales moléculas son las de más alta simetría tridimensional.

En el presente trabajo se presentan los resultados de investigaciones realizadas sobre algunos de estos sistemas, en la convicción de que sólo a través del estudio detallado y sistemático de grupos específicos podrá obtenerse un mejor conocimiento de los potenciales moleculares y sus interacciones.

En un momento en que una nueva generación de fuentes neutrónicas aparece en escena, proveyendo flujos varios órdenes superiores a los hasta ahora empleados, se hace necesario rever y tratar de establecer en forma precisa los procedimientos de análisis de datos. En la Parte 2 de este trabajo, se analiza en detalle el método usualmente empleado -debido a Placzek- para corregir los espectros observados por los efectos de inelasticidad en el proceso de dispersión; seguidamente se formula un modelo fenomenológico simple en término de las funciones de autodispersión  $S_g(Q, \omega)$ , a través del cual es posible calcular, en forma rápida y precisa, la distorsión (por efectos de inelasticidad) que afecta a la distribución de neutrones dispersados por un gas de moléculas.

En resumen, el presente trabajo ejemplifica el análisis de datos (Parte 1) y la evaluación de correcciones por inelasticidad (Parte 2) para las dos clases de experimentos de dispersión: aquéllos que emplean una fuente de neutrones estacionaria (reactor) y los que utilizan un haz pulsado (LINAC).

P A R T E 1

EXPERIMENTOS CON LIQUIDOS DE MOLECULAS TETRAEDRICAS

## I. TEORIA DE DISPERSION DE NEUTRONES TERMICOS

### 1.1. INTRODUCCION

La dispersión de radiación por la materia condensada está íntimamente vinculada con la distribución atómica en el medio. Si la longitud de onda de la radiación empleada es del mismo orden que el espaciamiento interatómico, existirá interferencia entre las ondas dispersadas por diferentes centros y el medio actuará como una red de difracción; así entonces, el espectro en intensidad de la radiación dispersada encierra detallada información sobre las propiedades estructurales del sistema en estudio.

Cuando un haz de neutrones térmicos incide sobre un blanco, el proceso de interacción con el mismo involucra simultáneamente intercambios de momento y energía, por cuanto la longitud de onda y frecuencia asociada a tales neutrones, corresponden a valores típicos de distancias interatómicas y frecuencias propias de vibración de sistemas reales. En este sentido, la dispersión de neutrones constituye una poderosa herramienta para el estudio de las propiedades estructurales y dinámicas de la materia condensada; más aún, en virtud al momento magnético que los neutrones poseen, es posible estudiar el orden (estructura) magnético que presenta un sistema atómico conteniendo electrones no apareados.

El espectro de neutrones dispersados en un dado experimento, ya sea a través de interacciones nucleares o magnéticas, consiste, generalmente, en la composición de varios términos representativos de la naturaleza del proceso. La existencia en el sistema blanco de una variedad de centros, diferentes en cuanto a

sus propiedades dispersoras se refiere, puede ser caracterizado por una amplitud promedio y por la dispersión cuadrática media de amplitudes alrededor de aquélla; se denomina componente coherente a la parte del espectro proporcional a la amplitud promedio e incoherente a la restante. Una subdivisión adicional surge naturalmente de la consideración de procesos con y sin intercambio de energía, los cuales determinan las componentes inelástica y elástica, respectivamente.

En este Capítulo se presenta una descripción compacta del formalismo de dispersión de neutrones térmicos, contemplando únicamente procesos de interacción nuclear con el sistema blanco. El objetivo primario del trabajo es la determinación de estructura de líquidos moleculares y por tanto especial énfasis es puesto en la derivación de expresiones para el factor de estructura y su relación con la componente elástica coherente de la sección eficaz diferencial.

Las fórmulas básicas y conceptos involucrados se encuentran discutidos en forma detallada en varios trabajos, algunos de los cuales se citan en Referencias 1.1 a 1.5.

## 1.2. LAS FORMULAS BASICAS

Consideramos el proceso de dispersión de un neutrón con momento  $\bar{p} = \hbar\bar{k}$  por una partícula moviéndose en un cierto potencial. Sea  $\hat{H}$  el Hamiltoniano asociado a esta partícula y sean  $\bar{r}$  y  $\bar{R}$  los vectores de posición del neutrón y partícula blanco respectivamente referente a un origen de coordenadas arbitrario<sup>#</sup>.

---

# Cercano al blanco:  $|\bar{r} - \bar{r}'| \approx r - r' \cdot \frac{\bar{r}}{r}$

Llamando  $\hat{V}(\bar{r}, \bar{R})$  al potencial de interacción, la ecuación de Schroedinger para este sistema es:

$$\left\{ \left[ \hat{H} + \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \hat{V}(\bar{r}, \bar{R}) \right] - \varepsilon \right\} \Psi(\bar{r}, \bar{R}) = 0 \quad , \quad (\text{I-1})$$

en donde  $\varepsilon$  es la energía total del sistema, o sea la energía del neutrón incidente,  $E$ , más la energía inicial de la partícula blanco.

Expresando la función de onda total  $\Psi$  en términos del conjunto completo de autofunciones del Hamiltoniano  $\hat{H}$ ,  $\phi_\lambda(\bar{R})$ , las cuales satisfacen  $(\hat{H} - E_\lambda)\phi(\bar{R}) = 0$ , se obtiene:

$$\Psi(\bar{r}, \bar{R}) = \sum_{\lambda} A_{\lambda}(\bar{r}) \phi_{\lambda}(\bar{R}) \quad . \quad (\text{I-2})$$

Luego, los coeficientes  $A_{\lambda}$ , habrán de satisfacer (reemplazando (I-2) en (I-1)):

$$\left[ \nabla^2 + k_{\lambda}^2 \right] A_{\lambda}(\bar{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} \int d\bar{R} \phi_{\lambda}^*(\bar{R}) \hat{V}(\bar{r}, \bar{R}) \Psi(\bar{r}, \bar{R}) \quad (\text{I-3})$$

donde

$$k_{\lambda}^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (\varepsilon - E_{\lambda}) \quad .$$

La solución general de la ecuación diferencial (I-3) es de la forma:

$$A_{\lambda}(\bar{r}) = A_{\lambda}^{\circ}(\bar{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} \int d\bar{r}' G_{\lambda}(\bar{r}-\bar{r}') \int d\bar{R} \phi_{\lambda}^*(\bar{R}) \hat{V}(\bar{r}', \bar{R}) \Psi(\bar{r}', \bar{R}) \quad (\text{I-4})$$

siendo

$$G_{\lambda}(\bar{r}-\bar{r}') = \frac{-1}{4\pi|\bar{r}-\bar{r}'|} \cdot \exp \{ ik_{\lambda} |\bar{r}-\bar{r}'| \}$$

la función de Green asociada.  $A_{\lambda}^{\circ}(\bar{r})$  es una solución de la ecuación homogénea y es de la forma  $\exp(i\bar{k}_{\lambda} \cdot \bar{r})$ .

Suponiendo que la partícula blanco se encuentra en el estado descrito por  $\phi_\lambda$  antes de la colisión y observando la intensidad de la onda dispersada a una distancia mucho mayor que la dimensión característica del potencial de interacción  $|\bar{r}| \gg |\bar{r}'|$ , la ecuación (I-4) resulta:

$$A_\lambda(\bar{r}) \sim \exp(i\bar{k}_\lambda \bar{r}) + f_{\lambda\lambda}(\theta) \cdot \frac{1}{r} \exp(ik_\lambda r) \quad (\text{I-4}')$$

$$\cos\theta = \frac{\bar{k}_\lambda \cdot \bar{r}}{|\bar{k}_\lambda| |\bar{r}|}$$

y los coeficientes con  $\lambda' \neq \lambda$  estarán asociados a ondas esféricas dispersadas solamente:

$$A_{\lambda'} \sim f_{\lambda\lambda'}(\theta) \frac{1}{r} \exp(ik_{\lambda'} r)$$

El número de neutrones (intensidad) dispersados a una distancia  $\bar{r}$  (del blanco) es proporcional a  $r^{-2} |f_{\lambda\lambda'}(\theta)|^2$ , de manera tal que el número que aquéllos que atraviesan un área unitaria por unidad de tiempo, comparado con los del haz incidente es:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\lambda\lambda'} = \frac{k_{\lambda'}}{k_\lambda} |f_{\lambda\lambda'}(\theta)|^2 \quad (\text{I-5})$$

Por (I-4) y (I-4'), la amplitud de dispersión  $f_{\lambda\lambda'}(\theta)$  viene dada por:

$$f_{\lambda\lambda'}(\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d\bar{r}' \exp\left\{-ik_{\lambda'} \cdot \frac{\bar{r} \cdot \bar{r}'}{|\bar{r}|}\right\} \int d\bar{R} \phi_{\lambda'}^*(\bar{R}) \hat{V}(\bar{r}', \bar{R}) \psi(\bar{r}', \bar{R}) \quad (\text{I-6})$$

Fermi <sup>1.6/</sup> sugirió hacer uso de la primera aproximación de Born en la expresión anterior, o sea reemplazar

$$\psi(\bar{r}', \bar{R}) \sim \phi_\lambda(\bar{R}) \exp\left\{ik_\lambda \frac{\bar{r} \cdot \bar{r}'}{|\bar{r}|}\right\}$$

aproximación válida 1.7/ cuando la perturbación causada a la onda incidente por el potencial dispersor es pequeña. En estas condiciones:

$$f_{\lambda\lambda'}(\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d\vec{r}' \exp\left[-ik_{\lambda'} \cdot \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}'}{|\vec{r}|}\right] \int d\vec{R} \phi_{\lambda'}^*(\vec{R}) \hat{V}(\vec{r}', \vec{R}) \phi_{\lambda}(\vec{R}) \exp\left[ik_{\lambda} \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}'}{|\vec{r}|}\right] \quad (\text{I-7})$$

$$f_{\lambda\lambda'}(\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \langle k_{\lambda'} | \hat{V} | k_{\lambda} \rangle \quad (\text{I-7}')$$

La ecuación (I-5) para la sección eficaz diferencial de dispersión con pasaje del estado " $\lambda$ " al estado " $\lambda'$ " es entonces:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\lambda\lambda'} = \frac{k_{\lambda'}}{k_{\lambda}} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \left| \langle k_{\lambda'} | \hat{V} | k_{\lambda} \rangle \right|^2$$

con la condición de conservación de energía

$$\frac{\hbar^2 k_{\lambda}^2}{2m} + E_{\lambda} = \frac{\hbar^2 k_{\lambda'}^2}{2m} + E_{\lambda'} \quad .$$

Incorporando esta condición en la sección eficaz y si se pretende calcular la sección eficaz doble diferencial 'total', se deben sumar las contribuciones de todos los estados finales posibles y promediar sobre los estados iniciales, a los cuales se asocia una probabilidad  $p_{\lambda}$ . Así entonces:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \sum_{\lambda} p_{\lambda} \sum_{\lambda'} \left| \langle k'_{\lambda'} | \hat{V} | k_{\lambda} \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'}) \quad (\text{I-8})$$

Esta expresión para la sección eficaz doble diferencial para la dispersión de neutrones por un sistema blanco caracterizado por el potencial  $\hat{V}$  es aproximada, puesto que se obtuvo utilizando la aproximación de Born. Para neutrones con energía por debajo de 1 KeV,

la hipótesis sobre la que se basa esta aproximación no es satisfactoria, luego la (I-8) podrá representar satisfactoriamente un proceso real siempre y cuando un adecuado 'potencial de interacción' le sea asociado.

Como la longitud de onda asociada de los neutrones de no muy alta energía es siempre mucho mayor que las dimensiones características de la interacción, o sea que los centros dispersores pueden ser considerados puntuales, el 'pseudopotencial de Fermi' <sup>1.6/</sup>

$$\hat{V}(\bar{r}, \bar{R}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{\ell} b_{\ell} \delta(\bar{r} - \bar{R}_{\ell}) \quad (\text{I-9})$$

es el adecuado para ser usado, en conjunción con (I-8), para describir el proceso de dispersión.  $b_{\ell}$  es llamada "longitud de dispersión" asociada al centro  $\ell$ -ésimo y es obtenida por medición experimental (átomo ligado).

El argumento conducente a la (I-9) implica asimismo que solamente ondas  $s$  podrán existir en la dispersión de neutrones térmicos <sup>1.8/</sup> esto es, el proceso es isotrópico (en el sistema de centro de masa).

Introduciendo (I-9) en (I-8), se obtiene la sección eficaz doble diferencial para dispersión de neutrones por un sistema rígido de  $N$  núcleos:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \sum_{\lambda} p_{\lambda} \sum_{\lambda'} \left| \langle \lambda' | \sum_{\ell} b_{\ell} \exp(i\bar{Q} \cdot \bar{R}_{\ell}) | \lambda \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'}) \quad (\text{I-10})$$

donde  $\bar{Q} = \bar{k} - \bar{k}'$ .

Si la dispersión es elástica,  $|\bar{k}'| = |\bar{k}|$  y resulta entonces:

$$Q^2 = (\bar{k} - \bar{k}')^2 = 2k^2(1 - \cos\theta) = 4k^2 \sin^2\theta/2,$$

$$Q = 2k \sin\frac{\theta}{2} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\frac{\theta}{2} \quad (\text{I-11})$$

Los números cuánticos  $\lambda$  en (I-10), para este sistema rígido de núcleos, están asociados solamente a la distribución isotópica y a los estados de spin nuclear; en la hipótesis de una distribución al azar de aquéllos, se denota:

$$\overline{b_{\ell'}^*, b_{\ell}} = \sum_{\lambda} p_{\lambda} \langle \lambda | b_{\ell'}^*, b_{\ell} | \lambda \rangle ,$$

de manera tal que:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{\ell\ell'} \overline{b_{\ell'}^*, b_{\ell}} \exp \left[ i\bar{Q} \cdot \left( \bar{R}_{\ell} - \bar{R}_{\ell'} \right) \right] . \quad (I-12)$$

No habiendo correlación entre las longitudes de dispersión asociadas a núcleos distintos, resulta:

$$\overline{b_{\ell'}^*, b_{\ell}} = \overline{b_{\ell'}^*} \cdot \overline{b_{\ell}} = \bar{b}^2 \quad \text{si } \ell' \neq \ell$$

y

$$\overline{b_{\ell'}^*, b_{\ell}} = \overline{b_{\ell}^2} = \bar{b}^2 \quad \text{si } \ell' = \ell$$

Entonces (I-12) puede ser escrita como:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \sum_{\ell} \overline{b_{\ell}^* b_{\ell}} + \sum_{\ell' \neq \ell} \overline{b_{\ell'}^*, b_{\ell}} \exp \left[ i\bar{Q} \cdot \left( \bar{R}_{\ell} - \bar{R}_{\ell'} \right) \right] \\ \frac{d\sigma}{d\Omega} &= N \bar{b}^2 + \bar{b}^2 \sum_{\ell' \neq \ell} \exp \left[ i\bar{Q} \cdot \left( \bar{R}_{\ell} - \bar{R}_{\ell'} \right) \right] \end{aligned} \quad (I-13)$$

El primer término del segundo miembro es llamado "componente de autodispersión", mientras que el segundo corresponde a la "componente de interferencia" de la sección eficaz diferencial.

Esta última expresión puede ser reordenada:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = N \left( \bar{b}^2 - \bar{b}^2 \right) + \bar{b}^2 \left| \sum_{\ell} \exp \left[ i\bar{Q} \cdot \bar{R}_{\ell} \right] \right|^2 \quad (I-14)$$

y los dos términos corresponden a las componentes "incoherente" y "coherente", respectivamente. Nótese que la sección eficaz incoherente depende del apartamiento cuadrático medio del valor promedio de las longitudes de dispersión y no involucra ningún factor de fase, no dando por lo tanto ninguna información sobre la estructura del sistema bajo observación. Es la componente coherente la que manifiesta los efectos de interferencia entre ondas dispersadas por diferentes núcleos y por tanto contiene la información estructural.

Se puede generalizar las expresiones (I-13) y (I-14) para el caso más común de tener un sistema de  $N$  núcleos, conteniendo distintas "clases" de núcleos (elementos)  $\underline{n}$ , cada una de ellas a su vez conformada por una variedad de isótopos  $\underline{m}$ , con una concentración  $c_m^n$ , de 'spin' nuclear  $i_m^n$ , y longitudes de dispersión  $b_{m,n}^{(\pm)}$  (asociadas a los dos estados de spin posibles para el neutrón). Entonces:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_n N_n \bar{b}_n^2 + \sum_{n,n'} \bar{b}_n \bar{b}_{n'} \sum_{\ell' \neq \ell} \exp \left[ i\bar{Q} \cdot (\bar{R}_{\ell'} - \bar{R}_{\ell}) \right] \quad (\text{I-13}')$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_n N_n \left( \bar{b}_n^2 - \bar{b}_n^2 \right) + \sum_{nn'} \bar{b}_n \bar{b}_{n'} \left| \sum_{\ell} \exp [i\bar{Q} \cdot \bar{R}_{\ell}] \right|^2 \quad (\text{I-14}')$$

donde  $N_n = N \cdot \sum_m c_m^n$  es el número de núcleos en la clase (elemento)  $\underline{n}$  en la muestra, siendo además 1.2/:

$$\bar{b}_n = \sum_m c_m^n \cdot \frac{1}{2i_m^n + 1} \left[ \left( i_m^n + 1 \right) b_{m,n}^{(+)} + i_m^n b_{m,n}^{(-)} \right] \quad (\text{I-15})$$

$$\bar{b}_n^2 = \sum_m c_m^n \cdot \frac{1}{2i_m^n + 1} \left[ \left( i_m^n + 1 \right) \left| b_{m,n}^{(+)} \right|^2 + i_m^n \left| b_{m,n}^{(-)} \right|^2 \right] \quad (\text{I-16})$$

1.3. LAS FUNCIONES DE DISPERSION  $S(Q, \omega)$ 

Si en la expresión (I-10) para la sección eficaz doble diferencial

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \sum_{\lambda} p_{\lambda} \sum_{\lambda'} | \langle \lambda' | \sum_{\ell} b_{\ell} \exp(i\vec{Q} \cdot \hat{R}_{\ell}) | \lambda \rangle |^2 \delta(\hbar\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'})$$

se introduce la representación integral de la  $\delta$ :

$$\delta(\hbar\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'}) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\{-it(\hbar\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'})/\hbar\},$$

se obtiene otra expresión para  $d^2\sigma/d\Omega dE'$ , que permite explotar plenamente la simpleza formal lograda a través del empleo de la aproximación de Born - pseudopotencial de Fermi y que a diferencia de la (I-10) no requiere el conocimiento detallado de los autoestados y niveles de energía del sistema dispersor.

En efecto:

$$\begin{aligned} & \sum_{\lambda, \lambda'} p_{\lambda} | \langle \lambda' | \sum_{\ell} b_{\ell} \exp(i\vec{Q} \cdot \hat{R}_{\ell}) | \lambda \rangle |^2 \delta(\hbar\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'}) = \\ & = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \sum_{\lambda, \lambda'} p_{\lambda} \langle \lambda | \sum_{\ell} b_{\ell} \exp(-i\vec{Q} \cdot \hat{R}_{\ell}) | \lambda' \rangle \\ & \quad \langle \lambda' | \sum_{\ell'} b_{\ell'} e^{i\hat{H}t/\hbar} \exp(i\vec{Q} \cdot \hat{R}_{\ell'}) e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \lambda \rangle \end{aligned} \quad (I-17)$$

donde  $H$  es el Hamiltoniano del sistema blanco.

La suma sobre los estados finales es realizada utilizando su propiedad de conformar un conjunto completo. En término de operadores de Heisenberg y recordando que el promedio sobre los estados iniciales involucra un promedio sobre orientaciones de spin nuclear, sobre la distribución isotópica de los nucleídos

y sobre todos los demás números cuánticos que definen dichos estados, pesados según la ley de Boltzmann a temperatura  $T = 1/k_B \beta$ , o sea:

$$p_\lambda = \frac{\exp(-\beta E_\lambda)}{Z} ; \quad Z = \sum_\lambda \exp(-\beta E_\lambda)$$

resulta:

$$\text{Ec. (I-17)} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \sum_{\ell, \ell'} \overline{b_\ell^* b_{\ell'}} \cdot \sum_\lambda \frac{\exp(-\beta E_\lambda)}{Z} \\ \langle \lambda | \exp\{-i\bar{Q} \cdot \hat{R}_\ell(0)\} \exp\{i\bar{Q} \cdot \hat{R}_{\ell'}(t)\} | \lambda \rangle$$

Con la notación

$$\langle 0 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_\lambda \exp(-\beta E_\lambda) \langle \lambda | 0 | \lambda \rangle$$

para el promedio estadístico-cuántico del operador  $0$ , resulta:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \cdot \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{\ell, \ell'} \overline{b_\ell^* b_{\ell'}} \langle \exp\{-i\bar{Q} \cdot \hat{R}_\ell(0)\} \exp\{i\bar{Q} \cdot \hat{R}_{\ell'}(t)\} \rangle \quad (\text{I-18})$$

Esta última expresión se escribe comúnmente como:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = N \frac{k'}{k} \left\{ \left[ \bar{b}^2 - \bar{b}^2 \right] S_i(\bar{Q}, \omega) + \bar{b}^2 S(\bar{Q}, \omega) \right\} \quad (\text{I-19})$$

o sea que las secciones eficaces por átomo, coherente e incoherente, vienen dadas por:

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right|_{\text{coh}} = \frac{k'}{k} \cdot \bar{b}^2 S(\bar{Q}, \omega) \quad (\text{I-20})$$

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right|_{\text{inc}} = \frac{k'}{k} (\bar{b}^2 - \bar{b}^2) S_i(\bar{Q}, \omega) \quad (\text{I-20'})$$

donde:

$$S(\bar{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar N} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{\ell, \ell'} \langle \exp\{-i\bar{Q} \cdot \hat{R}_{\ell}(0)\} \exp\{i\bar{Q} \cdot \hat{R}_{\ell'}(t)\} \rangle \quad (\text{I-21})$$

$$S_i(\bar{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar N} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{\ell} \langle \exp\{-i\bar{Q} \cdot \hat{R}_{\ell}(0)\} \exp\{i\bar{Q} \cdot \hat{R}_{\ell}(t)\} \rangle \quad (\text{I-22})$$

N es el número total de centros dispersores en la muestra. Las funciones  $S(\bar{Q}, \omega)$  y  $S_i(\bar{Q}, \omega)$  son las llamadas "funciones de dispersión". Es conveniente puntualizar que, según las hipótesis de la presente derivación, el sistema-blanco está compuesto de N centros dispersores 'individuales', de manera que ha sido posible separar completamente en dos factores las características de la interacción de aquéllas intrínsecas del sistema. Esta separación es posible y válida toda vez que por 'centro dispersor' se entienda un núcleo, como es el caso de líquidos atómicos, por ejemplo. En estas condiciones, la función de dispersión describe las propiedades estructurales y dinámicas del sistema dispersor, independientemente de la partícula proyectil empleada en su estudio.

#### 1.4. LAS FUNCIONES DE CORRELACION DE VAN HOVE <sup>1.9/</sup>

Sea el operador densidad microscópica de partículas:

$$\hat{\rho}(\bar{r}, t) = \sum_{\ell} \delta\{\bar{r} - \hat{R}_{\ell}(t)\} \quad (\text{I-23})$$

y sus componentes de Fourier:

$$\hat{\rho}_{\bar{Q}}(t) = \sum_{\ell} \exp\{-i\bar{Q} \cdot \hat{R}_{\ell}(t)\} \quad (\text{I-23}')$$

La función de correlación de pares de partículas (Van Hove) es entonces:

$$G(\bar{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\ell, \ell'=1}^N \int d\bar{r}' \langle \delta\{\bar{r} - \bar{r}' + \hat{R}_{\ell}(0)\} \delta\{\bar{r}' - \hat{R}_{\ell'}(t)\} \rangle \quad (\text{I-24})$$

donde la integral sobre  $\bar{r}'$  manifiesta el hecho de que el origen de coordenadas puede estar en cualquier parte en el sistema. Físicamente esta función representa la probabilidad de que habiendo una partícula en  $\bar{R}_{\ell}$  al tiempo  $\tau = 0$ , una partícula (incluyendo la anterior) se encuentre en  $\bar{R}_{\ell'}$  al tiempo  $\tau = t$ . La dependencia de esta función es solamente en la 'distancia' espacio-temporal entre los dos eventos, puesto que el sistema se encuentra en equilibrio térmico.

La probabilidad de que la misma partícula encontrada en  $\bar{R}_{\ell}$  inicialmente se encuentre en  $\bar{R}_{\ell}$  al tiempo  $t$ , viene dada por la función de auto-correlación  $G_s$ :

$$G_s(\bar{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\ell} \int d\bar{r}' \langle \delta\{\bar{r} - \bar{r}' + \hat{R}_{\ell}(0)\} \delta\{\bar{r}' - \hat{R}_{\ell}(t)\} \rangle \quad (\text{I-24}')$$

A tiempo  $t = 0$  los operadores en (I-24) conmutan y si el líquido es homogéneo, la integral sobre  $\bar{r}'$  puede calcularse:

$$G(\bar{r}, 0) = \frac{1}{N} \sum_{\ell, \ell'} \langle \delta\{\bar{r} + \hat{R}_{\ell}(0) - \hat{R}_{\ell'}(0)\} \rangle \quad (\text{I-25})$$

o sea:

$$G(\bar{r}, 0) = \delta(\bar{r}) + \rho g(\bar{r}) ; \quad G_s(\bar{r}, 0) = \delta(\bar{r}) \quad (\text{I-25}')$$

donde

$$\rho g(\bar{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\ell' \neq \ell} \langle \delta\{\bar{r} + \hat{R}_{\ell}(0) - \hat{R}_{\ell'}(0)\} \rangle \quad (\text{I-26})$$

define la función de correlación estática de pares,  $\rho g(\bar{r})$ , la cual representa la densidad promedio de partículas alrededor de una dada.

Para un sistema clásico, la (I-24) queda:

$$G^{Cl}(\bar{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\ell, \ell'} \langle \delta \{ \bar{r} + \bar{R}_{\ell}(0) - \bar{R}_{\ell'}(t) \} \rangle \quad (I-27)$$

$$G^{Cl}(\bar{r}, t) = G_S^{Cl}(\bar{r}, t) + G_D^{Cl}(\bar{r}, t) \quad (I-27')$$

donde

$$G_S^{Cl}(\bar{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\ell} \langle \delta \{ \bar{r} + \bar{R}_{\ell}(0) - \bar{R}_{\ell}(t) \} \rangle \quad (I-28)$$

y

$$G_D^{Cl}(\bar{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\ell' \neq \ell} \langle \delta \{ \bar{r} + \bar{R}_{\ell}(0) - \bar{R}_{\ell'}(t) \} \rangle \quad (I-28')$$

En virtud a la distinguibilidad de partículas en sistemas clásicos, son las funciones definidas por (I-27) y (I-28) las que pueden ser interpretadas exactamente según las ideas expuestas después de la (I-24). Nótese que  $G_D^{Cl}$  está vinculada a la probabilidad de encontrar átomos distintos en  $(\bar{R}, 0)$  y  $(\bar{R} + \bar{r}, t)$ .

Es inmediato ver de (I-27) y (I-28) que la condición de normalización para  $G^{Cl}$  y  $G_S^{Cl}$  es:

$$\int d\bar{r} G^{Cl}(\bar{r}, t) = N \quad ; \quad \int d\bar{r} G_S^{Cl}(\bar{r}, t) = 1 \quad .$$

Para un sistema homogéneo, de densidad media  $\rho = N/V$ , se hace uso de (I-23) en (I-27) para obtener otra representación de  $G^{Cl}$ :

$$G^{Cl}(\bar{r}, t) = \frac{1}{N} \int d\bar{r}' \langle \rho(\bar{r}' - \bar{r}, 0) \rho(\bar{r}', t) \rangle = \frac{1}{\rho} \langle \rho(0, 0) \rho(\bar{r}, t) \rangle \quad (I-29)$$

en la cual se manifiesta su relación con las fluctuaciones de densidad por excitación térmica.

Es evidente que entre eventos muy alejados en espacio-tiempo no hay correlación, lo cual se manifiesta en este límite en las funciones de correlación:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} G^{Cl}(\bar{r}, t) = \lim_{|\bar{r}| \rightarrow \infty} G^{Cl}(\bar{r}, t) = \rho \quad \text{[de (I-29)]}$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} G_S^{Cl}(\bar{r}, t) = \lim_{|\bar{r}| \rightarrow \infty} G_S^{Cl}(\bar{r}, t) = \frac{\rho}{N} \sim 0$$

Las expresiones (I-21) y (I-22) para las funciones de dispersión pueden ser reescritas como:

$$S(\bar{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \int d\bar{r} e^{i\bar{Q} \cdot \bar{r}} \cdot \frac{1}{N} \sum_{\ell, \ell'} \int d\bar{r}' < \delta\{\bar{r} - \bar{r}' + \hat{R}_{\ell}(0)\} \delta\{\bar{r}' - \hat{R}_{\ell'}(t)\} >$$

$$\therefore S(\bar{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \int d\bar{r} e^{i\bar{Q} \cdot \bar{r}} \{G(\bar{r}, t) - \rho\} \quad \text{(I-30)}$$

donde se ha sustraído el límite asintótico a  $G(\bar{r}, t)$  en (I-30), evitando incluir así un término  $\delta(\hbar\omega)\delta(\bar{Q})$  en  $S(\bar{Q}, \omega)$  1.5/.

Similarmente:

$$S_i(\bar{Q}, \omega) = \frac{1}{2\omega\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \int d\bar{r} e^{i\bar{Q} \cdot \bar{r}} G_S(\bar{r}, t) \quad \text{(I-31)}$$

y las funciones de dispersión  $S$  y  $S_i$  quedan expresadas como la doble transformada de Fourier de las funciones de correlación de Van Hove.

Para sistema con simetría de inversión,  $\bar{S}(\bar{Q}, \omega)$  es invariante ante cambio en el sentido de  $\bar{Q}$ :

$$S(-\bar{Q}, \omega) = S(\bar{Q}, \omega) \quad ;$$

más aún, para sistemas isotrópicos, solamente dependen del valor (módulo) del cambio de momento:

$$S(\bar{Q}, \omega) \equiv S(Q, \omega) \quad .$$

La función de dispersión no es una función par en el intercambio de energía  $\hbar\omega$ , si así fuera no podría lograrse el equilibrio térmico entre la radiación y el sistema. La relación correcta es una manifestación del 'principio de balance detallado' 1.10/:

$$S(\bar{Q}, \omega) = \exp(\beta\hbar\omega) S(\bar{Q}, -\omega) \quad (\text{I-32})$$

Por (I-31) y (I-25') es inmediato obtener:

$$\hbar \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S_i(\bar{Q}, \omega) = \int d\bar{r} e^{i\bar{Q}\cdot\bar{r}} G_S(\bar{r}, 0) = 1 \quad (\text{I-33})$$

### 1.5. EL FACTOR DE ESTRUCTURA $S(Q)$ (ATÓMICO)

Considérese un sistema líquido, para el cual la función de dispersión depende solamente de  $|\bar{Q}|$ . Recordando que las propiedades estructurales y dinámicas de un líquido atómico están contenidas en aquella función, como fuera definida por (I-21) y (I-30), y si el objetivo es el estudio de la estructura del sistema, la magnitud de interés será la integral de  $S(Q, \omega)$  sobre  $\omega$  a  $Q$  constante 1.11/.

Es conveniente establecer claramente lo que se designa por 'estructura de un líquido'. En el caso de un sólido cristalino, el concepto de estructura está bien definido en el sentido de representar la distribución espacial de las posiciones de equilibrio de los átomos componentes del sistema y porque además tal distribución es en gran medida invariante en el tiempo. En un líquido no existen posiciones de equilibrio y los átomos en última instancia pueden acceder a cualquier punto del sistema; la estructura pues, es aquella representada por probabilidades de encontrar átomos ubicados a una cierta distancia de uno dado, tal como son expresadas por las funciones de correlación de pares,  $g(r)$ .

De (I-30):

$$\hbar \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(Q, \omega) = \int d\vec{r} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} \{G(\vec{r}, 0) - \rho\} \quad \text{y por (I-25')} \\ Q \text{ cte.}$$

$$S(Q) = 1 + \rho \int d\vec{r} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} \{g(\vec{r}) - 1\} \quad (\text{I-34})$$

Por inversión:

$$g(\vec{r}) = 1 + \frac{\rho^{-1}}{(2\pi)^3} \int e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} \{S(Q) - 1\} d\vec{Q} \quad (\text{I-35})$$

De (I-21) se obtiene otra expresión para el factor de estructura atómico:

$$S(Q) = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_{\ell} \exp(i\vec{Q}\cdot\hat{R}_{\ell}) \right|^2 \right\rangle \quad (\text{I-34'})$$

Por otra parte, integrando en (I-20) sobre las transferencias de energía, se obtiene (formalmente):

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{coh}} = \bar{b}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{k'}{k} S(Q, \omega) d\omega$$

y si el proceso de dispersión fuese elástico (aproximación estática), resulta (sección eficaz por átomo):

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{coh}} = \bar{b}^2 S(Q) \quad (\text{aproximación estática}) \quad (\text{I-36})$$

Las fórmulas (I-35) y (I-36) brindan el nexo entre teoría y experimento, al mostrar que, en principio, es posible obtener a través de un experimento de dispersión de neutrones, información sobre la estructura microscópica del líquido atómico.

Es más conveniente <sup>1.12/</sup> en general, presentar esta información en función de una magnitud relacionada,  $d(r)$ :

$$d(r) = 4\pi r \rho \{g(r) - 1\} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q \{S(Q) - 1\} \sin(Q \cdot r) dQ \quad (I-37)$$

y la resolución de  $d(r)$  está así directamente vinculada con el rango de valores de  $Q$  sobre el cual es posible 'medir'  $S(Q)$ .

Correspondientemente, es usual definir la "función de interferencia"  $i(Q)$ :

$$i(Q) = S(Q) - 1 \quad (I-38)$$

de manera que:

$$d(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q i(Q) \sin(Q \cdot r) dQ \quad (I-37')$$

La función de interferencia  $i(Q)$  involucra exclusivamente la contribución a la sección eficaz proveniente de la interferencia de las ondas dispersadas por átomos distintos. En efecto, por (I-36) y (I-38):

$$\begin{aligned} i(Q) &= \frac{1}{N\bar{b}^2} \left\{ \frac{d\sigma}{d\Omega} - \frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{inc} \right\} - 1 \\ &= \frac{1}{N\bar{b}^2} \left\{ \frac{d\sigma}{d\Omega} - [(\bar{b}^2 - \bar{b}^2) - \bar{b}^2] N \right\} \end{aligned}$$

y por (I-13) (para la sección eficaz por átomo):

$$i(Q) = \frac{1}{N} \sum_{\ell \neq \ell'} \langle \exp[i\vec{Q} \cdot (\hat{R}_\ell - \hat{R}_{\ell'})] \rangle \quad (I-38')$$

El mismo resultado se obtiene directamente de (I-34)'

Una útil condición de normalización existe para  $S(Q)$  cuando  $Q \rightarrow 0$  vinculada a las propiedades macroscópicas del líquido <sup>1.13/</sup>:

$$S(0) = \rho k_B T \chi_T \quad (I-39)$$

donde  $\chi_T$  es la compresibilidad isotérmica <sup>1.10/</sup>:

$$\rho \chi_T = \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{V, T}$$

## 1.6. LOS LIQUIDOS MOLECULARES

### 1.6.1. El factor de estructura $S_m(Q)$ :

El análisis de líquidos moleculares involucra un grado de complejidad mucho mayor que el encontrado en líquidos atómicos <sup>1.11/</sup>. Las razones son varias, pero básicamente provienen del hecho de que los centros dispersores -las moléculas- poseen una estructura interna y no son en general esféricamente simétricas. El potencial de interacción entre ellas depende no solamente de la distancia que las separa sino de la orientación relativa entre ellas y con respecto al eje que une sus centros. Las vibraciones internas en la molécula y su -a menudo- considerable flexibilidad, son elementos que se suman a los anteriores de manera que en ciertos casos es imposible separar la estructura de la molécula de aquélla del 'líquido'

Por otra parte, en procesos de dispersión los neutrones interactúan con los átomos de cada molécula y la importancia de aquéllos en la definición de la estructura molecular varía considerablemente de acuerdo a sus longitudes de dispersión, masas efectivas, etc.

A diferencia de los líquidos atómicos o sistemas homonucleares, no es posible ya describir a un líquido conteniendo especies atómicas A, B, ... por una simple función de correlación de pares  $g(r)$ .

La transformada de Fourier del factor de estructura molecular  $S_m(Q)$  será en cambio una suma pesada de las diferentes funciones de correlación  $g_{AA}$ ,  $g_{AB}$ ,  $g_{BB}$  ... etc.

Finalmente, debe recordarse que en general, los líquidos moleculares no pueden ser tratados clásicamente en cuanto a su dinámica se refiere. El neutrón solamente 've' el movimiento de un átomo, independientemente de que éste sea debido a una vibración, rotación, traslación de la molécula o a una mezcla de ellos.

El factor de estructura molecular  $S_m(Q)$  se define por <sup>1.14/</sup> (comparar con su equivalente atómico dado en (I-34')):

$$S_m(Q) = \left( \frac{\sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell}}{N_m} \right)^{-2} \langle \left| \sum_{\ell} \bar{b}_{\ell} \exp(i\bar{Q} \cdot \hat{R}_{\ell}) \right|^2 \rangle \quad (\text{I-40})$$

$N_m$  es el número de moléculas y  $\hat{R}_{\ell}$  es el operador de posición de los átomos en la muestra.

Recordando la expresión general para la sección eficaz doble diferencial:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \cdot \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \sum_{\ell, \ell'} \bar{b}_{\ell}^* \bar{b}_{\ell'} \exp\{-i\bar{Q} \cdot \hat{R}_{\ell}(0)\} \exp\{i\bar{Q} \cdot \hat{R}_{\ell'}(t)\} \rangle$$

resulta (en la aproximación estática) que la sección eficaz para dispersión por N centros es:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{inc}} + \frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{coh}} \quad (\text{I-41})$$

donde:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}\Big|_{\text{inc}} = N \sum_{\ell} (\bar{b}_{\ell}^2 - b_{\ell}^2) = \frac{N_m}{4\pi} \sum_{\ell=1}^n N_{\ell} \sigma_{\text{inc}}^{\ell} \quad (\text{I-42})$$

y

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}\Big|_{\text{coh}} = \langle \left| \sum_{\ell} \bar{b}_{\ell} \exp(i\bar{Q} \cdot \hat{R}_{\ell}) \right|^2 \rangle = N_m \left( \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell} \right)^2 S_m(Q) \quad (\text{I-43})$$

$\sum_{\ell}$  indica una suma sobre todos los átomos del sistema, mientras que  $\sum_{\ell=1}^n$  indica una suma sobre los  $n$  átomos de una molécula.

Las expresiones anteriores corresponden a la generalización de la fórmula (I-14).

La comparación de (I-43) con la expresión equivalente para líquidos atómicos (I-36), permite apreciar la razón de la especial normalización de  $S_m(Q)$ . Es inmediato también que:

$$S_m(Q) = \frac{\sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell}^2}{\left( \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell} \right)^2} S(Q) \quad (\text{I-44})$$

puesto que  $N = n \cdot N_m$ .

Es posible asimismo definir, por analogía con (I-38), una "función de interferencia del sistema molecular":

$$i_{SM}(Q) = \frac{\left( \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell} \right)^2}{\sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell}^2} S_m(Q) - 1 \quad (\text{I-45})$$

Es conveniente separar en (I-40) los términos intramoleculares, ya que en general se supone conocida la estructura de la molécula. Llamando  $\bar{r}_{c_{ij}}$  a la distancia entre centros de las moléculas  $i$  y  $j$  y  $\bar{r}_{c_{li}}$  a la distancia del átomo  $l$  en la molécula  $i$  al centro de la misma, resulta <sup>1.14/</sup>:

$$S_m(Q) = \left( \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell \right)^{-2} \left\langle \left| \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell \exp i\bar{Q} \cdot \bar{r}_{c_{\ell}} \right|^2 \right\rangle + \quad (I-46)$$

$$+ \left( \frac{\sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell}{N_m} \right)^{-2} \left\langle \sum_{i \neq j} \exp \left( i\bar{Q} \cdot \bar{r}_{c_{ij}} \right) \sum_{\ell_i, \ell_j} \bar{b}_{\ell_i} \bar{b}_{\ell_j} \exp \left( i\bar{Q} \cdot \left[ \bar{r}_{c_{\ell_i}} - \bar{r}_{c_{\ell_j}} \right] \right) \right\rangle$$

Es costumbre llamar al primer término de la derecha en (I-46) "factor de forma molecular"  $f_1(Q)$ , el cual manifiesta la estructura de una molécula individual:

$$f_1(Q) = \left( \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell \right)^{-2} \left\langle \left| \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell \exp \left( i\bar{Q} \cdot \bar{r}_{c_{\ell}} \right) \right|^2 \right\rangle \quad (I-47)$$

El segundo término en (I-46) en cambio no puede ser calculado en general, ya que encierra toda la complejidad del 'líquido' molecular: el problema acoplado de la separación entre moléculas y la orientación relativa entre ellas. Usualmente se lo designa por  $D_m(Q)$ :

$$D_m(Q) = S_m(Q) - f_1(Q) \quad (I-48)$$

Para valores grandes del cambio de momento  $\hbar Q$  en el proceso de dispersión, el neutrón estará 'investigando' distancias pequeñas en el espacio real, o sea toda la información estructural de  $S_m(Q)$  en estas condiciones se refiere a las moléculas individuales.

Luego:

$$S_m(Q) \approx f_1(Q) = \left( \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell \right)^{-2} \left[ \sum_{\ell, \ell'} \bar{b}_\ell \bar{b}_{\ell'} j_0(Qr_{\ell, \ell'}) \exp\left\{-\gamma_{\ell \ell'} Q^2\right\} \right] \quad (\text{I-49})$$

'Q grandes'

donde  $j_0(x)$  es la función de Bessel esférica de primer orden:

$$j_0(x) = \frac{\sin x}{x} .$$

La relación (I-49) es válida para todo  $Q$  para gases diluidos en los cuales toda la estructura del sistema es aquella de las moléculas que lo componen.

### 1.6.2. Las funciones moleculares de correlación

Por (I-34), (I-38) y (I-38'):

$$i(Q) = \frac{1}{N} \sum_{\ell_i \neq \ell_j} \langle \exp\left[ iQ \cdot \left( \vec{r}_{\ell_i} - \vec{r}_{\ell_j} \right) \right] \rangle = \rho \int d\vec{r} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} \{g_{ij}(\vec{r}) - 1\} \quad (\text{I-50})$$

es la transformada de Fourier de la función de correlación estática de pares,  $g(\vec{r})$ .

Suponiendo que el interés radica en el estudio de la estructura 'líquida' del sistema molecular, la función que la caracteriza es:

$$D_m(Q) = \frac{\left( \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell \right)^{-2}}{N_m} \left\langle \sum_{\substack{\ell_i, \ell'_j \\ (i \neq j)}} \bar{b}_{\ell_i} \bar{b}_{\ell'_j} \exp\left[ i\vec{Q} \cdot \left( \vec{r}_{\ell_i} - \vec{r}_{\ell'_j} \right) \right] \right\rangle \quad (\text{I-51})$$

donde los índices  $i$  y  $j$  ( $\neq i$ ) denotan las moléculas a las cuales pertenecen los átomos  $\ell$  y  $\ell'$ . Según esta notación,  $\ell_i$  y  $\ell_j$  serán dos átomos de la misma especie en las moléculas (necesariamente distintas)  $i$  y  $j$ .

Suponiendo por simplicidad que el líquido molecular contiene solamente dos especies A y B, resulta de (I-50) y (I-51):

$$D_m(Q) = \left( \frac{\sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell}{N_m} \right)^{-2} \left\{ \bar{b}_A \cdot \frac{N_A^2}{V} \int e^{i\bar{Q}\cdot\bar{r}} [g'_{AA}(r) - 1] d\bar{r} + 2\bar{b}_A \bar{b}_B \frac{N_A N_B}{V} \times \right. \\ \left. \times \int e^{i\bar{Q}\cdot\bar{r}} [g'_{AB}(r) - 1] d\bar{r} + \bar{b}_B^2 \frac{N_B^2}{V} \int e^{i\bar{Q}\cdot\bar{r}} [g'_{BB}(r) - 1] d\bar{r} \right\} \quad (I-52)$$

donde  $N_A$  y  $N_B$  representan el número de átomos de clase A y B en la muestra, respectivamente. Los  $g'$  representan correlaciones de pares de átomos en moléculas distintas.

Introduciendo las concentraciones  $c_\alpha$ , las siguientes relaciones se cumplen:

$$\frac{N}{N_m} = n \quad : \quad \text{número de átomos por molécula,}$$

$$c_\alpha n = n \frac{N_\alpha}{N} \quad : \quad \text{número de átomos clase } \alpha \text{ por molécula,}$$

$$\sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell = n \left( c_A \bar{b}_A + c_B \bar{b}_B \right) \quad ; \quad \sum_{\alpha} c_\alpha = 1$$

Luego (I-52) queda:

$$D_m(Q) = \frac{N^2}{N_m n^2 V} \cdot \left( c_A \bar{b}_A + c_B \bar{b}_B \right)^{-2} \left\{ \bar{b}_A^2 c_A^2 \left[ \dots + 2\bar{b}_A \bar{b}_B c_A c_B \left[ \dots + \bar{b}_B^2 c_B^2 \left[ \dots \right] \right] \right] \right\};$$

$$\frac{N^2}{N_m n^2 V} = \frac{N}{N_m} \cdot \frac{N}{n^2 V} = \rho_m \quad \text{y finalmente:}$$

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(-i\bar{Q}\cdot\bar{r}) D_m(Q) d\bar{Q} = \frac{\rho_m}{(c_A \bar{b}_A + c_B \bar{b}_B)^2} \left\{ c_A^2 \bar{b}_A^2 [g'_{AA}(r) - 1] + \right. \\ \left. + 2c_A c_B \bar{b}_A \bar{b}_B [g'_{AB}(r) - 1] + c_B^2 \bar{b}_B^2 [g'_{BB}(r) - 1] \right\} \quad (I-53)$$

Resulta entonces que la estructura 'líquida' se describe por una suma pesada de las funciones de correlación de pares  $g'_{\alpha\beta}$ . Esto implica, por otra parte, que si se pretendiese definir completamente la estructura del sistema a través de experimentos de dispersión, tres mediciones independientes (diferentes pesos para las  $g'_{\alpha\beta}$ ) se requieren 1.11/ para un líquido conteniendo dos especies atómicas.

En el caso de líquidos moleculares, resulta conveniente separar las contribuciones intra e inter-moleculares en la función transformada de Fourier del factor de estructura:

$$d(r) = d_M(r) + d_L(r) \quad (\text{I-54})$$

donde por (I-37), (I-44) y (I-48):

$$d_M(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q \left[ \frac{(\sum \bar{b})^2}{\sum \bar{b}^2} f_1(Q) - 1 \right] \sin(Qr) dQ$$

$$d_L(r) = \frac{(\sum \bar{b})^2}{\sum \bar{b}^2} \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q D_m(Q) \sin(Qr) dQ$$

o también:

$$d_M(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q i_M(Q) \sin(Qr) dQ \quad (\text{I-55})$$

$$d_L(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q i_L(Q) \sin(Qr) dQ \quad (\text{I-56})$$

donde las funciones de interferencia  $i(Q)$  satisfacen, para este sistema molecular:

$$i_{SM}(Q) = i_M(Q) + i_L(Q) \quad (\text{I-57})$$

con  $i_{SM}$  dada por (I-45).

## REFERENCIAS CAPITULO I

- 1.1/ Messiah, A., "Quantum Mechanics", Vol. II, North Holland (1961)
- 1.2/ Marshall, W. Y Lovesey, S.W., "Theory of Thermal Neutron Scattering", Oxford Press (1971)
- 1.3/ Lomer, W.M. Y Low, G.C., "Thermal Neutron Scattering", ed. Egelstaff, Academic Press (1965)
- 1.4/ Willis, B.T.M., "Chemical Applications of Thermal Neutron Scattering", Oxford Press (1973)
- 1.5/ Egelstaff, P.A., "An Introduction to the Liquid State", Academic Press (1967)
- 1.6/ Fermi, E., *Ricerca Sci*, 7, 13 (1936)
- 1.7/ Blatt, J.M. y Weisskopf V.F., "Theoretical Nuclear Physics", Ch. 2 (1952)
- 1.8/ Schiff, L., "Quantum Mechanics", McGraw-Hill (1949)
- 1.9/ Van Hove, L., *Phys. Rev.* 95, 249 (1954)
- 1.10/ Hansen, J.P. y Mc Donald, I.R., "Theory of Simple Liquids", Academic Press (1976)
- 1.11/ Powles, J.G., *Adv. Phys.*, 22, 1 (1973)
- 1.12/ Turchin, V.F., "Slow Neutrons", Moscow (1965)
- 1.13/ Ornstein, L.S. and Zernicke, F., *Phys. Z.*, 19, 134 (1918)
- 1.14/ Egelstaff, P.A. et al., *Mol. Phys.*, 20, 881 (1971)

## II. METODOS EXPERIMENTALES Y REDUCCION DE DATOS

### 2.1. INTRODUCCION

En el capítulo anterior se expresó que la información estructural acerca de un sistema cualquiera está contenida en el factor de estructura  $S(Q)$  <sup>2.1/</sup>; se demostró asimismo que tal información puede ser obtenida (entre otras) de la sección eficaz diferencial,  $d\sigma/d\Omega$ , que el sistema presenta en la dispersión de neutrones. En esta clase de experimentos, la intensidad de neutrones dispersados se mide en función del ángulo de dispersión  $\theta$  y de la longitud de onda de los neutrones incidentes,  $\lambda$ .

La resolución (en espacio real) que se alcanza en la determinación de la estructura, está vinculada con el rango de transferencia de impulso,  $\hbar Q$ , sobre el cual se mide la sección eficaz diferencial. Si la dispersión es elástica, resulta que (fórmula (I-11)):

$$Q = \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (\text{II-1})$$

Entonces, un rango de  $Q$  puede obtenerse variando  $\theta$  con  $\lambda$  constante, como en un experimento de reactor, o manteniendo fijo  $\theta$  y empleando un espectro continuo en  $\lambda$ , como en un experimento de tiempo de vuelo y fuente pulsada de neutrones <sup>2.2/</sup>.

En cualquier caso, las intensidades observadas deben ser corregidas por varios efectos <sup>2.3/</sup> y normalizadas adecuadamente, antes que el análisis de la información estructural en ellas contenida pueda realizarse.

## 2.2. CONFIGURACION EXPERIMENTAL

### 2.2.1. Experimentos de Reactor

Los neutrones producidos en el núcleo de un reactor, reducen su energía a través de sucesivas colisiones con los átomos del moderador, arribando finalmente a una situación de equilibrio térmico con este sistema. En estas condiciones, el campo neutrónico tiene una distribución Maxwelliana de energías y donde la posición del máximo está vinculada con la temperatura del moderador; así por ejemplo, si éste se halla a temperatura ambiente, el pico en la distribución corresponde a  $\lambda \approx 1.1 \text{ \AA}$ .

Neutrones con un tal espectro en energías, son extraídos de las cercanías del moderador mediante un 'tubo re-entrante' a través del blindaje. El haz monocromático, requerido por el experimento, es entonces producido por reflexión de Bragg sobre un monocristal del haz 'blanco' incidente, y es colimado mediante diafragmas de un material absorbente de neutrones. La intensidad del haz monocromático se determina por medio de monitores.

Luego de ser dispersados por la muestra, los neutrones son detectados usualmente por detectores gaseosos de  $^3\text{He}$  ó  $\text{BF}_3$ . La medición de la distribución angular de neutrones dispersados, se efectúa entonces moviendo el detector sobre el rango angular requerido.

Si se pretende alcanzar valores altos de  $Q$ , como es necesario para la determinación de la estructura molecular de un líquido (Sección 1.6.1.), la expresión (II-1) indica que deben emplearse neutrones con longitud de onda asociada corta. De acuerdo a lo expresado anteriormente, no resulta práctico emplear un moderador convencional a temperatura ambiente para obtener un

haz monocromático con  $\lambda \lesssim 0.8 \text{ \AA}$ , por cuanto tales neutrones se presentan con muy baja densidad en un espectro cuyo máximo se produce para  $\lambda = 1.1 \text{ \AA}$ . Para alcanzar valores  $Q \gtrsim 15 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\lambda \lesssim 0.8 \text{ \AA}$ ), se han construido instrumentos que operan con un 'moderador caliente', el cual brinda neutrones con una distribución Maxwelliana ancha de energías y cuyo pico se ha corrido de forma tal de incrementar el flujo de neutrones más energéticos.

Es usual emplear en esta clase de experimentos muestras con geometría cilíndrica, de manera que el detector 've' un ángulo sólido constante, cualquiera sea su posición angular.

Un experimento completo, tendiente a la determinación de una sección eficaz diferencial, requiere la medición de las distribuciones angulares correspondientes a muestra y recipiente, recipiente vacío y fondo. Las distribuciones observadas, deben ser corregidas<sup>2.3/</sup> por atenuación del haz de neutrones en el dispersor, ya sea muestra o recipiente; deben aplicarse además correcciones por dispersión múltiple de neutrones, por cuanto aquéllos que la sufran serán detectados pero no corresponden a la distribución verdadera. La magnitud de todas estas correcciones depende de las dimensiones de la muestra y por tanto debe buscarse un compromiso entre una capacidad dispersora suficiente como para asegurar adecuada precisión estadística y la conveniencia de correcciones experimentales pequeñas. Un criterio comúnmente empleado es dimensionar la muestra de manera tal que un 10% del haz incidente sea dispersado.

Los datos corregidos son usualmente normalizados a escala absoluta de secciones eficaces por comparación con la intensidad de neutrones dispersados por un patrón, generalmente vanadio policristalino. Este material es un dispersor casi totalmente incoherente de neutrones térmicos y por tanto produce una distribución prácticamente isotrópica; ésta y sus propiedades mecánicas, hacen del vanadio un material ideal para la construcción de recipientes.

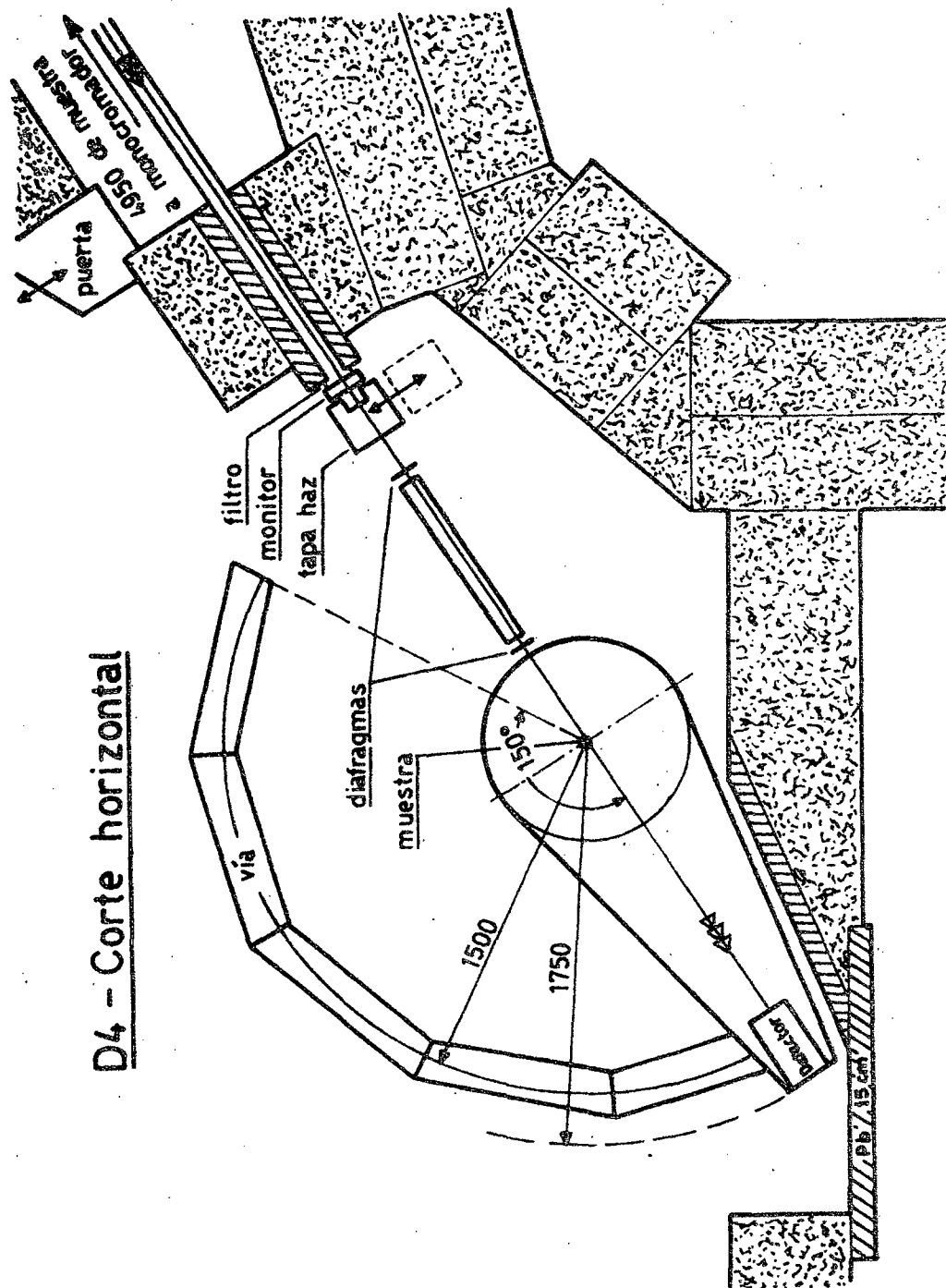
En los experimentos sobre fósforo (Capítulo IV), se utilizó el instrumento D4 montado en el Reactor de Alto Flujo del Instituto Laue-Langevin (Grenoble, Francia); el mismo ha sido especialmente diseñado<sup>2.4/</sup> para determinaciones estructurales en líquidos y sólidos amorfos.

D4 es un difractómetro de doble eje, ubicado a la salida del tubo H8 a través del cual se extraen neutrones de un 'moderador caliente'; éste consiste de un bloque de grafito mantenido a una temperatura de aproximadamente 2000°C, proveyendo así neutrones en un espectro energético Maxwelliano con máximo centrado alrededor de  $\lambda \approx 0.7 \text{ \AA}$ . Haces monocromáticos se obtienen por reflexión en planos (220) de un monocristal de Cu (0.5 Å) y (002) de Zn (primaria: 0.7 Å, secundaria: 0.35 Å); por medio de absorción selectiva empleando filtros de iridio o cadmio e indio, es posible eliminar uno u otro orden de reflexión en el cristal de Zn.

El flujo útil -  $2 \times 10^7$  neutrones  $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sg}^{-1}$  para  $\lambda = 0.7 \text{ \AA}$  - disminuye con la longitud de onda seleccionada, en la relación 20:10:1 para neutrones con  $\lambda = 0.7, 0.5$  y  $0.35 \text{ \AA}$ , respectivamente. La intensidad del haz monocromático se determina mediante un monitor de fisión y la colimación se efectúa por medio de dos diafragmas de dimensión variable, separados casi 1m entre sí. Un diagrama esquemático del instrumento D4 se muestra en la Fig. 2.1.

Los neutrones dispersados son detectados por un multidetector de  $^3\text{He}$ , compuesto de 20 elementos con una separación angular de  $\sim 0.19^\circ$ , ubicado a una distancia efectiva de 1.5m de la posición de la muestra. El multidetector está montado sobre un brazo que rota alrededor de aquella posición, cubriendo el rango angular de  $1.8 - 140^\circ$ ; los valores máximos de  $Q$  obtenibles,  $Q_{\text{max}}$ , son entonces 17,24 y  $33 \text{ \AA}^{-1}$ , correspondientes a longitudes de onda de 0.7, 0.5 y  $0.35 \text{ \AA}$ , respectivamente.

La muestra se ubica en el interior de una gran campana, la cual es normalmente evacuada para reducir la contribución al fondo de la dispersión en el aire, sobre todo en la zona de pequeños ángulos.



**D4 - Corte horizontal**

Figura 2.1: El difractor D4 del Reactor de Alto Flujo en el Instituto Laue-Langevin.

El instrumento se programa de tal manera que cada posición angular es cubierta por el multidetector durante el tiempo que un número predeterminado de cuentas se logra en el monitor. El ángulo inicial y el paso angular se fijan como instrucciones iniciales para una pequeña computadora; usualmente, el paso es tal que corresponde a un número entero de elementos del multidetector, simplificando así el proceso de composición de datos. Estos son acumulados en cinta magnética (cassette), en la forma de cuentas de monitor, ángulo de dispersión (posición de cada elemento), cuentas en detector (para cada elemento) y tiempo de medición.

#### 2.2.2. Experimentos de LINAC

Se presenta en esta Sección sólo una descripción breve de las facilidades experimentales utilizadas en los experimentos sobre tetracloruros líquidos. Las razones son varias:

- a) Los experimentos de esta clase, cuyo análisis se efectúa en el presente trabajo (Capítulo III), fueron realizados efectivamente por los Dres. J.H. Clarke, J.C. Dore y G. Stanton de la Universidad de Kent, Inglaterra.
- b) El acelerador lineal de electrones (LINAC) de Harwell ha sido desmontado y reemplazado por un nuevo acelerador de características diferentes<sup>2.5/</sup>;
- c) El moderador y emisor de neutrones en el nuevo instrumento corresponde a un diseño totalmente distinto al empleado previamente<sup>2.6/</sup>; y
- d) Las técnicas y métodos involucrados en esta clase de experimentos, han sido ya desarrollados<sup>2.7/</sup> y empleados<sup>2.8/</sup> en la División Neutrónica y Reactores del Centro Atómico Bariloche.

El LINAC de Harwell se operó con una frecuencia de repetición de 192 pulsos por segundo y 35 MeV de energía de los electrones. Estos incidían sobre un blanco de uranio natural<sup>2.6/</sup>, generando neutrones a través de reacciones  $(\gamma, n)$  y  $(\gamma, f)$  producidas por la radiación de frenamiento. La termalización de los neutrones rápidos así producidos se lograba por medio de un moderador de polietileno ( $5 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$ ), obteniéndose un espectro en longitudes de onda como el que se muestra en la Fig. 2.2. Al igual que en el caso de reactor, el espectro consiste de una distribución Maxwelliana, centrada alrededor de  $\lambda = 1.0 \text{ \AA}$ ; la diferencia importante con aquél, sin embargo, es la existencia de una intensa contribución epitérmica, lo cual permite (fórmula (II-1)) alcanzar muy altos valores de  $Q$  ( $\sim 60 \text{ \AA}^{-1}$ ).

El conocimiento de la longitud ( $L_o$  y  $L_s$ ) de los dos ejes del difractómetro: fuente-muestra, muestra-detector, conjuntamente con la medición del tiempo de vuelo,  $\tau$ , de los neutrones para recorrer tal distancia, permite determinar la longitud de onda (energía) de los mismos, o directamente:

$$Q = \frac{4\pi(m_n/\hbar) [(L_o + L_s) \sin(\theta/2)]}{\tau} \quad (\text{II-2})$$

donde  $m_n$  es la masa del neutrón y  $\theta$  el ángulo de dispersión.

Así entonces, en un experimento de LINAC los detectores están ubicados en posiciones angulares fijas y un rango de valores de  $Q$  se logra a través de la utilización de neutrones con un espectro amplio de energías.

La precisión en la determinación de la escala  $Q$  depende directamente de la medición del tiempo de vuelo. Un tiempo inicial es definido<sup>2.9/</sup> por la aparición de radiación de frenamiento (' $\gamma$ -flash') y la consiguiente generación del pulso de neutrones rápidos; el tiempo real de salida de los neutrones de la fuente es siempre posterior y es una función de su energía. El empleo

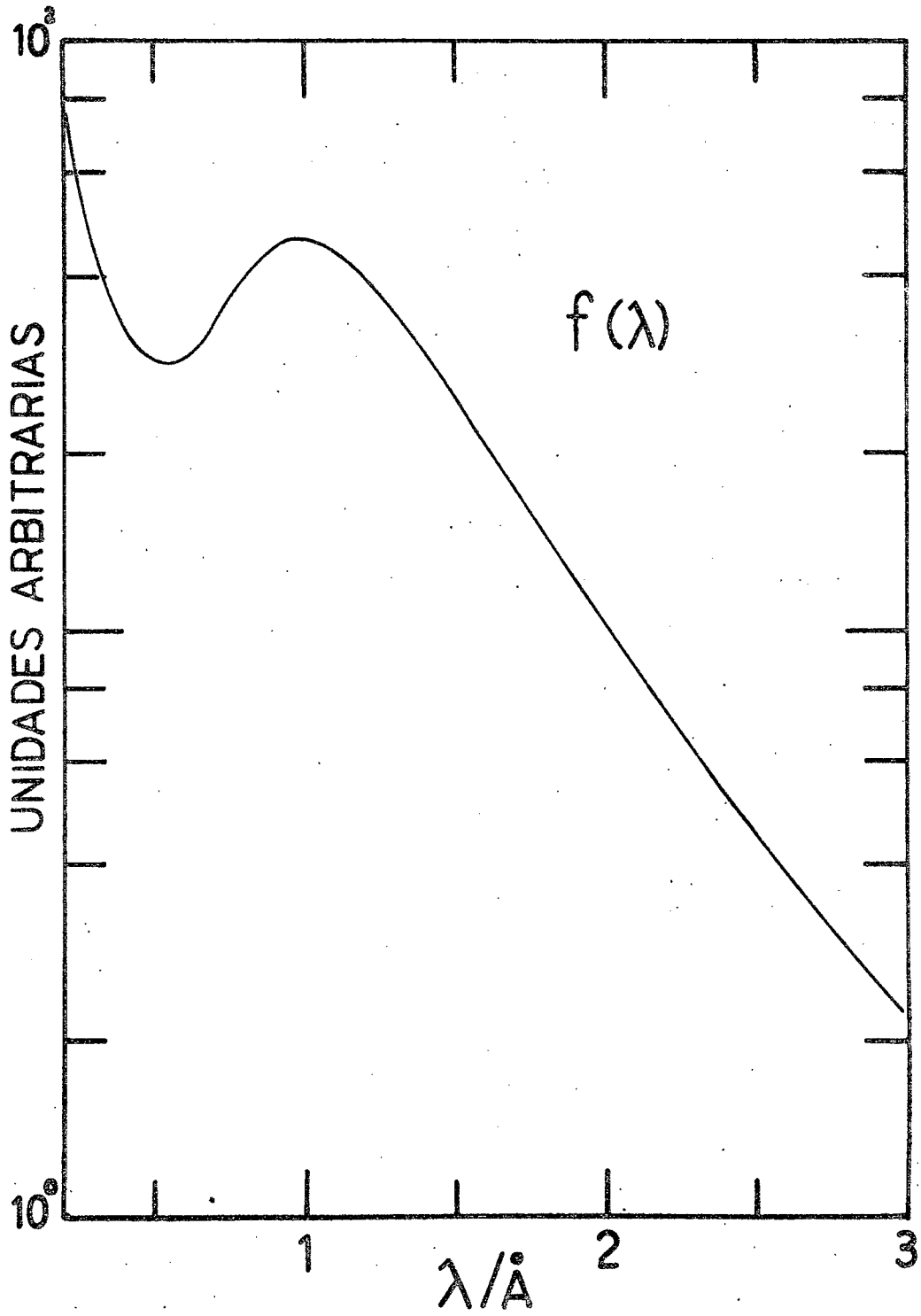


Figura 2.2: Forma típica del espectro incidente de neutrones en el TSS.

del ' $\gamma$ -flash' como tiempo de vuelo cero, requiere pues la aplicación de una corrección que represente la distribución en tiempo con que los neutrones de diferentes energías son emitidos. Esta es la llamada 'corrección por tiempo medio de emisión' (MET) y sus efectos se discuten con mayor detalle en la Sección 3.3.2.b.

Un experimento completo comprende la medición de los espectros correspondientes a muestra y recipiente, recipiente vacío, fondo y muestra patrón, usualmente vanadio policristalino. El objeto de esta última, es determinar la forma de espectro incidente (convolucionado con la función eficiencia del detector) en la hipótesis de que el patrón es un dispersor elástico incoherente. El grado de satisfacción de estas condiciones por parte del vanadio, se discute en el Apéndice A1.

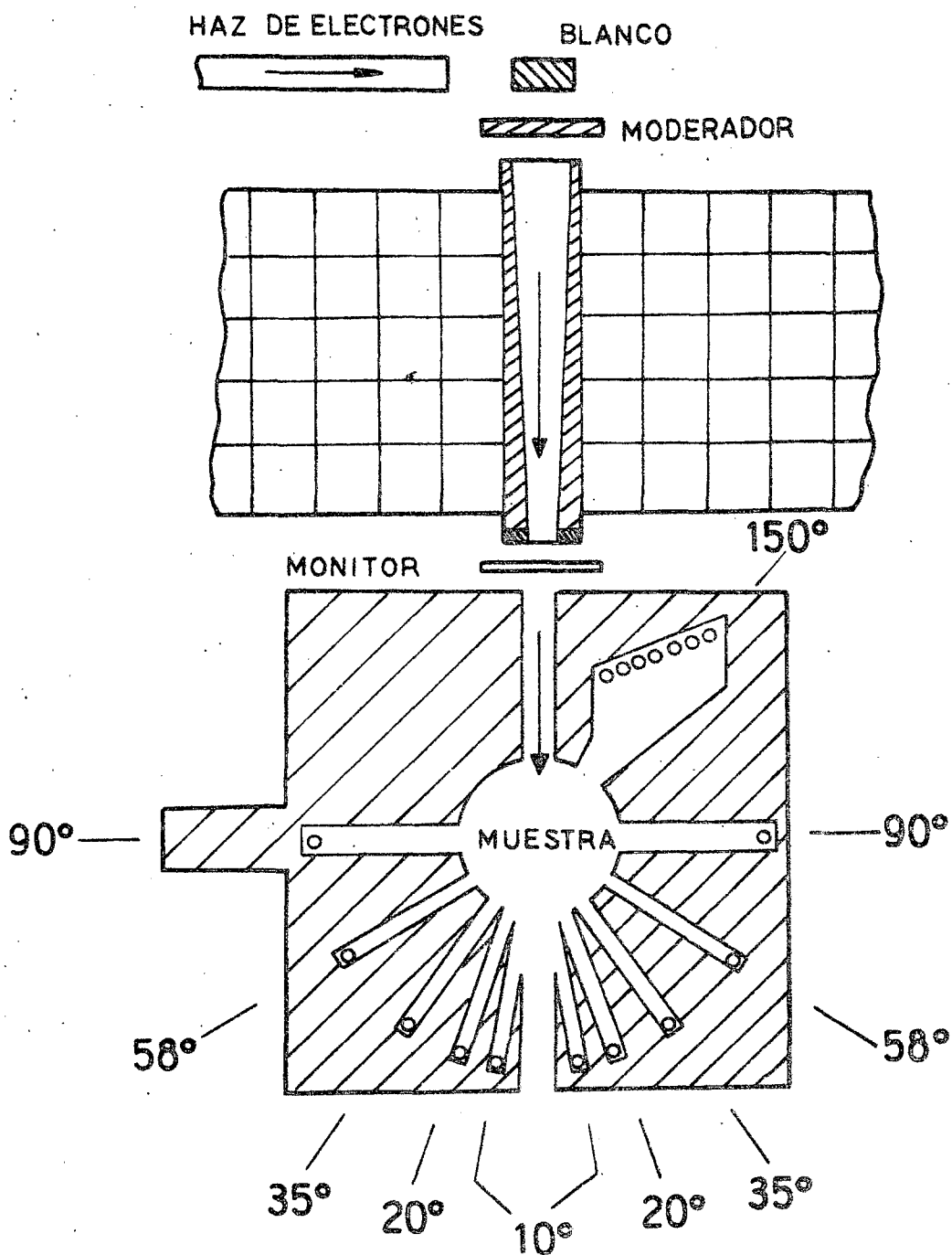
Las mediciones se realizan generalmente en forma cíclica sobre las diferentes muestras, con un período corto de forma de minimizar los efectos de fluctuaciones en la producción de neutrones, pero fundamentalmente para reducir los errores intrínsecos al monitoraje.

Al igual que en el caso de reactor, deben corregirse los espectros observados por la atenuación del haz de neutrones en la muestra y recipiente; las correcciones son algo más complicadas en el caso de experimento de LINAC, por la dependencia con la energía de las secciones eficaces totales.

En los experimentos realizados sobre los tetracloruros líquidos, se empleó el difractómetro TSS<sup>2.6/</sup> ('Total Scattering Spectrometer'), ubicado sobre uno de los tubos de vuelo emergentes del moderador para estudios sobre materia condensada del LINAC de Harwell. La configuración experimental se muestra en forma esquemática en la Fig. 2.3.

La muestra ocupa la posición central del bloque, montada sobre un cambiamuestras de tres posiciones el cual se desplaza verticalmente. La distancia entre fuente de neutrones y muestra

Figura 2.3: Esquema del instrumento TSS del LINAC de Harwell.



es de 4.325 m. mientras que aquélla entre muestra y detectores es de aproximadamente 0.46 m. Los detectores son tubos conteniendo gas  $^3\text{He}$  a una presión de 5 atm., ubicados verticalmente.

Como se expresó anteriormente, la gran virtud del método, desde el punto de vista de estudios estructurales en líquidos, es la posibilidad de alcanzar altos valores de  $Q$ . A fin de explotar plenamente esta característica, el detector principal del TSS es un banco de siete detectores, montados en una configuración focalizante en tiempo 2.10/ y a un ángulo aproximado de  $150^\circ$ ; es posible así subtender un gran ángulo sólido de detección sin pérdida de resolución 2.11/, cubriendo además un rango de valores altos de  $Q$  para un dado espectro de neutrones, tal como surge de (II-2).

La operación del instrumento y la adquisición de datos, es controlada por una computadora PDP 11/10. El tiempo de acumulación, para cada posición del cambiamuestras, es el que corresponde al logro de un contaje de monitor predeterminado.

Los neutrones detectados se acumulan en canales de tiempo, los cuales determinan sus tiempos de vuelo con referencia a un tiempo inicial; la escala es cubierta por 2048 canales de 2 $\mu\text{s}$  de ancho.

### 2.3. REDUCCION DE DATOS Y CORRECCIONES EXPERIMENTALES

La distribución de neutrones dispersados por la muestra se obtiene como diferencia entre los espectros producidos por muestra y recipiente y recipiente vacío, una vez que la contribución del fondo ha sido sustraída de cada uno de ellos. La distribución así obtenida es normalizada a escala absoluta de sección eficaz diferencial, por medio de la distribución patrón producida por el vanadio luego de la correspondiente sustracción del fondo.

Los espectros observados no son, sin embargo, directamente comparables, debido a las diferentes propiedades de dispersión y

absorción de neutrones de los distintos materiales intercalados en el haz. Así entonces éste es atenuado en diferentes proporciones al atravesar aquellos y adecuadas correcciones deben ser aplicadas para compensar tales efectos. Una corrección adicional debe aplicarse a los datos de muestra, para eliminar la distorsión del espectro debida a dispersión múltiple de neutrones.

Si bien el esquema de reducción de los datos es similar para las dos clases de experimentos, el uso de neutrones monocromáticos en un caso y con una distribución de energías en otro, hace que las mencionadas correcciones deban ser evaluadas en forma diferente.

### 2.3.1. Procesamiento de Datos de Reactor

Sea  $N_x(\theta)$  la distribución observada para un dado material (muestra en recipiente (MR), recipiente vacío (R) o vanadio (V)), normalizada por cuentas de monitor,  $M(\theta)$  y luego de haberse sustraído la contribución del fondo,  $N_B(\theta)$ :

$$N_x(\theta) = \frac{N_{xB}(\theta)}{M_{xB}(\theta)} - \frac{N_B(\theta)}{M_B(\theta)} \quad (\text{II-3})$$

La substracción de la contribución del recipiente, a fin de obtener la distribución angular real de neutrones dispersados por la muestra, se efectúa según la fórmula:

$$N_M(\theta) = f_{MR}(\theta) N_{MR}(\theta) - f_R(\theta) N_R(\theta) \quad (\text{II-4})$$

donde los coeficientes  $f_{MR}(\theta)$  y  $f_R(\theta)$  son factores de corrección por atenuación del haz, de acuerdo a la formulación de Paalman y Pings<sup>2.12/</sup>, y son calculados por medio de un programa de computadora debido a I. Page (Harwell)<sup>2.13/</sup>.

Se supone que los neutrones que han sufrido dispersión múltiple en la muestra, se distribuyeron isotrópicamente, contribuyendo así con un nivel constante a la distribución observada.

El porcentaje  $P$  de neutrones múltiplemente dispersados, se calcula con un programa de Monte Carlo<sup>2.14/</sup>, el cual requiere como datos de entrada la sección eficaz diferencial de la muestra, su densidad y geometría. La corrección se efectúa entonces substrayendo aquel porcentaje del pedestal de la distribución angular observada y redistribuyéndolo sobre ésta:

$$N_M^C(\theta) = \frac{[N_M(\theta) - P N_M^A]}{1 - P} \quad (\text{II-5})$$

$N_M^C(\theta)$  designa la distribución corregida de muestra y  $N_M^A$  el valor del pedestal correspondiente a aquélla sin corregir. El efecto de la corrección por dispersión múltiple de neutrones es incrementar la amplitud de las oscilaciones en la distribución angular observada, manteniendo constante el pedestal sobre el cual aquéllas se superponen.

La sección eficaz diferencial,  $d\sigma/d\Omega$ , se obtiene a partir de la distribución angular de neutrones dispersados por la muestra, según la expresión:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \lambda) = \frac{N_M^C(\theta)}{N_V^A} \cdot \frac{\rho_V r_V^2}{\rho_M r_M^2} \cdot \frac{\sigma_V^S}{4\pi} \quad (\text{II-6})$$

donde  $r_M$  y  $r_V$  son los radios de la muestra y el patrón de vanadio, respectivamente;  $\rho_M$  y  $\rho_V$  sus correspondiente densidades de número y  $\sigma_V^S$  es la sección eficaz (total) de dispersión del vanadio.  $N_V^A$  es la intensidad promedio de neutrones dispersados por el patrón, adecuadamente corregida por efectos de atenuación del haz:

$$N_V^A = \frac{\sum_{\theta} f_V(\theta) \cdot N_V(\theta)}{n} \quad (\text{II-7})$$

$f_V(\theta)$  es el factor de atenuación para el vanadio y  $n$  es el número de puntos considerado. Nótese que la intensidad  $N_V(\theta)$  debe ser

en realidad constante si la hipótesis de dispersor incoherente es válida para el vanadio; la razón de (II-7), además de la corrección por atenuación involucrada, es proveer un valor de normalización único en (II-6) evitando así el innecesario empobrecimiento de la precisión estadística que acarrearía una normalización punto a punto.

Los datos, finalmente, pueden ser expresados en función del módulo del vector transferencia de impulso,  $Q$ , por medio de la fórmula (II-1).

### 2.3.2. Procesamiento de Datos de LINAC

Los datos brutos obtenidos en experimentos de tiempo de vuelo con utilización del TSS, son completamente procesados y reducidos a secciones eficaces diferenciales por medio del programa LINDA<sup>2.15/</sup>. El esquema de procesamiento es similar al indicado en la Sección anterior para mediciones de reactor; sin embargo, en experimentos de LINAC y por ser fuertemente dependientes de la energía, los factores de atenuación deben ser evaluados para cada canal de la escala de tiempos de vuelo.

En la hipótesis de que el espectro incidente de neutrones sea proporcional a aquél dispersado por el patrón de vanadio, la intensidad real de dispersión por la muestra es:

$$R(\theta, \lambda) = \frac{f_{MR}(\theta, \lambda) N_{MR}(\theta, \lambda) - f_R(\theta, \lambda) N_R(\theta, \lambda)}{f_V(\theta, \lambda) N_V(\theta, \lambda)} \quad (\text{II-8})$$

donde se ha empleado la notación definida en (II-3).

La distribución normalizada por forma de espectro  $R(\theta, \lambda)$ , es transformada entonces a escala absoluta de sección eficaz diferencial; en el caso de emplearse muestra y patrón planos, la fórmula de normalización es:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \lambda) = R(\theta, \lambda) \cdot \frac{t_V \rho_V}{t_M \rho_M} \cdot \frac{\cos \phi_M}{\cos \phi_V} \cdot \frac{\sigma_V^S}{4\pi} \quad (\text{II-9})$$

donde  $t_M$  y  $t_V$  son los espesores de muestra y vanadio, respectivamente,  $\rho_M$  y  $\rho_V$  sus correspondientes densidades de número y  $\phi_M$  y  $\phi_V$  son los ángulos formados por las direcciones del haz incidente de neutrones y las normales a los planos de muestra y vanadio, respectivamente.

Las secciones eficaces diferenciales son calculadas separadamente para cada detector, por cuanto los mismos se encuentran ubicados a diferentes posiciones angulares (fijas), cubriendo así diferentes rangos de  $Q$  para un dado espectro incidente de neutrones.

## REFERENCIAS CAPITULO II

- 2.1/ Powles, J.G., Adv. Phys., 22, 1 (1973)
- 2.2/ Bacon, G.E., "Neutron Diffraction", Clarendon Press (1975)
- 2.3/ Page, D.I., in "Chemical Applications of Thermal Neutron Scattering", ed. B.T.M. Willis, Harwell Series, Oxford Press (1973)
- 2.4/ ILL - Rapport Annuel 1973
- 2.5/ Windsor, C.G., Proceedings of "Neutron Inelastic Scattering" Symposium, Paper SM-219/83, Vol. I, IAEA, Viena (1977)
- 2.6/ Sinclair, R.N., Johnson, D.A.G., Dore, J.C., Clarke, J.H. y Wright, A.C., Nucl. Instr. Meth. 117, 445 (1974)
- 2.7/ Mayer, R.E., Trabajo Especial, IFB (UNC) - CAB (CNEA) (1976)
- 2.8/ Kropff, F. y Mayer, R.E., Comunicación privada
- 2.9/ Abbate, M.J., Tesis Doctoral, IFB (UNC), (1977)
- 2.10/ Carpenter, J.M., Nucl. Instr. Meth., 47, 179 (1967)
- 2.11/ Kropff, F., Comunicación privada
- 2.12/ Paalman, H.H. y Pings. C.J., J. Appl. Phys., 33, 2635 (1962)
- 2.13/ Gibson, I.P., Comunicación privada
- 2.14/ Meardon, B.H., A.E.R.E. Report R-7302 (1973)
- 2.15/ Clarke, J.H., "Linac Neutron Diffraction Analysis Program, LINDA", A.E.R.E. Report R-8121 (1975)

### III. ESTRUCTURA MOLECULAR DE UNA SERIE DE TETRACLORUROS LIQUIDOS

#### 3.1. INTRODUCCION

Las técnicas de difracción de neutrones han mostrado ser de importancia para el estudio de sistemas desordenados, tales como líquidos y materiales amorfos<sup>3.1-3.3/</sup>. La mayoría de los trabajos experimentales en este campo han sido realizados con difractómetros convencionales, empleando un reactor como fuente; sin embargo, la alternativa del empleo de un haz pulsado de neutrones ha probado ofrecer ciertas ventajas sobre los "experimentos de reactor", en particular en la región de transferencias de momento grandes<sup>3.4/</sup>. En estas condiciones, es posible obtener información acerca de la estructura molecular del sistema en estudio (Sección 1.6.1), la cual habrá de ser definida con precisión si se pretende obtener la información estructural contenida en la contribución inter molecular (estructura 'líquida') a la distribución angular de neutrones dispersados.

Una serie de experimentos empleando el LINAC de Harwell fueron realizados por el Grupo de Scattering de Neutrones de la Universidad de Kent, sobre muestras conteniendo líquidos moleculares y, en particular, sobre una serie de tetracloruros en fase líquida. Los mismos constituyen un grupo conveniente e interesante de materiales para ser estudiados por difracción de neutrones, por cuanto:

- a) moléculas con simetría tetraédrica son los sistemas tridimensionales más simples que poseen un alto grado de simetría; y

- b) la longitud de dispersión (coherente) del Cl es grande ( $b_{Cl} = 9.58$  fm), siendo este elemento el dominante en su contribución al proceso, mientras que el átomo central en la molécula  $XCl_4$  puede ser substituído con facilidad ( $X \equiv C, Si, Ti, V, Ge, Sn$ ) y con una variación amplia de longitudes de dispersión ( $b_x = -3.37$  a  $8.19$  fm).

Experimentos previamente realizados sobre estos líquidos empleando un haz pulsado de neutrones<sup>3.5,3.6/</sup>, mostraron un comportamiento inusual, lo cual condujo a un análisis más detallado de los datos. Resultó claro entonces que un formalismo simple de dispersión no es el adecuado para describir la sección eficaz diferencial de líquidos moleculares y que deben considerarse en forma explícita los efectos de retroceso y excitación molecular. Estas y otras conclusiones relevantes a la interpretación de experimentos con uso de una fuente pulsada de neutrones surgen de la reinterpretación de los datos -previamente obtenidos por Stanton y Clarke- que se presenta en este Capítulo y que diera lugar a una serie de publicaciones<sup>3.7-3.10/</sup>.

Las fórmulas básicas de la teoría correspondiente son presentadas en la Sección 3.2, mientras que una muy breve descripción de los detalles experimentales y de reducción de datos conforma la Sección 3.3. Seguidamente (Sección 3.4) el análisis de los datos de  $CCl_4$  es presentado y en su transcurso se manifiestan y discuten algunos aspectos relevantes a la interpretación de experimentos de dispersión de neutrones por sistemas líquidos cuando una fuente pulsada es empleada. El procedimiento así establecido es aplicado al análisis de los restantes tetracloruros ( $XCl_4$ ,  $X \equiv Si, Ti, Ge$  y  $Sn$ ) en la Sección 3.5.

Una técnica que aparece como no explotada hasta el presente es utilizada en la Sección 3.6, donde se analizan mezclas de tetracloruros y se obtienen los parámetros de una "molécula incógnita" en base a los valores asignados a la "de referencia".

Finalmente, una discusión detallada acerca de los puntos de más interés surgidos en el análisis, se presenta en la Sección 3.7.

### 3.2 LAS FORMULAS BASICAS

Se ha demostrado en el Capítulo I (Sección 1.6.1) que es posible y conveniente separar, en el factor de estructura molecular  $S_m(Q)$ , las contribuciones provenientes de una molécula aislada o intra molecular ('inner') y la originada por la presencia de las vecinas o inter molecular ('outer'):

$$S_m(Q) = f_1(Q) + D_m(Q) \quad (\text{III-1})$$

donde el factor de forma molecular  $f_1(Q)$  viene dado por 3.11/:

$$f_1(Q) = \left( \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell \right)^{-2} \left\langle \left| \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell \exp\{i\bar{Q} \cdot \bar{r}_\ell\} \right|^2 \right\rangle \quad (\text{III-2})$$

La función residual  $D_m(Q)$  es en general no calculable, por cuanto contiene toda la complejidad de la estructura 'líquida' al depender del promedio temporal de la distribución molecular.

En la aproximación estática, la sección eficaz diferencial (coherente) medida ésta relacionada con el factor de estructura molecular a través de la expresión:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \lambda) \Big|_{\text{coh}}^{\text{static}} = N_m \left( \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell \right)^2 S_m(Q) \quad (\text{III-3})$$

donde  $N_m$  es el número de moléculas en la muestra y

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad ; \quad (\text{III-4})$$

$\theta$  es el ángulo de dispersión y  $\lambda$  la longitud de onda asociada de los neutrones.

Para valores grandes del vector de transferencia de impulso (típicamente  $Q \gtrsim 8 \text{ \AA}^{-1}$ ), la contribución a la sección eficaz proveniente de los términos intermoleculares es despreciable y por tanto la estructura de oscilaciones observada proviene de efectos de interferencia entre átomos de una misma molécula. Luego por (III-1) a (III-3), la sección eficaz diferencial por molécula, resulta:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} ('Q \text{ grandes}') \right|_{\text{coh}}^{\text{static}} = \left\langle \left| \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell} \exp\{i\bar{Q} \cdot \bar{r}_{\ell}\} \right|^2 \right\rangle \quad (\text{III-5})$$

Para una molécula con simetría tetraédrica  $AB_4$ , (III-2) se escribe en general:

$$f_1(Q) = (\bar{b}_A + 4\bar{b}_B)^{-2} \left\{ \bar{b}_A^2 + 4\bar{b}_B^2 + 8\bar{b}_A \bar{b}_B j_0(Qr_{AB}) \exp(-\gamma_{AB} Q^2) + 12\bar{b}_B^2 j_0(Qr_{BB}) \exp(-\gamma_{BB} Q^2) \right\} \quad (\text{III-6})$$

dónde  $r_{AB}$  es la distancia interatómica (al átomo central) de la molécula,  $r_{BB} = 2(2/3)^{1/2} r_{AB}$  y  $\gamma_{ij}$  es una constante vinculada a la amplitud cuadrática media de variación en la distancia  $r_{ij}$  debida a las vibraciones.

El conjunto de fórmulas presentado anteriormente es útil para poner de manifiesto las contribuciones 'molecular' y 'líquida' a la sección eficaz diferencial (coherente) contenidas en las funciones  $f_1(Q)$  y  $D_m(Q)$  respectivamente. Sin embargo, en las primeras etapas del análisis y más aún cuando se está interesado en la determinación de la estructura molecular del sistema en estudio, resulta más conveniente separar las partes de autodispersión ('self') y de interferencia en la sección eficaz diferencial (c. ref. Cap. V):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{self}} + \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{int}} \quad (\text{III-7})$$

y las expresiones para las componentes, en la aproximación estática y por molécula, son:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{self}} = \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell}^2 \quad (\text{III-8})^{\#}$$

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{int}} = \left( \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell}^2 \right) i_{\text{SM}}(Q) \quad (\text{III-9})$$

donde:

$$i_{\text{SM}}(Q) = \frac{\left( \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell} \right)^2}{\sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell}^2} \cdot S_m(Q) - 1 \quad (\text{I-45})$$

y la suma sobre el índice  $\ell$  corre sobre los  $n$  átomos de la molécula.

Para valores grandes de  $Q$ ,  $S_m(Q) \rightarrow f_1(Q)$  y entonces:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{int}} \text{ ('Q grandes')} \Bigg|_{\text{static}} \approx \left( \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell} \right)^2 f_1(Q) - \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell}^2 \quad (\text{III-10})$$

Luego, por (III-2):

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{int}} = \sum_{i \neq j} \bar{b}_i^* \bar{b}_j j_0(Qr_{ij}) \exp(-\gamma_{ij} Q^2) \quad (\text{III-11})$$

---

$\# \bar{b}_{\ell}^2 = (\bar{b}_{\ell})^2 + \sigma_{i,\ell} / (4\pi).$

Con la definición:

$$\left( \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell}^2 \right) i_{jk}(Q) = \bar{b}_j^* \bar{b}_k j_0(Qr_{jk}) \exp(-\gamma_{jk} Q^2) \quad (\text{III-12})$$

obtenemos finalmente:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{int}} = \left( \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell}^2 \right) \sum_{j \neq k} i_{jk}(Q) . \quad (\text{III-13})$$

Las expresiones (III-8) y (III-13) dan respectivamente, las componentes de autodispersión y de interferencia de la sección eficaz diferencial, en la aproximación estática y para valores de  $Q$  grandes. Esta última condición puede ser relajada en el caso de gases moleculares y las funciones de interferencia  $i_{jk}(Q)$  definidas por (III-12), contienen toda la contribución de difracción por pares de átomos en la misma molécula. Nótese también que la componente de interferencia definida por (III-13) representa una combinación de términos, los cuales se montan sobre el pedestal debido a la componente de autodispersión para generar la sección eficaz diferencial.

En la práctica, la aproximación estática es inadecuada para la mayoría de los experimentos y deben efectuarse correcciones por inelasticidad en el proceso de dispersión. Este problema es analizado en la Parte 2 del presente trabajo, con especial referencia a la componente de autodispersión ('self'); por otra parte, Powles<sup>3.1,3.12/</sup> ha discutido extensamente la situación para la componente de interferencia, arribando a la conclusión de que a igual orden de aproximación las correcciones por inelasticidad para esta última componente deben ser menores por cuanto el proceso de dispersión interferente involucra pares de centros, los cuales presentarán una masa efectiva mayor que aquella asociada a los centros individuales.

### 3.3. LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

#### 3.3.1. Las mediciones

Se hace notar que el conjunto completo de mediciones sobre los tetracloruros líquidos fue realizada por los Dres. Dore, Clarke y Stanton del Grupo de 'Scattering' de Neutrones de la Universidad de Kent, Inglaterra.

Los experimentos se llevaron a cabo en el "Mark II Total Scattering Spectrometer" (TSS) del acelerador lineal de electrones (LINAC) de Harwell.

Las muestras líquidas estaban contenidas en recipientes planos de geometría rectangular (10 cm x 6 cm) con un marco espaciador de aluminio de 4 mm de espesor y las ventanas del recipiente eran hojas de vanadio de 0.1 mm de espesor. Una plancha de vanadio de 2 mm de espesor se empleó como patrón y juntamente con los recipientes conteniendo la muestra y otro vacío, se montaron en un cambiamuestras de tres posiciones. El mismo fue instalado de manera tal que su plano formaba un ángulo de  $45^\circ$  con la dirección del haz incidente de neutrones. Así entonces, y como lo muestra en forma esquemática la Fig. 2.3, se obtuvieron datos de los detectores ubicados en las posiciones angulares  $150^\circ$  (reflexión),  $90^\circ$  (reflexión y transmisión),  $58^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $20^\circ$  y  $10^\circ$  (transmisión).

En las Figs. 3.1 y 3.2 se muestran los espectros acumulados correspondientes a los detectores a  $150^\circ$  y  $20^\circ$  respectivamente, para el caso de  $\text{CCl}_4$ .

La reducción de datos se realizó en la forma usual, utilizando el programa de computadora LINDA<sup>3.13/</sup> y las secciones eficaces diferenciales observadas fueron normalizadas a valores absolutos con el uso de las propiedades físicas y constantes neutrónicas que se listan en la Tabla III-1.

Figura 3.1: Espectros observados por el detector a  $150^\circ$ .

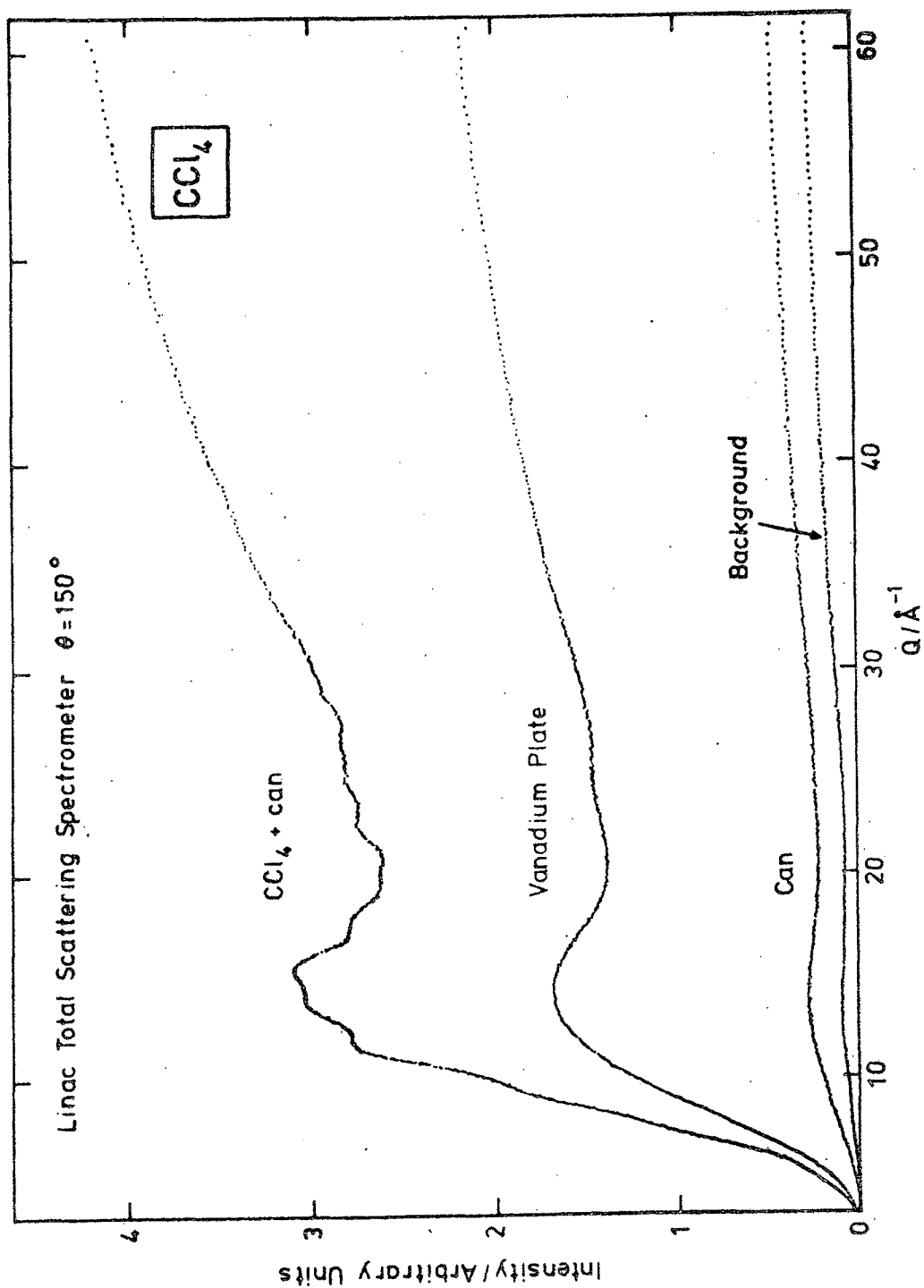


Figura 3.2: Espectros observados por el detector a  $20^\circ$ .

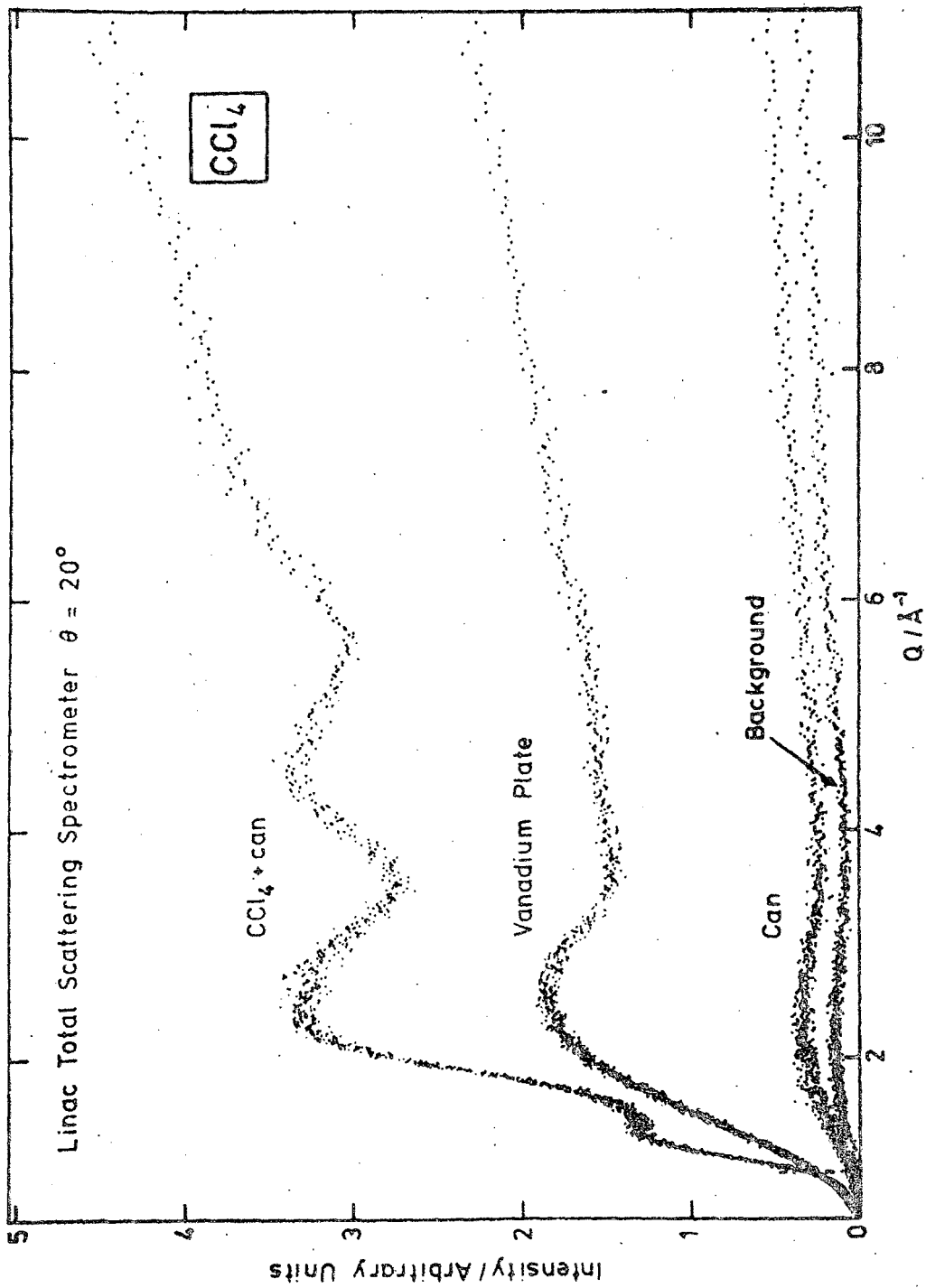


TABLA III-1

Propiedades físicas y parámetros neutrónicos para el conjunto de tetracloruros líquidos estudiado;  $\rho_N$  es la densidad de número molecular.

$XCl_4$	$b_x/\text{fm}$	$\sigma_i/\text{barns}$	$\sigma_{SC}/\text{barns}$	$\sigma_{abs}^\#/\text{barns}$	$\rho/\text{gm cm}^{-3}$	$\rho_N/\text{\AA}^{-3} \times 10^{-3}$
$CCl_4$	6.648	23.69	75.36	75.19	1.587	6.213
$SiCl_4$	4.149	23.70	71.98	75.19	1.483	5.26
$TiCl_4$	-0.337	26.52	74.07	78.41	1.726	5.48
$GeCl_4$	8.186	23.78	78.32	76.58	1.844	5.18
$SnCl_4$	6.220	23.71	74.69	75.24	2.226	5.15
Cl	9.579	5.92				
V	-0.408	4.97				

# Los valores de la sección eficaz de absorción están dados para una longitud de onda de 1 Å.

### 3.3.2. Calibración de escalas

#### 3.3.2.a. Los valores absolutos de $d\sigma/d\Omega$ :

Una y otra vez se encontró en experimentos realizados por el Grupo de Kent, que el valor del pedestal (componente de autodispersión) de la sección eficaz diferencial observada, luego de la

normalización usual a través del espectro de dispersión por vanadio, era mayor que el esperado (según los valores de  $\bar{b}$  y  $\bar{b}^2$  correspondientes a los átomos que conforman las moléculas). Esta discrepancia, observada también en el caso presente de los tetracloruros, es típicamente del orden del 7% para experimentos de tiempo de vuelo.

En el apéndice A1 se investiga el efecto sobre la normalización de los datos cuando son tenidos en cuenta los efectos de inelasticidad en la dispersión por el patrón de vanadio. Se encuentra que no es realista la hipótesis de dispersor elástico para este material y que una sección eficaz dependiente de la energía del neutrón incidente debe ser considerada; de no ser así -se concluye en el apéndice A1- se estará cometiendo un error de 5 a 6% en la normalización, aún cuando se emplee para el vanadio el valor más preciso que se conoce ( $\sigma_{\text{scatt}} = 4.98 \text{ b}$ ) para la sección eficaz total de dispersión.

### 3.3.2.b. La distribución temporal de la emisión neutrónica:

En el comienzo del análisis de los datos que se presentan en este capítulo, se empleó la información procesada (incluyendo las correcciones experimentales) tal como es provista por el programa LINDA<sup>3.13/</sup>; en una etapa posterior los datos fueron reprocesados para incluir una corrección en la forma de tiempo medio de emisión (MET) de los neutrones de la fuente.

Sabido es que neutrones de una dada energía son emitidos por la fuente según una distribución en tiempo y que ésta depende de la energía considerada. En consecuencia, el tiempo de vuelo real de los neutrones puede determinarse -en una primera aproximación- luego de la aplicación de la corrección MET, la cual es en realidad, el primer momento de la distribución en tiempo mencionada.

Resulta claro que el uso de un valor constante de retardo en la emisión -tal como el empleado en la versión original de LINDA- se traducirá en una distorsión de la escala Q calculada según (III-14). Debido a la variación con la energía (o con  $\lambda$ ) del MET,  $\tau_0(\lambda)$ , los neutrones epitérmicos son emitidos (en promedio) antes que los térmicos y por consiguiente el tiempo de vuelo real de aquéllos es mayor que el calculado a través del uso de un valor constante (intermedio) de  $\tau_0$ ; en consecuencia el Q real es menor que el aparente calculado según el esquema " $\tau_0$  constante".

En el reprocesamiento de los datos brutos se empleó para el MET la expresión:

$$\tau_0(\lambda) = k_T \lambda \quad , \quad \lambda < \lambda_0$$

donde  $k_T$  es una constante y  $\lambda_0$  una longitud de onda umbral, de valor cercano a 1 Å. Para longitudes de onda mayores, la corrección no es importante frente al valor del tiempo de vuelo y la dependencia precisa de  $\tau_0$  con  $\lambda$  no es relevante.

La expresión adoptada para representar el MET es válida para energías neutrónicas altas, condición que puede relajarse en el caso de "fuente fina"<sup>3.5/</sup> del presente experimento. Incorporada al proceso de ajuste de los datos experimentales por cuadrados mínimos, se obtuvo el valor:

$$k_T = (7 \pm 2) \mu\text{s}\text{Å}^{-1}$$

acompañado de una reducción considerable en el valor de  $\chi_{\min}^2$  (ver Tabla III-6); el efecto de la corrección puede verse también en las Figs. 3.7 y 3.8 correspondientes a  $\text{CCl}_4$ .

Finalmente, es interesante mencionar el hecho que en el proceso de análisis de datos de difracción por níquel policristalino, obtenidos con el 'Backward Scattering Spectrometer'<sup>3.14/</sup> (BSS) del LINAC de Harwell, Windsor y Cole<sup>3.15/</sup> encontraron el valor  $k_T = 8 \mu\text{s}\text{Å}^{-1}$ .

El acuerdo de los valores obtenidos para esta magnitud es gratificante, por cuanto los mismos se determinaron de experimentos realizados en diferentes instrumentos que utilizan la misma fuente de neutrones.

### 3.3.2.c. Calibración de la escala Q

Para una dada geometría del espectrómetro, los valores de la escala de transferencias de impulso  $Q$ , están vinculados con el tiempo de vuelo real  $\tau$  de los neutrones elásticamente dispersados, por (c. ref. Cap. II):

$$Q = \frac{4\pi (m_n/\hbar) [(L_o + L_s) \sin(\theta/2)]}{\tau} \quad (\text{III-14})$$

donde  $m_n$  es la masa del neutrón,  $\hbar$  es la constante de Planck,  $L_o$  y  $L_s$  son los caminos de vuelo incidente y emergente respectivamente y  $\theta$  es el ángulo de dispersión.

La fórmula (III-14) muestra que el factor  $[(L_o + L_s) \sin(\theta/2)]$  es el que determina la calibración del instrumento para cada detector y los valores correspondientes al TSS se obtuvieron de una medición realizada sobre una muestra de níquel policristalino. Los resultados de la calibración se vuelcan en la Tabla III-2, donde  $D$  es un tiempo de retardo introducido en las diferentes líneas de adquisición de datos del TSS, vinculado al tiempo real de vuelo  $\tau$  y a la escala de tiempos  $t$  del multicanal, por

$$\tau = D + t \quad .$$

TABLA III-2

Parámetros de calibración para el 'Total Scattering Spectrometer' (TSS).

$\theta$	$[(L_o + L_s) \sin(\theta/2)]/m$	D/ $\mu$ s
150°	4.614	235.4
90° (transm.)	3.367	233.0
58°	2.365	243.9

### 3.4. TETRACLORURO DE CARBONO (CCl<sub>4</sub>) <sup>3.7/</sup>

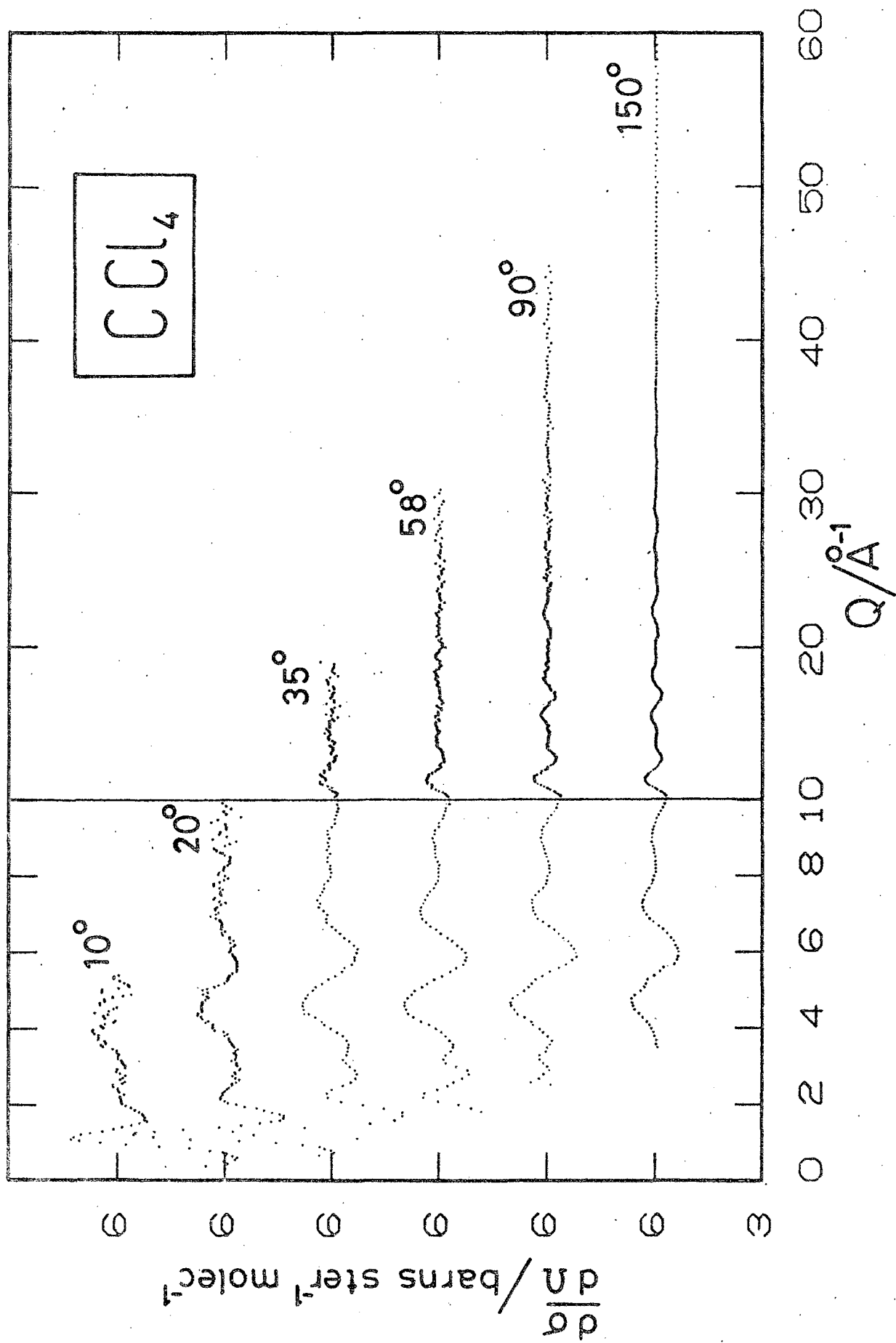
De toda la serie de mediciones, aquéllas efectuadas sobre CCl<sub>4</sub> fueron obtenidas con mejor estadística y es por tal razón que se considera este material por separado.

En la Fig. 3.3 se muestran las secciones eficaces diferenciales medidas por los distintos detectores, representadas en función del módulo del vector transferencia de impulso, Q, definido por la ecuación (III-4).

#### 3.4.1. Análisis de datos

La etapa inicial del análisis involucra la evaluación de la geometría molecular a través del factor de forma molecular  $f_1(Q)$  el cual, para el caso de CCl<sub>4</sub>, está dado por:

Figura 3.3



$$f_1(Q) = (\bar{b}_C + 4\bar{b}_{Cl})^{-2} \{ \bar{b}_C^2 + 4\bar{b}_{Cl}^2 + 8\bar{b}_C \bar{b}_{Cl} j_0(Qr_{CCl}) \exp(-\gamma_{CCl} Q^2) + \\ + 12\bar{b}_{Cl}^2 j_0(Qr_{ClCl}) \exp(-\gamma_{ClCl} Q^2) \} \quad (\text{III-15})$$

$\bar{b}_C$  y  $\bar{b}_{Cl}$  son las longitudes de dispersión (coherentes) de los núcleos de carbono y cloro, respectivamente;  $r_{CCl}$  y  $r_{ClCl}$  son las distancias interatómicas entre los átomos de la molécula y  $\gamma_{CCl}$  y  $\gamma_{ClCl}$  representan los argumentos de los factores de Debye-Waller provenientes de las vibraciones térmicas de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio.

Tal como se indicó anteriormente (Sección 3.2), en la región de  $Q$  grandes, el espectro de difracción es dominado por los dos términos oscilatorios, los cuales dan lugar a la función de interferencia  $i(Q)$  (c. ref. Secc. 1.5). En realidad, debido al hecho de que el apartamiento de la geometría tetraédrica perfecta es extremadamente pequeño  $\frac{3.16}{\text{...}}$ , las dos distancias interatómicas están relacionadas entre sí:

$$r_{ClCl} = \sqrt{8/3} r_{CCl} \quad , \quad (\text{III-16})$$

y existe efectivamente un único parámetro que define la estructura molecular.

Ya fue mencionado en la Secc. 3.2 el hecho de que la aproximación estática no es en general válida por cuanto los efectos de inelasticidad son importantes; más aún se encuentra (c. ref. Parte 2) que las correcciones que deben efectuarse dependen no sólo de las características del sistema en estudio, sino también de las condiciones experimentales. La información con que se cuenta en este caso, proveniente de varios detectores con un solapamiento considerable en los rangos de  $Q$  por cada uno de ellos cubierto, ofrece la posibilidad de investigar en forma sistemática los efectos debidos a una variación del ángulo de dispersión.

Se observa en la Fig. 3.3 que, por ejemplo, las amplitudes de las mismas oscilaciones son distintas para diferentes detectores, lo cual imposibilita una combinación directa de los datos para obtener una curva compuesta que cubra todo el rango de  $Q$ .

#### 3.4.1.a. Detector a 150°:

Este es en realidad un banco de siete detectores dispuestos según una configuración focalizante (en tiempo de vuelo), luego el área de detección es grande (sin pérdida de resolución) y el ritmo de conteo es mucho mayor que en los demás detectores. Debido a que el ángulo de dispersión (fijo) es tan grande, se logra cubrir con este banco de detección un rango de  $Q$  que alcanza valores muy altos en el módulo del vector transferencia de impulso; en particular y debido al espectro incidente de neutrones utilizado en este experimento, se obtuvieron datos de este detector correspondientes al rango 4 a  $60 \text{ \AA}^{-1}$  en  $Q$ .

En la hipótesis de ser válida la aproximación estática, la sección eficaz diferencial observada puede ser escrita como (fórmula (III-7)):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \lambda) = A \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{self}} + B \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{int}} \quad (\text{III-17})$$

donde

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{self}} = \bar{b}_C^2 + 4\bar{b}_{Cl}^2 \quad , \quad (\text{III-18})$$

y

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{int}} &= 8\bar{b}_C \bar{b}_{Cl} j_0(r_{CCl} Q) \exp(-f_{\gamma_{CCl}} Q^2) + \\ &+ 12\bar{b}_{Cl}^2 j_0(\sqrt{8/3} r_{CCl} Q) \exp(-f_{\gamma_{ClCl}} Q^2) \end{aligned} \quad (\text{III-19})$$

A y B en (III-17) son constantes de normalización de valor cercano a la unidad y f es un factor de modificación para el factor Debye-Waller.

Ajustando el valor de A para que haya coincidencia con la curva experimental en el extremo de Q grandes y evaluando la componente de interferencia (III-19) no modificada ( $f = 1$ ), se obtiene la curva continua que se muestra en la Fig. 3.4. Fueron usados en esta evaluación los siguientes valores para  $\text{CCl}_4$ <sup>3.17/</sup>:

$$\begin{aligned} r_{\text{CCl}} &= 1.77 \text{ \AA} \\ \gamma_{\text{CCl}} &= 1.42 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2 \\ \gamma_{\text{ClCl}} &= 2.33 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2 \end{aligned} \quad (\text{III-20})$$

La curva así calculada se compara en la Figura con la sección eficaz diferencial medida y aún cuando un razonable acuerdo existe entre ambas, también se pueden apreciar diferencias sistemáticas claramente puestas de manifiesto en la curva diferencia que también se representa. Por una parte se observa una caída, hacia la región de bajo Q, del pedestal sobre el cual están montadas las oscilaciones, encontrándose además una discrepancia notable entre las amplitudes (de las oscilaciones) calculadas y medidas.

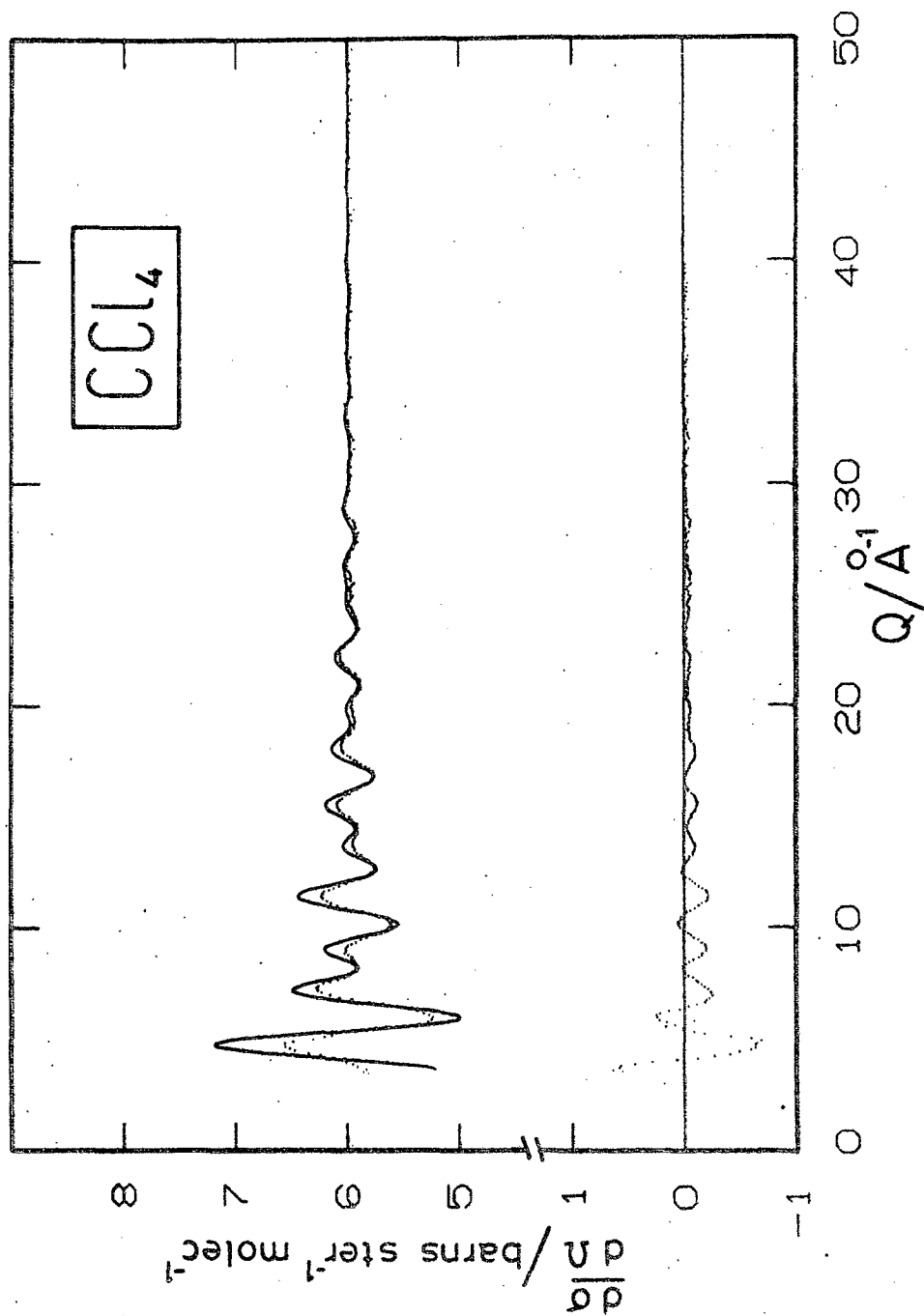
Este último efecto fue analizado en forma preliminar por Stanton<sup>3.5/</sup>, quien propuso una forma empírica para el factor de modificación:

$$f = 1 + k_{\lambda} \lambda \quad , \quad (\text{III-21})$$

obteniendo así mucho mejor acuerdo con sus datos.

El experimento aquí analizado corresponde a una precisión estadística mucho mayor que en el de Stanton, lo cual posibilita un estudio más detallado de esta dependencia adicional del factor

Figura 3.4: Secciones eficaces diferenciales observada (150°) y calculada (aproximación estática).



de Debye-Waller con la longitud de onda del neutrón incidente. Ciertamente este problema es el que presenta mayor interés, por lo cual es conveniente efectuar previamente la corrección que afecta la componente de autodispersión.

La caída del pedestal de un nivel constante hacia la zona de pequeños  $Q$ , es debida fundamentalmente a la existencia de inelasticidad en el proceso de dispersión; este problema es tratado en detalle en la Parte 2 del presente trabajo y ejemplos de las correcciones debidas a este efecto se presentan en el Capítulo VII. Tales correcciones son en general extremadamente complejas para experimentos de tiempo de vuelo, dependiendo de una variedad de parámetros experimentales (forma del espectro incidente, eficiencia de los detectores, relación de caminos de vuelo, etc.) y del sistema en estudio (masas efectivas). En particular, se encuentra que para  $\text{CCl}_4$  (y también para los demás tetracloruros), las correcciones por inelasticidad son pequeñas y con una dependencia suave en  $Q$ , razón por la cual se representó la caída en la sección eficaz diferencial de autodispersión por una función de la forma:

$$F_S(Q) = A' \exp(-C_A Q) \quad (\text{III-22})$$

con los valores  $A' = 0.0254$  y  $C_A = 0.0771 \text{ \AA}^{-1}$ . Esto significa una corrección de 1.7% sobre el nivel del pedestal para  $Q = 5 \text{ \AA}^{-1}$  y el procedimiento empírico empleado queda así justificado por la pequeñez de la corrección que el mismo involucra.

La componente de interferencia de la sección eficaz diferencial observada, se obtiene entonces (c. ref. (III-13)) de:

$$(\bar{b}_C^2 + 4\bar{b}_{Cl}^2) \left[ i_{\text{CCl}}(Q) + i_{\text{ClCl}}(Q) \right] = \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{obs.}} + F_S(Q) - (\bar{b}_C^2 + 4\bar{b}_{Cl}^2) \quad (\text{III-23})$$

En la expresión (III-19) se introdujo el mismo factor de modificación  $f$  en los dos factores de Debye-Waller, pero ésta es una hipótesis simplificatoria innecesaria; se considera por tanto un factor  $f$  para cada término  $i_{jk}(Q)$  en la componente de interferencia. Luego es necesario separar las  $i_{jk}(Q)$  para hacer posible el estudio de la variación de las amplitudes de oscilación; ello se logra substrayendo el menor de los términos oscilatorios  $-i_{CCl}(Q)$  de la componente de interferencia obtenida según (III-23), con la forma preliminar para el factor de modificación  $f_{CCl}$  dada por (III-21). La curva resultante representa una primera aproximación al término de interferencia Cl-Cl:

$$i_{ClCl}(Q) = K_b j_0(r_{ClCl}Q) \exp[-f_{ClCl}(\lambda) \gamma_{ClCl} Q^2] \quad (\text{III-24})$$

donde:

$$K_b = \frac{12\bar{b}_{Cl}^2}{(\bar{b}_C^2 + 4\bar{b}_{Cl}^2)}$$

Como  $j_0(Qr_{ClCl}) = \sin(Qr_{ClCl})/(Qr_{ClCl})$ , las amplitudes de oscilación de la función  $Q i_{ClCl}(Q)$  pueden ser escritas como:

$$\left[ Q i_{ClCl}(Q) \right]_{\max} = \frac{K_b}{r_{ClCl}} \cdot \exp[-f_{ClCl}(\lambda) \gamma_{ClCl} Q^2], \quad (\text{III-25})$$

y por lo tanto el factor de modificación puede obtenerse de:

$$f_{ClCl}(\lambda) = \frac{1}{\gamma_{ClCl} Q^2} \left\{ \ln \left[ \frac{r_{ClCl}}{K_b} \right] + \ln \left[ Q i_{ClCl}(Q) \right]_{\max} \right\} \quad (\text{III-26})$$

En el rango de  $Q$  de 8 a 22  $\text{\AA}^{-1}$  se encuentran 12 máximos y mínimos bien definidos de la función  $Q i_{ClCl}(Q)$ , los cuales permiten una buena determinación de  $f(\lambda)$ . Obviamente, la forma de

$f_{\text{ClCl}}$  así obtenida depende de la evaluación del término C-Cl y es necesario adoptar un proceso iterativo en la hipótesis que la dependencia funcional de  $f_{\text{CCl}}$  y  $f_{\text{ClCl}}$  es la misma y así la convergencia a un conjunto consistente de valores se logra después de unos pocos ciclos de iteración.

Se eligieron varias formas funcionales como generalización de la (III-21) para ajustar los valores 'experimentales' (III-26):

$$f(\lambda) = \begin{cases} \alpha + k_{\mu} \lambda & \text{caso (a)} \\ 1 + k_{\mu} \lambda^n & \text{caso (b)} \\ \alpha + k_{\mu} \lambda^n & \text{caso (c)} \end{cases} \quad (\text{III-27})$$

donde  $k_{\mu}$  denota  $k_{\text{CCl}}$  ó  $k_{\text{ClCl}}$ .

Se empleó un procedimiento de cuadrados mínimos de manera de optimizar el ajuste al conjunto completo de valores  $Q_i(Q)$ , a través de los parámetros  $\alpha$ ,  $k_{\mu}$  y  $n$ ; en la Tabla III-3 se muestran los valores así obtenidos.

Con el objeto de aumentar la sensibilidad del ajuste, se utilizaron solamente valores comprendidos en el rango de  $Q$  de 5 a  $21.9 \text{ \AA}^{-1}$ .

De las formas para  $f$  con dos parámetros, ciertamente el caso (b) da un  $\chi_{\text{min}}^2$  menor, pero la comparación de la curva así calculada con la experimental, muestra una discrepancia significativa en la región de  $Q$  grandes ( $>32 \text{ \AA}^{-1}$ ). Debido a esta dificultad se encontró conveniente introducir la expresión de 3 parámetros (caso (c)) con la cual se logró un buen ajuste de los datos experimentales en todo el rango.

TABLA III-3

Valores de los parámetros obtenidos del ajuste de los datos correspondientes a los detectores de mayor ángulo; \* denota un valor mantenido fijo en el proceso.

$\theta$	Caso	Rango $Q/\text{Å}^{-1}$	$r/\text{Å}$	$k_{\text{CCl}}/\text{Å}^{-1}$	$k_{\text{ClCl}}/\text{Å}^{-1}$	$\alpha$	$n$	$\chi_{\text{min}}^2$	
150	a	{	8.5-21.9	1.765	2.83	2.98	-0.59	-	5.0
					1.16	1.41	1*	-	13.1
	b	8.5-21.9	1.765	1.13	1.30	1*	2.6	4.6	
	c	{	8.5-21.9	1.765	1.33	1.49	0.83	2.2	4.5
			8.5-28.4	1.765	1.34	1.52	0.80	2.2	6.7
90	a	8.5-21.9	1.767	1.05	1.25	0.7	-	25	
	b		1.767	0.8	1.1	1*	2.2*	28	
	c		1.767	0.55	0.96	1.1	2.2	27	
58	c	5.5-13.4	1.771	1.6	1.45	2.0	2.2*	64	

La bondad del ajuste se aprecia en la Fig. 3.5, donde se muestran los valores de  $Q i_{\text{ClCl}}(Q)$  juntamente con el cálculo basado en los casos (b) y (c) para la forma del factor de modificación  $f$ .

En la Fig. 3.6 se muestra la dependencia de  $f_{\text{ClCl}}(\lambda)$  correspondiente al caso (c) y los 'puntos experimentales' derivados según (III-26) al final del proceso iterativo; las barras de error

Figura 3.5: La componente  $Q_{i_{ce}}^{ce}(Q)$  observada y calculada según los casos b) y c) (ver texto).

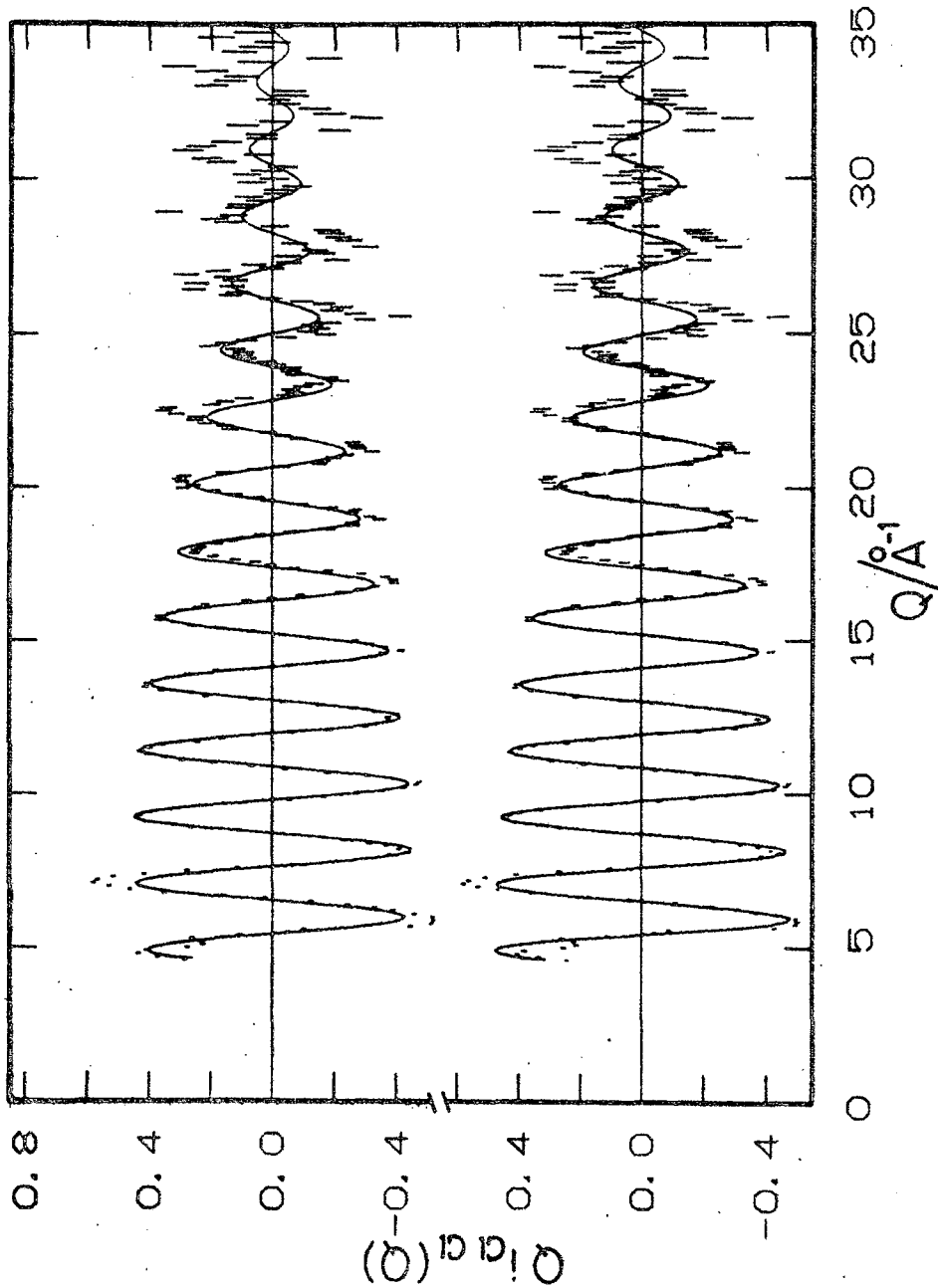
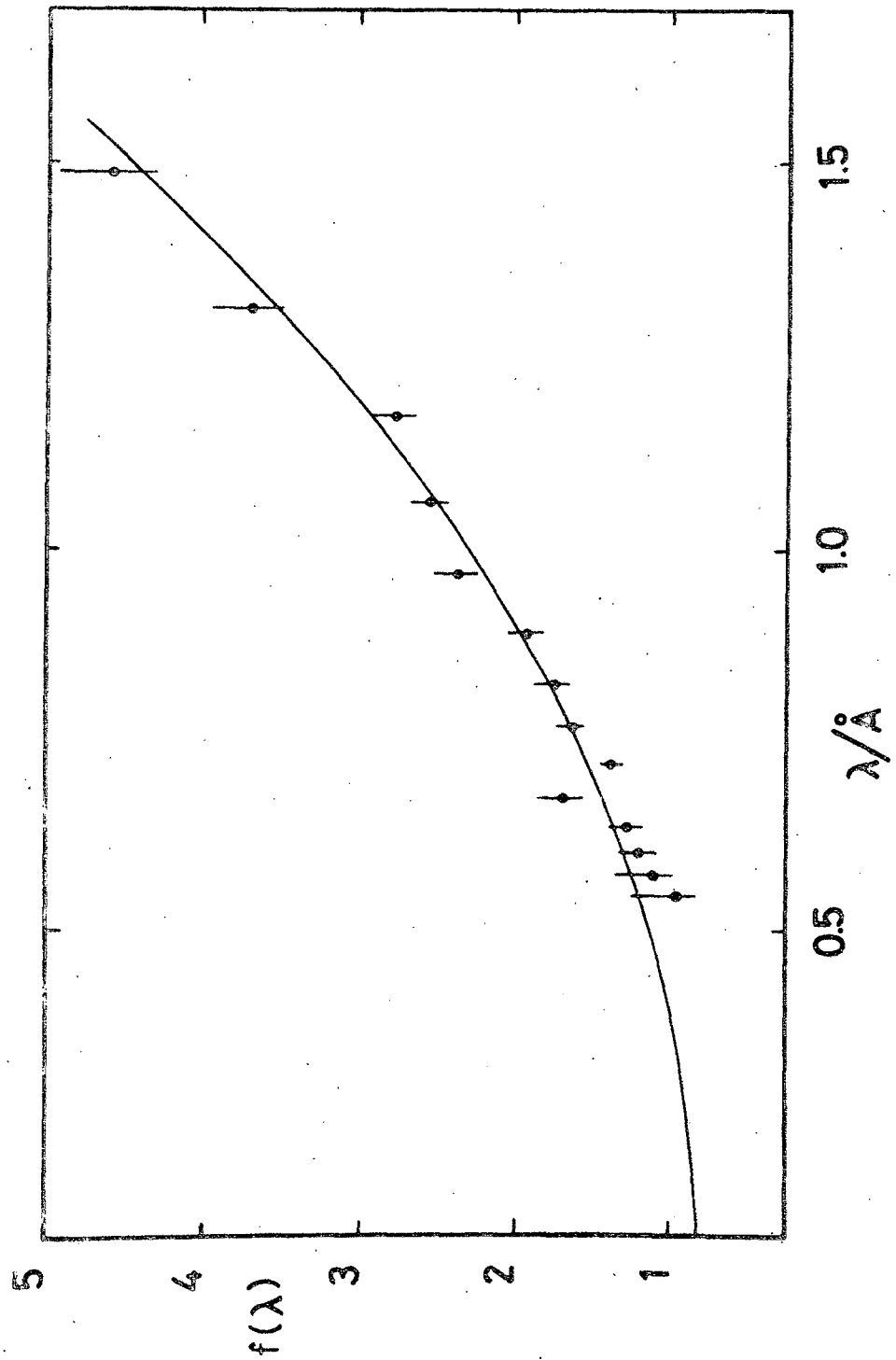


Figura 3.6: El factor de modificación  $f_{\text{ce}}(\lambda)$ .



incluyen el error debido a la substracción de la componente  $i_{\text{CCl}}(Q)$  de la sección eficaz diferencial medida.

Finalmente en la Fig. 3.7 se muestran las curvas  $Q[i_{\text{CCl}}(Q) + i_{\text{ClCl}}(Q)]$ , experimental y calculada con el uso de la forma (c) para  $f$  y el empleo de los parámetros de ajuste óptimos; se muestra así mismo la función residual

$$\Delta Q_i(Q) = Q_i(Q) \Big|_{\text{calc}} - Q_i(Q) \Big|_{\text{obs}}$$

en la parte inferior del diagrama.

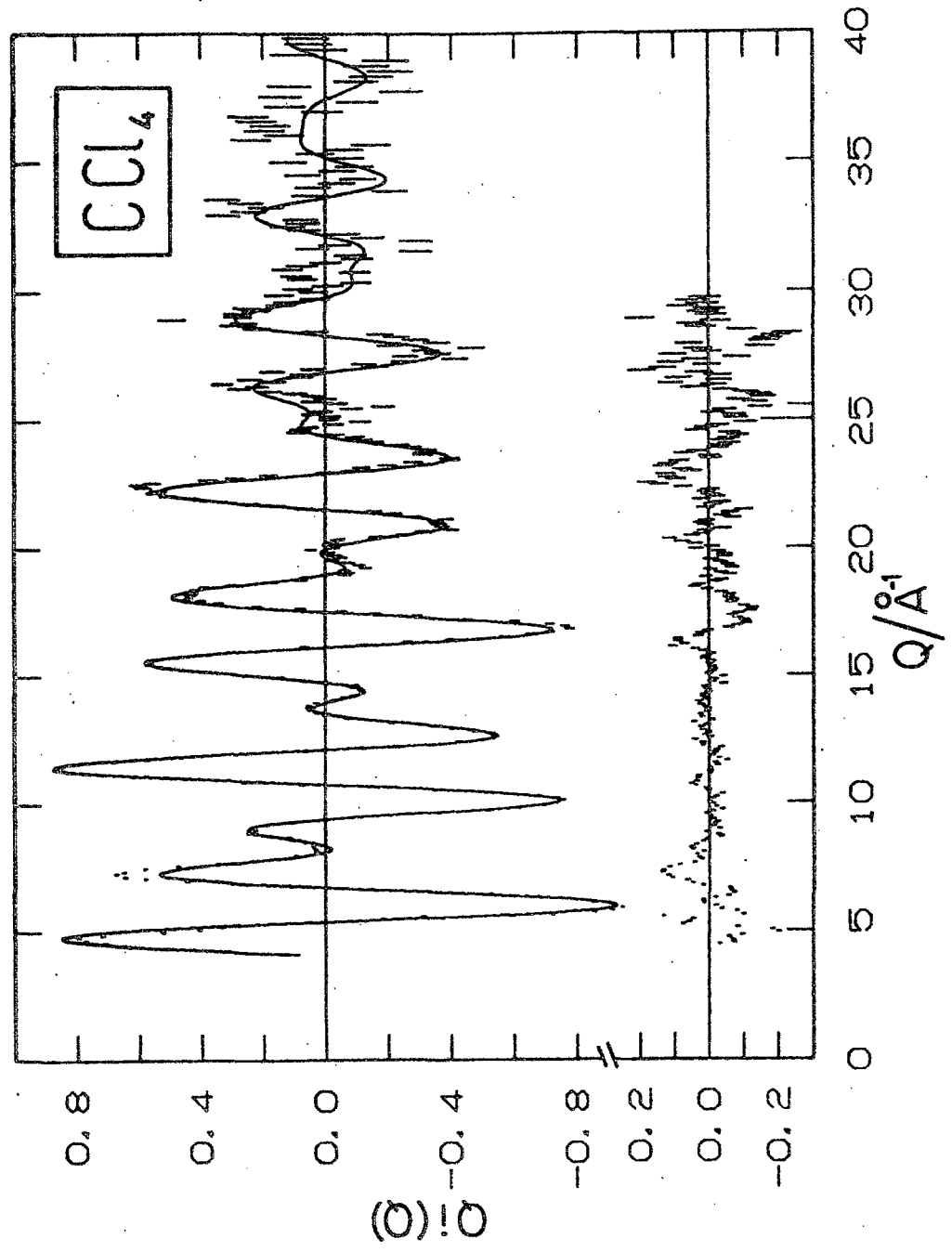
La Fig. 3.8 muestra los datos reprocesados de  $\text{CCl}_4$  juntamente con la misma curva calculada de la Fig. 3.7; por encima y por debajo del diagrama principal se muestran las funciones residuales antes y después de la aplicación de la corrección por tiempo medio de emisión (ver 3.3.2.b).

#### 3.4.1.b. Detectores a 90° y 58°:

El detector ubicado a 90° provee información de menor precisión estadística que aquél a 150°, razón por la cual el proceso completo de análisis no puede ser repetido. Se adoptó entonces la hipótesis de una forma funcional para el factor de modificación igual al obtenido del análisis de los datos de 150°; luego la sección eficaz diferencial medida se ajustó según el conjunto de ecuaciones (III-17/19) con la forma (III-27c) para  $f(\lambda)$  y los valores óptimos de los parámetros así hallados se dan en la Tabla III-3.

En este caso se usó el rango de valores de  $Q$  comprendido entre 8.5 y 22  $\text{Å}^{-1}$  y los resultados se muestran en la Fig. 3.9. La distancia interatómica  $r_{\text{CCl}}$  resulta también estar bien definida y el acuerdo con los datos experimentales es satisfactorio sobre todo el rango.

Figura 3.7: Las funciones de interferencia  $Q_i(Q)$  observada y calculada.



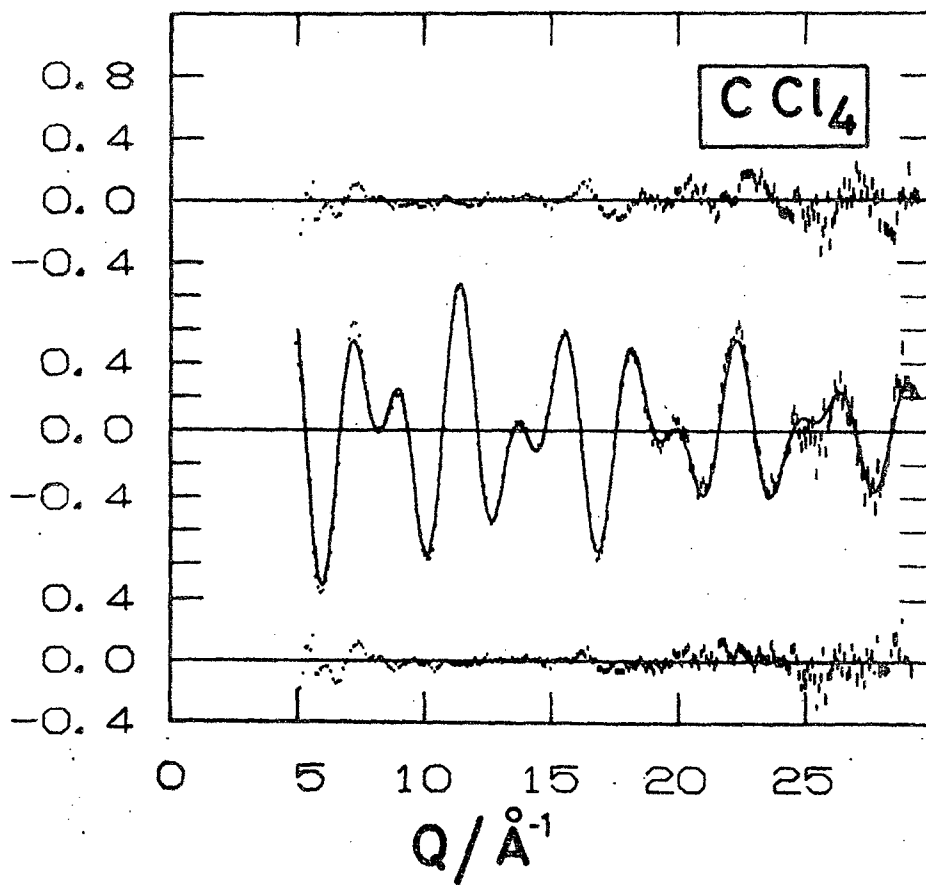


Figura 3.8: Idem Fig. 3.7, luego del reprocesamiento de los datos.

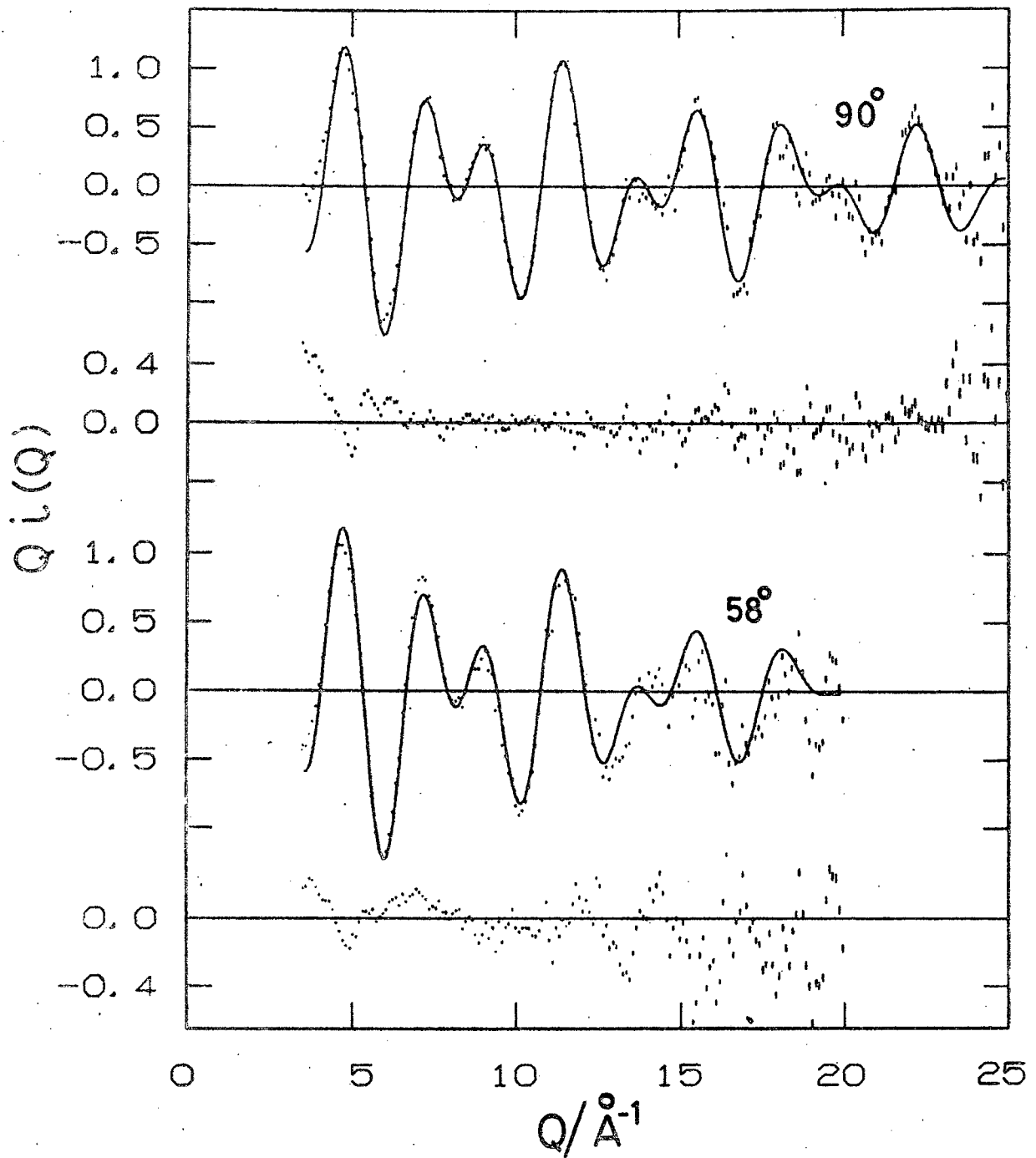


Figura 3.9: Las funciones de interferencia observadas y calculadas para los detectores a  $90^\circ$  y  $58^\circ$ .

Los datos del detector a  $58^\circ$  tienen una precisión estadística aún más pobre, especialmente para  $Q > 15 \text{ \AA}^{-1}$ . Por consiguiente, el efecto de atenuación en las amplitudes de oscilación no está bien definido y la búsqueda de los parámetros en el factor de modificación no puede realizarse en forma confiable según el procedimiento usual de minimización de la función de cuadrados mínimos; se intentó solamente el ajuste de algunos de los parámetros y los resultados se incluyen en la Tabla III-3. Las curvas experimental y calculada se muestran también en la Fig. 3.9, juntamente con la función diferencia.

### 3.4.2. La estructura de la molécula en $\text{CCl}_4$ líquido

La distancia interatómica  $r_{\text{CCl}}$  que se extrae del ajuste de los datos experimentales, depende básicamente de la posición -en escala  $Q$ - de las oscilaciones, pero no de la amplitud de las mismas. En otras palabras, el factor geométrico  $r_{\text{CCl}}$  es muy poco sensitivo a los cambios en el factor de Debye-Waller discutidos en la sección anterior.

En la Tabla III-4 se compara el valor final de  $r_{\text{CCl}}$  obtenido de este experimento con otros valores medidos en diferentes condiciones.

TABLA III-4

Por difracción de	Autores	Referencias	Estado	$r_{\text{CCl}}/\text{\AA}$
Electrones	Bartell et al.(1955)	3.18	vapor	$1.769 \pm 0.003$
Electrones	Morino et al.(1960)	3.19	vapor	$1.765 \pm 0.002$
Rayos X	Reichelt et al(1974)	3.20	líquido	$1.767 \pm 0.003$
Rayos X	Narten (1976)	3.21	líquido	$1.766 \pm 0.003$
Neutrones(reactor)	van Tricht(1977)	3.22	líquido	$1.765 \pm 0.002$
Neutrones(LINAC)	Este trabajo	3.7	líquido	$1.766 \pm 0.002$

La precisión obtenida en la determinación de la distancia interatómica depende de la estadística de los datos experimentales y de la calibración de la escala de tiempos de vuelo.

En la Fig. 3.10 se presenta la variación de la función de cuadrados mínimos  $\chi^2$  para cada detector, pudiéndose observar el efecto del empobrecimiento en la estadística de los datos correspondientes a los detectores de menor ángulo. También se manifiesta en la misma figura una pequeña variación sistemática en la posición del mínimo como función del ángulo de detección, la cual puede provenir de varias causas en el tratamiento de los datos. Estas y otras consideraciones vinculadas al presente análisis, son discutidas en detalle en la Sección 3.7.

### 3.5 OTROS TETRACLORUROS LIQUIDOS<sup>3.8/</sup>: $\text{SiCl}_4$ , $\text{TiCl}_4$ , $\text{GeCl}_4$ y $\text{SnCl}_4$

Se presentan en esta Sección los resultados del análisis de los datos de sección eficaz diferencial correspondientes a los líquidos  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$  y  $\text{SnCl}_4$ .

Las condiciones experimentales son aquéllas definidas en la Sección 3.3.1 y las constantes neutrónicas utilizadas en el procesamiento de los datos brutos se presentan en la Tabla III-1.

Debido a que la precisión estadística de esta serie de mediciones es menor que en caso de  $\text{CCl}_4$ , solamente son considerados los detectores a  $150^\circ$  y  $90^\circ$ . En la Fig. 3.11 se muestran las secciones eficaces diferenciales medidas correspondientes al detector principal ( $150^\circ$ ), en función del módulo del vector transferencia de impulso,  $Q$ .

#### 3.5.1. Análisis de los datos

Debido a que las contribuciones a la sección eficaz provenientes de los términos intermoleculares son despreciables para valores  $Q \gtrsim 7 \text{ \AA}^{-1}$ , la estructura de oscilaciones observada es

Figura 3.10: Variación de la función de cuadrados mínimos con el valor de la distancia interatómica.

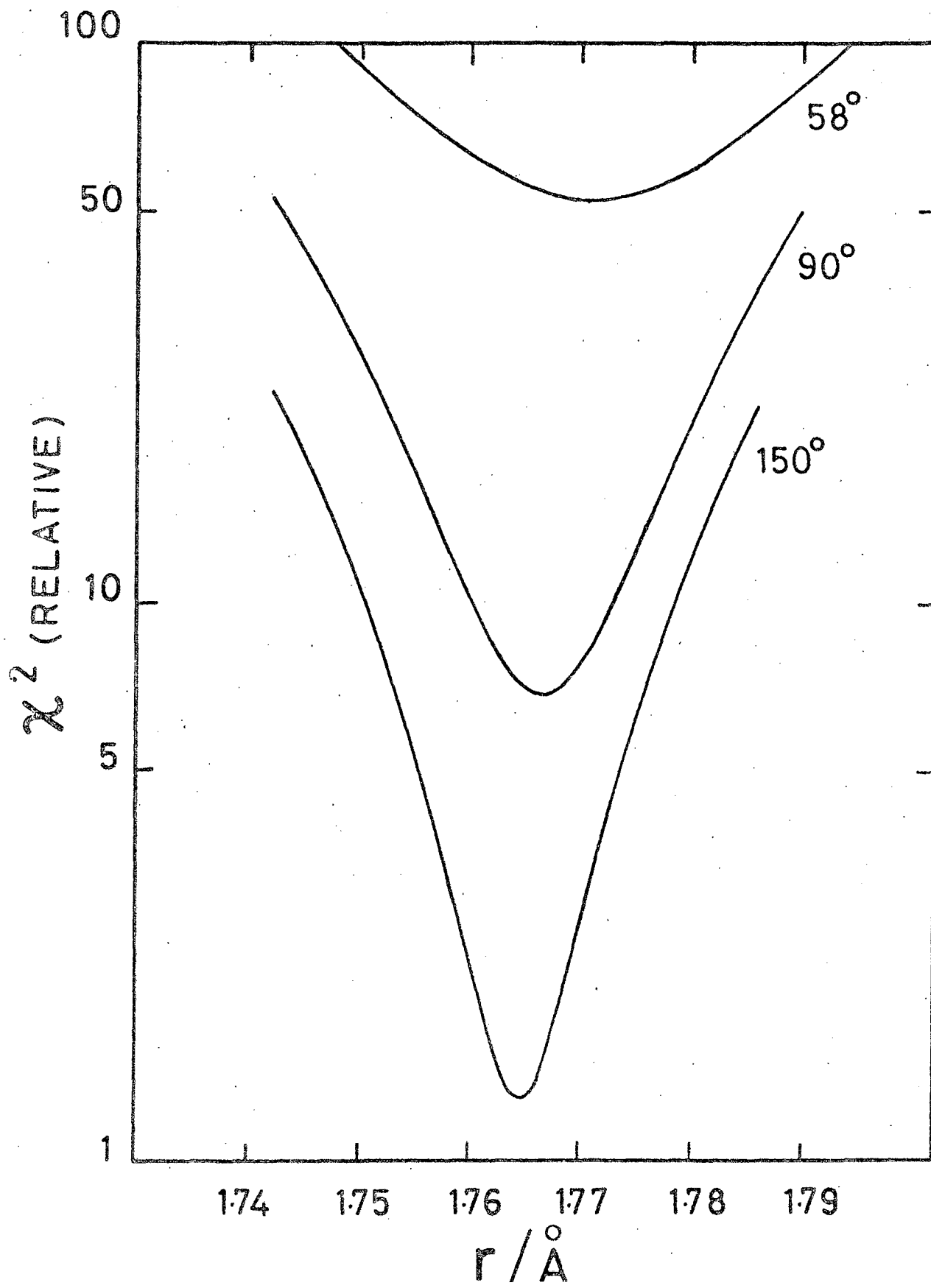
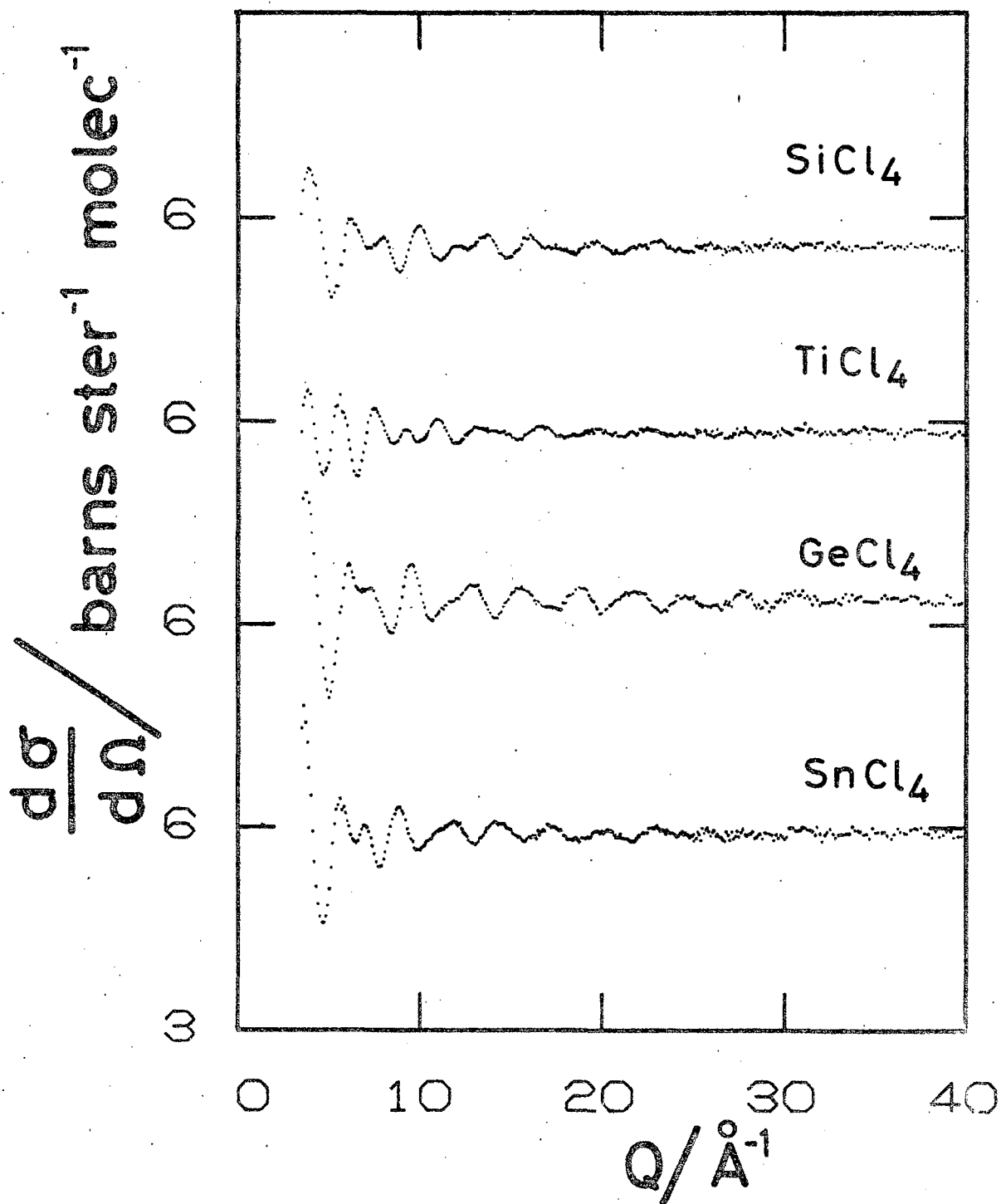


Figura 3.11: Secciones eficaces diferenciales de algunos tetracloruros, observadas por el detector a  $150^\circ$ .



debida a efectos de interferencia entre átomos de una misma molécula. En estas condiciones, el espectro de dispersión está caracterizado por el factor de forma molecular  $f_1(Q)$  dado por (III-6):

$$f_1(Q) = (\bar{b}_X + 4\bar{b}_{Cl})^{-2} \left\{ \bar{b}_X^2 + 4\bar{b}_{Cl}^2 + 8\bar{b}_X\bar{b}_{Cl} j_0(Qr_{XCl}) \exp[-\gamma_{XCl}Q^2] + \right. \\ \left. + 12\bar{b}_{Cl}^2 j_0(Qr_{ClCl}) \exp[-\gamma_{ClCl}Q^2] \right\} \quad (III-28)$$

y donde  $X \equiv Si, Ti, Ge$  y  $Sn$ . Como se indicó en la Sección 3.4, se adopta la hipótesis de geometría tetraédrica perfecta para la molécula, lo cual implica:

$$r_{ClCl} = 2 \sqrt{2/3} r_{XCl} ;$$

se empleó además el resultado previamente obtenido para el factor de modificación  $f$ , siendo éste una representación empírica de la variación anómala aparente en el factor de Debye-Waller:

$$\gamma_{ij} \equiv \gamma_{ij}^0 (\alpha + k_\mu \lambda^n) ; \quad \gamma_{ij}^0 = \frac{1}{2} \langle u_{ij}^2 \rangle \quad (III-28')$$

$\langle u_{ij}^2 \rangle$  es la variación cuadrática media sobre la distancia de equilibrio  $r_{ij}$  entre los átomos  $i$  y  $j$ .

Aún cuando los parámetros individuales no pudieron ser bien definidos a través del ajuste de los datos experimentales, se encontró - al igual que en el caso de  $CCl_4$  - que la distancia interatómica  $r_{XCl}$  era muy poco sensitiva a la variación de los parámetros que afectan a las amplitudes de oscilación. Tal comportamiento es de esperar, por cuanto  $r_{XCl}$  está determinado por el período de las oscilaciones y no por su amplitud.

La precisión estadística de esta serie de mediciones es menor que aquélla del  $\text{CCl}_4$ , razón por la cual se adoptan las conclusiones extraídas en aquel caso, fundamentalmente las que se refieren a la variación con la energía del neutrón, del factor de modificación  $f$ . En particular, se emplearon los valores  $\alpha = 1$  y  $n = 1.8$  para los parámetros que definen la forma funcional de  $f$ , valores éstos que resultan ser satisfactorios para toda la serie y que son consistentes a los hallados previamente (Sección 3.4.1.a). Sin embargo, la información experimental es suficientemente precisa como para indicar en forma concluyente la necesidad de emplear un factor  $f$  para cada término oscilatorio en  $f_1(Q)$ .

Se empleó entonces la rutina de optimización por cuadrados mínimos con tres parámetros ajustables:  $r_{\text{XCl}}$ ,  $k_{\text{XCl}}$  y  $k_{\text{ClCl}}$  y los resultados se presentan en la Tabla III-5 para los detectores a  $150^\circ$  y  $90^\circ$ . Relajando las restricciones impuestas sobre los valores de  $\alpha$  y  $n$ , el cambio en el valor de  $\chi^2_{\text{min}}$  resultó ser despreciable, mientras que el valor de  $r_{\text{XCl}}$  sufrió muy poca variación.

La precisión en el valor de  $r_{\text{XCl}}$  (definido por un cambio de 10% en  $\chi^2$ ), depende del valor de  $b_x$  y en menor medida de la atenuación aparente en los términos Cl-Cl controlada por el factor  $k_{\text{ClCl}}$ . Parece haber aquí un efecto sistemático, por cuanto los valores altos de  $k_{\text{ClCl}}$  para  $\text{SiCl}_4$  y  $\text{GeCl}_4$  y bajos para  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{SnCl}_4$ , se mantienen según los dos detectores; por otra parte, los valores más grandes de  $k_{\text{ClCl}}$  aparecen para  $\text{CCl}_4$  (ver Tabla III-3) y  $\text{SiCl}_4$ , moléculas con átomo central más liviano y energías de excitación vibracional más alta sugiriendo una vinculación con efectos de inelasticidad en el proceso de dispersión.

TABLA III-5

Parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales para los distintos tetracloruros líquidos. Caso (a) corresponde al uso directo de (III-28) con  $\alpha = 1$  y  $n = 1.8$ ; caso (b) incluye la corrección por tiempo medio de emisión de los neutrones (Sección 3.3.2.b.).

$XCl_4$	$\theta$	Caso	$k_{XCl}$	$k_{ClCl}$	$r/\text{Å}$	$\chi^2$
$GeCl_4$	$150^\circ$	a	1.9	0.9	2.110	33.8
		b	1.9	0.8	2.109	22.5
	$90^\circ$	a	2.0	1.3	2.107	152.0
		b	2.0	1.3	2.105	134.9
$TiCl_4$	$150^\circ$	a	2.3	0.7	2.169	9.5
		b	2.2	0.7	2.168	8.1
	$90^\circ$	a	1.7	1.0	2.180	60.9
		b	1.6	1.0	2.177	59.3
$SiCl_4$	$150^\circ$	a	1.8	1.4	2.014	17.4
		b	1.8	1.4	2.014	13.7
	$90^\circ$	a	1.6	1.0	2.014	132.1
		b	1.7	0.9	2.013	122.4
$SnCl_4$	$150^\circ$	a	1.9	0.6	2.286	27.5
		b	1.9	0.6	2.285	25.5
	$90^\circ$	a	1.7	0.8	2.292	107.2
		b	1.8	0.8	2.289	101.6

Los valores obtenidos para la distancia interatómica  $r_{XCl}$ , se comparan en la Tabla III-6 con otras mediciones; es importante señalar que los valores que se tabulan corresponden a aquéllos

directamente observados ( $r_a$ ), sin incluir ninguna corrección por efectos vibracionales. Se puede apreciar en la Tabla el buen acuerdo con los datos pre existentes, aun cuando no se aplicó en este trabajo ninguna corrección a los datos por posibles efectos de retroceso de la molécula libre.

TABLA III-6

Comparación de las distancias interatómicas ( $r_{XCl}$ ) observadas, según diferentes experimentos de difracción: e electrones; X, rayos X; n(R), neutrones (reactor); n(L), neutrones (LINAC).

$XCl_4$	$r_{X-Cl}/\text{Å}$	Referencia	Método
$GeCl_4$	$2.112 \pm 0.001$	3.19	e
	2.16	3.23	x
	$2.109 \pm 0.004$	Este trabajo	n(L)
$TiCl_4$	$2.169 \pm 0.002$	3.24	e
	$2.159 \pm 0.001$	3.22	n(R)
	$2.169 \pm 0.004$	Este trabajo	n(L)
$SiCl_4$	$2.018 \pm 0.003$	3.25	e
	2.06	3.26	x
	$2.012 \pm 0.001$	3.22	n(R)
	$2.014 \pm 0.004$	Este trabajo	n(L)
$SnCl_4$	$2.281 \pm 0.004$	3.27	e
	2.30	3.23	x
	$2.288 \pm 0.001$	3.22	n(R)
	$2.286 \pm 0.005$	Este trabajo	n(L)

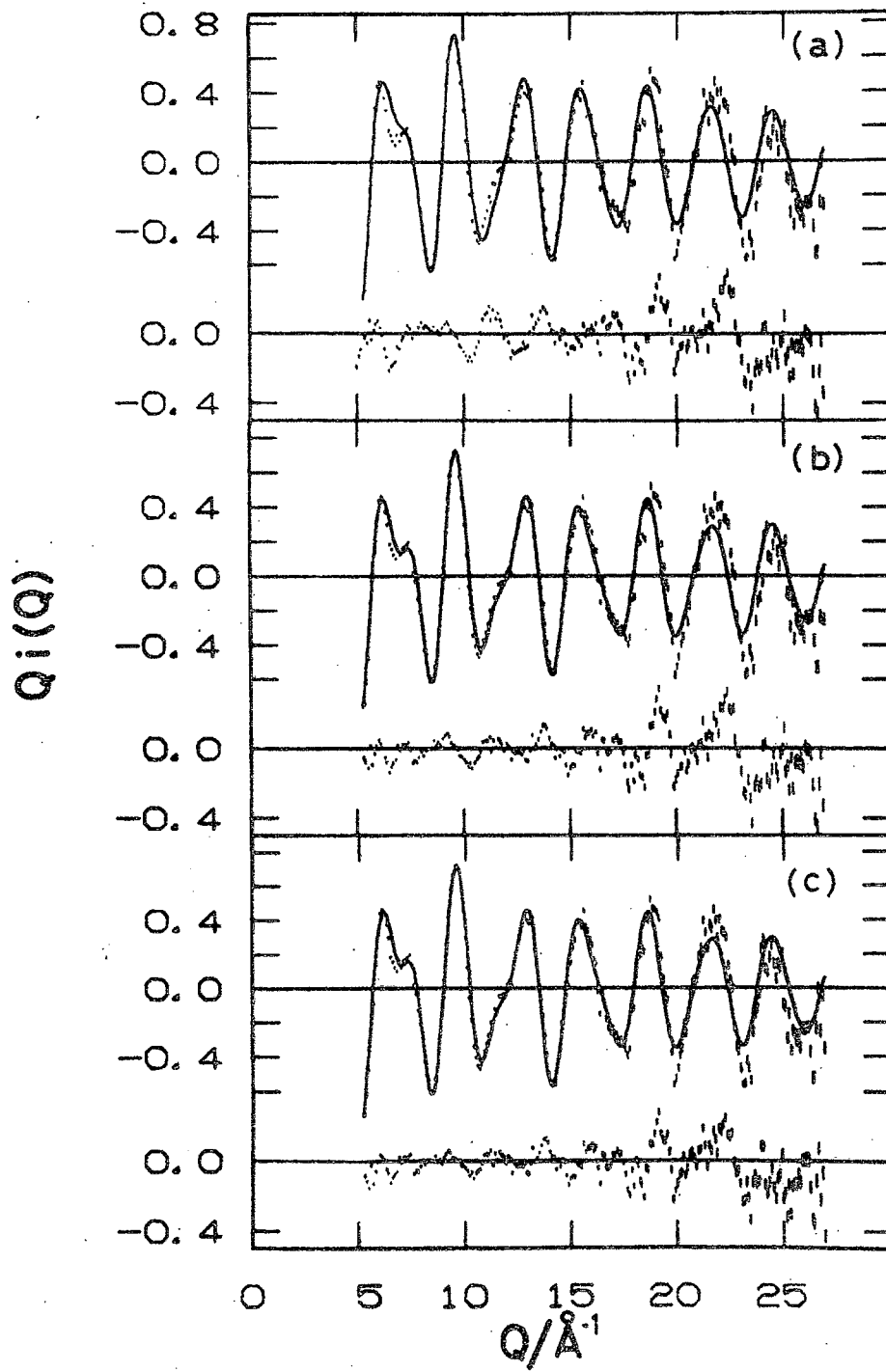


Figura 3.12: Funciones de interferencia del  $\text{GeCl}_4$ , observadas y calculadas (ver texto).

En la Fig. 3.12 se muestran las curvas experimental y calculada para  $\text{GeCl}_4$ , en término de la función de interferencia  $Q_i(Q)$  definida por (III-12). La primera curva calculada (trazo continuo), se obtuvo con la restricción  $k_{\text{GeSl}} = k_{\text{ClCl}}$ , mientras que en la segunda esta restricción fue removida. El mejor ajuste para esta situación puede apreciarse claramente en el pico doble a  $6 \text{ \AA}^{-1}$  y la asimetría del pico a  $12 \text{ \AA}^{-1}$ , los cuales no pueden ser reproducidos en la condición restringida. La tercera curva (c), corresponde al ajuste final con la escala  $Q$  modificada por la corrección de tiempo medio de emisión de los neutrones (Sección 3.3.2.b).

### 3.6 LAS MEZCLAS $\text{TiCl}_4/\text{SiCl}_4$ Y $\text{TiCl}_4/\text{SnCl}_4$ <sup>3.10/</sup>

La longitud de dispersión del átomo central (Ti) en la molécula  $\text{TiCl}_4$ , tiene un valor negativo. Este hecho puede ser explotado para producir una cancelación parcial en las componentes de interferencia del espectro de dispersión, cuando se realiza un experimento sobre mezclas de tetracloruros, uno de los cuales es  $\text{TiCl}_4$ . Fue la búsqueda de esta posible simplificación en el espectro, lo que indujo al Grupo de Kent a realizar experimentos sobre mezclas especiales de  $\text{TiCl}_4$  con  $\text{SiCl}_4$  y  $\text{SnCl}_4$ .

Estas mediciones se efectuaron en las mismas condiciones experimentales que para la serie de tetracloruros puros (Sección 3.5) y la reducción de los datos fue hecha en la forma usual (Sección 3.3.1); un análisis preliminar de estos experimentos fue presentado anteriormente <sup>3.5,3.6/</sup> y en esta Sección se exponen los resultados del procesamiento de los datos en término del procedimiento desarrollado en el análisis de  $\text{CCl}_4$  (Sección 3.4). En la Fig. 3.13 se presentan las secciones eficaces diferenciales medidas para las mezclas  $\text{TiCl}_4/\text{SiCl}_4$  y  $\text{TiCl}_4/\text{SnCl}_4$ , correspondientes a los detectores a  $150^\circ$  y  $90^\circ$ .

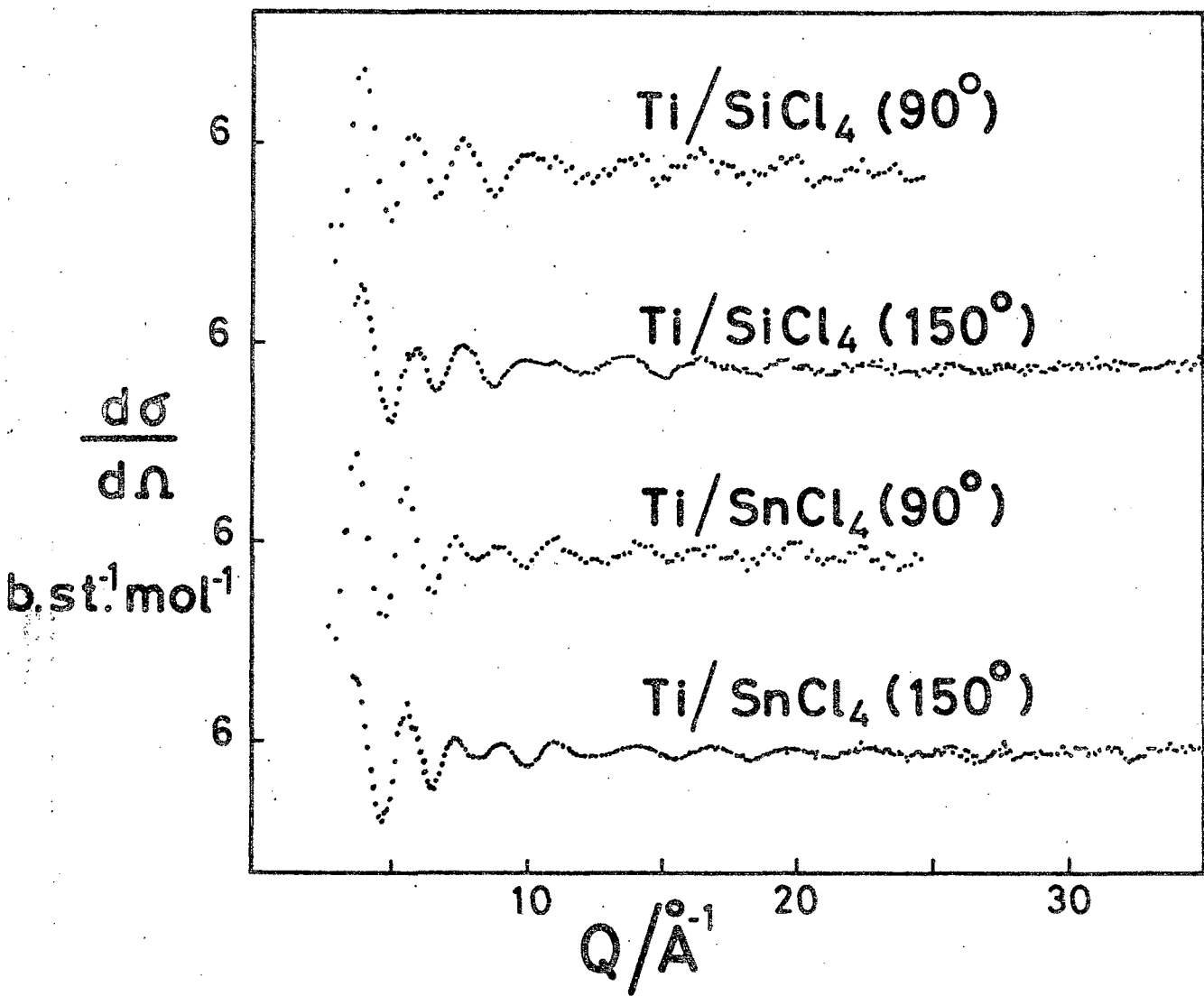


Figura 3.13: Secciones eficaces diferenciales de mezclas de tetracloruros.

Siendo las moléculas constituyentes de las mezclas de similar estructura, pero con distinto átomo central, es de esperar una suerte de 'batido' en el espectro, debido a las componentes de interferencia con distinta fase. En el presente análisis se busca observar tal efecto, pero más importante aún, se explora la posibilidad de obtener -con suficiente precisión- la estructura molecular de uno de los constituyentes, cuando el otro es tomado como referencia.

### 3.6.1. Análisis de los datos

#### 3.6.1.a. Las fórmulas para mezclas:

Es conveniente desarrollar las ecuaciones que servirán de base para el análisis de los datos de dispersión por las mezclas.

Tratándose de moléculas tetraédricas, el punto de partida es la expresión (III-28) para el factor de forma molecular:

$$f_1(Q) = (\bar{b}_X + 4\bar{b}_{Cl})^{-2} \left\{ \bar{b}_X^2 + 4\bar{b}_{Cl}^2 + 8\bar{b}_X\bar{b}_{Cl} j_0(Qr_{XCl}) \exp(-\gamma_{XCl} Q^2) + 12\bar{b}_{Cl}^2 j_0(Qr_{ClCl}) \exp(-\gamma_{ClCl} Q^2) \right\}$$

donde, en la hipótesis de geometría tetraédrica perfecta,

$$r_{ClCl} = 2\sqrt{2/3} r_{XCl} .$$

Según los resultados obtenidos del análisis de los datos correspondientes a los tetracloruros puros, y recordando que en este caso estamos particularmente interesados en la determinación de distancias interatómicas, adoptaremos la representación (III-28') para la variación del factor de Debye-Waller:

$$\gamma_{XCl} = \gamma_{XCl}^0 (\alpha + k_\mu \lambda^n) ,$$

con  $\alpha = 0.8$  y  $n = 1.8$ .

En el caso de una mezcla de líquidos, el espectro de dispersión en la región de  $Q$  grandes, estará dominado por los términos intramoleculares; en otras palabras, el espectro mostrará una estructura que es la superposición de los factores de forma molecular de cada una de las dos componentes:

$$f_1^{\alpha\beta}(Q) = \omega_\alpha f_1^\alpha(Q) + \omega_\beta f_1^\beta(Q) \quad (\text{III-29})$$

Las concentraciones de moléculas  $XCl_4$  e  $YCl_4$  se designan por  $\omega_\alpha$  y  $\omega_\beta$  respectivamente, con la condición  $\omega_\alpha + \omega_\beta = 1$ . Luego, la sección eficaz diferencial, en la región de  $Q$  en la cual está dominada por contribuciones intramoleculares, se escribe:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|^{\alpha\beta} = \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{self}} + \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{int}} = \omega_\alpha \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|^\alpha + (1 - \omega_\alpha) \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|^\beta \quad (\text{III-30})$$

La componente de autodispersión está dada por:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{self}}^{\alpha\beta} = 4\bar{b}_{Cl}^2 + \omega_\alpha \bar{b}_X^2 + \omega_\beta \bar{b}_Y^2 ,$$

mientras que la componente de interferencia resulta, según (III-28) y (III-29):

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{int}}^{\alpha\beta} = & 8\bar{b}_{Cl}^2 \left\{ \omega_\alpha \bar{b}_X j_0(Qr_{XCl}^\alpha) \exp(-\gamma_{XCl}^\alpha Q^2) + \right. \\ & \left. + \omega_\beta \bar{b}_Y j_0(Qr_{YCl}^\beta) \exp(-\gamma_{YCl}^\beta Q^2) \right\} + \\ & + 12\bar{b}_{Cl}^2 \left\{ \omega_\alpha j_0(Qr_{ClCl}^\alpha) \exp(-\gamma_{ClCl}^\alpha Q^2) + \right. \\ & \left. + \omega_\beta j_0(Qr_{ClCl}^\beta) \exp(-\gamma_{ClCl}^\beta Q^2) \right\} \quad (\text{III-31}) \end{aligned}$$

Si una de las longitudes de dispersión es negativa, es posible preparar la mezcla con concentraciones que satisfagan:

$$\omega_{\alpha} \bar{b}_X = -\omega_{\beta} \bar{b}_Y, \quad (\text{III-32})$$

en cuyo caso (III-31) puede ser re-escrita como:

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{int}}^{\alpha\beta} = & 8\omega_{\alpha} \bar{b}_X \bar{b}_{Cl} \exp(-\gamma_{XCl}^{\alpha} Q^2) \left[ j_0(Qr_{XCl}^{\alpha}) - j_0(Qr_{YCl}^{\beta}) \right] + \\ & + 12\omega_{\alpha} \bar{b}_{Cl}^2 \exp(-\gamma_{ClCl}^{\alpha} Q^2) \left[ j_0(Qr_{ClCl}^{\alpha}) - \frac{\bar{b}_X}{\bar{b}_Y} j_0(Qr_{ClCl}^{\beta}) \right], \quad (\text{III-33}) \end{aligned}$$

donde se ha supuesto que los factores  $\gamma$  -que describen el efecto de las vibraciones moleculares- de las dos especies moleculares, son de magnitud similar y varían de igual manera con la energía del neutrón incidente.

El tamaño relativo de las dos moléculas constituyentes, tienen influenciadirecta en cada uno de los términos en (III-33). Si las distancias interatómicas fueran iguales ( $r_{XCl} = r_{YCl}$ ), se anula el primer término y la componente de interferencia se reduce a  $12\bar{b}_{Cl}^2 \exp(-\gamma_{ClCl} Q^2) j_0(Qr_{ClCl})$ , lo cual correspondería al reemplazo de los átomos centrales (X e Y) por otro con  $\bar{b} = 0$ . Si las distancias interatómicas son diferentes, las oscilaciones tienen distinta periodicidad y la fase relativa entre ellas cambia en función de Q.

Para valores pequeños de Q, las contribuciones Cl-Cl están en fase (nótese que  $\text{sign } \bar{b}_X = - \text{sign } \bar{b}_Y$ ) y por tanto producen el espectro combinado usual; a medida que crece Q, la fase relativa entre los dos términos crece, llegando finalmente a una situación de oposición. Se produce entonces una cancelación parcial cuando se satisface la condición:

$$Qr_{ClCl}^{\alpha} = Qr_{ClCl}^{\beta} \pm n\pi,$$

es decir, para un valor de  $Q$ :

$$[Q_0]_{\text{ClCl}} = \frac{n\pi}{\Delta r_{\text{ClCl}}}$$

donde:

$$\Delta r = r_{\text{XCl}}^{\alpha} - r_{\text{YCl}}^{\beta} \quad \text{y} \quad \Delta r_{\text{ClCl}} = 2\sqrt{2/3} \Delta r \quad .$$

En esta situación hay una reducción en las amplitudes del espectro combinado (de los términos Cl-Cl), y el resultado es un efecto de batido entre componentes causado por las diferentes periodicidades.

Un análisis en un todo similar puede realizarse para los términos X-Cl/Y-Cl, con la salvedad de que éstos parten en oposición de fase (fórmula (III-33)) en virtud de la condición (III-32).

El comportamiento de los distintos términos que conforman la sección eficaz diferencial (de interferencia), se representa en la Fig. 3.14, para una mezcla de moléculas rígidas ( $\gamma = 0$ ) de  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{SiCl}_4$ ; para este cálculo se emplearon los valores que se indican en la Tabla III-7 para los distintos parámetros.

Los dos gráficos superiores en la Fig. 3.14 muestran cada uno y la combinación de los términos X-Cl y Cl-Cl, presentados en forma de la función de interferencia  $Q_i(Q)$ . Ellos se combinan para producir la curva de trazo discontinuo, abajo en la misma figura; si los efectos vibracionales son incorporados al cálculo, a través de los correspondientes factores de Debye-Waller  $\gamma^0$ , se obtiene la curva de trazo continuo del tercer gráfico.

Debido a que la atenuación por efectos vibracionales es muy grande en todos los tetracloruros líquidos, el espectro de

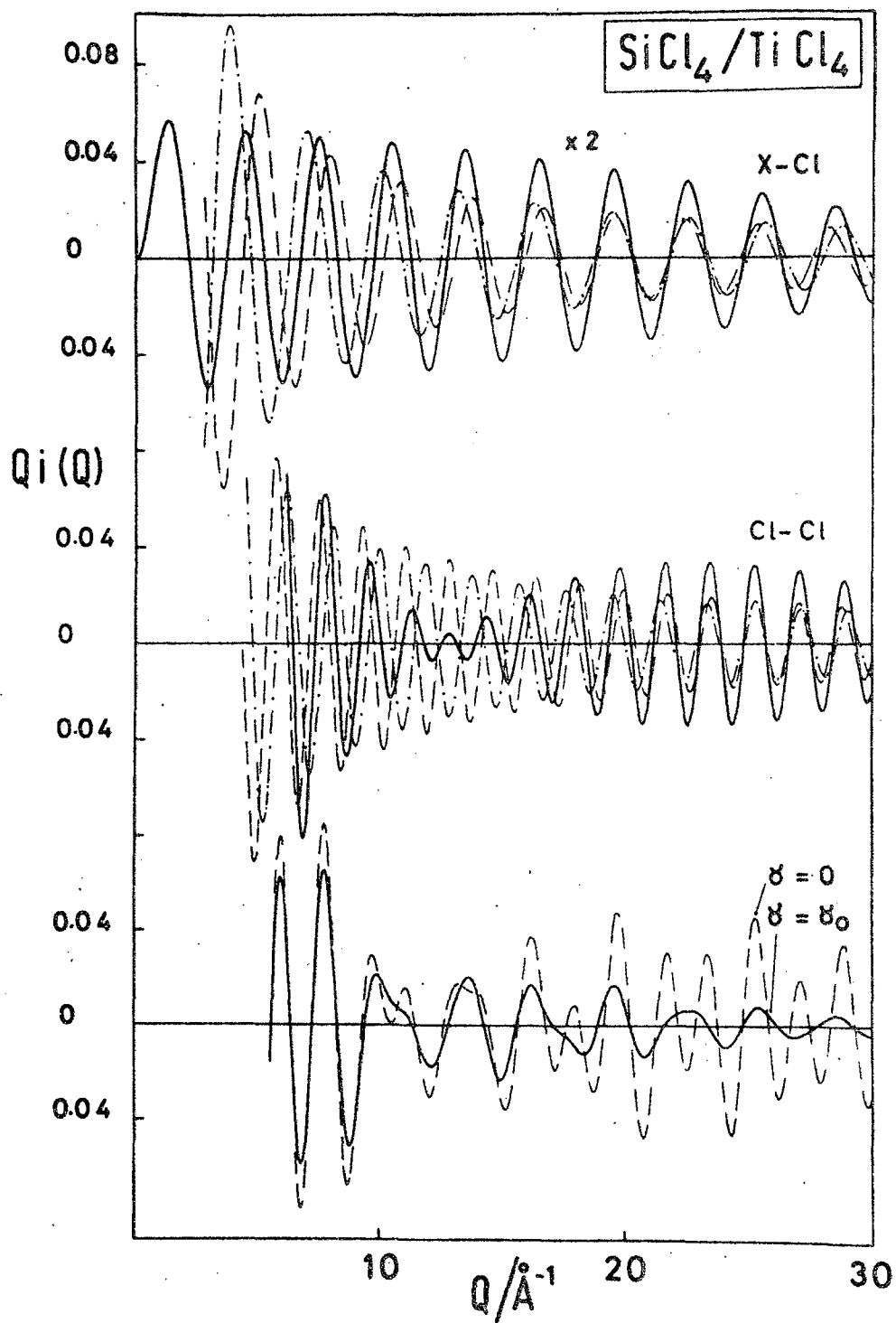


Figura 3.14: La función de interferencia y sus componentes para la mezcla  $\text{SiCl}_4/\text{TiCl}_4$  (ver texto).

interferencia se reduce rápidamente cuando aumenta  $Q$  y los efectos de modulación de orden superior no alcanzan a observarse.

TABLA III-7

Parámetros obtenidos por difracción de neutrones para los tetracloruros que intervienen en las mezclas<sup>3.8/</sup>.

	TiCl <sub>4</sub>	SiCl <sub>4</sub>	SnCl <sub>4</sub>
$r_{ZCl}^{\circ}/\text{Å}$	2.169	2.014	2.286
$\bar{b}_z/\text{fm}$	-3.37	4.149	6.22
$\omega_{Ti}$	-	0.552	0.649
$\gamma_{ZCl}^{\circ} \times 10^3 / \text{Å}^2$	1.095	1.071	1.053
$\gamma_{ClCl}^{\circ} \times 10^3 / \text{Å}^2$	6.486	3.882	7.284
$k_{ZCl}(150^{\circ})$	2.2	1.8	1.9
$(90^{\circ})$	1.6	1.7	1.8
$k_{ClCl}(150^{\circ})$	0.7	1.4	0.6
$(90^{\circ})$	1.0	0.9	0.8

### 3.6.1.b. Los resultados del análisis:

Se considera TiCl<sub>4</sub> como sistema de referencia (X), y el efecto de batido en el espectro de dispersión está entonces vinculado a la diferencia en dimensiones moleculares; la misma está representada por:

$$\Delta r_{TiY} = r_{TiCl} - r_{YCl}$$

donde Y denota Si ó Sn.

Es posible simplificar las expresiones para la sección eficaz diferencial desarrolladas en la Sección anterior, con el uso del valor aproximado  $n = 2$  en (III-28'); de tal forma el factor de atenuación (Debye-Waller), puede ser escrito como:

$$\exp(-\gamma Q^2) = F \exp(-\gamma_0 Q^2) \quad , \quad (\text{III-34})$$

donde  $F$  es una constante que para cada término vale:

$$F = \exp \left[ -\gamma_0 k (4\pi \sin \theta/2)^2 \right] \quad (\text{III-35})$$

En estas condiciones, la componente de interferencia de la sección eficaz diferencial de la mezcla, se escribe:

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|^{\alpha\beta} &= 8\omega_\alpha \bar{b}_X \bar{b}_{Cl} (A_1 F_{XC1}^\alpha) \exp(-\gamma_{XC1}^0 Q^2) \cdot \\ &\cdot \left\{ j_0(Qr_{XC1}^\alpha) - j_0 \left[ Q(r_{XC1}^\alpha + \Delta r_{XY}) \right] \cdot \frac{F_{YCl}^\beta}{F_{XC1}^\alpha} \cdot \exp(\Delta\gamma_{XY}^0 \cdot Q^2) \right\} + \\ &\quad + 12\omega_\alpha \bar{b}_{Cl}^2 (A_2 F_{ClCl}^\alpha) \exp(-\gamma_{ClCl}^0 Q^2) \cdot \\ &\cdot \left\{ j_0(2\sqrt{2/3} Qr_{XC1}^\alpha) - \frac{\bar{b}_X}{\bar{b}_Y} j_0 \left[ 2\sqrt{2/3} Q(r_{XC1}^\alpha + \Delta r_{XY}) \right] \cdot \right. \\ &\quad \left. \frac{F_{ClCl}^\beta}{F_{ClCl}^\alpha} \cdot \exp(\Delta\gamma_{ClCl}^0 \cdot Q^2) \right\} \quad (\text{III-35'}) \end{aligned}$$

En la expresión anterior se ha llamado:

$$\Delta\gamma_{XY}^0 \equiv \gamma_{XC1}^0 - \gamma_{YCl}^0 \quad \text{Y} \quad \Delta\gamma_{ClCl}^0 \equiv \gamma_{ClCl}^{0,\alpha} - \gamma_{ClCl}^{0,\beta} \quad ;$$

asimismo se introdujeron las constantes de normalización  $A_1$  y  $A_2$ , las cuales pueden ser combinadas con los parámetros  $F^\alpha$  para aparecer como factores de escala.

En la Tabla III-8 se agrupan los valores de los distintos parámetros que intervienen en (III-35'), relevantes al análisis de los datos de las mezclas y que han sido calculados en base a los valores de la Tabla III-7. El efecto de los diferentes factores de Debye-Waller se representa por los cocientes:

$$R_{XY}^F = \frac{F_{YCl}^\beta}{F_{XCl}^\alpha} \quad \text{y} \quad R_{ClCl}^F = \frac{F_{ClCl}^\beta}{F_{ClCl}^\alpha}$$

TABLA III-8

Valores iniciales de los parámetros característicos en el análisis de las mezclas de  $TiCl_4$  con  $SiCl_4$  y  $SnCl_4$ .

	$\theta$	$TiCl_4/SiCl_4$	$TiCl_4/SnCl_4$
$A_1 F_{XCl}^\alpha$	150		0.701
	90		0.871
$R_{XY}^F$	150	1.074	1.062
	90	0.995	0.988
$\gamma_{XCl}^0 / \text{Å}^2$			$1.095 \times 10^{-3}$
$\Delta \gamma_{XY}^0 / \text{Å}^2$		$+0.024 \times 10^{-3}$	$+0.042 \times 10^{-3}$
$A_2 F_{ClCl}^\alpha$	150		0.512
	90		0.599
$R_{ClCl}^F$	150	0.877	1.025
	90	1.267	1.053
$\gamma_{ClCl}^0 / \text{Å}^2$			$6.486 \times 10^{-3}$
$\Delta \gamma_{ClCl}^0 / \text{Å}^2$		$+2.604 \times 10^{-3}$	$-0.798 \times 10^{-3}$

Se efectuó el ajuste por cuadrados mínimos de los datos de sección eficaz diferencial medidos, cuyos resultados se presentan en la Tabla III-9. En primer instancia (caso (a)), solamente se permitió la variación del parámetro  $\Delta r$ , empleándose para los demás los valores calculados que conforman la Tabla III-8; en otras corridas del programa de ajuste (casos (b) y (c)), se permitió la variación de los demás parámetros, pero en ningún caso esto condujo a una reducción significativa en el valor mínimo de la función de cuadrados mínimos.

TABLA III-9

Parámetros obtenidos del ajuste de los datos de  $\text{TiCl}_4/\text{SiCl}_4$  y  $\text{TiCl}_4/\text{SnCl}_4$ ; \* indica un valor que se mantuvo fijo en el proceso.

$\theta$ (Rango Q)	Corrida	$r_{\text{TiCl}}/\text{Å}$	$\Delta r/\text{Å}$	$R_{\text{XY}}^{\text{F}}$	$R_{\text{ClCl}}^{\text{F}}$	$\chi^2$
Ti/Si						
150° (7-23.9 Å <sup>-1</sup> )	a	2.169*	-0.149	1.0735*	0.8765*	19.48
	b	2.169*	-0.150	1.309	0.953	17.51
	c	2.160	-0.143	1.309*	0.862	16.71
90° (7-17.9 Å <sup>-1</sup> )	a	2.169*	-0.154	1.467	1.176	106.5
	b	2.157	-0.145	1.467*	1.044	104.6
Ti/Sn						
150° (7-23.9 Å <sup>-1</sup> )	a	2.169*	0.119	0.991	1.298	8.31
	b	2.167	0.120	0.991*	1.358	8.27
90° (7-17.9 Å <sup>-1</sup> )	a	2.169*	0.125	0.798	1.312	50.21
	b	2.174	0.122	0.798*	1.170	49.98

Si se adopta como referencia el valor  $\frac{3.8}{r_{\text{TiCl}}} = 2.169 \text{ Å}^{-1}$  -que también coincide con el obtenido por difracción de electrones  $\frac{3.24}{r_{\text{TiCl}}}$ - los valores  $\Delta r$  obtenidos del ajuste pueden emplearse para determinar las distancias interatómicas  $r_{\text{SiCl}}$  y  $r_{\text{SnCl}}$ . La precisión alcanzada en el proceso es reflejada por la variación de la función  $\chi^2$  que se ilustra en la Fig. 3.15.

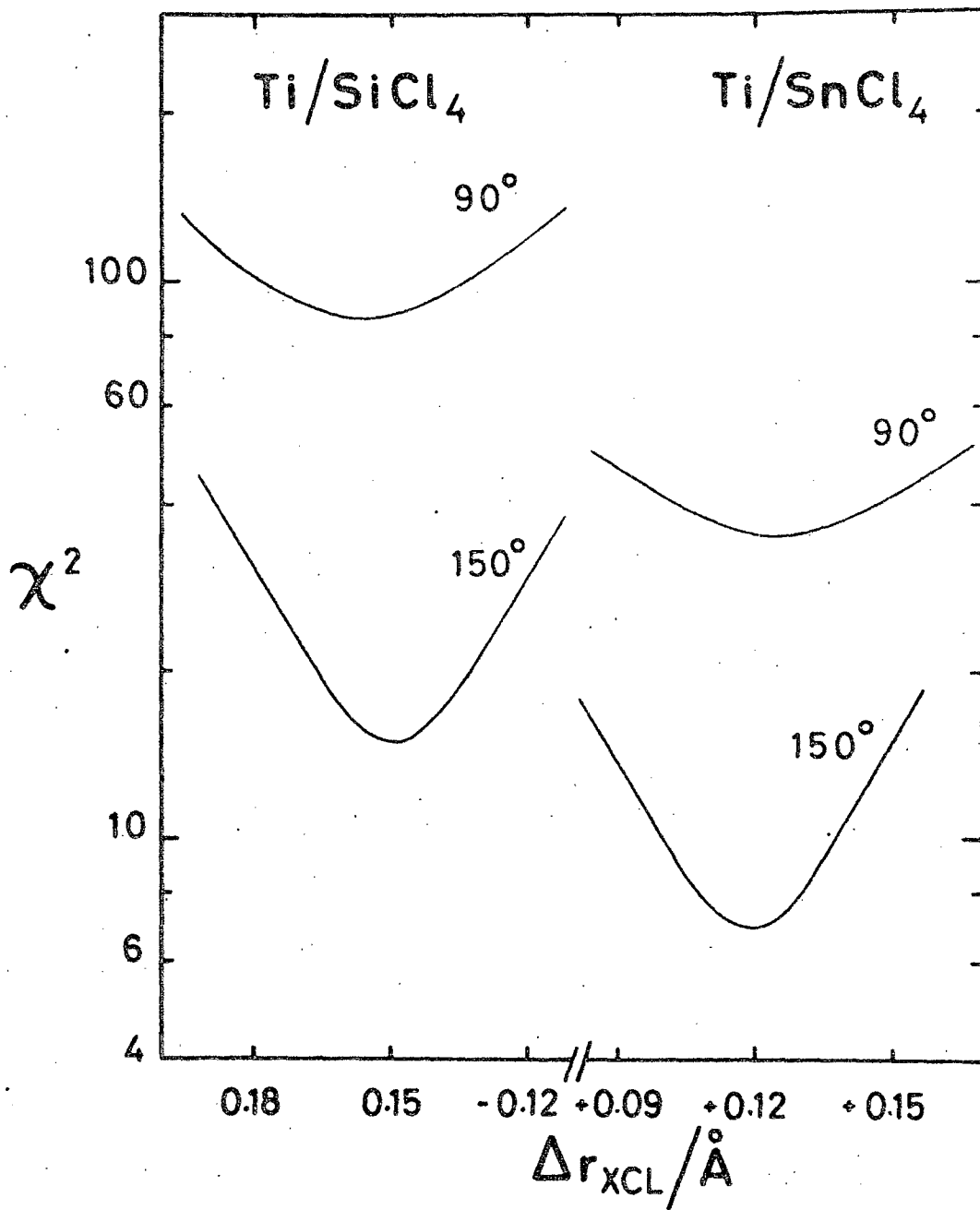


Figura 3.15: Variación de la función de cuadrados mínimos con la diferencia entre distancias interatómicas.

Usando como criterio para la estimación del error de estas magnitudes, un cambio del 10% en el valor de  $\chi^2$  con respecto a su mínimo, se obtienen los valores y errores correspondientes a las distancias interatómicas, que se presentan en la Tabla III-10.

TABLA III-10

Distancias interatómicas en las moléculas  $\text{SiCl}_4$  y  $\text{SnCl}_4$ , determinadas a través de diferentes métodos.

Muestra	$r_{\text{SiCl}_4}/\text{Å}$	Referencias	$r_{\text{SnCl}_4}/\text{Å}$	Referencias	Método
Líquidos puros	2.018	3.25	2.281	3.27	$e^-$
	$\pm 0.003$		$\pm 0.004$		
	2.014	3.8	2.284	3.8	n/150°
	$\pm 0.004$		$\pm 0.006$		
	2.013	3.8	2.289	3.8	n/90°
	$\pm 0.009$		$\pm 0.011$		
Mezclas líquidas	2.015	Este	2.284	Este	n/150°
	$\pm 0.009$	trabajo	$\pm 0.009$	trabajo	
	2.013	Este	2.292	Este	n/90°
$\pm 0.018$	trabajo	$\pm 0.019$	trabajo		

El ajuste final a los datos de 150° de la mezcla  $\text{TiCl}_4/\text{SnCl}_4$  se muestra en la Fig. 3.16 la cual incluye además los puntos correspondientes a la suma -con los pesos adecuados- de los espectros de dispersión de los líquidos puros <sup>3.8/</sup>. El acuerdo entre los dos conjuntos de datos experimentales es muy bueno, como así también con la función  $Q_i(Q)$  calculada con los valores optimizados de los parámetros.

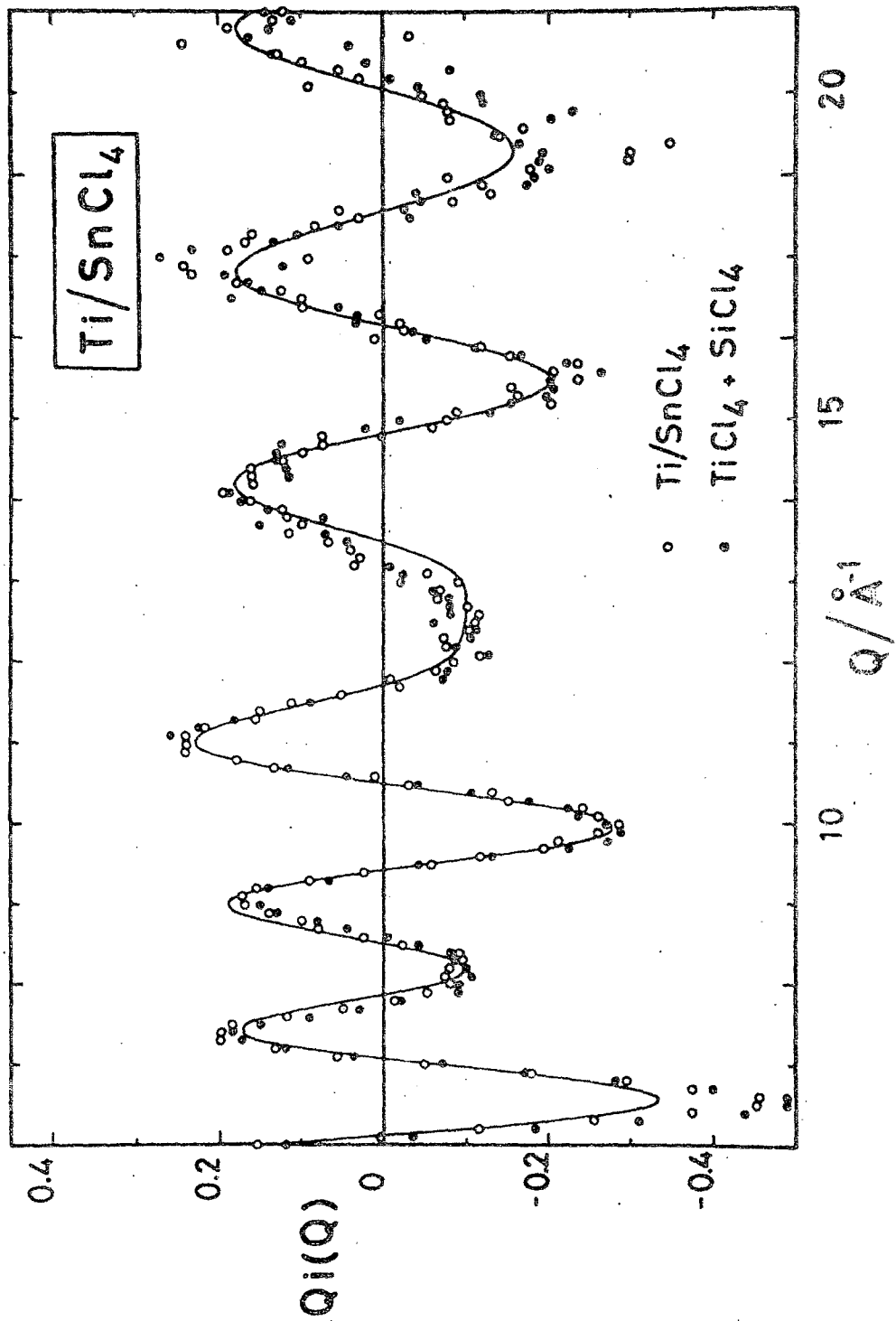


Figura 3.16: Las funciones de interferencia observada y calculada para la mezcla  $\text{SnCl}_4/\text{TiCl}_4$ .

Nótese que, de acuerdo a (III-13), la función de interferencia  $i(Q)$  está relacionada con la componente de interferencia de la sección eficaz diferencial por:

$$i(Q) = \left( \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell}^2 \right)^{-1} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{int}$$

y en el caso de las mezclas moleculares que nos interesa:

$$i(Q) = \left[ \omega_{\alpha} \bar{b}_X^2 + (1 - \omega_{\alpha}) \bar{b}_Y^2 + 4\bar{b}_{Cl}^2 \right]^{-1} \cdot \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{int}^{\alpha\beta} \quad (\text{III-36})$$

### 3.7. DISCUSION DE RESULTADOS

#### 3.7.1. Sobre el procesamiento de los datos

Existen algunos puntos, vinculados al procedimiento general de reducción de los datos, que merecen destacarse. El uso de fuentes neutrónicas pulsadas conjuntamente con el empleo de técnicas de tiempo de vuelo, se ha establecido sólo recientemente<sup>3.4/</sup> como herramienta poderosa para estudios estructurales en líquidos y sólidos amorfos. La aparición en escena de esta 'nueva' facilidad experimental es prontamente apreciada y comienza a ser utilizada por usuarios con experiencia previa en el -hasta entonces- método tradicional basado en reactores. Es así como inadvertidamente se transfieren conceptos e ideas que - siendo válidas en experimentos de reactor- constituyen aproximaciones, en ciertos casos groseras, cuando un espectro completo de neutrones de diferentes energías incide sobre un blanco. Dos ejemplos de las inexactitudes arriba mencionadas, apreciadas por primera vez en el estudio estructural de líquidos en el transcurso del presente análisis, son los siguientes:

a) La distribución en tiempo de la emisión neutrónica:

Ya fue considerado en 3.3.2.b., donde se dio una explicación somera del fenómeno. El efecto de la distribución en tiempo de los neutrones emitidos con una dada energía, debe ser tenido en cuenta explícitamente en la definición de la escala  $Q$  si se pretende obtener parámetros estructurales confiables. En caso contrario, la distorsión provocada en tal escala por la no consideración de este efecto, se traducirá en una dependencia en  $Q$  del período de las oscilaciones, esto es, de la distancia interatómica.

b) El patrón de normalización:

El problema se planteó en la Sección 3.3.2.a: en experimentos de LINAC se requiere conocer la forma del espectro de neutrones incidentes en función de la energía. Para ello se observa la dispersión por vanadio, al cual se supone un dispersor elástico e incoherente. La primera de estas hipótesis es investigada en el Apéndice A 1, encontrándose que la misma no es válida; los efectos de inelasticidad presentes en la dispersión por vanadio, hacen que su sección eficaz sea función de la energía. En consecuencia, tal dependencia debe ser considerada para la obtención del espectro real de neutrones incidentes a partir del espectro dispersado por el vanadio.

### 3.7.2. Sobre $CCl_4$

El experimento realizado sobre este tetracloruro, es probablemente el de mejor estadística entre aquéllos llevados a cabo sobre muestras moleculares con uso de una fuerte pulsada de neutrones (TSS - LINAC Harwell). Es por ello posible y conveniente analizar en detalle los apartamientos y peculiaridades que el espectro observado presenta, con relación a lo que se esperaría en base a un formalismo simple de dispersión.

El primer punto que merece un comentario es aquél vinculado con la información proveniente de los distintos detectores del instrumento (ver Fig. 2.3). Se mencionó en la Secc. 3.4.1 el hecho de que las amplitudes de oscilación en el espectrodispersado, fundamentalmente en la zona de pequeños  $Q$ , son diferentes para los distintos detectores; la situación está claramente ilustrada en la Fig. 3.17, en la cual se muestran las secciones eficaces diferenciales para los detectores a  $35^\circ$ ,  $20^\circ$  y  $10^\circ$ ; tal como se obtienen del programa de procesamiento LINDA.

Es evidente que no se pueden combinar tales datos en un espectro único que, juntamente con los provistos por los otros detectores, permita conformar un factor de estructura que cubra el rango completo de  $Q$ . Hay varias razones para que los espectros difieran en la Fig. 3.17:

- a) Detectores en diferentes posiciones angulares tienen asociadas diferentes resoluciones geométricas; en particular, la resolución se empobrece al disminuir el ángulo, como lo muestran los picos en la figura.
- b) Se ha empleado un valor constante para la sección eficaz de dispersión del patrón de vanadio. En realidad (Apéndice A 1), ésta es función de  $\lambda$ , lo cual implica que para diferentes ángulos, los datos deben ser normalizados por un valor distinto de  $\sigma(V)$  para el mismo valor de  $Q$  (fórmula I-11).
- c) No se han aplicado correcciones por efectos de inelasticidad a los datos que se presentan en la Fig. 3.17. Tales correcciones (ver Parte 2 de este trabajo) son también función de la energía de los neutrones, a través del espectro incidente, eficiencia de los detectores, etc., lo cual significa que la magnitud de las mismas es diferente a diferentes ángulos, por el mismo argumento del punto b).

Solamente cuando estos efectos sean adecuadamente contemplados, se podrá hacer pleno uso de la información proveniente de los detectores a pequeño ángulo, brindando así la posibilidad de obtener

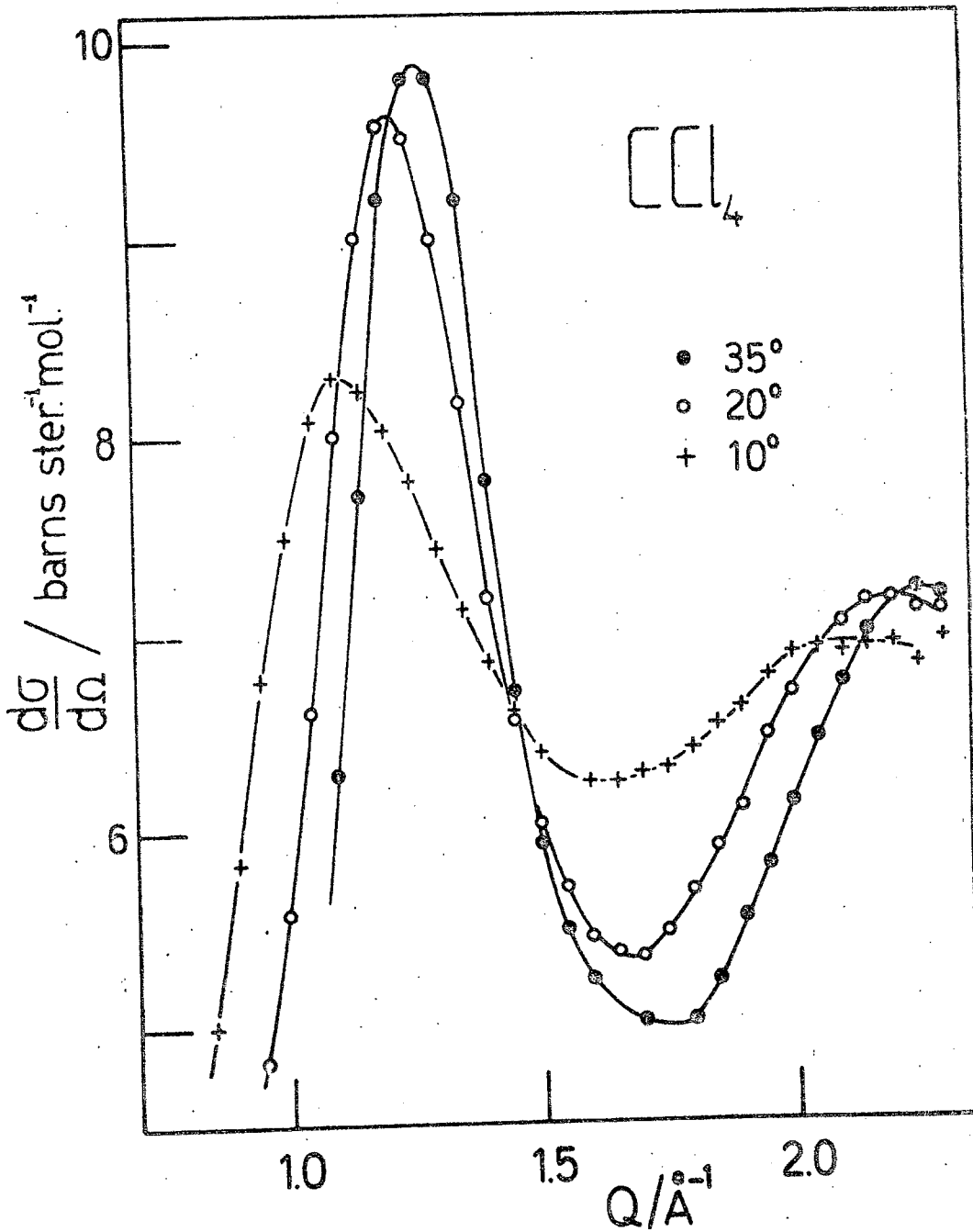


Figura 3.17: La sección eficaz diferencial de  $\text{CCl}_4$  observada en la región de  $Q$  pequeños.

-con esa clase de experimentos- la 'estructura líquida', derivable hasta ahora únicamente de experimentos de reactor.

El análisis de los detectores de mayor ángulo, especialmente aquél ubicado a  $150^\circ$ , produjo una serie de resultados de interés que se consideran seguidamente.

Para lograr un buen ajuste de los datos, fue necesario introducir un término modificadorio a la expresión usual del factor de Debye-Waller. Esta dependencia aparente en  $\lambda$  de los factores  $\gamma_{ij}$  está claramente ilustrada por el factor de modificación  $f$  cuya variación se muestra en la Fig. 3.6; si bien se ha empleado una expresión empírica (fórmula (III-27.c) para simular este comportamiento, surge del ajuste que alguna variación de este tipo se requiere para el logro de resultados satisfactorios.

Resultados similares se encontraron en cálculos realizados para moléculas diatómicas en gases  $\frac{3.28}{\lambda}$ ; según aquéllos, el factor de Debye-Waller efectivo  $\gamma_{ij}$  crece rápidamente cuando  $Q$  decrece, mientras que tiende asintóticamente al valor  $\gamma_{ij}^0$ , correspondiente a la aproximación estática, para valores grandes de  $Q$  (energías neutrónicas altas). Si se contemplan las correcciones mencionadas anteriormente en los puntos b) y c), la variación en el factor efectivo  $\gamma_{C-Cl}$  obtenido en el presente análisis muestra este comportamiento, tal como se ilustra (---) en la Fig. 3.18; con fines comparativos se presentan también los resultados del cálculo  $\frac{3.28}{\lambda}$  para  $N_2$  ( $T = 298$  K) y  $Br_2$ , realizado para las mismas condiciones experimentales bajo las cuales se obtuvieron los datos ( $\theta = 150^\circ$ ; relación de caminos de vuelo = 0.1, etc.). Se hace notar que no es posible hasta el presente, realizar cálculos como los señalados para moléculas más complejas que las diatómicas.

Aun cuando el ajuste de los datos de  $150^\circ$  es muy bueno, subsiste alguna estructura ( $Q \gtrsim 16 \text{ \AA}^{-1}$ ) en la función diferencia, como se observa en la Fig. 3.8. De acuerdo a la teoría fenomenológica presentada en el Capítulo VI, para la evaluación de la

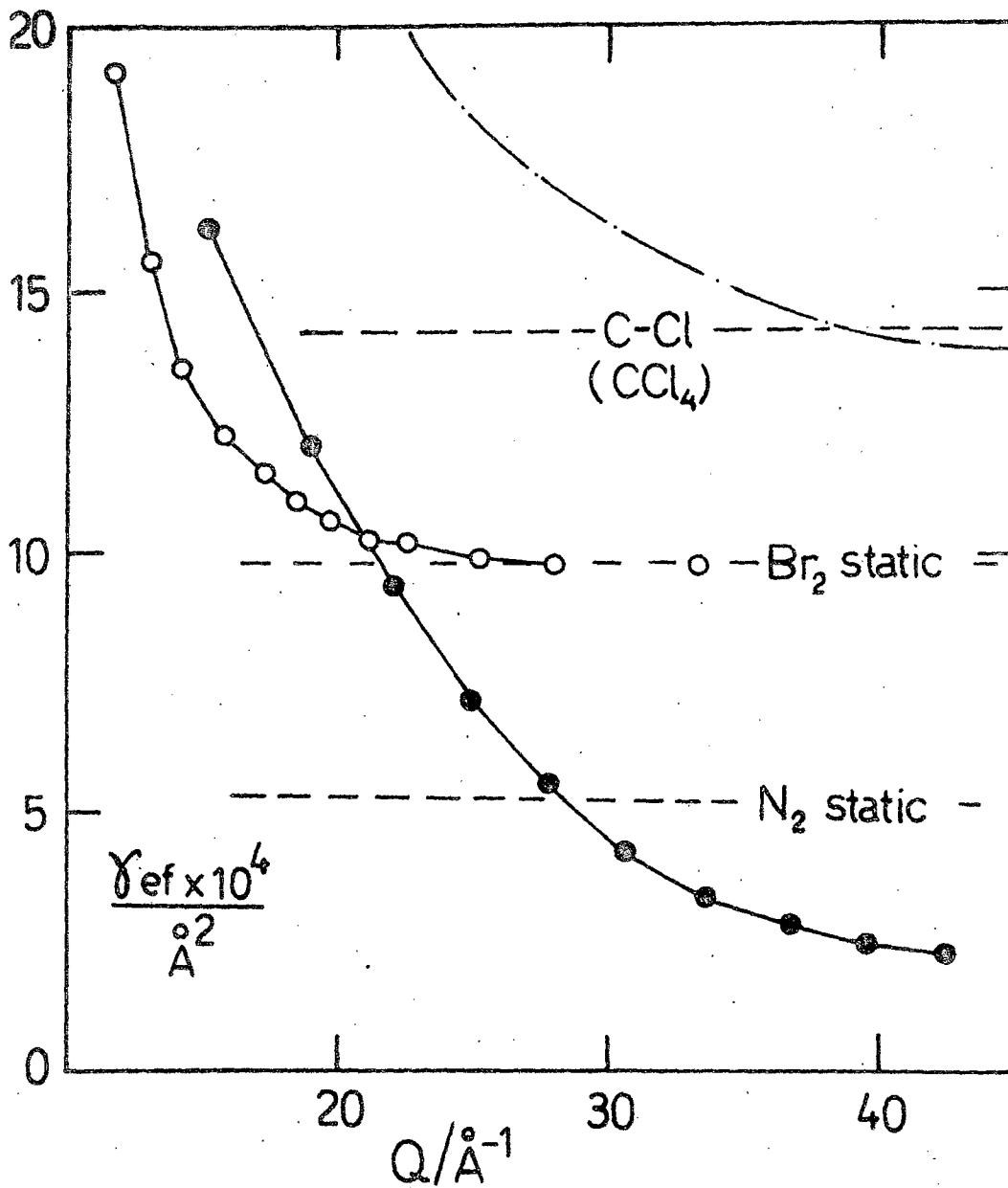


Figura 3.18: Variación observada con  $Q$  del factor  $\gamma_{C-Cl}$  y cálculos <sup>3.28/</sup> para  $N_2$  y  $Br_2$ .

componente de autodispersión (pedestal) de la sección eficaz diferencial, tal discrepancia es debida fundamentalmente a grandes variaciones en intensidad del espectro incidente de neutrones. En efecto, como se muestra en la Fig. 7.7, el cálculo basado en esta teoría predice esta estructura -cualitativa y cuantitativamente- en la función diferencia si una función suave como la (III-22) es empleada. Por otra parte, las oscilaciones que se observan en la Fig. 3.8 para  $Q < 8 \text{ \AA}^{-1}$ , son debidas a la incidencia de la 'estructura líquida', o sea las contribuciones interferentes intermoleculares obviamente no involucradas en la función de ajuste (contribuciones intramoleculares).

Se mencionó en la Sección 3.4.2. el muy buen acuerdo en los valores de la distancia interatómica  $r_{\text{CCl}}$  obtenidos de los diferentes detectores ( $150^\circ$ ,  $90^\circ$  y  $58^\circ$ ), pero también la existencia de una pequeña diferencia sistemática entre ellos. Son varias las posibles causas conducentes a tal situación:

- i) Errores en la calibración de las escalas  $Q$  para cada detector. En las Secciones 3.3.2.b y c se presentaron los métodos empleados en dicha calibración, basados fundamentalmente en el análisis de la dispersión por níquel policristalino. Recientemente Kropff<sup>3.29/</sup> ha desarrollado un método confiable para tal tipo de análisis, según el cual se habría incurrido en inexactitudes en la posición asignada a los picos de Ni utilizados en la calibración. Si bien los errores así cometidos no son mayores que las correcciones por tiempo medio de emisión, y ambos muy pequeños en valor absoluto, la existencia de una formulación intrínsecamente exacta<sup>3.29/</sup> para la interpretación de los datos de dispersión por policristales, debe ser aprovechada en el futuro para la eliminación completa de posibles errores de calibración en la escala  $Q$ .

ii) Otra causa posible de error sistemático en la determinación de  $r_{\text{CCl}}$  es debida al proceso mismo de dispersión neutrónica, más precisamente a la no equivalencia entre sistemas de centro de masa y de laboratorio. En razón de que la masa del neutrón puede ser no despreciable frente a la masa molecular, en la dispersión de gran ángulo los efectos de retroceso pueden ser importantes, originándose así una distorsión significativa en la escala  $Q$  con relación a aquélla definida a través de un dispersor de masa infinita (S.L.  $\equiv$  S.C.M.). Si se supone que la dispersión es debida a moléculas rígidas libres de  $\text{CCl}_4$  (152 amu), se esperaría que las distancias interatómicas observadas fuesen más cortas que las verdaderas, según los factores: 0.995(150°), 0.997(90°) y 0.999(58°). La aplicación de estos factores a los valores determinados de  $r_{\text{CCl}}$ , haría que éstos sean -en todos los casos- bastante más grandes que 1.770 Å; tales valores son poco probables en virtud a los datos pre existentes (ver Tabla III-4), lo cual indica que las correcciones por retroceso son menores que las supuestas (moléculas libres).

La situación puede interpretarse en término de la influencia de las moléculas vecinas, representable como un campo de fuerzas efectivo el cual restringe el movimiento de la molécula central, en particular impidiendo el retroceso libre de ésta. Este comportamiento es una manifestación más del efecto que las propiedades dinámicas del sistema en estudio tienen sobre la distribución angular de los neutrones por él dispersados; la situación planteada sirve para enfatizar la necesidad de mayores esfuerzos -tanto en los aspectos teóricos como experimentales- conducentes a un mejor entendimiento de la incidencia de los efectos de retroceso en las observaciones estructurales.

Dejando ahora de lado los errores sistemáticos que pueden afectar la determinación de distancias interatómicas a partir del espectro observado, subsiste el problema fundamental de la interpretación correcta de aquellas cantidades. El ajuste de las oscilaciones presentes en la sección eficaz diferencial brinda un valor del parámetro  $r$  el cual, por analogía con el formalismo de difracción de electrones, es asociado con  $r_g$ , valor que define una distancia interatómica que es un promedio temporal sobre el movimiento vibratorio. Sin embargo, es de esperar que la dinámica molecular se manifieste de forma diferente ante la interacción nuclear involucrada en la dispersión de neutrones; por tanto parece razonable considerar los valores  $r$  obtenidos en estos experimentos como una primera aproximación, en la medida en que aquéllos son derivados de un espectro de dispersión afectado, sin lugar a dudas, por el movimiento molecular.

La discusión anterior es relevante al problema de la determinación absoluta de la estructura molecular, cuando se busca la caracterización del sistema a través de parámetros intrínsecos no dependientes de la partícula de prueba. Por otra parte, este problema es académico desde el punto de vista del objetivo final en esta clase de estudios: la determinación de la 'estructura líquida'. Para ello se deben substrair las contribuciones de interferencia intra molecular al espectro observado, llámese  $r_g$ ,  $r_a$  o  $r_e$  a la distancia interatómica que caracteriza con propiedad a tales contribuciones.

### 3.7.3. Sobre los demás tetracloruros $XCl_4$ ( $X \equiv Si, Ti, Ge, Sn$ )

Todo el procedimiento de análisis desarrollado en el estudio de  $CCl_4$ , fue aplicado directamente a este conjunto de datos. Por su menor estadística, los mismos no dieron lugar a un estudio detallado como en el primer caso ( $CCl_4$ ), pero sirvieron para confirmar en todos los casos la bondad del procedimiento adoptado.

Los valores obtenidos para las distancias interatómicas  $r_{XCl}$  (Tabla III-6), están en excelente acuerdo con aquéllos obtenidos por difracción de electrones, aun cuando no se aplicó corrección alguna por retroceso molecular. Este resultado refuerza las conclusiones obtenidas en el análisis de  $CCl_4$  (3.7.2.ii), en el sentido que la masa traslacional efectiva que presenta la molécula en el líquido, puede ser mucho mayor que aquélla en estado gaseoso, en virtud a las interacciones con sus vecinas.

#### 3.7.4. Sobre las mezclas $TiCl_4/SiCl_4$ y $TiCl_4/SnCl_4$ :

Resultados muy satisfactorios se obtuvieron con la aplicación del 'método de referencia' al análisis de los datos de mezclas de tetracloruros. Los valores derivados para las distancias interatómicas  $r_{SiCl}$  y  $r_{SnCl}$  están en muy buen acuerdo con los hallados previamente para los líquidos puros.

La ventaja especial que brinda este método es la poca incidencia que sobre la distancia incógnita tienen los efectos de inelasticidad y retroceso mencionados en 3.7.2.ii, por cuanto aquélla es obtenida como diferencia sobre un valor de referencia. O dicho en otras palabras, el  $\Delta r$  puede estar afectado por tales efectos pero en un orden de corrección superior al que pudiere corresponder al  $r$  mismo.

### 3.8. CONCLUSIONES

Se analizaron los datos de sección eficaz diferencial para dispersión de neutrones térmicos por un conjunto de tetracloruros en fase líquida.

Se encontró que una expresión convencional del factor de forma molecular  $f_1(Q)$  produce discrepancias sistemáticas con las amplitudes de oscilación observadas en la componente de interferencia. Fue necesaria entonces la introducción de términos

adicionales -dependientes de la energía- en los factores de Debye-Waller que describen las vibraciones moleculares. Este procedimiento permitió el logro de un muy buen ajuste de los datos experimentales.

Las distancias interatómicas  $r_{\text{XCl}}$  resultaron ser relativamente insensitivas a las magnitudes de los otros parámetros, pero el experimento de alta estadística ( $\text{CCl}_4$ ) mostró una pequeña diferencia sistemática entre los valores obtenidos de espectros a diferente ángulo. Aun cuando tales diferencias son del orden del error estadístico, se consideró la posible contribución de errores de calibración en la escala  $Q$  y de correcciones por efectos de retroceso molecular en el proceso de dispersión. Si bien no fue posible aislar las contribuciones individuales, los resultados indican que las correcciones por retroceso son menores que aquéllas predecibles para un gas molecular.

Se formuló y aplicó un método diferencial para la obtención de información estructural acerca de una molécula incógnita, cuando la otra componente molecular en el líquido mezcla es tomada como referencia. Tal procedimiento ofrece la ventaja de minimizar los problemas relacionados con una caracterización precisa de la dependencia en energía del factor de atenuación vibracional y las posibles correcciones por retroceso. El método puede ser aplicado en un amplio rango de situaciones, particularmente en aquellos casos en que las dos componentes son de estructura similar y en sistemas en los cuales existen cambios estructurales importantes debido a intercambio.

## REFERENCIAS CAPITULO III

- 3.1/ Powles, J.G., Adv. Phys., 22, 1 (1973)
- 3.2/ Blum, L. y Narten, A., Adv. Chem. Phys., 34, 203 (1976)
- 3.3/ Wright, A.C., Adv. Str. Res. Diffr. Meth., 5, 1 (1974)
- 3.4/ Sinclair, R.N., Johnson, D.A.G., Dore, J.C., Clarke J.H., y Wright, A.C., Nucl. Instrum. Meth., 117, 445 (1974)
- 3.5/ Stanton, G.W., Thesis, University of Kent (1976)
- 3.6/ Clarke, J.H., Dore, J.C. y Stanton, G.W., Proceedings of the Conference on Neutron Scattering, Gatlinburg, USA, p. 955 (1976)
- 3.7/ Clarke, J.H., Granada, J.R. y Dore, J.C., Molec. Phys., 37, 1263 (1979)
- 3.8/ Granada, J.R., Stanton, G.W., Clarke, J.H. y Dore, J.C., Molec. Phys., 37, 1297 (1979)
- 3.9/ Clarke, J.H., Dore J.C., Gibson, I.P., Granada, J.R. y Stanton, G.W., Disc. Faraday Soc. 66, 277 (1978)
- 3.10/ Granada, J.R., Dore, J.C. y Clarke, J.H., Molec. Phys., 00, 000 (1979)
- 3.11/ Egelstaff, P.A., Page, D.I. y Powles, J.G., Molec. Phys., 20, 881 (1971)
- 3.12/ Powles, J.G., Molec. Phys., 26, 1325 (1973)
- 3.13/ Clarke, J.H., "Linac Neutron Diffraction Analysis Program, LINDA", AERE Report R-8121 (1975)
- 3.14/ Windsor, C.G. y Sinclair, R.N., Acta Cryst., A32, 395 (1976)
- 3.15/ Windsor, C.G. and Cole, I., Unpublished report (1978)
- 3.16/ Morino, Y., Cyvin, S.J., Kuchitsu, K y Iijima, T., J. Chem. Phys., 36, 1109 (1962)
- 3.17/ Cyvin, S.V., "Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes", 1968. Elsevier.

- 3.18/ Bartell, L.S., Brockway, L.O. y Schwendemann,  
J. Chem. Phys. 23, 1854 (1955)
- 3.19/ Morino, Y., Nakamura, Y. y Iijima, T., J. Chem. Phys.  
32, 643 (1960)
- 3.20/ Reichelt, G., Weidner, J.U., y Zimmerman, H.W.,  
Bar. Bunsenges. Phys. Chem., 78, 1050 (1974)
- 3.21/ Narten, A.H., J. Chem. Phys., 65, 573 (1976)
- 3.22/ van Tricht, J.B., J. Chem. Phys., 66, 85 (1977)
- 3.23/ Rutledge, C.T. y Clayton, G.T., J. Chem. Phys. 63, 2211  
(1975)
- 3.24/ Morino, Y. y Uehara, H., J. Chem. Phys., 45, 4543 (1966)
- 3.25/ Morino, Y. y Murata, Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 38,  
104 (1965)
- 3.26/ Rutledge, C.T. y Clayton, G.T., J. Chem. Phys., 52  
1927 (1970)
- 3.27/ Fujii, H. y Kimura, M., Bull. Chem. Soc. Japan, 43,  
1933 (1970)
- 3.28/ Powles, J.G., Molec. Phys., 36, 1181 (1978)
- 3.29/ F. Kropff, Comunicación privada (1979)

#### IV. LA ESTRUCTURA MOLECULAR DE FOSFORO LIQUIDO A DIFERENTES TEMPERATURAS

##### 4.1. INTRODUCCION

El elemento fósforo (P) se presenta en la naturaleza en una variedad de formas y estados, no conociéndose a la fecha y para la mayoría de los casos, información estructural precisa. Al respecto, J. Donohue ha escrito recientemente <sup>4.1/</sup>: "The structural chemistry of elemental phosphorus is a Comedy of Errors on which the final curtain has not yet descended"; este comentario es por demás explícito e ilustrativo del estado actual del conocimiento y este Capítulo humildemente aspira a no convertirse en el último acto de la Comedia.

Por otra parte, el estudio de fósforo en estado líquido constituye una extensión natural al sistema de tetracloruros dentro del programa general de estudios estructurales en líquidos moleculares; en efecto, en el fósforo líquido las unidades básicas son moléculas tetraédricas  $P_4$ .

No resulta entonces conveniente extender esta Introducción con una exposición histórica de los estudios realizados sobre fósforo; una reseña crítica de los hechos se da en la Referencia <sup>4.1/</sup>. Tampoco se considera necesario insistir en detalles para justificar la realización de los experimentos <sup>4.2, 4.3/</sup> que aquí se presentan, por cuanto el campo se encuentra aún virgen en cuanto a información estructural sobre fósforo blanco se refiere.

En este Capítulo se presenta:

- a) El análisis de los datos experimentales, previamente obtenidos por el Grupo de Kent sobre una muestra de  $P_4$  en fase líquida (50°C) con la utilización de una fuente pulsada de neutrones (LINAC de Harwell).

b) La preparación de muestras, realización de experimentos y análisis de datos para  $P_4$  en fase líquida normal (50°C) y sobre enfriada (30°, 20° y 10°C) y en fase sólida (20°C), con el uso de una fuente monocromática de neutrones (Reactor de Alto Flujo, ILL, Grenoble).

El experimento de LINAC y la obtención de la estructura molecular se describe en la Sección 4.2, mientras que el experimento de Reactor y sus resultados en la forma de estructura intra e intermolecular se presentan en la Sección 4.3. La información obtenida de ambos experimentos es discutida en la Sección 4.4 con especial énfasis puesto en el análisis de la estructura 'líquida' en término de las funciones radiales de correlación intermolecular. Finalmente, las conclusiones del estudio se presentan en la Sección 4.5.

## 4.2. EL EXPERIMENTO DE LINAC

Las mediciones fueron realizadas por el Grupo de Scattering de Neutrones de la Universidad de Kent, empleando una de las primeras versiones del actual TSS (Total Scattering Spectrometer) montado en el LINAC de Harwell. Solamente el análisis de los datos fue llevado a cabo por el autor y los resultados se presentan a continuación, luego de una muy breve descripción del experimento y del procedimiento empleado en la reducción de los datos.

### 4.2.1. Detalles experimentales

Las características de diseño y resolución del difractómetro empleado, son descriptas en la Referencia 4.4/; las mismas son muy similares a las correspondientes al actual TSS (ver Capítulo II), con la única diferencia que en aquél instrumento, los detectores estaban ubicados a 150°, 58°, 28°, y 14°.

La muestra de  $P_4$  líquido se mantuvo a una temperatura de  $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$ , siendo los demás detalles de la experiencia similares a los descritos en la Sección 3.3.1.

Los datos brutos fueron corregidos por fondo, auto absorción en la muestra y dispersión múltiple, en la forma usual a través del programa LINDA<sup>4.5/</sup>.

En la Fig. 4.1 se representa la sección eficaz diferencial observada para el fósforolíquido, obtenida del detector a  $150^\circ$ . La escala de módulos del vector transferencia de impulso,  $Q$ , ha sido definida a través de la expresión (III-14).

#### 4.2.2. Análisis de los datos de LINAC

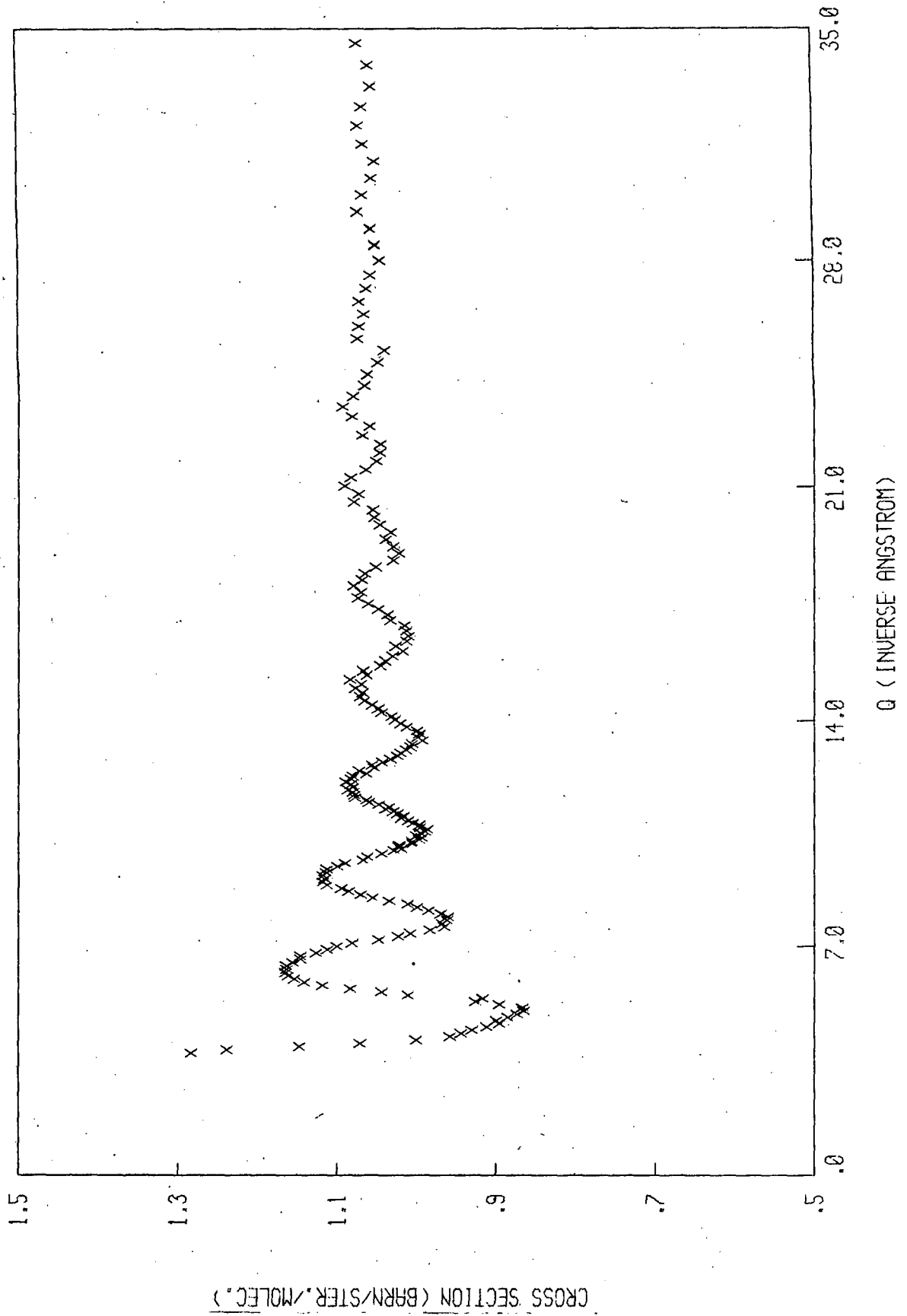
Solamente serán considerados en el presente análisis los datos provenientes del detector a  $150^\circ$ ; la razón es que el interés primario radica en la obtención de la estructura molecular en el líquido y que la estadística de los espectros de menor ángulo es muy pobre.

El primer problema que se presenta en el análisis es aquél planteado por la presencia de inelasticidad en el proceso de dispersión de los neutrones. Tales efectos (Parte 2 de este trabajo) producen, entre otras, distorsiones en la componente de autodispersión de la sección eficaz diferencial con relación al pedestal constante predicho por la aproximación estática.

El procedimiento adoptado para corregir aquellos efectos, es similar al empleado en el caso de  $\text{CCl}_4$  (Sec. 3.4.1.a): se realizó un ajuste preliminar de la componente de interferencia en la sección eficaz diferencial observada, obteniéndose de la diferencia entre ambas, la "componente de autodispersión". Esta última fue representada por una curva empírica, involucrando una corrección del 2% sobre el pedestal constante en la zona de mayor apartamiento ( $Q \approx 14 \text{ \AA}^{-1}$ ) del rango de interés ( $Q > 6 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Figura 4.1

P4 - LINAC - 150



Las secciones eficaces del fósforo líquido sin corregir y corregida, se muestran en la Fig. 4.2. Los datos no corregidos por efectos de inelasticidad se presentan en la parte superior de la figura, juntamente con la curva empírica representativa de la componente de autodispersión; en la parte inferior se muestran los datos corregidos por substracción de la curva empírica y adición del pedestal constante correspondiente.

En el transcurso del análisis se emplearon los siguientes valores para los parámetros nucleares de  $P^{4.6/}$ :

$$\bar{b} = 5.13 \text{ fm}$$

$$\bar{b}^2 = 0.266 \text{ barn ,}$$

y el valor  $\gamma^0 = 13.056 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$  asociado al desplazamiento cuadrático medio alrededor de las posiciones atómicas de equilibrio, debido a las vibraciones moleculares.

La sección eficaz diferencial total observada

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{self}} + \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{int}} \quad (\text{IV-1})$$

se ajustó por una expresión de la forma:

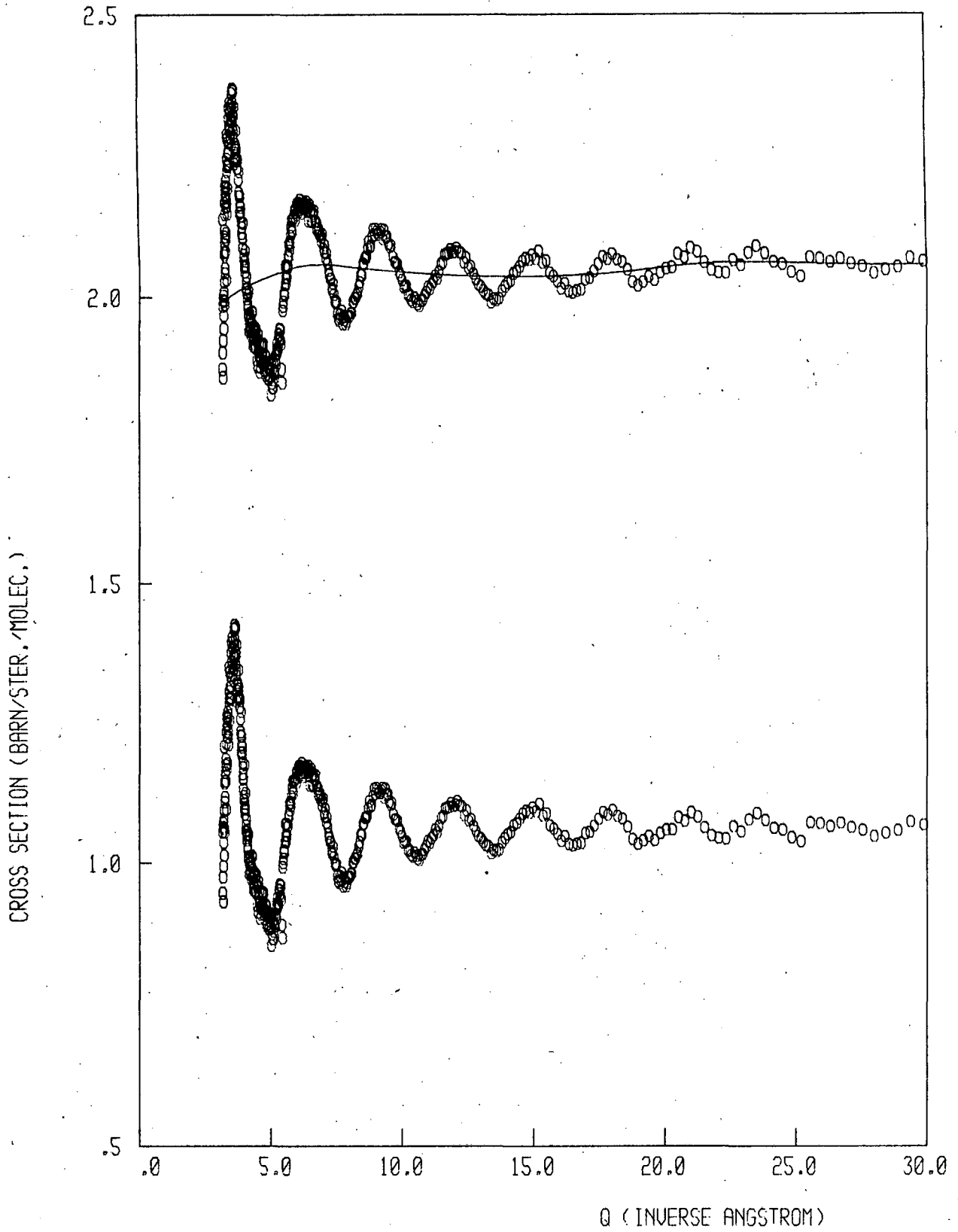
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = A \left\{ 4\bar{b}^2 + 12\bar{b}^2 j_0(Qr_{PP}) \cdot \exp(-\gamma^0 f Q^2) \right\} \quad (\text{IV-2})$$

Aquí A es una constante de normalización general y f es un factor de modificación en el argumento del factor de Debye-Waller. Según los resultados del Capítulo III, la expresión adoptada para f es:

$$f = 1.0 + k_{\mu} \lambda^n \quad (\text{IV-3})$$

Figura 4.2

P4 - LINAC - 150



donde  $k_\mu$  y  $n$  son dos parámetros a ajustar. Obsérvese que (IV-2) en la aproximación estática ( $A = 1$ ,  $f = 1$ ), es la sección eficaz diferencial que se observaría en la dispersión de neutrones por un gas de moléculas  $P_4$  tetraédricas.

Los datos experimentales se ajustaron en el rango  $6.5 \text{ \AA}^{-1} \leq Q \leq 28.4 \text{ \AA}^{-1}$ , obteniéndose los valores de los parámetros que se indican a continuación:

$$A = 1.0006$$

$$n = 1.7 \pm 0.3$$

$$k_\mu = 3.7 \pm 0.5$$

$$r_{P-P} = (2.212 \pm 0.005) \text{ \AA} \quad (\text{IV-4})$$

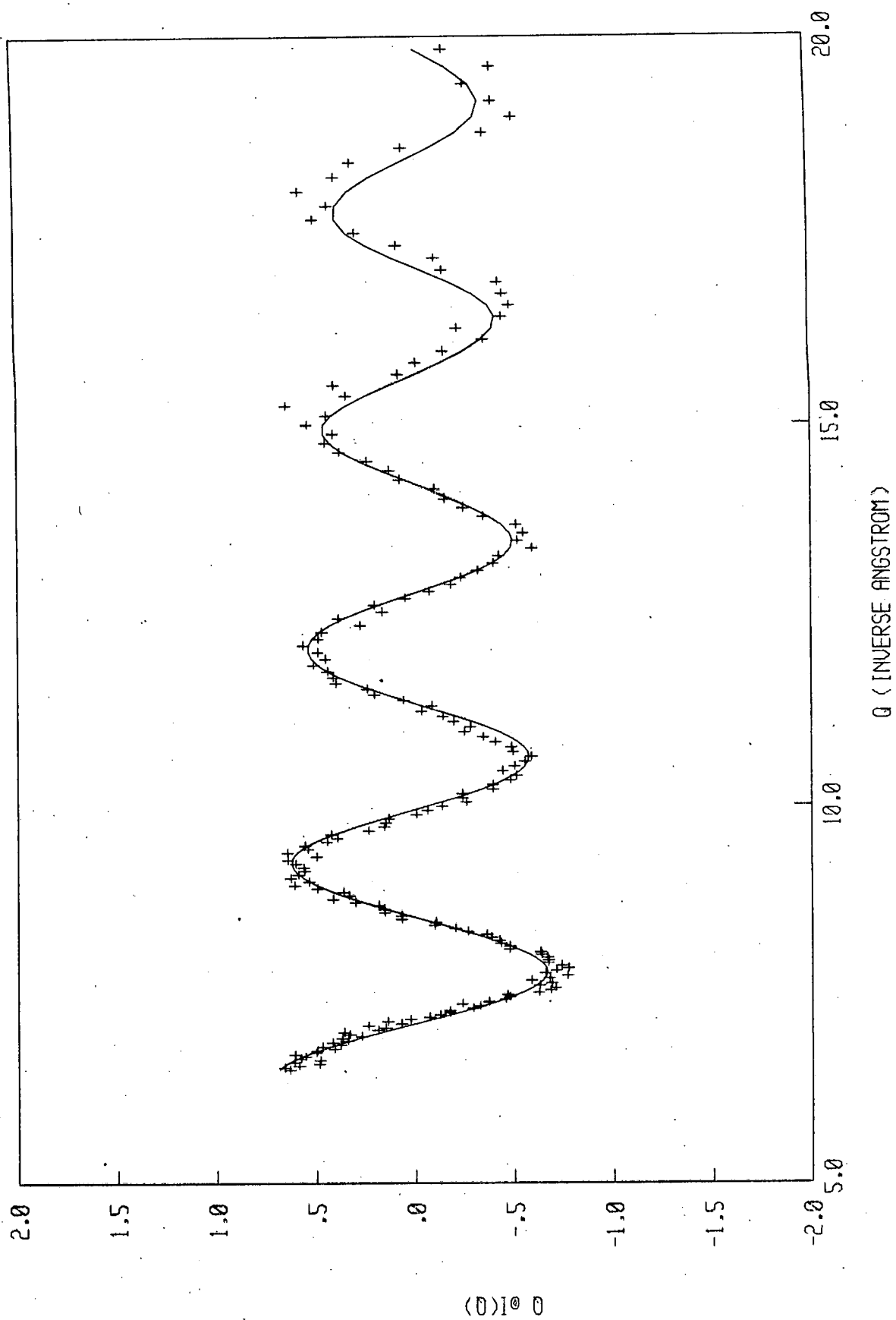
Los errores adjudicados a los parámetros, corresponden a un incremento del 10% en la función de cuadrados mínimos  $\chi^2$  con respecto a su mínimo, para una variación del parámetro en cuestión. No se pretende en este caso considerar en más detalle los valores de los parámetros que caracterizan el factor de modificación  $f$ , por cuanto el experimento no fue realizado para asegurar buena precisión estadística. El valor de la distancia interatómica  $r_{P-P}$  entre átomos de la molécula  $P_4$ , está sin embargo bien definido, comparándose el mismo más adelante con aquéllos obtenidos del experimento de reactor y otros valores citados en la literatura.

Finalmente, en la Fig. 4.3 se muestran las curvas experimental y calculada a través del conjunto (IV-4) de valores, presentadas en forma de la función de interferencia  $Q_i(Q)$  según se obtiene de (III-12):

$$Q_i(Q) \Big|_{\text{exp}} = (4\bar{b}^2)^{-1} Q \frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{int}} \quad (\text{IV-5})$$

Figura 4.3

P4 - LINAC - Q X I(Q)



y

$$Q_i(Q) \Big|_{\text{calc.}} = 3 \frac{\sin(Qr_{P-P})}{r_{P-P}} \cdot \exp(-\gamma^0 f Q^2) \quad (\text{IV-6})$$

En la zona de valores grandes de  $Q$ , se observa un cierto desfase entre las dos curvas, el cual puede ser originado por algunas de las causas que afectan la calibración de la escala  $Q$ , discutidas en 3.3.2.b/c. De cualquier manera, es necesario recordar que para la obtención de los valores óptimos de los parámetros en el proceso de ajuste, los puntos experimentales tienen mayor peso alrededor de  $Q \approx 12 \text{ \AA}^{-1}$ , debido al efecto combinado de la forma del espectro incidente de neutrones y al Jacobiano de la transformación de escalas, de tiempos de vuelo a transferencias de impulso.

#### 4.3. EL EXPERIMENTO DE REACTOR

La así llamada 'estructura líquida', determinada por los términos de interferencia inter molecular en el factor de estructura  $S_m(Q)$ , puede ser obtenida de experimentos de reactor. Las interacciones de mayor alcance, manifiestan su efecto en la zona de valores pequeños de  $Q$ , región ésta plenamente accesible en esta clase de experimentos.

Como parte del programa de estudio integral de la estructura del fósforo blanco en sus estados líquido y sólido, se midió la sección eficaz diferencial de estos sistemas a varias temperaturas, utilizando un haz monocromático de neutrones.

##### 4.3.1. Detalles experimentales

La muestra fue preparada por destilación en vacío de fósforo blanco de 99.9% de pureza inicial; el vapor se condensó en un recipiente cilíndrico de cuarzo amorfo ( $\text{SiO}_2$ ) de 5.03 mm. de radio

interior y 6.33 mm de radio exterior, el cual fue sellado una vez colectado el material suficiente ( $\approx 80$  mm de altura). Las dimensiones de la muestra son entonces tales que 8.3% de la intensidad total del haz incidente es dispersado.

Las mediciones se realizaron en el instrumento D4 (Secc. 2.2) del Reactor de Alto Flujo del Instituto Laue-Langevin (ILL) en Grenoble (Francia), empleando neutrones de longitud de onda asociada  $\lambda_0 \approx 0.7 \text{ \AA}$ . Se usó un haz de sección rectangular de 50 mm de altura y 14 mm de ancho y la cámara en la cual se ubicó la muestra fue evacuada, de manera de reducir el efecto de la dispersión en el aire; el mismo se manifiesta en la forma de un marcado incremento en el fondo que se observaría a pequeños ángulos.

Se colectaron datos en el intervalo angular de  $1.4$  a  $140^\circ$ , en posiciones separadas  $0.1875^\circ$  entre sí. Tal separación es la existente entre alambres del multidetector y habiéndose éste programado a moverse en pasos de  $0.75^\circ$ , cada posición fue tomada sucesivamente por cinco de los veinte elementos del multidetector.

Se realizaron mediciones sobre fósforo líquido a las siguientes temperaturas:  $50^\circ\text{C}$  (normal <sup>4.7/</sup>),  $30^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$  y  $10^\circ\text{C}$  (sobreenfriado) y además sobre una forma sólida a  $20^\circ\text{C}$ . La temperatura de la muestra en cada caso fue lograda y controlada por un calefactor de efecto Peltier <sup>4.8/</sup> ubicado en la base del recipiente, con una estabilidad de  $\pm 0.3^\circ\text{C}$ ; la posible existencia de un gradiente de temperatura entre las partes superior e inferior de la muestra fue monitoreada a través de termocuplas montadas en dichos puntos, sin detectarse variaciones mayores que el rango de estabilidad del sistema.

Cada medición involucró la obtención de la distribución angular de los neutrones dispersados por el sistema muestra-recipiente más el contaje de fondo (SCB); se midieron además las distribuciones debidas a recipiente vacío más fondo (CB) y fondo solamente (B), juntamente con aquella (VB) originada por una barra de vanadio de 12 mm de diámetro.

Los datos se acumularon en cinta magnética durante la realización de las mediciones, siendo posteriormente leídos y sometidos a un procesamiento preliminar por un sistema de programas de computadora existente en ILL<sup>4.9/</sup>.

En la Fig. 4.4 se muestran las distribuciones angulares como surgen del pre procesamiento, correspondientes a uno de los líquidos medidos (50°C) juntamente con las mediciones complementarias de recipiente (CB), vanadio (VB) y fondo (B).

#### 4.3.2. Reducción de datos

En la Fig. 4.5 se grafican dos de las distribuciones angulares, presentadas en la Fig. 4.4, la del líquido normal más recipiente (SC) y aquella correspondiente al recipiente vacío (C), luego de la substracción del fondo.

Los datos fueron reducidos según el procedimiento descrito en la Sección 2.3.1, el cual involucra la remoción de la contribución del recipiente y la normalización de las distribuciones angulares. De acuerdo a las expresiones (II-3) y (II-4), el proceso de reducción requiere el uso de factores de atenuación los cuales son calculados según el formalismo de Paalman y Pings<sup>4.10/</sup>. La evaluación de aquéllos se efectuó mediante un programa de computadora<sup>4.11/</sup>, el cual requiere como datos de entrada, los valores de las magnitudes geométricas del dispersor (muestra más recipiente vacío), las constantes neutrónicas y las densidades (de número) moleculares.

Para el cálculo de la densidad del fósforo blanco en estado líquido, se empleó la fórmula<sup>4.12/</sup>:

$$d(\text{gm/cm}^3) = 1.7862 - 9.195 \times 10^{-4} \times T \quad , \quad (\text{IV-7})$$

válida para el rango  $10^\circ\text{C} < T < 280^\circ\text{C}$ , mientras que para el sólido (blanco) a  $T = 20^\circ\text{C}$  se empleó el valor<sup>4.13/</sup>

$$d(\text{gm/cm}^3) = 1.828 \quad (\text{IV-8})$$

Figura 4.4

P4 - REACTOR - NORMAL LIQUID

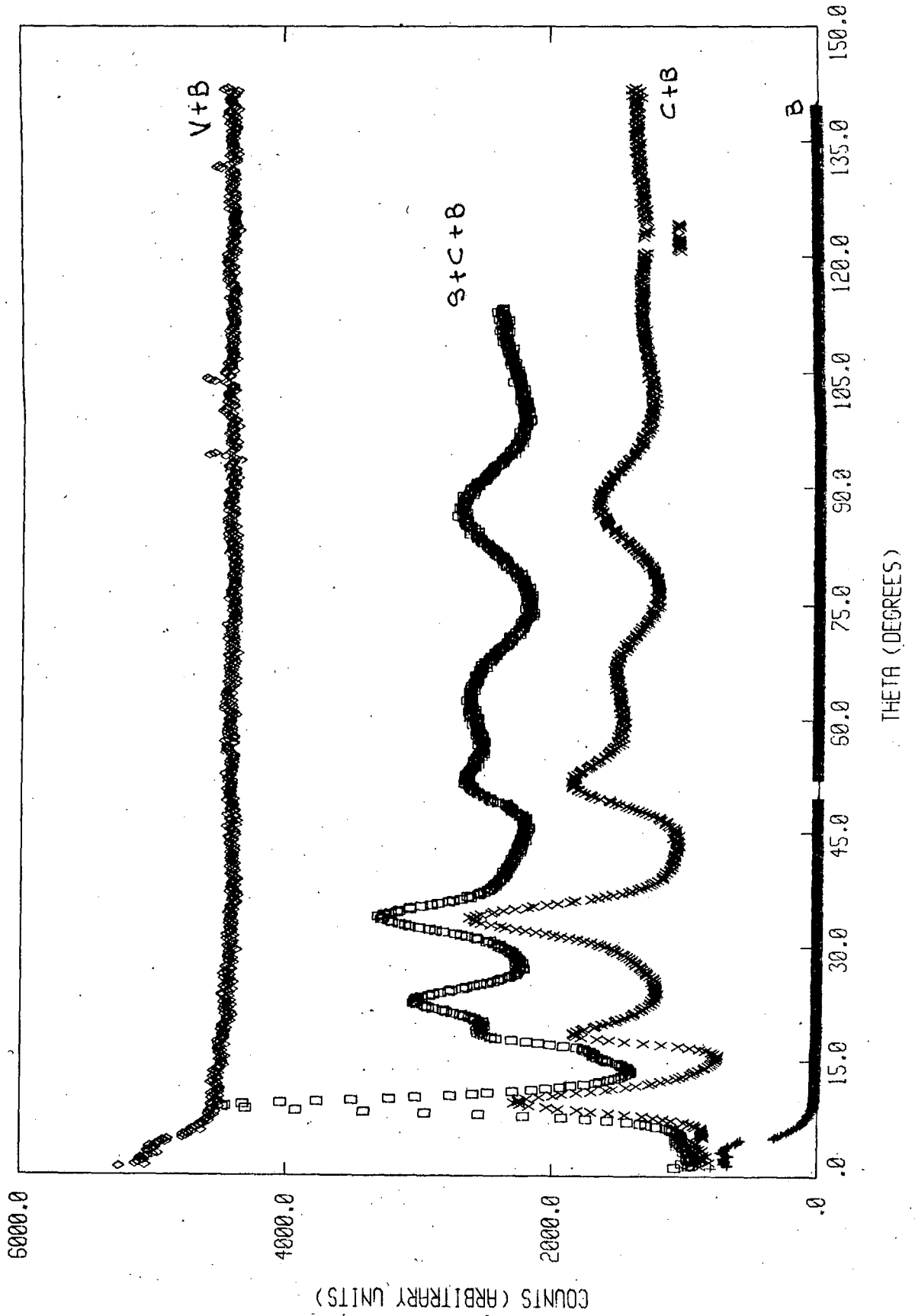
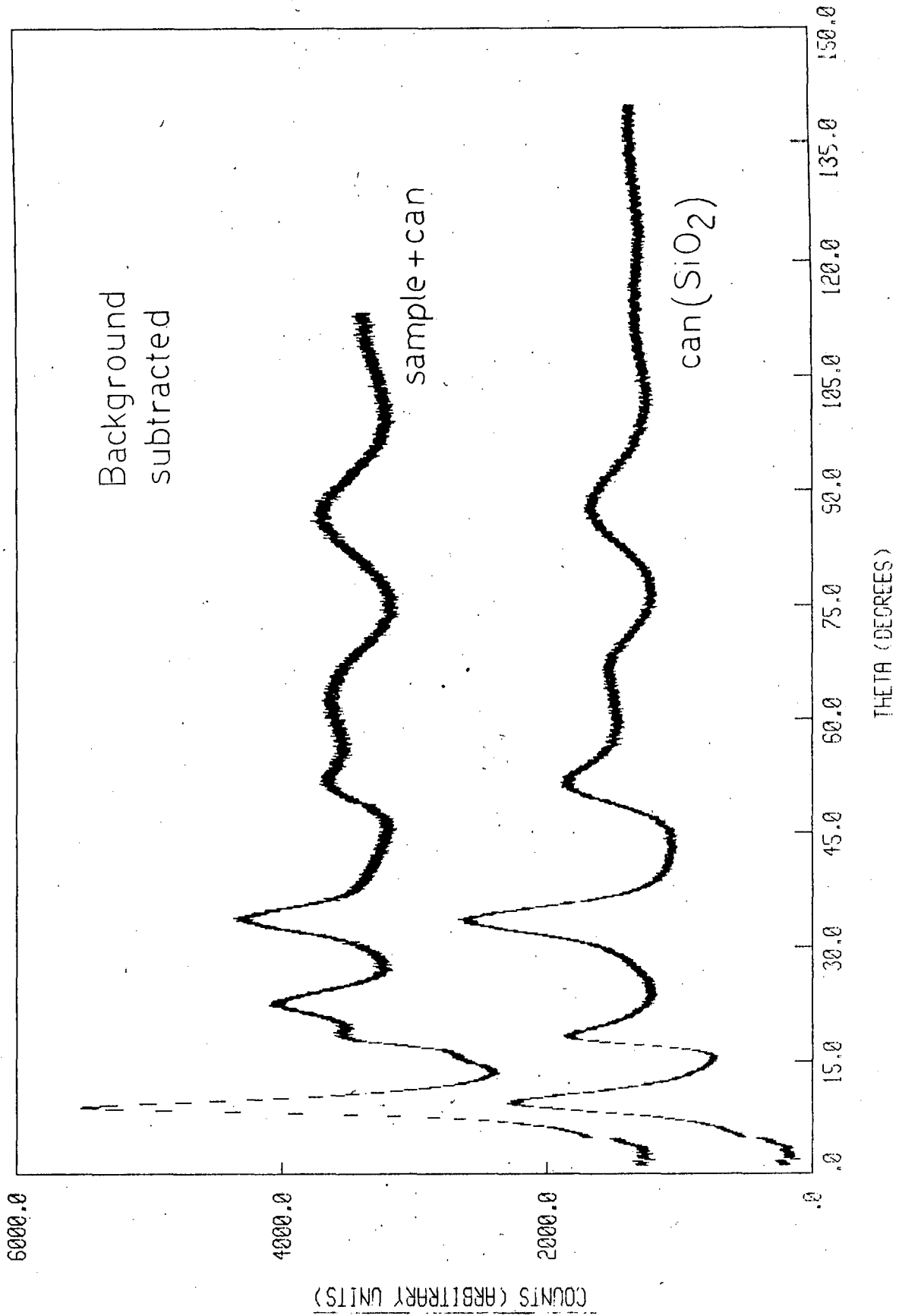


Figura 4.5



De (IV-7) y (IV-8), conjuntamente con el valor  $\rho$  (gm/mol) = 123.895 para el peso molecular (de  $P_4$ ), se obtuvieron las densidades de número  $n$  que se dan en la Tabla IV-1. Las correspondientes cantidades para el recipiente ( $SiO_2$ ) y el vanadio se obtuvieron de la Ref. 4.14, mientras que las secciones eficaces fueron tomadas de Ref. 4.6.

TABLA IV-1

Constantes neutrónicas y densidades de número molecular empleados para el cálculo de los factores de atenuación.

	T (°C)	$\sigma_{scat.}$ (barns.molec. <sup>-1</sup> )	$\sigma_{abs}^{(*)}$ (barns.molec. <sup>-1</sup> )	n (molec.Å <sup>-3</sup> )	Estado
Vanadio	20	4.98	1.966	7.0455 10 <sup>-2</sup>	Sólido
SiO <sub>2</sub>	20	10.63	0.062	2.195 10 <sup>-2</sup>	"
Fósforo blanco	20	13.37	0.310	0.889 10 <sup>-2</sup>	"
	50	13.37	0.310	0.846 10 <sup>-2</sup>	Líquido
	30	13.37	0.310	0.855 10 <sup>-2</sup>	"
	20	13.37	0.310	0.859 10 <sup>-2</sup>	"
	10	13.37	0.310	0.864 10 <sup>-2</sup>	"

Los factores de atenuación  $f_{\delta}(\theta)$  fueron entonces calculados en función de  $\theta$  y los resultados se expresaron en término de una representación lineal en  $\theta$  para la inversa de  $f_{\delta}$ :

$$[f_{\delta}(\theta)]^{-1} \equiv m_{\delta}\theta + b_{\delta} \quad , \quad \delta \equiv \begin{cases} MR \\ R \end{cases} \quad (IV-9)$$

(\*) Valores calculados para  $\lambda = 0.696 \text{ \AA}$ .

En esta expresión, el ángulo  $\theta$  se toma en grados. MR denota "muestra + recipiente" mientras que R lo hace por "recipiente vacío". En la Tabla IV-2 se dan los valores de los parámetros que definen las  $f_{\delta}(\theta)$  de acuerdo a (IV-9).

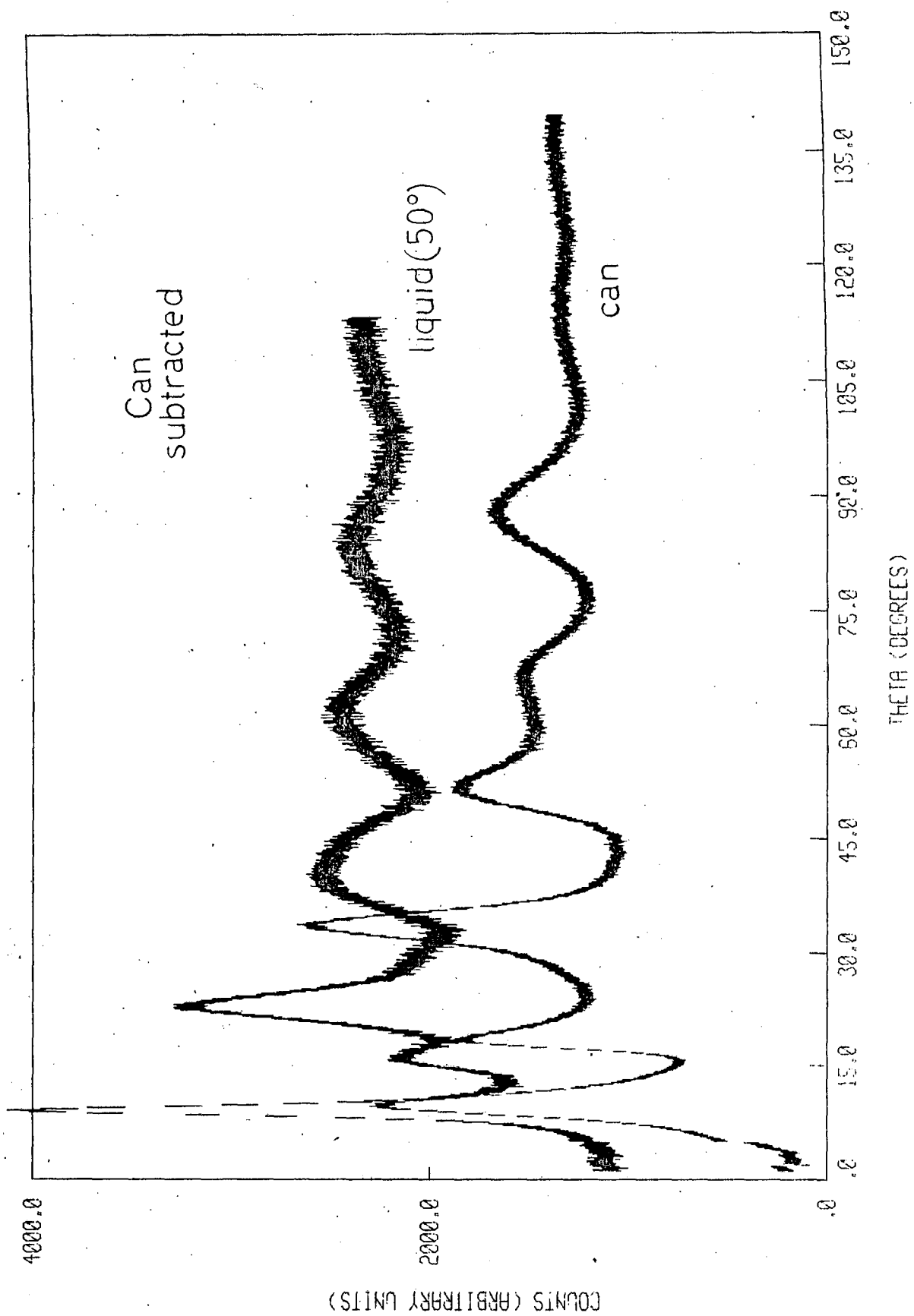
TABLA IV - 2

	T/°C	$m_{\delta}$	$b_{\delta}$
MR	50	$9.6 \times 10^{-6}$	0.8432
R		$-2.7 \times 10^{-5}$	0.8955
MR	30	$9.8 \times 10^{-6}$	0.8423
R		$-2.7 \times 10^{-5}$	0.8951
MR	20	$9.9 \times 10^{-6}$	0.8419
R		$-2.7 \times 10^{-5}$	0.8949
MR	10	$10 \times 10^{-6}$	0.8415
R		$-2.7 \times 10^{-5}$	0.8947
MR (sólido)	20	$1.1 \times 10^{-5}$	0.8390
R		$-2.8 \times 10^{-5}$	0.8937

La distribución angular correspondiente al líquido 'normal' (50°C), luego de sustraída la contribución del recipiente, se muestra en la Fig. 4.6, graficándose asimismo aquélla correspondiente al recipiente vacío ( $\text{SiO}_2$ ) a efectos comparativos.

Los datos experimentales se corrigieron por efectos de dispersión múltiple de neutrones en la muestra, según la fórmula (II-5); el porcentaje P de aquéllos que arribaron al detector luego de sufrir más de una colisión, fue calculado por un método de Monte Carlo<sup>4.1</sup> resultando  $P = 6.1\%$ . Este mismo elemento de cálculo se empleó para

Figura 4.6



la evaluación del factor de atenuación correspondiente al espectro dispersado por la barra de vanadio, siendo entonces los datos normalizados a escala absoluta de secciones eficaces a través de la fórmula (II-6). Se encuentra que las distintas mediciones están montadas sobre pedestales que difieren en  $\pm 2\%$  del valor calculado, debido a incertezas en el proceso de normalización.

### 4.3.3 Análisis de los datos

#### 4.3.3.a. La estructura molecular:

Las secciones eficaces diferenciales medidas deben ser corregidas por los efectos de inelasticidad causantes de apartamientos de la aproximación estática, previamente a la extracción de la información estructural en aquéllas contenida. De acuerdo al formalismo de Placzek (ver Cap. V), en primer orden es sólo necesario efectuar correcciones a la componente de autodispersión, puesto que la de interferencia (en este orden) está dada directamente por la aproximación estática (el primer momento de frecuencia de la función de dispersión  $S_{int}(Q, \omega)$  es nulo).

En esta formulación, la sección eficaz de autodispersión observada está dada por 4.16/:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{self}}^{\text{obs}} = \sum_n b_n^2 \left\{ 1 - \left( \frac{m}{\mu_n} \right) \left[ \alpha_d \sin^2(\theta/2) - \frac{k_B T}{2E_0} \left( 1 + \beta_d \sin^2(\theta/2) \right) \right] \right\} \quad (\text{IV-10})$$

donde  $\mu_n$  es una masa efectiva asociada al átomo  $n$  en la molécula,  $\theta$  es el ángulo de dispersión y  $\alpha_d$ ,  $\beta_d$  son constantes 4.17/ vinculadas con la eficiencia del detector para la longitud de onda  $\lambda_0$  asociada a los neutrones incidentes con energía  $E_0$ .

En la región de valores grandes de  $\theta$ , los términos oscilatorios en la componente de interferencia están dominados por efectos de

coherencia intramolecular (Secc. 3.2), luego la sección eficaz diferencial total observada está representada por:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{obs}} = \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{self}}^{\text{obs}} + \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{int}}^{\text{stat.}} \quad (\text{IV-11})$$

donde  $\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{self}}^{\text{obs}}$  está dada por (IV-10) y en la región que nos interesa es (c.ref. (III-11)):

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{int}}^{\text{stat.}} = \sum_{i \neq j} \bar{b}_i^* \bar{b}_j j_0(Qr_{ij}) \exp(-\gamma_{ij} Q^2) \quad (\text{IV-12})$$

donde  $Q = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda_0$ . La forma explícita de (IV-12) para la molécula tetraédrica de fósforo,  $P_4$ , resulta:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{int}}^{\text{stat.}} = 12\bar{b}_P^2 j_0(Qr_{P-P}) \exp(-\gamma_{P-P} Q^2), \quad (\text{IV-13})$$

siendo  $r_{P-P}$  la distancia interatómica y  $\gamma_{PP}$ , argumento del factor de Debye-Waller, da cuenta del efecto de las vibraciones moleculares, estando vinculado al apartamiento cuadrático medio alrededor de las posiciones atómicas de equilibrio por:

$$\gamma_{ij} = f \gamma_{ij}^0 = \frac{1}{2} f \langle u_{ij}^2 \rangle \quad (\text{IV-14})$$

$f$  es el factor de modificación definido y discutido en Secc. 3.4.1.a.

Los datos experimentales se ajustaron en forma preliminar para valores de  $\theta \gtrsim 40^\circ$  ( $Q \gtrsim 6.2 \text{ \AA}^{-1}$ ), por las expresiones (IV-10) y (IV-12) combinadas según (IV-11). Se emplearon en el proceso los valores de  $\bar{b}$ ,  $\bar{b}^2$  y  $\gamma^0$  dados en Secc. 4.2.2., con  $f = 1$  (aproximación estática), puesto que el objetivo fundamental en esta etapa era la obtención de masas efectivas que representasen los efectos

de inelasticidad sobre la componente de autodispersión. Asimismo, para la longitud de onda de los neutrones en el experimento ( $\lambda_0 \approx 0.7 \text{ \AA}$ ) y según las características de la función eficiencia del multidetector (exponencial,  $\lambda_d = 0.307 \frac{4.11}{\text{Å}}$ ), se emplearon los valores:

$$\alpha_d = 3.476$$

$$\beta_d = 1.712$$

(IV-15)

De este proceso preliminar de ajuste se obtuvo para los líquidos la masa efectiva  $\mu_p = (2.7 \pm 0.2) \times M_p$ , donde  $M_p = 30.98$  amu es la masa del átomo de fósforo. Las implicancias de este resultado se discuten en la Sección 4.4.

El ajuste efectuado sobre las secciones eficaces diferenciales medidas para las muestras sólidas sólo permitió asegurar que la masa efectiva debía ser  $\mu_p > 20 \times M_p$ .

De acuerdo a estos resultados únicamente los datos correspondientes a las muestras líquidas debieron ser corregidos por los efectos de inelasticidad sobre la componente de autodispersión.

Las secciones eficaces diferenciales (totalmente corregidas) de las muestras líquidas y sólidas, se presentan en las Figs. 4.7 y 4.8, respectivamente. (Nótese que las curvas están desplazadas entre sí por 1 barn.ster.<sup>-1</sup>molec<sup>-1</sup>.)

Un procedimiento de ajuste similar al discutido en los párrafos anteriores, fue aplicado a los datos corregidos; como antes, este ajuste 'fino' se realizó para valores grandes de  $\theta$ , buscando extraer la mejor información posible acerca de la estructura molecular. Se empleó en este caso la expresión:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \equiv X_1 \left\{ 4\bar{b}_P^2 + 12\bar{b}_P^2 \cdot \frac{\sin[4\pi\sin(\theta/2)X_3]}{[4\pi\sin(\theta/2)X_3]} \times \exp[-\Gamma X_2 \sin^2(\theta/2)] \right\}$$

(IV-16)

Figura 4.7

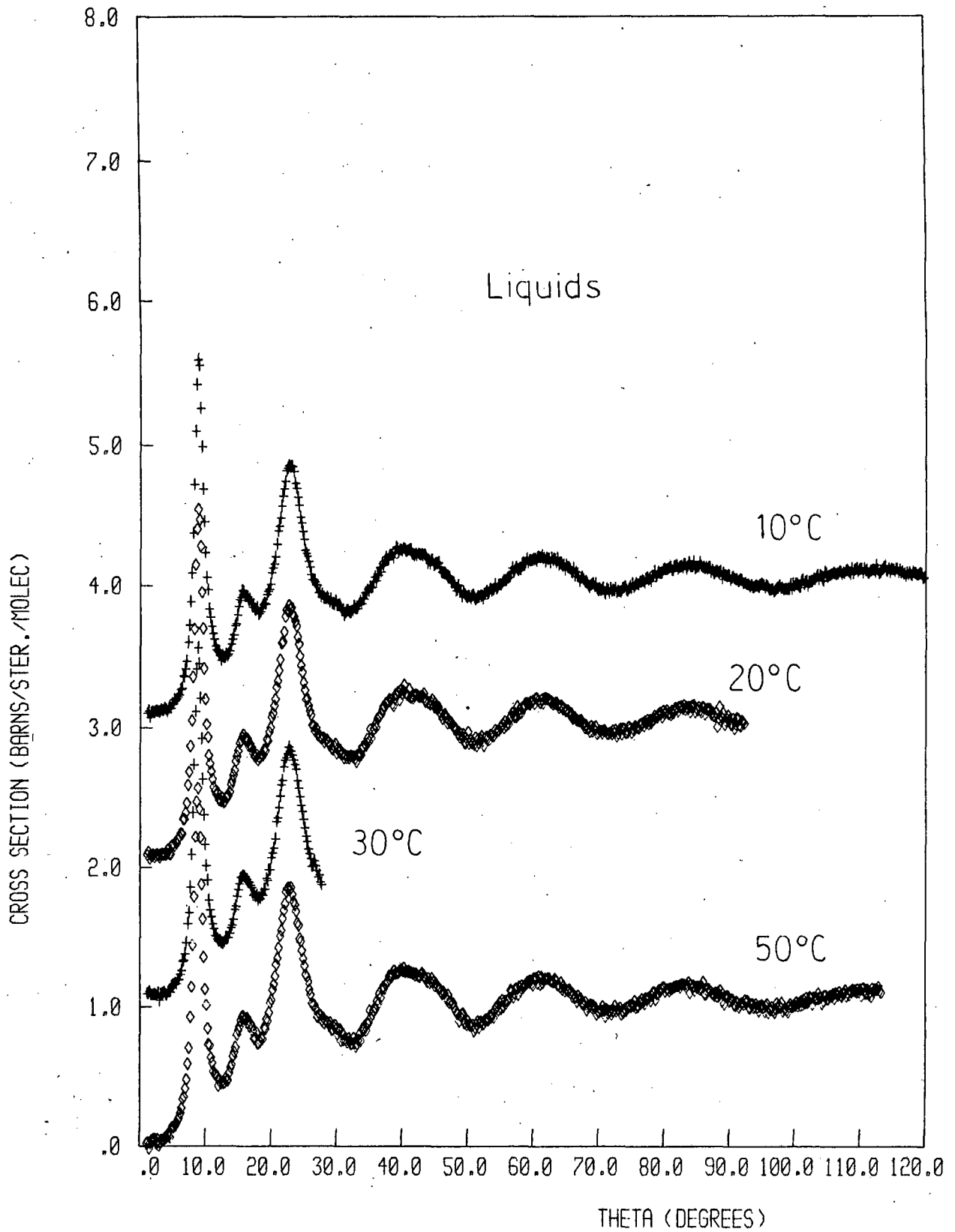
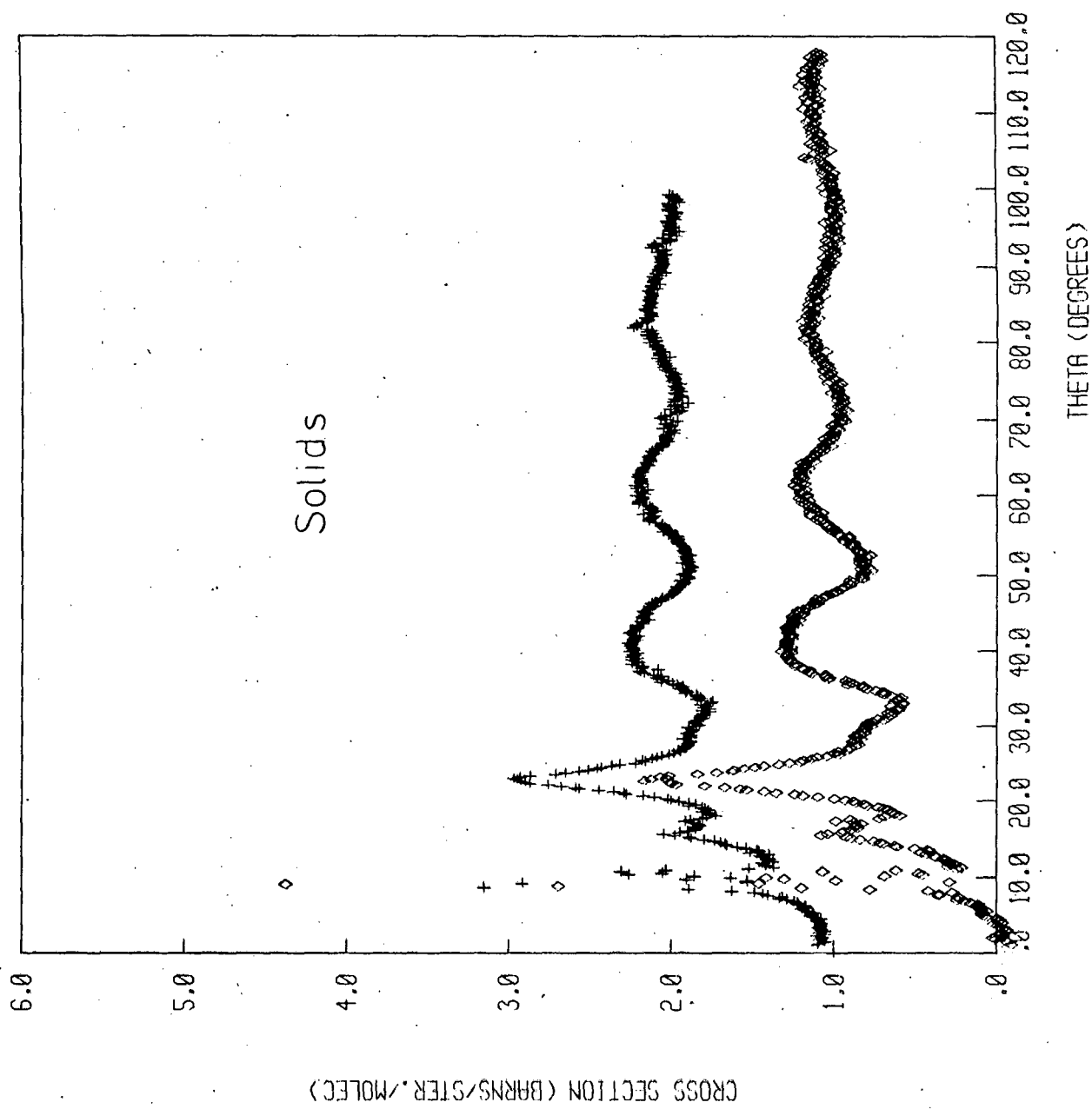


Figura 4.8



en la cual los parámetros de ajuste  $X_i$  representan:

$X_1 \equiv$  constante multiplicativa de escala,

$X_2 \equiv$  valor del factor de modificación  $f$ ,

$X_3 \equiv$  cociente de la distancia interatómica y la longitud de onda de los neutrones incidentes,  $r_{p-p}/\lambda_0$ ,

y donde  $\Gamma$  queda definida por la identidad:

$$\Gamma \sin^2(\theta/2) \equiv \gamma_{PP}^0 Q^2 = \left(\frac{4\pi}{\lambda_0}\right)^2 \gamma_{P-P}^0 \cdot \sin^2(\theta/2)$$

Los resultados del proceso se presentan en la Tabla IV-3, en la forma de valores óptimos de los parámetros.

TABLA IV-3

Valores de los parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales, en la región de  $\theta$  grandes.

Muestra	Rango $\theta$	No. puntos	$X^2/\text{No.}$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$r$ ( $\lambda_0 = 0.696 \text{ \AA}$ )
Lfq. (50°C)	39.9-112.7	389	$4.8 \cdot 10^{-4}$	1.00	1.63	3.1773	2.211
Lfq. (20°C)	39.9-91.7	277	$4.6 \cdot 10^{-4}$	1.00	1.75	3.1746	2.210
Lfq. (10°C)	39.9-98.8	315	$3.2 \cdot 10^{-4}$	1.00	1.78	3.1739	2.209
Sól. (20°C)	39.9-98.8	315	$6.4 \cdot 10^{-4}$	1.00	1.71	3.1749	2.210
Sól. 'A' (20°C)	39.9-117.4	414	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.98	1.10	3.1769	2.211

Se ha llamado "Sólido 'A' (20°C)" a la muestra envejecida, esto es, aquella irradiada al comienzo del experimento tal como se encontraba 10 días después de su preparación. Se observó que la misma presentaba un gran vórtice ('phosphorous snake') en su centro,

con las paredes de aquél mostrando un alto grado de cristalización. Como consecuencia, se presentaron problemas para la normalización absoluta de esta medición, por desconocimiento de la cantidad precisa de material vista por el haz de neutrones. La periodicidad en las oscilaciones de la distribución medida no está sin embargo afectada directamente por incertezas en la escala de amplitudes y por consiguiente, esta medición fue considerada en la determinación de la distancia interatómica en la molécula tetraédrica  $P_4$ .

Los valores de  $r_{p-p}$  obtenidos de diferentes mediciones están en excelente acuerdo; la aparente variación sistemática con la temperatura en los líquidos debe ser considerada como fortuita, puesto que dicha variación es menor que el error estadístico que afecta a cada uno de los valores de  $r_{p-p}$  ( $\pm 0.004$ ). Se concluye entonces que, dentro de la precisión del presente experimento, la estructura de la molécula no se modifica en los distintos sistemas estudiados.

En cuanto al factor de modificación  $f(X_2)$ , los valores extraídos de las diferentes mediciones también están en muy buen acuerdo, considerando el error que afecta a cada uno de ellos ( $\pm 0.2$ ).

Estos resultados son discutidos con mayor detalle en la Sección 4.

En las Figs. 4.9 a 4.12 se muestran las curvas experimentales y calculadas para cada muestra en término de la función de interferencia  $Q_i(Q)$  tal como se definió en (IV-5) y (IV-6), con  $Q$  definida en (III-4).

#### 4.3.3.b. La función de distribución radial:

La sección anterior estuvo dedicada a la obtención de la estructura molecular, cuyos efectos dominan el factor de estructura del líquido,  $S_m(Q)$ , en la región de valores grandes de  $Q$  (típicamente

Figura 4.9

P4 -  $Q \times I(Q)$  - REACTOR NORMAL LIQUID 50C

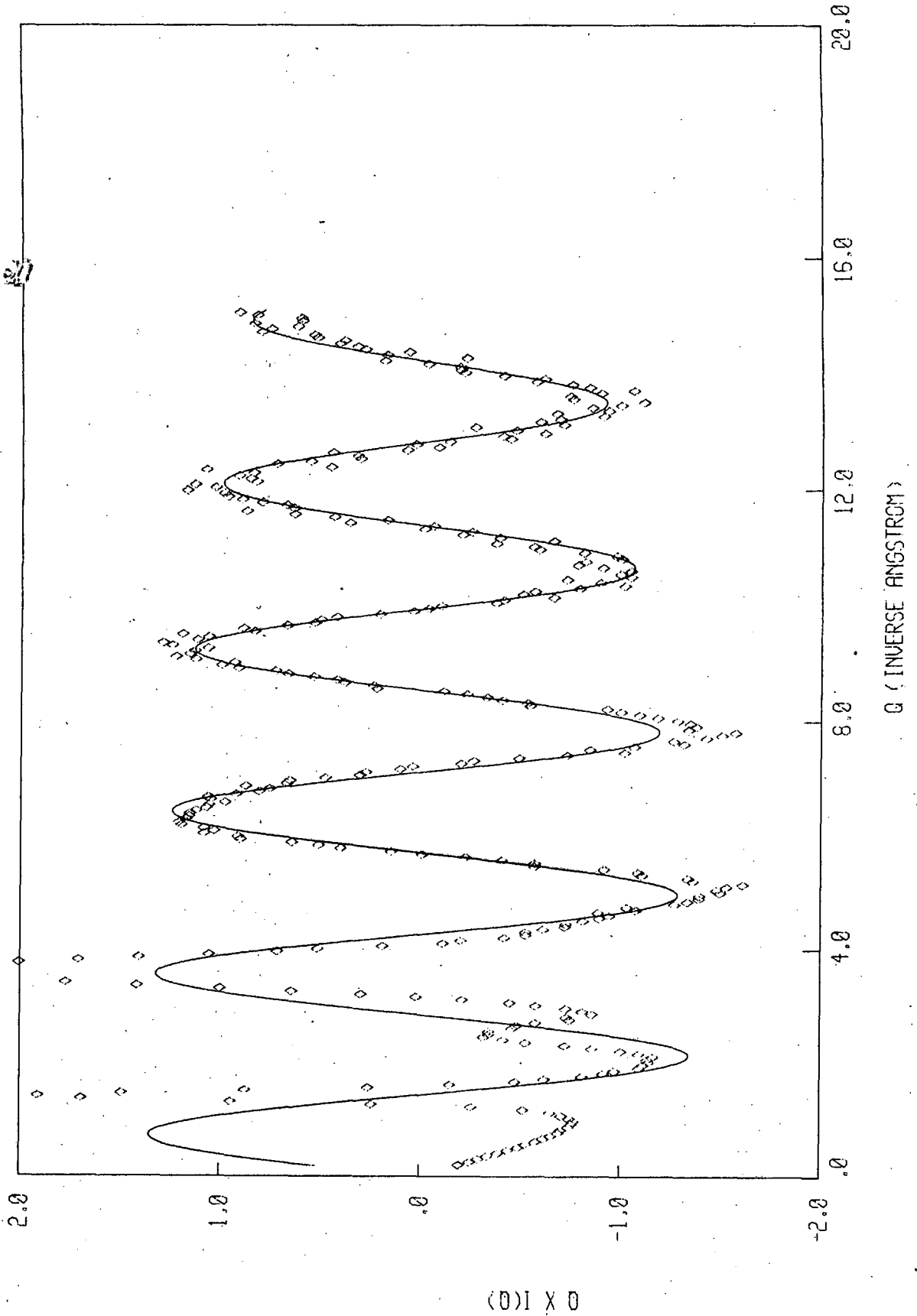


Figura 4.10

P4 - Q X I(Q) - REACTOR SUPERC. LIQUID 20C

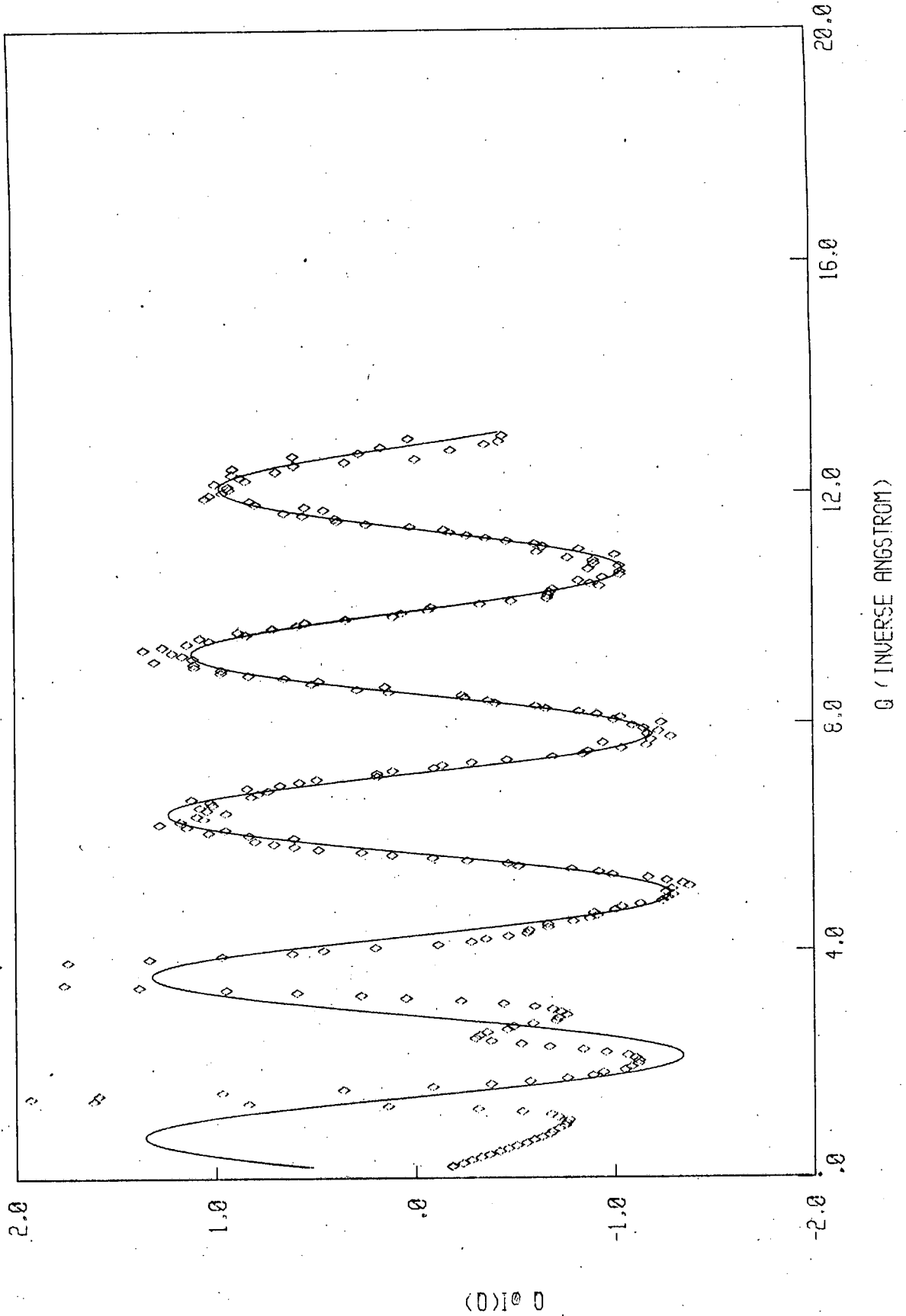


Figura 4.11

P4 - REACTOR - Q X I(Q) - 10C

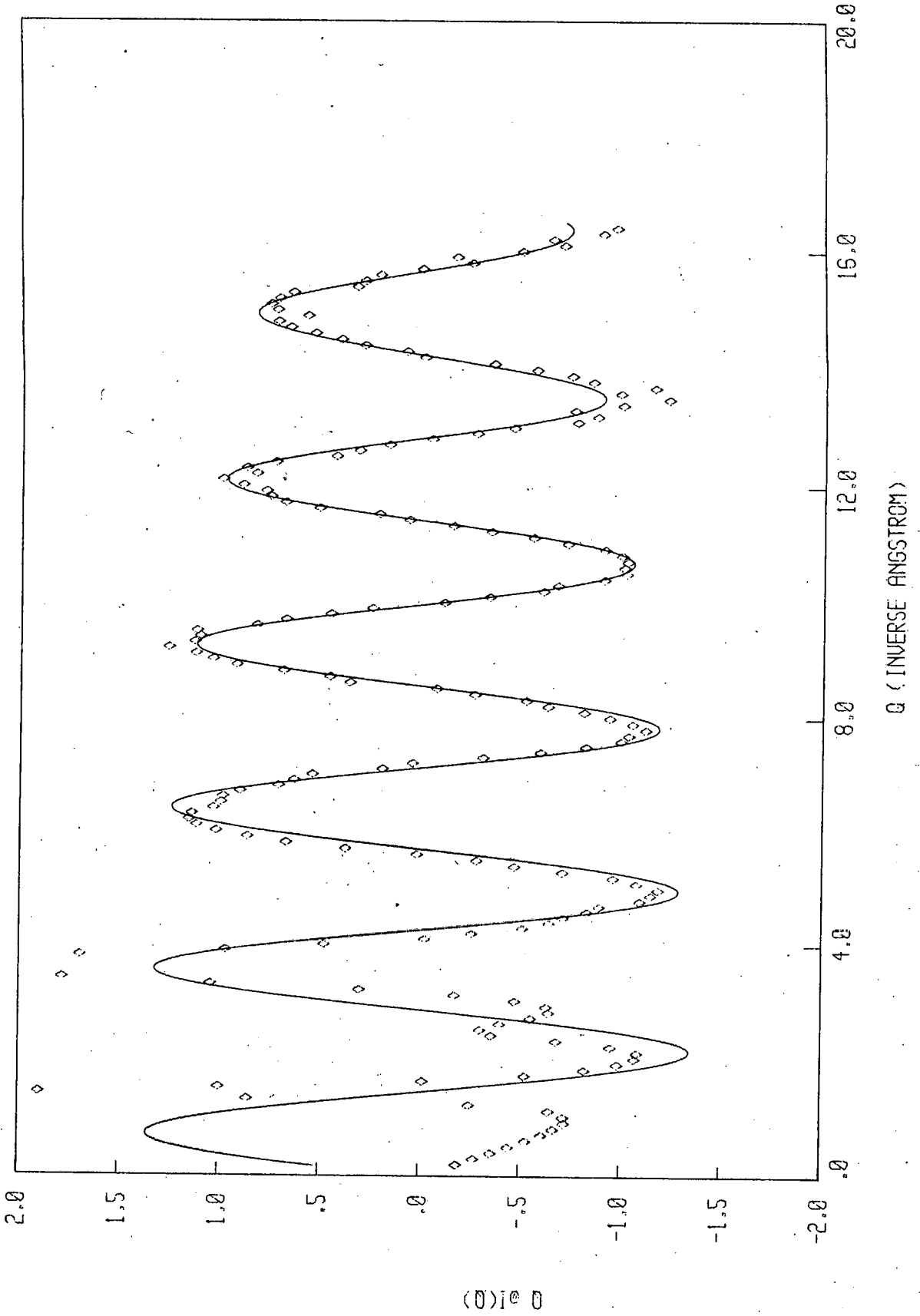
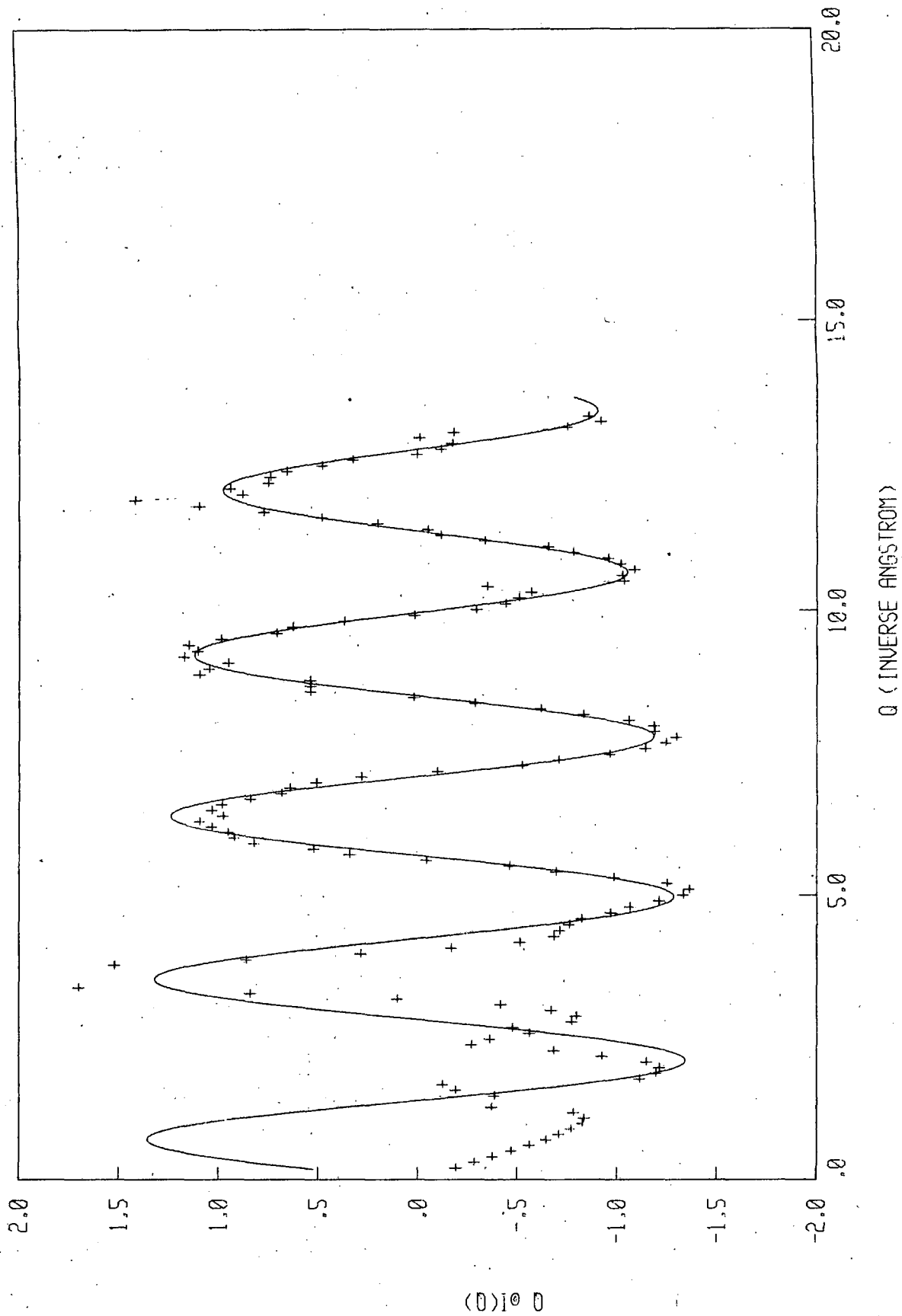


Figura 4.12

P4 - REACTOR - AM 20C: Q X I(Q)



$Q \gtrsim 7 \text{ \AA}^{-1}$ ). Por otra parte, las correlaciones intermoleculares -de mayor alcance- manifiestan sus efectos en la región de  $Q$  pequeños y están representadas por la función  $D_m(Q)$  (c.ref.Seccl.6):

$$D_m(Q) = S_m(Q) - f_1(Q) \quad , \quad (\text{IV-17})$$

donde  $f_1(Q)$  es el factor de forma molecular.

En (I-45) se definió la función de interferencia  $i_{SM}(Q)$  para el sistema molecular:

$$i_{SM}(Q) = \frac{\left( \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell} \right)^2}{\sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell}^2} S_m(Q) - 1 \quad (\text{IV-18})$$

la cual tiende a la función de interferencia molecular,  $i_M(Q)$ , en la región de  $Q$  grandes:

$$\text{"}Q \text{ grandes"} \rightarrow S_m(Q) \rightarrow f_1(Q) \quad ,$$

$$\therefore i_{SM}(Q) \rightarrow i_M(Q) = \frac{\left( \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell} \right)^2}{\sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell}^2} \cdot f_1(Q) - 1 \quad (\text{IV-19})$$

La función de interferencia del sistema,  $i_L(Q)$ , característica de los efectos de interferencia intermoleculares y definida por la expresión:

$$i_{SM}(Q) = i_M(Q) + i_L(Q) \quad , \quad (\text{IV-20})$$

está entonces asociada a  $D_m(Q)$ , según se obtiene inmediatamente de (IV-17) a (IV-19):

$$i_L(Q) = \frac{\left( \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell \right)^2}{\sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell^2} \cdot D_m(Q) \quad (\text{IV-21})$$

Es la función transformada de Fourier de  $i_L(Q)$ :

$$d_L(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q i_L(Q) \sin(Qr) dQ \quad , \quad (\text{IV-22})$$

la que provee una base conveniente y simple para el análisis de la distribución radial de centros dispersores ubicados en moléculas distintas de aquélla que contiene al átomo en el origen.

Antes de considerar la distribución promedio de átomos en el espacio real para una dada muestra, es interesante observar en más detalle las diferencias que existen entre los espectros medidos, en la zona de  $Q$  (ó  $\theta$ ) pequeños. En las Figs. 4.13 y 4.14 se muestran las secciones eficaces diferenciales medidas para las distintas muestras, en el rango  $\theta < 30^\circ$  ( $Q < 4.65 \text{ \AA}^{-1}$ ).

El grupo correspondiente a los líquidos (normal y sobre enfriados) está caracterizado por curvas relativamente suaves y de formas muy similares. Las dos curvas correspondientes a los sólidos, si bien presentan un comportamiento parecido al de los líquidos, muestran asimismo importantes diferencias. El primer pico ( $\theta \approx 9^\circ$ ) en este segundo grupo ha duplicado su altura, con reducción de su ancho, convirtiéndose prácticamente en un pico de Bragg; picos de características similares pero de menor intensidad aparecen claramente definidos al lado del primero, los cuales no existen para los líquidos; el pico suave que se observa en las secciones eficaces del primer grupo alrededor de  $\theta \approx 16^\circ$ , tiene, en el caso de los sólidos, superpuestos dos pequeños picos de ancho reducido; finalmente, el pico centrado en  $\theta \approx 23^\circ$ , aparece más alto y fino comparado con los observados en el caso de los líquidos.

P4 - REACTOR - LIQUIDS

Figura 4.13

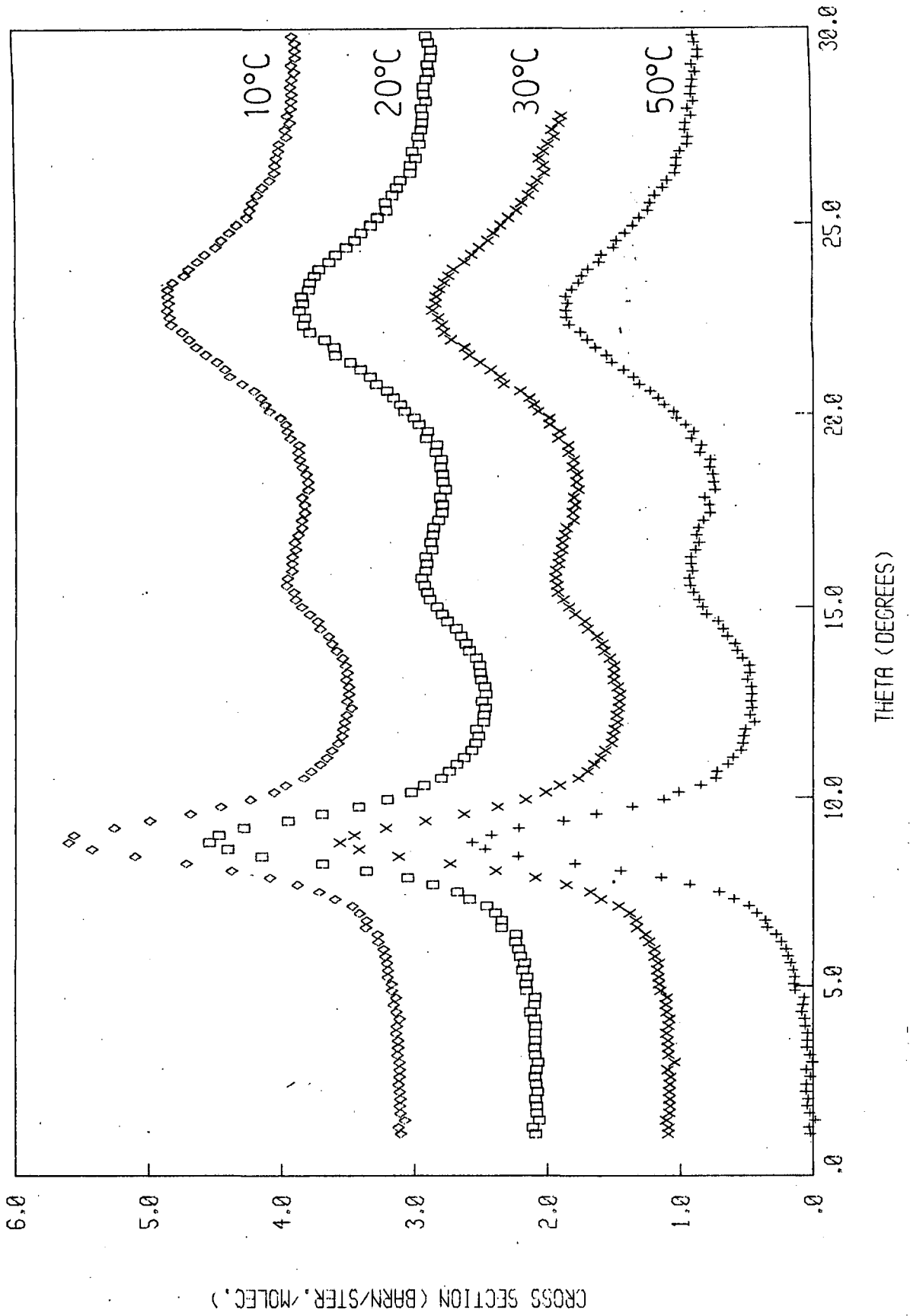
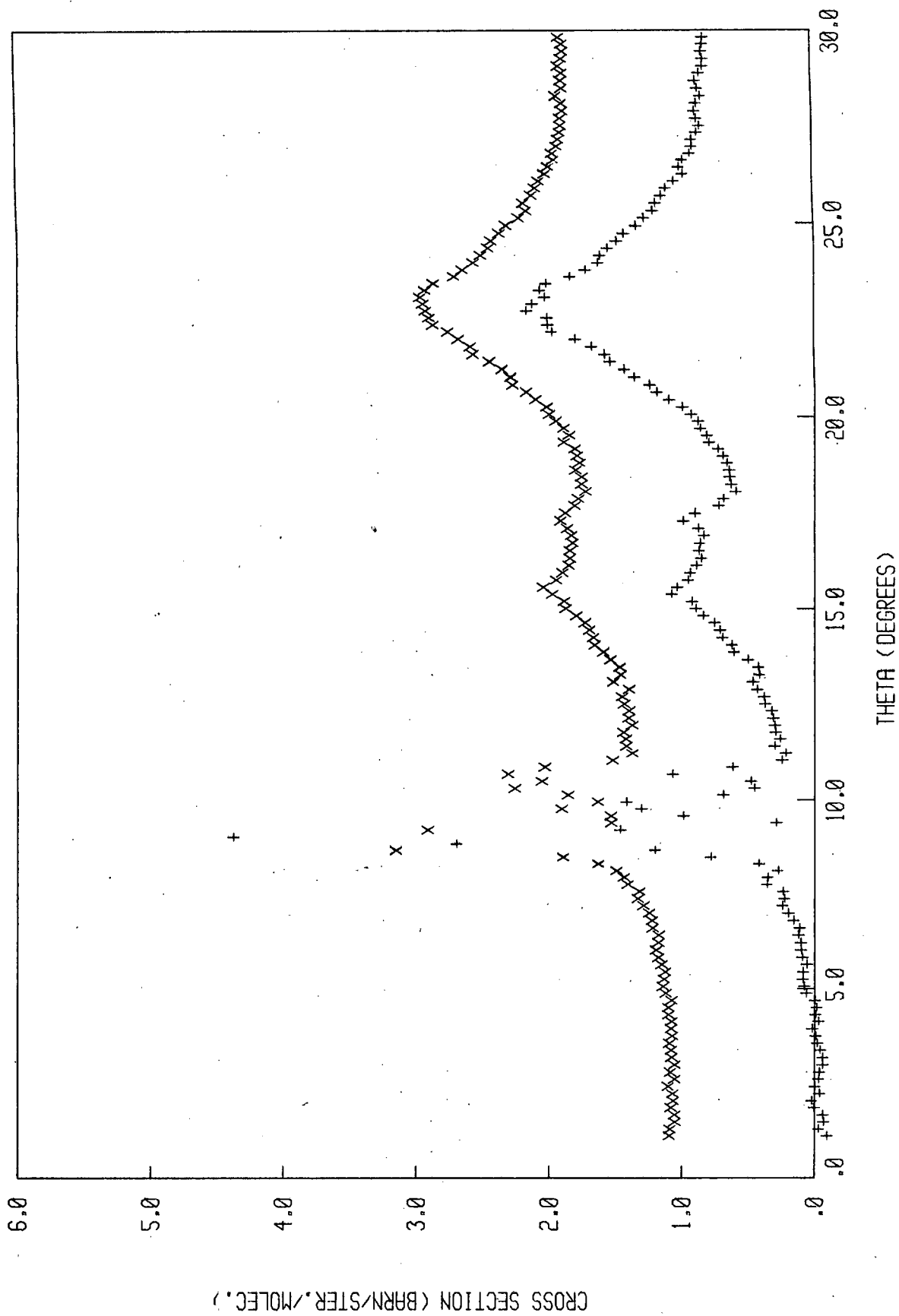


Figura 4.14

× P4 - REACTOR - SOLIDS



Las similitudes y diferencias encontradas entre los dos grupos permiten extraer, en forma cruda, algunos resultados de suma importancia desde un punto de vista estructural. El primero de ellos lo constituye la manifestación evidente de una estructura básicamente amorfa en las muestras sólidas investigadas, aun cuando una pequeña 'contaminación' cristalina se observa en las mismas (probablemente superficial). Otro resultado que se puede anticipar, basado en la consideración de la magnitud relativa de los picos, es la existencia de un cierto orden de mayor alcance en estas muestras con relación a aquéllas líquidas.

Continuando con el análisis de los datos, se obtuvo la función de interferencia del sistema,  $i_L(Q)$ , a partir de las secciones eficaces medidas, de acuerdo a la expresión:

$$i_L(Q) = \frac{1}{4b_p^2} \cdot \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{int} - 3j_0(Qr_{pp}) \exp(-\gamma_{pp}Q^2), \quad (IV-23)$$

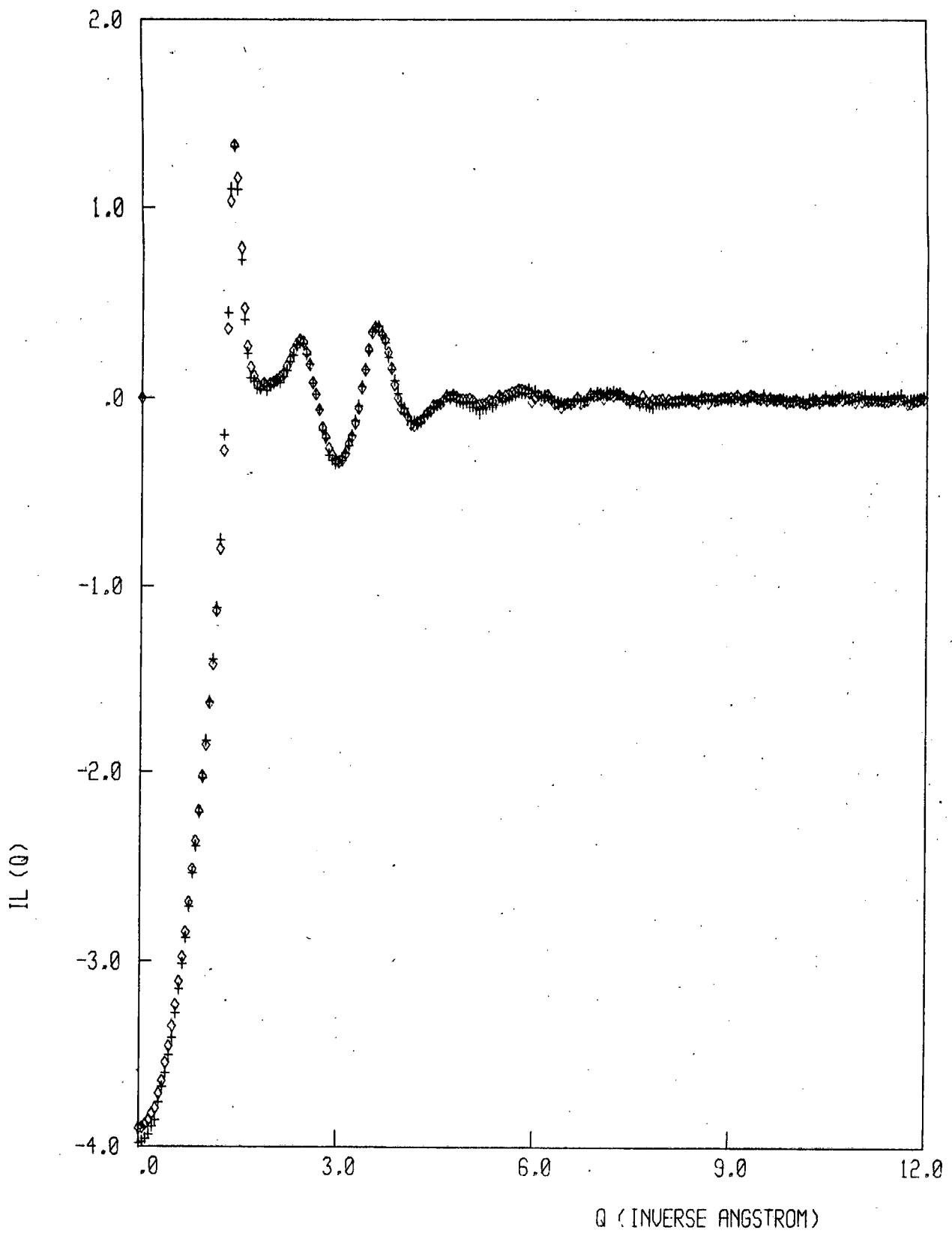
a la cual se llega por (III-9), (IV-19) y (IV-20). ( $j_0(x)$  es la función esférica de Bessel de primer orden.)

A modo de ejemplo. en la Fig. 4.15 se muestran las funciones  $i_L(Q)$  derivadas de los datos del líquido normal (50°C) y uno de los líquidos sobre enfriados (20°C). Se ilustra así claramente una propiedad reiteradamente usada cual es la manifestación de la 'estructura líquida' en la zona de pequeños valores de  $Q$ ; es este mismo hecho el que justifica el procedimiento de 'substracción de la molécula' previo a la obtención de las funciones transformadas de Fourier, por cuanto éstas se verán afectadas de errores de terminación mínimos cuando la función a transformar es  $i_L(Q)$  en lugar de  $i_{SM}(\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{int})$ .

Los errores a los cuales se hace mención en el párrafo anterior, provienen del valor finito de  $Q$  hasta el cual existen datos, en comparación con el límite superior de la integral en (IV-22). En realidad, si la función transformando es  $i_L(Q)$ ,

Figura 4.15

P4 - REACTOR - IL(Q)



puede resultar conveniente no usar los datos de más alto  $Q$ , ya que ellos están montados -por definición- sobre un pedestal nulo y sus errores estadísticos se traducirán en ruido de alta frecuencia superpuesto a la función transformada; el precio a pagar por esta reducción del rango de  $Q$  considerado, es por supuesto un empobrecimiento de la resolución en el espacio real, de manera que un compromiso debe buscarse en cada situación concreta.

Las funciones de correlación  $d_L(r)$  se obtuvieron, siguiendo un procedimiento usual en el estudio de materiales amorfos<sup>4.18/</sup>, según la expresión:

$$d_L(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{\max}} Q i_L(Q) M(Q) \sin(Qr) dQ, \quad (\text{IV-24})$$

donde  $Q_{\max}$  es el máximo valor de  $Q$  considerado en la transformación y  $M(Q)$  es una función de modificación debida a Lorch<sup>4.19/</sup>:

$$M(Q) = \frac{\sin(\pi Q/Q_{\max})}{\pi Q/Q_{\max}} \quad (\text{IV-25})$$

Esta función se anula para  $Q = Q_{\max}$ , reduciendo así el 'ruido' en la función transformada, pero asociándole una resolución dada por<sup>4.20/</sup>:

$$\Delta r = \frac{5.437}{Q_{\max}} \quad (\text{IV-26})$$

Los datos se transformaron empleando el valor  $Q_{\max} = 13 \text{ \AA}^{-1}$  y las funciones de distribución radial  $d_L(r)$  obtenidas se muestran en las Figs. 4.16 a 4.18, correspondientes a los líquidos a 50°, 20° y 10°C, respectivamente. La función  $d_L(r)$  obtenida de los datos de la muestra sólida (20°C), se ilustra en la Fig. 4.19.

Figura 4.16

P4 - REACTOR - LIQUID 50C D(R)

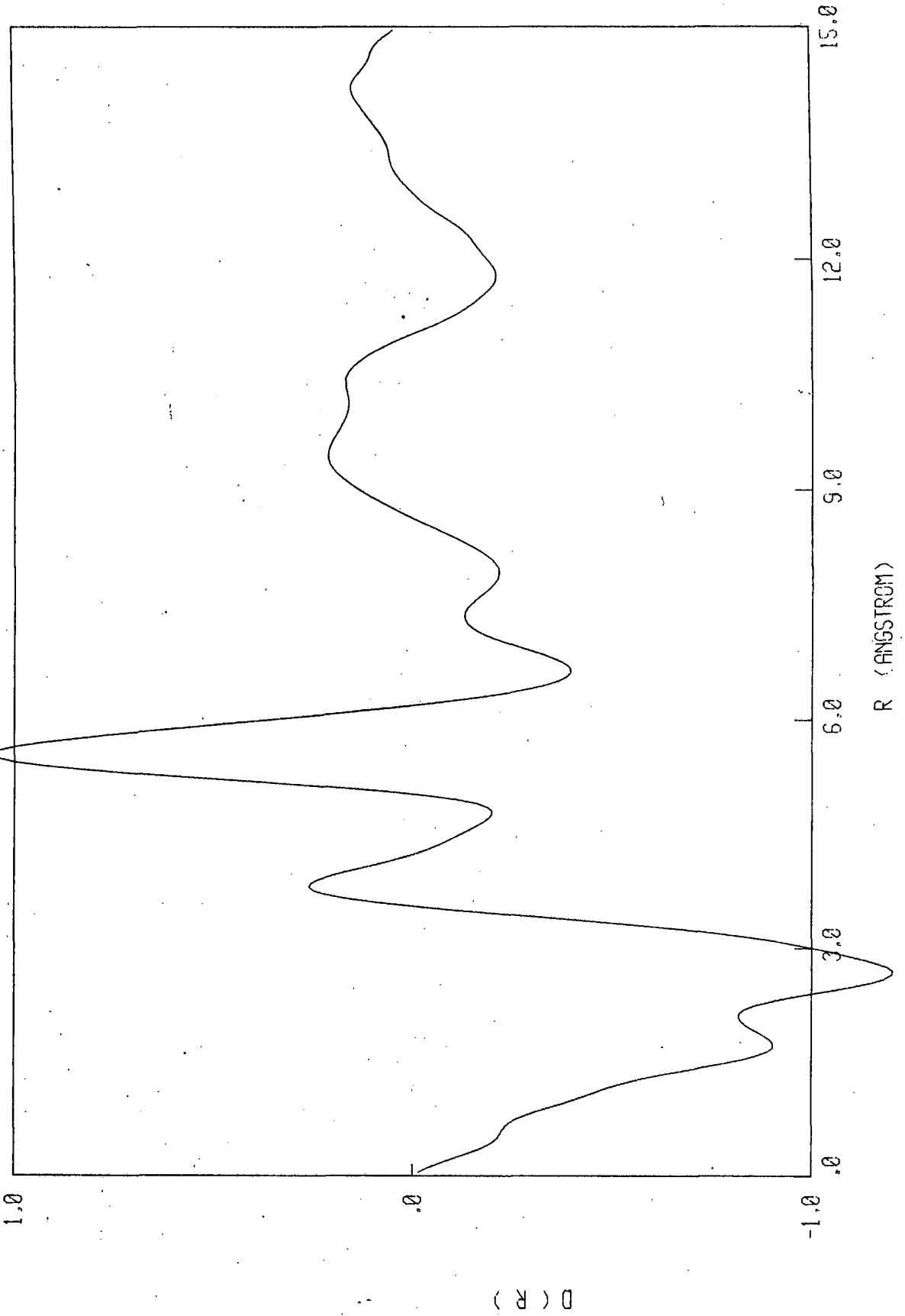


Figura 4.17

P4 - REACTOR - SC. LIQUID 20C D(R)

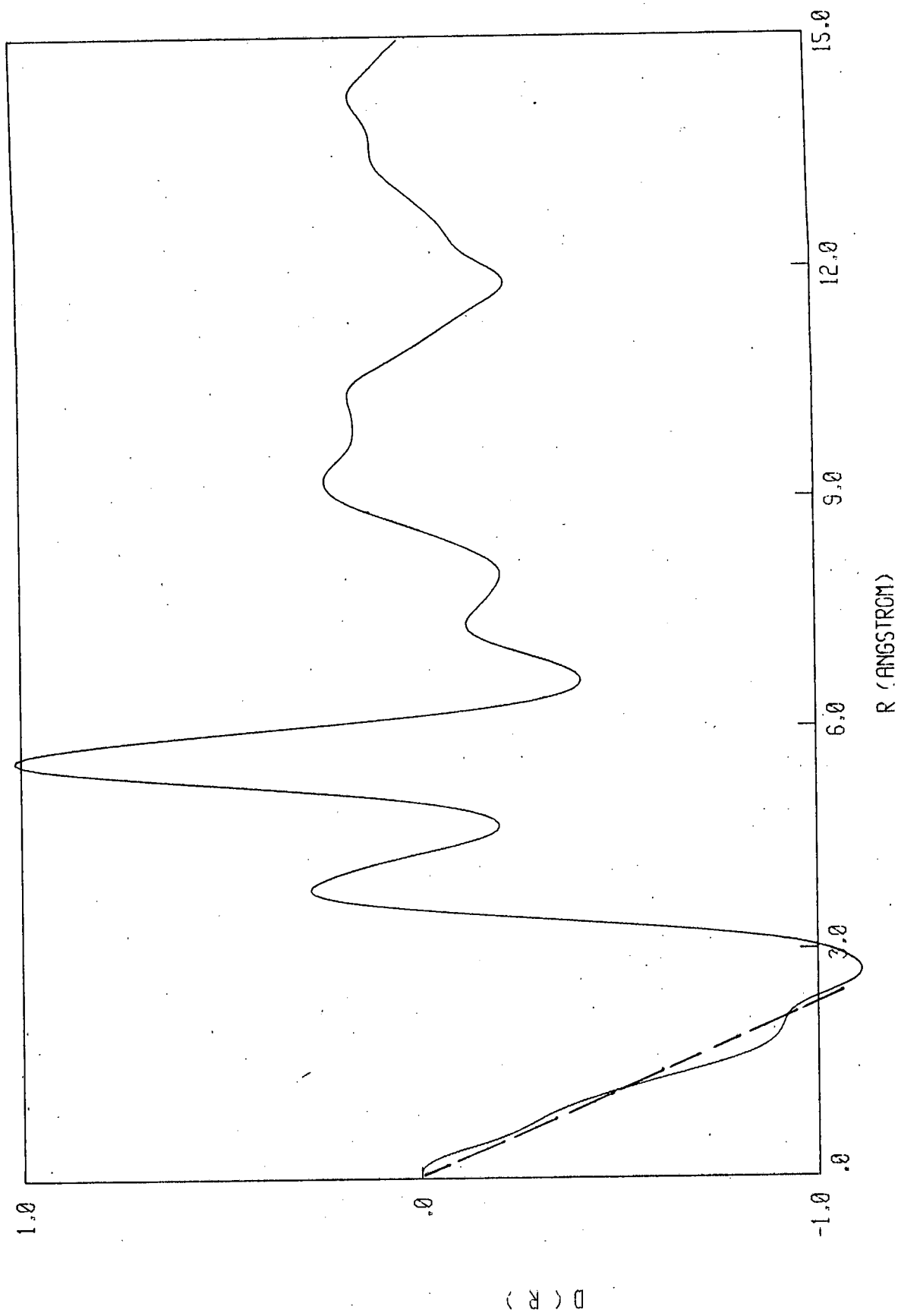


Figura 4.18

P4 - REACTOR - SC, LIQUID 10C D(R)

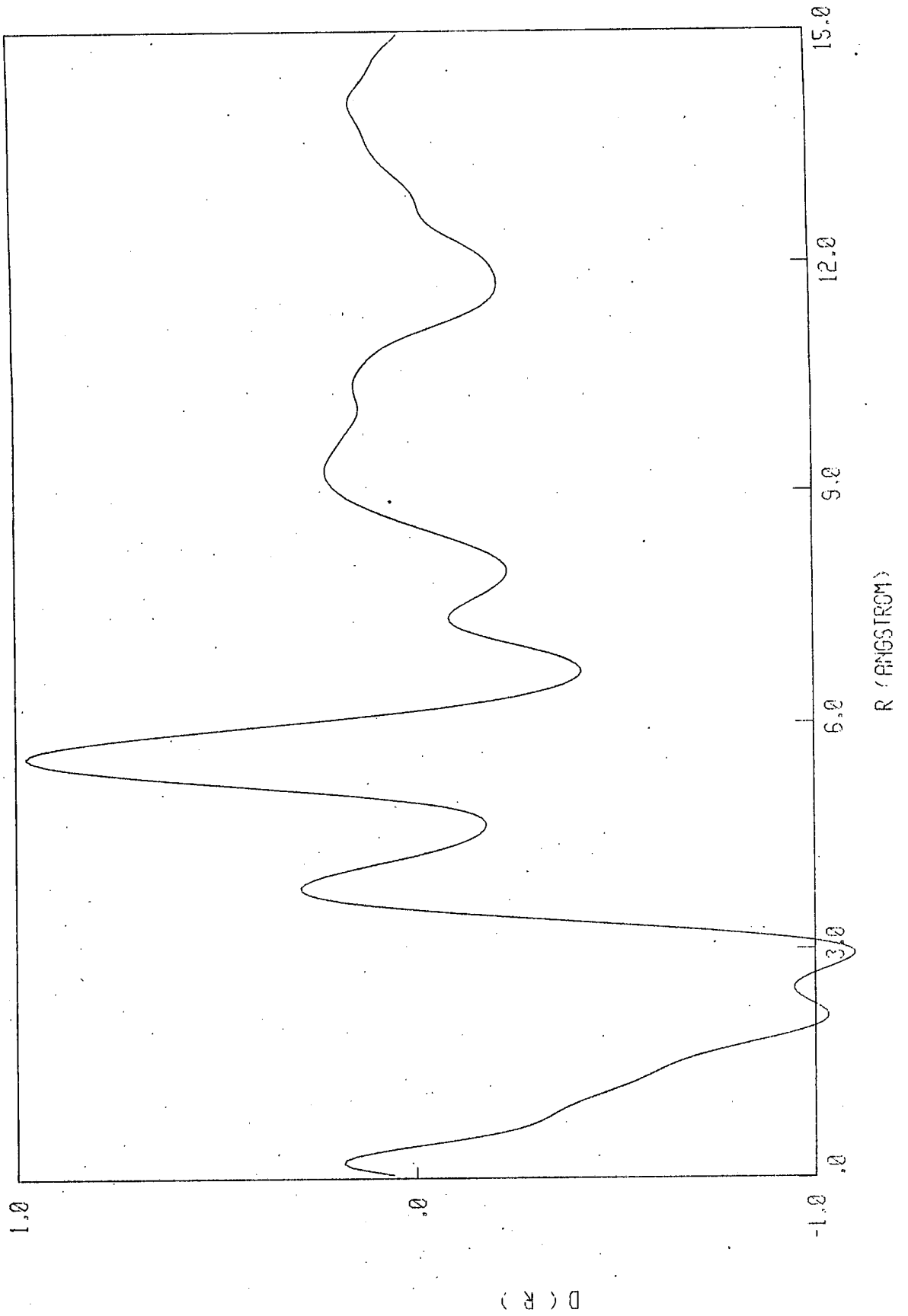
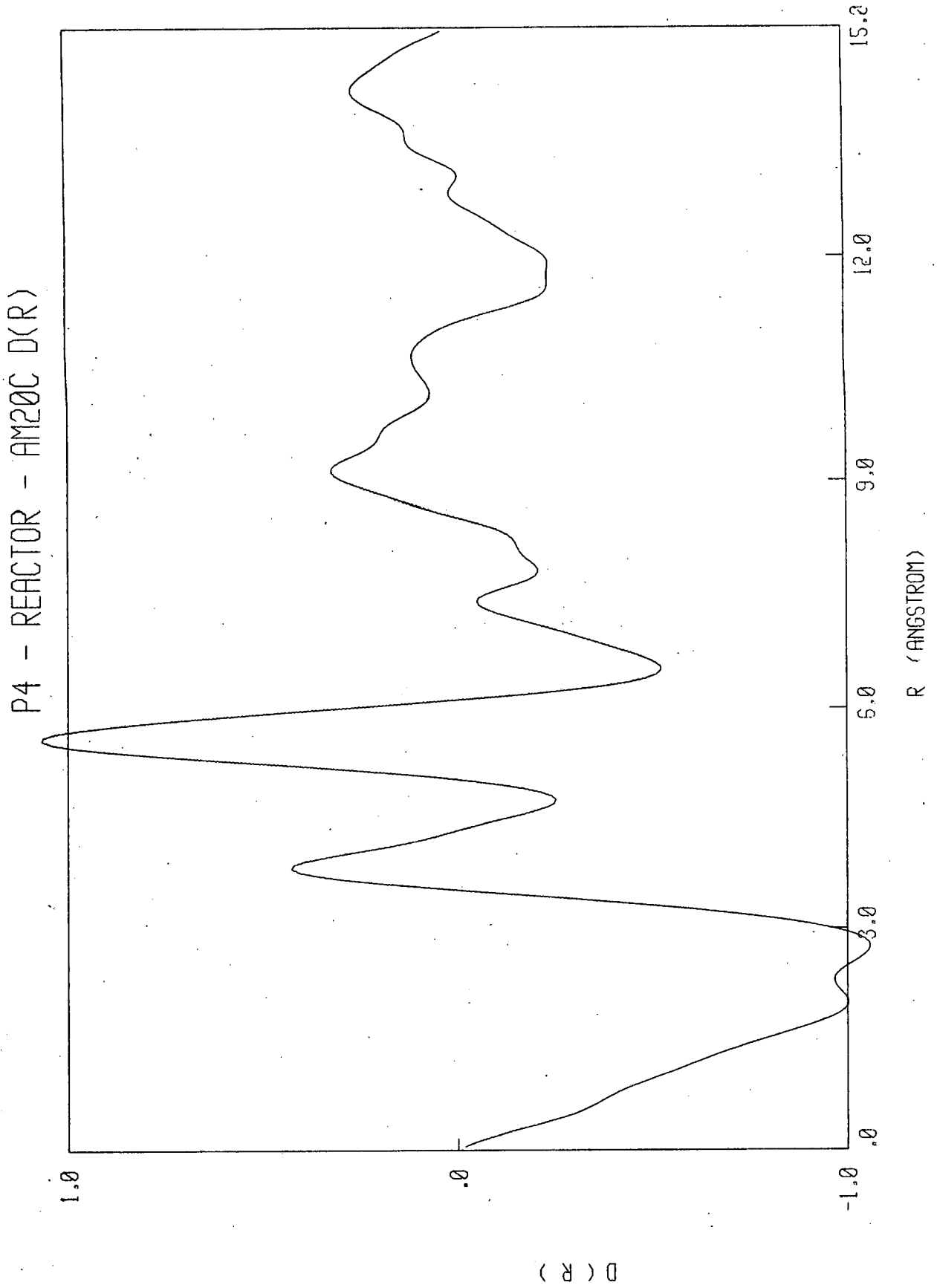


Figura 4.19



#### 4.4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

La sección eficaz diferencial observada para la muestra líquida (50°C) de fósforo en el experimento de LINAC, mostró en forma significativa la incidencia de los efectos de inelasticidad. Si bien en el análisis se empleó una curva empírica para dar cuenta de ellos, cálculos recientes demuestran que su magnitud y forma pueden ser bien reproducidos<sup>4.21/</sup>. La fórmula desarrollada en el Cap. III para el factor de modificación  $f$ , fue exitosamente empleada también en este caso; aún cuando la precisión estadística de los datos no permite una discusión cuantitativa en base a las características dinámicas del sistema, los valores de los parámetros  $k_{\mu}$  y  $n$ , que definen  $f$ , son tales que implican un apartamiento considerable de la aproximación estática ( $f = 1$ ) en el factor de Debye-Waller.

En el análisis del experimento de reactor, los efectos de inelasticidad se representaron: i) a través de masas efectivas asociadas a los centros dispersores, en el ajuste de la componente de autodispersión; ii) por la inclusión de un factor  $f$  (constante) en el argumento del factor Debye-Waller, en el ajuste de la componente de interferencia de la sección eficaz diferencial.

Las diferentes mediciones en líquidos del experimento de reactor, produjeron consistentemente un valor de la masa efectiva  $\mu_P \approx 2.7 M_P$ , donde  $M_P$  es la masa del átomo de fósforo. Los modelos existentes<sup>4.16, 4.22/</sup> para la evaluación de las correcciones por inelasticidad parten de la hipótesis que el sistema de dispersores es representable por un gas (molecular), encontrándose así que puede asociarse a aquéllos una masa efectiva que es intermedia entre la masa atómica  $M$  y la de Sachs-Teller<sup>4.23/</sup>  $M$ , correspondiente a ese átomo en una dada geometría molecular.

El sistema que se estudia está conformado por átomos de fósforo en moléculas tetraédricas y a ellos corresponde  $M_P = 2M_P$ , pero el resultado experimental produce una masa efectiva  $\mu_P$  que está afuera del rango predicho por los modelos.

La masa de Sachs-Teller que usualmente se asocia a un átomo en una geometría molecular (Secc. 6.2.2) es en realidad el promedio esférico de un tensor al cual contribuyen una masa translacional y una rotacional. En la derivación del tensor de masas Sachs y Teller consideraron una molécula con movimiento translacional libre, lo cual equivale a decir que la componente translacional del tensor está dada directamente por la masa molecular; la componente rotacional, en cambio, surge de considerar cada átomo en la molécula como un rotador esférico clásico.

La obtención de una masa efectiva  $\mu_P > M_P$  implica la no validez, en este caso, de las hipótesis involucradas en el concepto de la masa de Sachs-Teller. En un líquido molecular real, y en particular en el caso que nos interesa, el resultado experimental indica claramente que las correlaciones de orientación molecular juegan un papel importante en la inhibición de un movimiento rotacional libre, afectando simultáneamente la naturaleza del movimiento de translación molecular.

Los valores obtenidos para el factor de modificación  $f$  (1.7), al igual que en el experimento de LINAC, muestran un consistente apartamiento del valor ( $f = 1$ ) en la aproximación estática, indicando la influencia de los efectos de inelasticidad sobre la componente de interferencia en la sección eficaz diferencial. El cálculo cuantitativo de  $f$ , en término de las características vibracionales de la molécula, ha sido intentado por Powles<sup>4.16/</sup>, pero más trabajo -tanto experimental como teórico- se requiere para entender las diferencias observadas entre los resultados de difracción de electrones (y rayos X) y aquéllos debido a neutrones, en cuanto a la magnitud del factor de Debye-Waller se refiere.

La distancia interatómica en la molécula  $P_4$  ha sido determinada a partir de los datos de tiempo de vuelo (LINAC) y de aquéllos logrados con el uso de una fuente estacionaria de neutrones (reactor), encontrándose un muy buen acuerdo entre ellos:

$$r_{pp}(L) = (2.212 \pm 0.005) \text{ \AA}$$

y

$$r_{pp}(R) = (2.210 \pm 0.003) \text{ \AA} \quad (\text{IV-27})$$

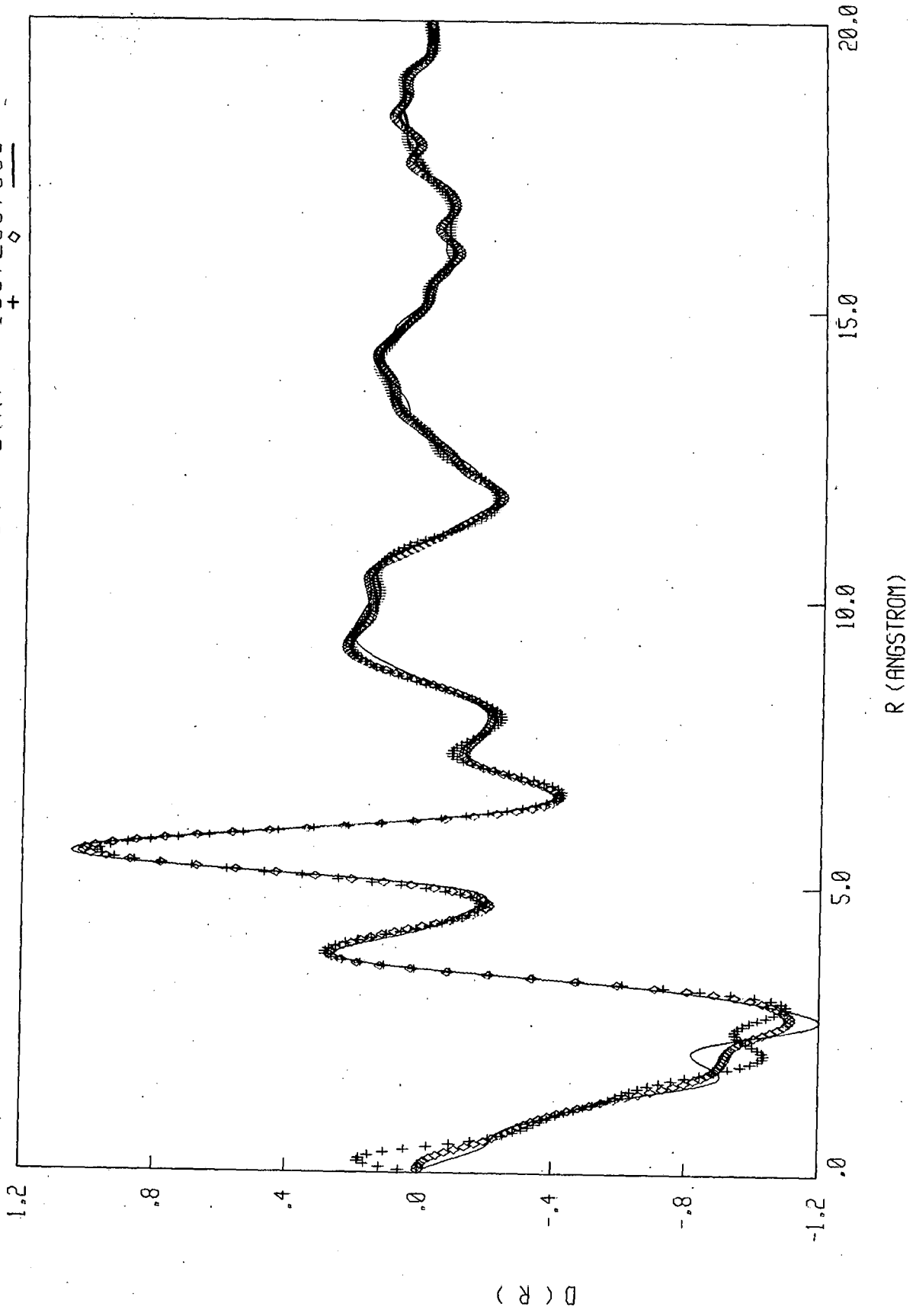
Es interesante destacar la consistencia de los valores obtenidos de las distintas mediciones en el experimento de reactor; así pues, dentro de la precisión alcanzada, se concluye que la distancia  $r_{pp}$  es la misma en los diferentes sistemas (líquidos y sólidos) estudiados.

La estructura líquida, tal como es representada por las funciones de correlación  $d_L(r)$ , no muestra cambios significativos en función de la temperatura. En efecto, en la Fig. 4.20 se componen las curvas  $d_L(r)$  obtenidas de las mediciones sobre fósforo líquido a  $50^\circ$ ,  $20^\circ$  y  $10^\circ\text{C}$ , observándose un notable acuerdo entre las tres determinaciones independientes. Otra peculiaridad que tales curvas presentan, es la existencia de oscilaciones claramente definidas hasta valores de  $r$  superiores a  $20 \text{ \AA}$ , indicando que la correlación molecular se extiende bastante más allá de los vecinos próximos. Un comportamiento similar se encontró en el análisis de  $\text{VCl}_4$  en fase líquida<sup>4.20/</sup>.

Las funciones de correlación (atómica) intermolecular  $d_L(r)$  presentan un primer pico a  $r \approx 3.83 \text{ \AA}$  y picos adicionales a  $5.55$  y  $7.35 \text{ \AA}$ ; una oscilación doble aparece en  $r \approx 10 \text{ \AA}$  y seguidamente se observan otras oscilaciones con un período de  $4.53 \text{ \AA}$ , extendiéndose más allá de  $20 \text{ \AA}$ . En el extremo opuesto de valores muy pequeños de  $r$ , las curvas están en completo acuerdo con la 'línea de densidad':

Figura 4.20

P4 - REACTOR - D(R) : 100, 200, 500



$$d_L(r) \approx -4\pi r \rho \quad (r \text{ pequeño}) ,$$

resultado que surge de la condición  $g(r) = 0$  en esta región (c.ref. (I-37)).

El primer pico a 3.83 Å corresponde a dos átomos -pertene- cientes a diferentes moléculas- en contacto, por cuanto su posi- ción coincide con el doble del radio de Van der Waals<sup>4.24/</sup> para el átomo de fósforo ( $r = 1.9$  Å).

El segundo pico a  $r \approx 5.55$  Å define la distancia promedio entre el átomo considerado y aquéllos pertenecientes a la molécula vecina que no están en contacto con el primero. La posición de este pico, juntamente con la del primero y la distancia intra molecular  $r_{p-p}$ , define el ángulo formado por la línea de contacto (intermolecular) y la dirección del enlace (intramolecular). En este caso, tal ángulo resulta ser 48.1°, como se ilustra en la Fig. 4.21. Desgraciadamente el ángulo así definido no es muy in- dicativo de la orientación preferencial, por cuanto su definición no involucra los centros moleculares.

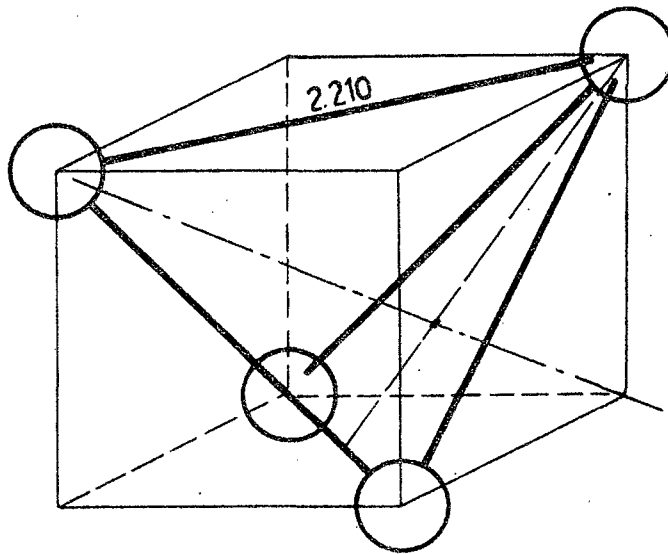
Es posible obtener valiosa información adicional del análi- sis del número de átomos en sucesivas capas esféricas alrededor del átomo central. Se define el número de coordinación  $n_r$  como:

$$n_r = 4\pi\rho \int_{r_a}^{r_b} r g_L(r) dr, \quad (\text{IV-28})$$

donde  $r_a$  y  $r_b$  son los radios interno y externo de la capa, respec- tivamente, correspondientes a la posición de los valles entre picos.  $g_L(r)$  es la función de distribución radial intermolecular, vincu- lada a  $d_L(r)$  por:

$$d_L(r) = 4\pi\rho r [g_L(r) - 1] ; \quad (\text{IV-29})$$

la función de distribución radial para  $P_4$  líquido (20°C) se mues- tra en la Fig. 4.22, encontrándose excelente acuerdo con la obteni- da por rayos X<sup>4.25/</sup>.



$$\alpha = 48.1^\circ$$

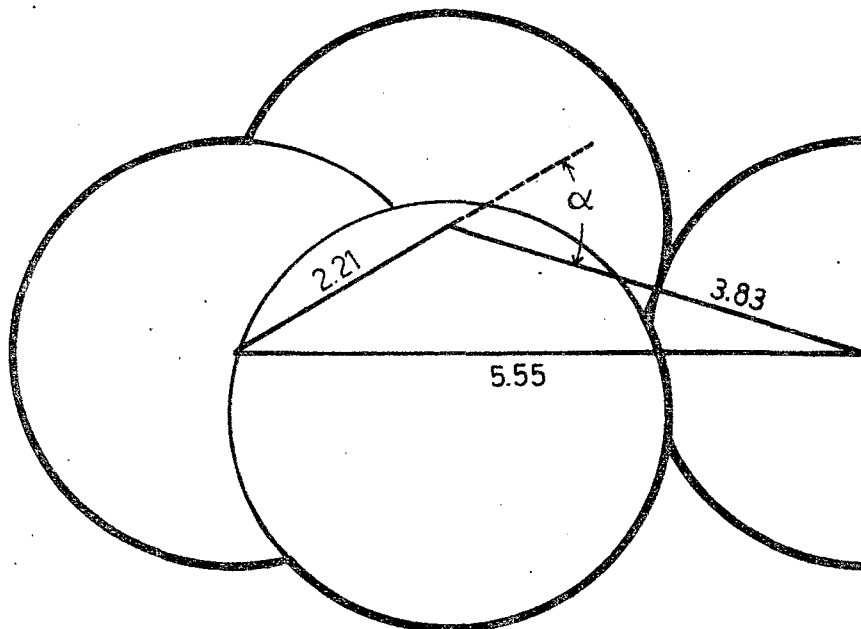


Figura 4.21

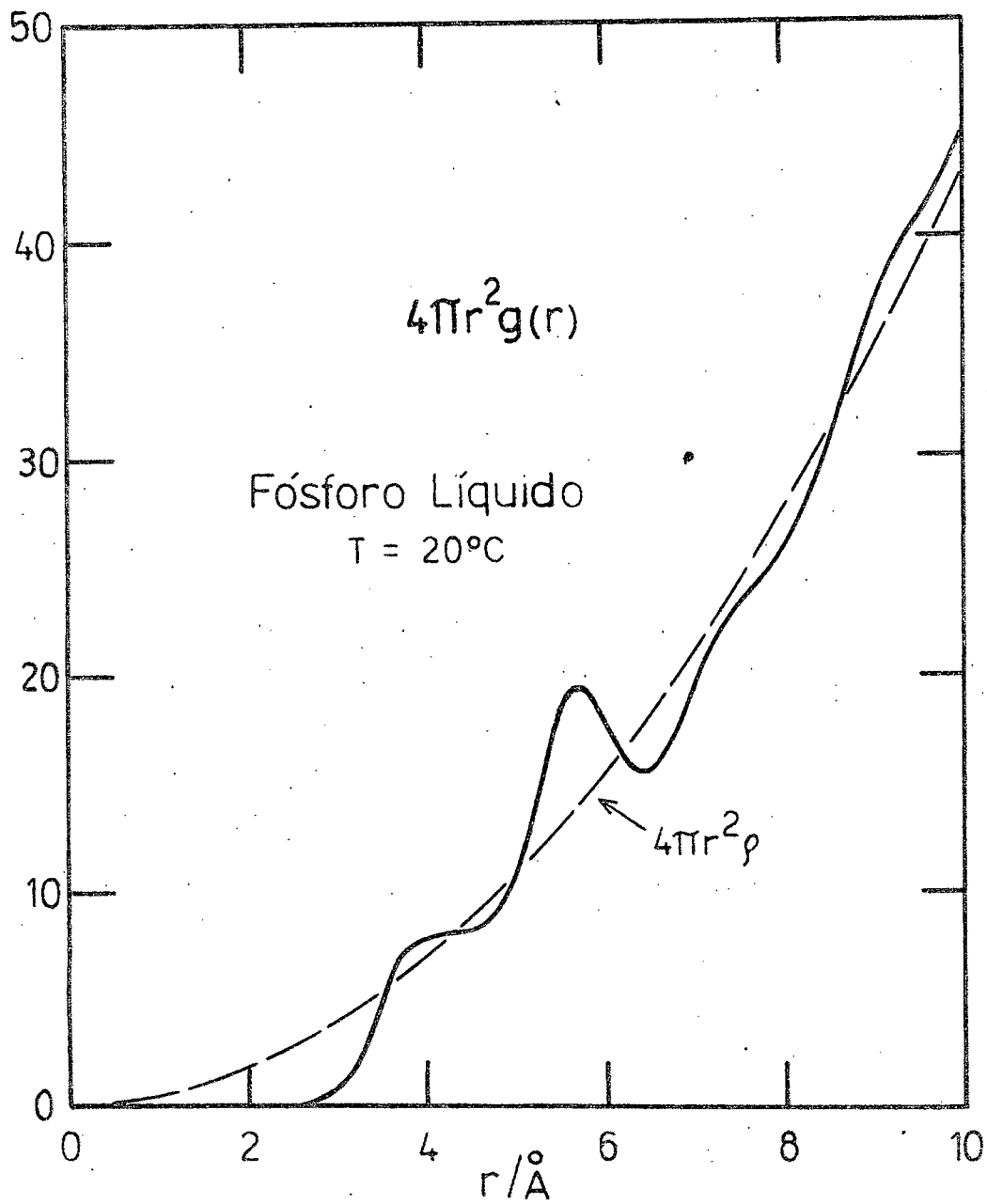


Figura 4.22

Los resultados del análisis de coordinación se resumen en la Tabla IV-4, habiéndose estudiado un sistema líquido y otro sólido, ambos a 20°C.

TABLA IV-4

Muestra	$r_{1P}$	$r_{1a}$	$r_{1b}$	$n_1$	$r_{2P}$	$r_{2a}$	$r_{2b}$	$n_2$	$r_{3P}$	$r_{3a}$	$r_{3b}$	$n_3$
Líquido	3.80	2.50	4.60	10.0	5.56	4.70	6.60	30.5	7.33	6.70	7.90	28.0
Sólido	3.80	2.50	4.70	11.9	5.55	4.75	6.45	28.2	7.40	6.50	7.80	28.0

Cada  $n_i$  fue determinado con una precisión de  $\pm 0.5$ . El resultado importante es la 'transferencia' de dos átomos de la segunda capa a la primera, cuando se comparan los números de coordinación del sólido con aquéllos obtenidos para el líquido. Esta es una manifestación clara del mayor orden de reacomodamiento atómico a escala local en el sólido; esta afirmación se ve sustentada además por el hecho de que el mismo número de átomos (72, incluyendo la molécula central) se encuentra dentro de una esfera de radio 7.90 Å para el líquido y 7.80 Å para el sólido.

Un tercer resultado se extrae de la Tabla IV-4, vinculado a las densidades en los dos sistemas. Para el líquido se encuentra, dentro de la esfera considerada ( $r = 7.90 \text{ Å}$ ) una densidad  $\delta \approx 1.79 \text{ gm/cm}^3$ , cuando el valor macroscópico es  $\delta_{\text{mac}}(\text{líqu}) = 1.77 \text{ gm/cm}^3$ ; similarmente para el sólido, la densidad dentro de su esfera ( $r = 7.80 \text{ Å}$ ) resulta ser  $\delta \approx 1.86 \text{ gm/cm}^3$  comparada con el correspondiente valor macroscópico  $\delta_{\text{mac}}(\text{sól.}) = 1.83 \text{ gm/cm}^3$ .

El mayor orden a escala local manifestado en el sólido se extiende a valores grandes de  $r$ , indicando la posibilidad de formación

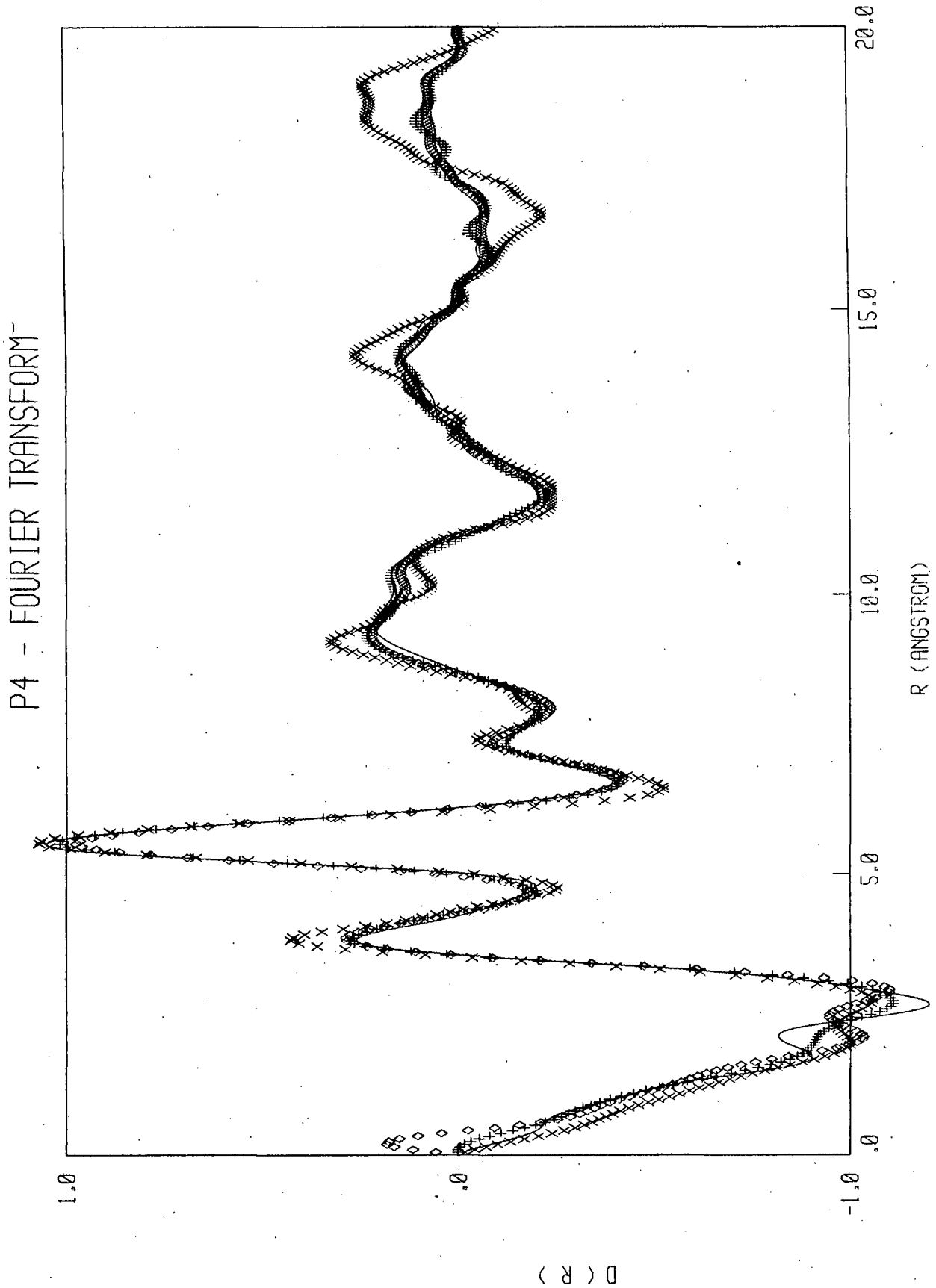
de láminas con alta densidad atómica, como lo propone un modelo exitosamente empleado en el análisis de arsénico amorfo<sup>4.26,4.27/</sup>. En la Fig. 4.23 se muestra la función de correlación  $d_L(r)$  para el sólido a 20°C(X), juntamente con aquéllas correspondientes al líquido normal (50°C) y dos líquidos sobreenfriados (20° y 10°C).

Finalmente, en virtud a los valores obtenidos para las distancias interatómicas (intermoleculares) y los números de correlación de vecinos próximos a un átomo central, es posible suponer<sup>4.28/</sup> que una configuración preferencial en los sistemas estudiados es aquélla en la cual un átomo se ubica en la concavidad formada por tres pertenecientes a otra molécula; además, los otros átomos de la primera molécula estarían no alineados con los de la segunda ('staggered configuration'), a diferencia del modelo Apolo<sup>4.29/</sup> según el cual dos moléculas se acoplan paralelamente tal como naturalmente lo harían dos tetraedros. Para el logro de un mayor avance en el entendimiento de la correlación de orientaciones, moleculares en estos sistemas, los datos presentes habrán de ser combinados con cálculos de computadora, ya sean basados en métodos de dinámica molecular con potenciales definidos o en técnicas de Monte Carlo. Tales estudios se están realizando al presente.

#### 4.5. CONCLUSIONES

Se analizaron datos de dispersión de neutrones por fósforo líquido (50°C), obtenidos con el empleo de una fuente pulsada (LINAC, Harwell). Se realizaron experimentos sobre muestras de fósforo blanco en estado líquido y sólido sobre un rango de temperaturas, empleando neutrones monocromáticos (D4, ILL, Grenoble). Los datos obtenidos de los dos tipos de experimentos cubren todo el rango de transferencias de impulso de interés, habiéndose extraído de los mismos precisa información estructural acerca de los sistemas estudiados.

Figura 4.23



El análisis de las secciones eficaces diferenciales en la región de valores grandes de  $Q$  ( $> 8 \text{ \AA}^{-1}$ ) permitió determinar con alta precisión la estructura molecular de cada una de las muestras, no encontrándose variación observable entre los valores de la distancia interatómica  $r_{p-p}$  en los diferentes estados (líquido y sólido) estudiados; más aún, el valor resultante más probable ( $r_{pp} = 2.210 \text{ \AA}$ ) coincide con aquél medido 4.30/ en el vapor de fósforo.

La región de valores pequeños de  $Q$ , una vez substraida la contribución de la unidad molecular, permitió el análisis de las correlaciones intermoleculares tal como se manifiestan a través de las funciones transformadas (Fourier)  $d_L(r)$  y  $g_L(r)$ . Si bien se observó un comportamiento similar en estas funciones para los sistemas líquidos y sólidos, fue posible detectar el mayor ordenamiento local y de largo alcance existente en estos últimos.

En resumen, se demostró que las propiedades estructurales del fósforo blanco en estado líquido y sólido, expresadas en la función de distribución radial, están fuertemente influenciadas por la geometría molecular y las orientaciones preferenciales por ésta determinadas. El alto grado de correlación existente entre las moléculas, se puso también de manifiesto en la considerable masa efectiva presentada por cada átomo para el retroceso, cuando se estudiaron los efectos de inelasticidad sobre la componente de autodispersión de la sección eficaz diferencial.

## REFERENCIAS CAPITULO IV

- 4.1/ Donohue, J., "The Structure of the Elements", p. 289, J. Wiley & Sons (1974)
- 4.2/ Clarke, J.H., Dore, J.C., Granada J.R., Reed, J. y Walford, G., en preparación
- 4.3/ Granada, J.R. y Dore, J.C., en preparación
- 4.4/ Sinclair, R.N. et al., Nucl. Instr. Meth., 117, 445 (1974)
- 4.5/ Clarke, J.H., "Linac Neutron Diffraction Analysis Program, LINDA", A.E.R.E. Report R-8121 (1975)
- 4.6/ Koester, L., Springer Tracts in Modern Physics, 80 (1977)
- 4.7/ Temperatura de fusión para fósforo blanco: 44.1°C. Van Wazer: "Phosphorus and its Compounds" (1966), Interscience Publisher
- 4.8/ Agradezco la colaboración prestada por el Dr. Stewart Cumming (ILL) en la operación y verificación del sistema de control de temperatura
- 4.9/ Poncet, P. y Cumming, S., "D4 - Users' Manual" ILL (1978)
- 4.10/ Paalman, H.H. y Pings, C.J., J. Appl. Phys., 33, 2635 (1962)
- 4.11/ Gibson, I.P., comunicación privada
- 4.12/ Paukov, I.E. et al., Dokl. Akad. Nauk. (USSR), 162, 3 (1965)
- 4.13/ Toy, A.D.F., in "The Chemistry of Phosporus", Comprehensive Inorganic Chemistry Series (1973), Pergamon Press
- 4.14/ "Handbook of Chemistry and Physics", 57th. Ed. (1976-1977), CRC Press
- 4.15/ Meardon, B.H., A.E.R.E., Report R-7302 (1973)  
Agradezco a E.K. Osae su colaboración en el uso de este programa.
- 4.16/ Powles, J.G., Molec. Phys., 36, 1161 (1978)
- 4.17/ Capítulo V de este trabajo

- 4.18/ Leadbetter, A.J. y Wright, A.C., J. Non-Crystalline Solids, 7, 23 (1972)
- 4.19/ Lorch, E.A., J. Phys. C3, 1314 (1970)
- 4.20/ Gibson, I.P., Ph.D thesis, University of Kent (1978)  
no publicada
- 4.21/ Los resultados son similares a los de  $\text{CCl}_4$  (Secc. 7.3.3.)
- 4.22/ Capítulo VI de este trabajo
- 4.23/ Sachs, R.G. y Teller, E., Phys. Rev., 60, 18 (1941)
- 4.24/ Pauling, L., "The Nature of the Chemical Bond" (1967)  
Cornell University Press
- 4.25/ Thomas, C.D. y Gingrich, N.S., J. Chem Phys., 6, 659 (1938)
- 4.26/ Smith, P.M., Leadbetter, A.J. y Apling, A.J., J. Phil. Mag. 31, 57 (1975)
- 4.27/ Bellisent, R. y Tourand G., J.Phys. (Paris), 37, 1423 (1976)
- 4.28/ Greaves, G.N., Elliot, S.R. y Davis, E.A., Adv. Phys., 28, 49 (1979)
- 4.29/ Egelstaff, P.A., Page, D.I. y Powles, J.G., Molec. Phys. 20, 881 (1971)
- 4.30/ Maxwell, L.R., Hendricks, S.B. y Mosley, V.M., J. Chem. Phys. 3, 699 (1935)

**P A R T E 2**

**UN MODELO PARA LA EVALUACION DE CORRECCIONES  
POR INELASTICIDAD**

## V. LAS CORRECCIONES POR INELASTICIDAD

### A: EL METODO TRADICIONAL

#### 5.1. INTRODUCCION

Con el advenimiento en años recientes de fuentes intensas de neutrones, tales como el Reactor de Alto Flujo del ILL, el nuevo LINAC de Harwell y la pronta aparición de una nueva generación de fuentes pulsadas<sup>5.1/</sup> ('spallation neutron sources'), se abren nuevos horizontes en la investigación de la materia condensada.

El incremento en los flujos neutrónicos y la consiguiente mejora en la estadística obtenible, requieren paralelamente una mayor precisión y confiabilidad en las distintas etapas del análisis de los datos de dispersión, para poder así capitalizar el esfuerzo demandado por el diseño y construcción de estos nuevos instrumentos.

En el caso particular del estudio de la estructura de líquidos moleculares, lo dicho anteriormente cobra especial validez, por cuanto la carencia actual de una teoría general del estado líquido exige un alto grado de precisión y confiabilidad en los resultados que se presenten, ya que es sobre esta base que eventualmente una tal teoría habrá de ser formulada.

La información estructural acerca de un sistema cualquiera, está contenida en el 'factor de estructura estático'  $S(Q)$ <sup>5.2,5.3/</sup>, el cual no es obtenido directamente de un experimento de dispersión de neutrones, sino que varias correcciones deben ser previamente realizadas. Son aquéllas debidas a los efectos de inelasticidad en el proceso de dispersión, las más difíciles de evaluar.

El método tradicional para el tratamiento de las correcciones por inelasticidad es debido a Placzek<sup>5.4/</sup>. El formalismo fue originariamente desarrollado para la evaluación de estos efectos en el caso de experimentos de reactor ( $\lambda_0$  fijo) y posteriormente generalizado para cubrir -dentro del mismo esquema- los experimentos de tiempo de vuelo con fuentes pulsadas de neutrones. Muy recientemente el método de Placzek ha sido refinado, con la introducción del concepto de las 'masas efectivas' debido a Powles.

Los objetivos de este capítulo involucran pues el planteo del problema a resolver, juntamente con una exposición detallada de la evolución del método empleado en su tratamiento, partiendo de la idea original de Placzek hasta cubrir los desarrollos más recientes según esta línea.

## 5.2. PLANTEO DEL PROBLEMA

En un experimento real de dispersión de neutrones por un sistema blanco, la velocidad final de aquéllos observada en el sistema de laboratorio, es en general diferente a la velocidad incidente. Esto es debido a varias causas: masa finita de los centros dispersores, movimiento translacional de los mismos y probabilidad de excitación (o desexcitación) de modos internos en el caso de sistemas moleculares; estos efectos no son en general separables y es válido decir que en definitiva la onda neutrónica sufre una suerte de 'efecto Doppler' en el proceso de dispersión por una partícula en movimiento y a la cual asociamos una cierta masa efectiva.

Resulta conveniente, desde el punto de vista del análisis de los procesos inelásticos, dividir la sección eficaz en parte de 'interferencia' y de 'autodispersión' (self) en lugar de hacer lo en partes 'coherente' e 'incoherente':

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right|_{\text{self}} + \left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right|_{\text{int}} \quad (\text{V-1})$$

Por (I-18):

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right|_{\text{self}} = \frac{k'}{k} S_s(Q, \omega) = \frac{k'}{k} \cdot \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_i \overline{b_i^2} \langle \exp\{-i\vec{Q} \cdot \hat{R}_i(0)\} \exp\{i\vec{Q} \cdot \hat{R}_i(t)\} \rangle \quad (\text{V-2})$$

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right|_{\text{int}} = \frac{k'}{k} S_{\text{int}}(Q, \omega) = \frac{k'}{k} \cdot \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{i \neq j} \overline{b_i^* b_j} \langle \exp\{-i\vec{Q} \cdot \hat{R}_i(0)\} \exp\{i\vec{Q} \cdot \hat{R}_j(t)\} \rangle \quad (\text{V-3})$$

en los cuales  $S(Q, \omega)$  denota la función de dispersión para el caso de líquidos moleculares y <sup>(\*)</sup> corresponde a la generalización de (I-21) y (I-22) definidas para sistemas atómicos.

En la hipótesis de que la dispersión sea totalmente elástica, de las expresiones anteriores obtenemos (formalmente):

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{self}}^{\text{elas}} = \hbar \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S_s(Q, \omega) = \sum_i^n \overline{b_i^2} = N_m \sum_{\ell=1}^n \overline{b_{\ell}^2} \quad (\text{V-4})$$

(Q cte.)

---

(\*) su definición a través de (V-2) y (V-3).

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{int}}^{\text{elas}} &= n \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S_{\text{int}}(Q, \omega) = \sum_{i \neq j} \overline{b_i^* b_j} \langle \exp\{-i\bar{Q} \cdot \hat{R}_i(0)\} \exp\{i\bar{Q} \cdot \hat{R}_j(0)\} \rangle \\ &\quad (Q \text{ cte.}) \\ &= \sum_{i,j} \overline{b_i^* b_j} \langle \dots \rangle = \sum_i \bar{b}_i^2 \quad (\text{V-5}) \end{aligned}$$

Preservando la notación utilizada en el Cap. I,  $i$  y  $j$  son índices que corren sobre todos los átomos del sistema,  $\ell$  corre sobre los átomos de una molécula y  $N_m$  es el número de moléculas en el sistema.

Con la definición (I-40) para el factor de estructura molecular  $S_m(Q)$ , las secciones eficaces diferenciales por molécula quedan:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{self,molec}}^{\text{elas}} = \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell^2 \quad (\text{V-6})$$

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{int,molec}}^{\text{elas}} = \left( \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell \right)^2 S_m(Q) - \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell^2$$

y por (I-45):

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{int,molec}}^{\text{elas}} = \left( \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell^2 \right) i_{SM}(Q) \quad (\text{V-7})$$

Las fórmulas (V-6) y (V-7) constituyen la llamada 'aproximación estática' a la sección eficaz diferencial (por molécula) (\*).

La situación real es, sin embargo, diferente, ya que la probabilidad de ocurrencia de procesos con intercambio de energía entre el neutrón y el sistema dispersor es en general no nula y en muchos

---

(\*) y la información estructural de interés está simplemente dada por la componente de interferencia  $d\sigma/d\Omega|_{\text{int}}$ .

casos significativa, dependiendo de la energía del neutrón incidente y de la dinámica del sistema blanco.

Suponiendo que ya fueron efectuadas las llamadas 'correcciones experimentales' (atenuación del haz, dispersión múltiple, etc.), la sección eficaz diferencial observada en un experimento de dispersión será, en general, de la forma:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int d\omega \frac{k'}{k} S(Q, \omega) F(k, k') \quad (V-8)$$

$\left\{ \begin{matrix} \theta \\ t \end{matrix} \right\}$ cte.

donde representamos por  $F(k, k')$  el efecto conjunto de una serie de factores de índole experimental, tales como eficiencia de los detectores, forma del espectro de neutrones incidentes, etc. Estos factores pueden ser funciones rápidamente variables de la energía del neutrón, tendiendo por consiguiente, a magnificar las distorsiones respecto a la aproximación estática causadas por la ocurrencia de inelasticidad en el proceso de dispersión.

A diferencia de la situación elástica, expresada en las ecuaciones (V-4) y (V-5), donde la integración se efectúa sobre una trayectoria de  $Q$  constante, es por una trayectoria de  $\theta$  (posición angular de los detectores) o  $t$  (tiempo de vuelo) constante sobre la cual se efectúa la integración instrumental. Es evidente que en estas circunstancias las variables  $Q$  y  $\omega$  no son independientes sino que están vinculadas entre sí a través de las ecuaciones de conservación de energía e impulso. Resulta claro entonces, que no es posible obtener en forma directa la información estructural a partir de la sección eficaz medida, tal como se encontró en la situación idealizada (aproximación estática) de (V-6) y (V-7).

El método tradicionalmente usado para corregir (en cierta medida) la distorsión en los espectros, producida por la ocurrencia

de procesos inelásticos, es debido a Placzek<sup>5.4/</sup> y considera como la mejor primera aproximación a la situación real, la dada por la aproximación estática. Este método fue desarrollado para gases moleculares y por su hipótesis inicial es válido para energías (del neutrón incidente) altas comparadas con las energías características del sistema.

El formalismo de Placzek ha sido generalizado para incluir el caso de mediciones por tiempo de vuelo<sup>5.5,5.6/</sup>, pero en el punto siguiente se inicia el análisis del caso clásico de experimentos de reactor.

### 5.3. EXPERIMENTOS DE ESTADO ESTACIONARIO (REACTOR)

#### 5.3.1. El método de Placzek<sup>5.4/</sup>

Como se dijo anteriormente, el método fue originalmente desarrollado para dar cuenta de las secciones eficaces medidas en experimentos de dispersión de neutrones por sistemas de núcleos pesados, cuando la energía de aquéllos es grande comparada con las energías vibracionales del sistema blanco.

Suponemos que un neutrón de número de onda incidente  $k_0 (= 2\pi/\lambda_0)$  entrega al sistema blanco un momento  $\hbar\bar{Q}$  y una energía  $\hbar\omega$  en el proceso de dispersión según un ángulo  $\theta$ . Luego, por conservación de energía y momento:

$$Q^2 = 2k_0^2 \{1 - (m\omega/\hbar k_0^2) - [1 - (2m\omega/\hbar k_0^2)]^{1/2} \cos \theta\} \quad (V-9)$$

donde  $m$  es la masa del neutrón. Si  $k_s (= 2\pi/\lambda_s)$  es el número de onda del neutrón dispersado, se satisface:

$$\frac{k_s}{k_0} = [1 - (2m\omega/\hbar k_0^2)]^{1/2} \quad (V-10)$$

Introducimos las variables adimensionales:

$$\beta = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

$$\beta_m = \frac{\hbar^2 k_o^2}{2mk_B T} = \frac{E_o}{k_B T} \quad (V-11)$$

$$\alpha = \frac{\hbar^2 Q^2}{2Mk_B T} = 2\left(\frac{m}{M}\right)\beta_m \left[1 - (\beta/2\beta_m) - (1 - \beta/\beta_m)^{1/2} \cos \theta\right]$$

en término de las cuales la función de dispersión queda expresada como:

$$\frac{k_B T}{\hbar} \cdot S(Q, \omega) = S(\alpha, \beta) \quad (V-12)$$

T es la temperatura macroscópica del sistema y M es la mitad de la masa molecular.

Suponiendo que ya han sido efectuadas las correspondientes correcciones 'experimentales', la sección eficaz diferencial realmente observada en un experimento de reactor es:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int_{-\infty}^{\beta_m} d\beta S(\alpha, \beta) \frac{k_s}{k_o} \frac{F(k_s)}{F(k_o)} \quad \text{a } \theta \text{ constante.} \quad (V-13)$$

La inserción de  $S_s(\alpha, \beta)$  o  $S_{int}(\alpha, \beta)$  en (V-13) origina  $d\sigma/d\Omega|_{self}$  o  $d\sigma/d\Omega|_{int}$  respectivamente.  $F(k)$  es la función que da cuenta de la eficiencia del detector y el límite superior de la integral manifiesta el hecho de que el neutrón no puede perder más energía que la que poseía antes de la colisión.

De acuerdo a la hipótesis de partida del método de Placzek, las correcciones a la aproximación estática vendrán dadas por los

términos que resulten de la expansión del integrando en (V-13) en potencias de  $\beta$  alrededor de  $\beta = 0$ , con la prescripción adicional de extender el límite superior de la integral a infinito.

Resulta entonces en orden  $\beta^2$ :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\alpha_0) &= S_0(\alpha_0) - \frac{\beta_m^{-1}}{2} \left[ 1 + F_1 + \alpha_0 \frac{\partial}{\partial \alpha} \right] S_1(\alpha) \Big|_{\alpha=\alpha_0} - \\ &\quad - \frac{\beta_m^{-2}}{8} \left\{ 1 - F_1 - F_2 - \left( 2F_1 + \frac{2-\cos \theta}{1-\cos \theta} \right) \alpha_0 \frac{\partial}{\partial \alpha} - \right. \\ &\quad \left. - \alpha_0^2 \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \right\} S_2(\alpha) \Big|_{\alpha=\alpha_0} + \dots \end{aligned} \quad (V-14)$$

donde:

$$\alpha_0 = 2 \frac{m}{M} \beta_m [1 - \cos \theta] \quad (V-15)$$

$$F_1 = \frac{k_0}{F(k_0)} \cdot \frac{\partial F(k)}{\partial k} \Big|_{k_0} ; \quad F_2 = \frac{k^2}{F(k_0)} \frac{\partial^2 F(k)}{\partial k^2} \Big|_{k_0}$$

y  $S_n(\alpha)$  es el n-ésimo momento de frecuencia de la función de dispersión:

$$S_n(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} d\beta \beta^n S(\alpha, \beta)$$

### 5.3.1.a. La componente de autodispersión

Para cualquier sistema se verifica:

$$S_0^S(\alpha) = \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell^2 \quad y \quad S_1^S(\alpha) = \alpha \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell^2 \left( \frac{M}{M_\ell} \right) \quad (V-16)$$

siendo  $M_\ell$  la masa del átomo  $\ell$ -ésimo en la molécula. En estas condiciones, por (V-14) obtenemos:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{self}} = \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell^2 - 2 \sin^2(\theta/2) (2 + F_1) \cdot \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell^2 \left( \frac{m}{M_\ell} \right) - \frac{\beta^2}{8} \left\{ \quad \right\} S_2^S(\alpha) \Big|_{\alpha=\alpha_0}$$

El cálculo de la corrección de segundo orden en la expresión anterior, requiere el conocimiento explícito de la función de dispersión del sistema.

En la hipótesis adicional de que el líquido molecular pueda ser tratado clásicamente <sup>5.7/</sup>, se obtiene:

$$S_2^S(\alpha) = \alpha^2 \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell^2 \left( \frac{M}{M_\ell} \right)^2 + 2\alpha \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell^2 \left( \frac{M}{M_\ell} \right) \quad (\text{V-17})$$

y la expresión anterior queda:

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{self}}^{\text{clas}} &= \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell^2 - 2 \sin^2(\theta/2) (2 + F_1) \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell^2 \left( \frac{m}{M_\ell} \right) + \\ &+ \frac{1}{2} \sin^2(\theta/2) \cdot \frac{k_B T}{E_0} \times \{ 3\alpha_0 \Sigma' + \\ &+ \frac{1}{2} \sin^2(\theta/2) (2\alpha_0 \Sigma' + 2\Sigma) + F_1 (5\alpha_0 \Sigma' + 6\Sigma) + \\ &+ F_2 (\alpha_0 \Sigma' + 2\Sigma) \} \end{aligned} \quad (\text{V-18})$$

donde:

$$\Sigma = \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell^2 \left( \frac{m}{M_\ell} \right)$$

$$\alpha_0 \Sigma' = 4 \frac{E_0}{k_B T} \sin^2(\theta/2) \sum_{\ell=1}^n \left( \frac{m}{M_\ell} \right)^2$$

Momentos de frecuencia de la función de dispersión de orden superior, también contendrán términos en  $(m/M)^2$ , luego por consistencia, retendremos en (V-18) solamente términos en  $(m/M)$  y entonces:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{self}}^{\text{clas}} = \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell}^2 \left\{ 1 - 2 \sin^2(\theta/2) \left( \frac{m}{M_{\ell}} \right) \left[ (2 + F_1) - \frac{1}{4} \frac{k_B T}{E_0} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times (\sin^{-2}(\theta/2) + 6F_1 + 2F_2) \right] \right\} \quad (\text{V-19})$$

Finalmente, para el caso particular de un 'detector negro' ( $F_1 = F_2 = 0$ ), encontramos:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{self}}^{\text{black}} = \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell}^2 \left\{ 1 - 4 \sin^2(\theta/2) \left( \frac{m}{M_{\ell}} \right) + \frac{1}{2} \frac{k_B T}{E_0} \cdot \left( \frac{m}{M_{\ell}} \right) \right\} \quad (\text{V-20})$$

mientras que para un 'detector 1/v' ( $F_1 = -1$ ,  $F_2 = 2$ ):

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{self}}^{\text{'1/v'}} = \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell}^2 \left\{ 1 - 2 \sin^2(\theta/2) \left( \frac{m}{M_{\ell}} \right) + \frac{1}{2} \frac{k_B T}{E_0} \cdot \left( \frac{m}{M_{\ell}} \right) \right\} \quad (\text{V-21})$$

Las fórmulas (V-19), (V-20) y (V-21) constituyen expresiones de la expansión de Placzek (componente de autodispersión) dados en primer orden en  $(m/M)$ .

En la Fig. 5.1 se han representado los resultados de las fórmulas (V-19), (V-20) y (V-21) para los gases moleculares  $D_2$ ,  $O_2$ ,  $Br_2$  y para una longitud de onda  $\lambda_0 = 0.7 \text{ \AA}$  y temperatura  $T = 294 \text{ K}$ .

Para el cálculo de (V-19) se utilizó, para la eficiencia del detector, una forma exponencial:

$$F(\lambda) \propto 1 - \exp(-\lambda/\lambda_d) \quad (\text{V-22})$$

con  $\lambda_d = 0.307 \text{ \AA}$  (instrumento D4 - ILL - GRENOBLE).

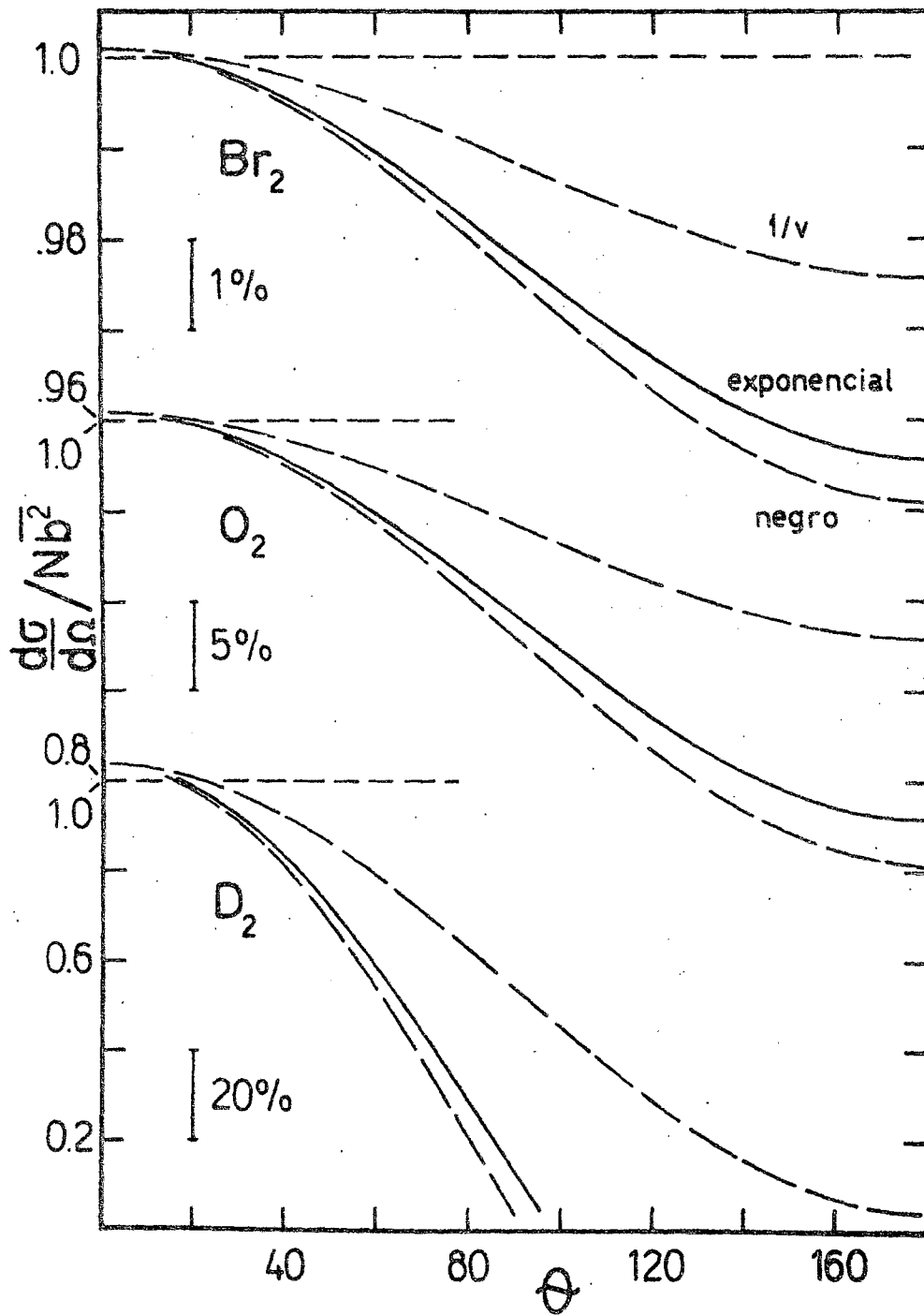


Figura 5.1: Las componentes de autodispersión de la sección eficaz diferencial de tres sistemas, calculadas según el formalismo de Placzek (reactor).

Se observa aquí la importancia de uno de los parámetros fundamentales en el método de Placzek, esto es, la masa del dispersor; siendo expresado aquél como una expansión en  $(m/M)$ , ciertamente será una mejor representación de la situación real para dispersores pesados y, en particular, observamos que el método es inaplicable al caso de  $D_2$ , para el cual se encuentran valores negativos de  $d\sigma/d\Omega|_{\text{self}}$  para ángulos de dispersión grandes.

En la Fig. 5.2 se representa la sección eficaz diferencial de autodispersión dada por la ecuación (V-19) para gas  $N_2$  en función de la longitud de onda del haz incidente de neutrones. Aún cuando las curvas representadas pueden diferir considerablemente (para valores grandes de  $\lambda$ ), de las obtenidas a través de cálculos más detallados (ver Cap. VII), claramente se pone de manifiesto el carácter de aproximación de alta energía del método.

### 5.3.1.b. La componente de interferencia

Es válido para cualquier sistema <sup>5.4/</sup>:

$$S_0^{\text{int}}(\alpha_0) = \sum_{\ell \neq \ell'} \overline{b_\ell^* b_{\ell'}} \langle \exp i\bar{Q} \cdot (\bar{R}_\ell, -\bar{R}_{\ell'}) \rangle \quad (\text{V-23})$$

$$S_1^{\text{int}}(\alpha_0) = 0 \quad (\text{V-24})$$

Luego, en (V-14)

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{int}} = \sum_{\ell \neq \ell'} \overline{b_\ell^* b_{\ell'}} \langle \exp i\bar{Q} \cdot (\bar{R}_\ell, -\bar{R}_{\ell'}) \rangle - \frac{\beta_m^{-2}}{8} \left\{ \right. S_2^{\text{int}}(\alpha) \Big|_{\alpha=\alpha_0} + \dots \quad (\text{V-25})$$

Es importante notar que no existe corrección de primer orden a la aproximación estática para la sección eficaz diferencial de interferencia. Este resultado ha sido extensamente analizado por

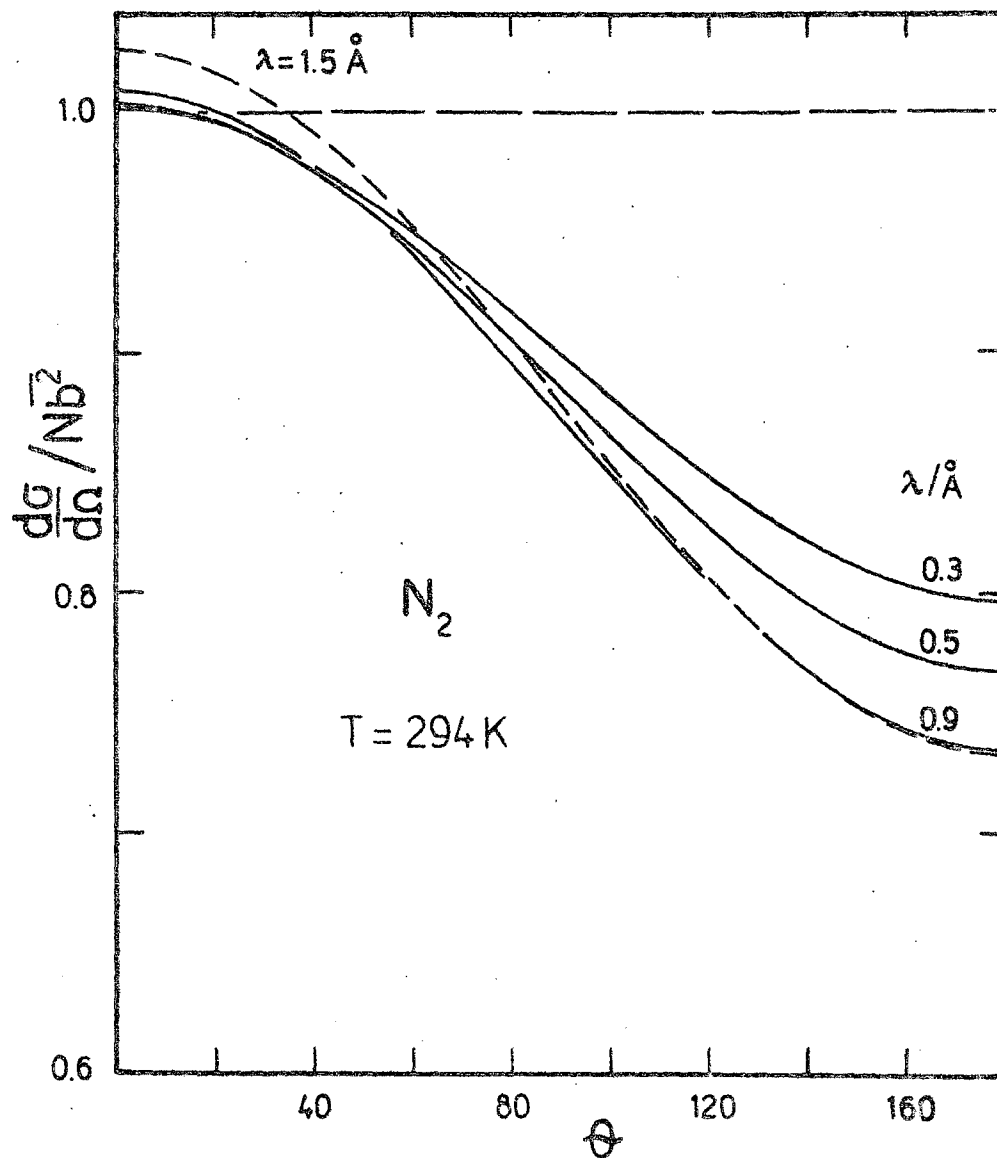


Figura 5.2: Idem Fig. 5.1, para  $N_2$  y diferentes longitudes de onda del neutrón incidente (reactor).

Powles 5.2,5.5/ y es grosso modo interpretado por el hecho de que la dispersión interferente involucra pares de centros, los cuales presentarán una masa efectiva mayor en el proceso de dispersión que aquélla correspondiente a los centros individuales. Luego, en general, para el mismo orden de corrección, la magnitud de ésta será menor para la componente de interferencia que para la componente de autodispersión.

La corrección de segundo orden requiere el conocimiento explícito de la función de dispersión (de interferencia); el segundo momento de frecuencia involucra la correlación de las velocidades de los núcleos integrantes del par dispersor 5.4/:

$$S_2^{int}(\alpha) = \alpha^2 \sum_{\ell \neq \ell'} \overline{b_\ell^* b_{\ell'}} \frac{M^2}{M_\ell M_{\ell'}} \langle \exp i\bar{Q} \cdot (\bar{R}_\ell, -\bar{R}_{\ell'}) \rangle + \quad (V-26)$$

$$+ 2\alpha \sum_{\ell \neq \ell'} \overline{b_\ell^* b_{\ell'}} \frac{M}{M_\ell M_{\ell'}} \langle \exp i\bar{Q} \cdot (\bar{R}_\ell, -\bar{R}_{\ell'}) [(\bar{p}_\ell \cdot \check{Q}) \cdot (\bar{p}_{\ell'} \cdot \check{Q})] \rangle / k_B T$$

donde  $\check{Q} = \bar{Q} / |\bar{Q}|$ .

Introduciendo la expresión anterior en (V-25), obtenemos

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{int} = S_0^{int}(\alpha_0) + \frac{1}{2} \sin^2(\theta/2) \left( \frac{m}{M} \right) \frac{k_B T}{E_0} \{ 3\alpha_0 \Sigma_2 + \frac{1}{2} \sin^{-2}(\theta/2) \times$$

$$\times [2\alpha_0 \Sigma_2 + 2\Sigma_1] + F_1 [5\alpha_0 \Sigma_2 + 6\Sigma_1] + F_2 [\alpha \Sigma_2 + 2\Sigma_1] \}$$

donde  $\Sigma_1$  y  $\Sigma_2$  son los coeficientes de  $2\alpha$  y  $\alpha^2$  en (V-26), respectivamente.

Reteniendo solamente el término más importante en la expansión en masas, se encuentra:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{int} = \sum_{\ell \neq \ell'} \overline{b_\ell^* b_{\ell'}} \langle \exp i\bar{Q} \cdot (\bar{R}_\ell, -\bar{R}_{\ell'}) \rangle + \frac{1}{2} \sin^2(\theta/2) \cdot \frac{k_B T}{E_0} \times$$

$$\times \{ \sin^{-2}(\theta/2) + 6F_1 + 2F_2 \} \cdot \sum_{\ell \neq \ell'} \overline{b_\ell^* b_{\ell'}} \left( \frac{m}{M_\ell M_{\ell'}} \right) \frac{\langle \exp i\bar{Q} \cdot (\bar{R}_\ell, -\bar{R}_{\ell'}) [(\bar{p}_\ell \cdot \check{Q}) \cdot (\bar{p}_{\ell'} \cdot \check{Q})] \rangle}{k_B T}$$

La aproximación anterior está justificada, puesto que  
 $(p_\ell \sim (k_B T M_\ell)^{1/2})$ :

$$\frac{\alpha_0 \Sigma_2}{\Sigma_1} \sim \frac{m}{(M_\ell M_{\ell'})^{1/2}} \ll 1$$

a menos que la temperatura del sistema sea suficientemente alta (comparada con las energías de translación e interna de la molécula), en cuyo caso no existe correlación alguna entre los momentos nucleares y  $\Sigma_1 \rightarrow 0$ .

Así entonces, en el límite de alta temperatura ( $k_B T \gg E_{tr}, E_{rot}, E_{vib}$ ), encontramos (formalmente):

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{int}^{(AT)} = \sum_{\ell \neq \ell'} \overline{b_\ell^* b_{\ell'}} \langle \exp i\bar{Q} \cdot (\bar{R}_\ell, -\bar{R}_\ell) \rangle \left\{ 1 + 2 \sin^4(\theta/2) \left( \frac{m^2}{M_\ell M_{\ell'}} \right) \times \right. \\ \left. \times [3 + 5F_1 + F_2 + \sin^{-2}(\theta/2)] \right\}$$

Supongamos otra vez que el detector es tal que

$$F(k) \sim 1/k$$

luego la expresión equivalente a (V-27) para este detector particular es:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{int}^{1/v} = \sum_{\ell \neq \ell'} \overline{b_\ell^* b_{\ell'}} \langle \exp i\bar{Q} \cdot (\bar{R}_\ell, -\bar{R}_\ell) \rangle + \frac{1}{2} \frac{k_B T}{E_0} \cos \theta \times \\ \times \sum_{\ell \neq \ell'} \overline{b_\ell^* b_{\ell'}} \left( \frac{m}{M_\ell M_{\ell'}} \right) \langle \exp i\bar{Q} \cdot (\bar{R}_\ell, -\bar{R}_\ell) [(\bar{p}_\ell \cdot \check{Q})(\bar{p}_{\ell'} \cdot \check{Q})] \rangle / k_B T \quad (V-28)$$

## 5.4. EXPERIMENTOS DE TIEMPO DE VUELO (LINAC)

### 5.4.1. La sección eficaz diferencial

En este caso tenemos neutrones de número de onda  $k_0$  ( $= 2\pi/\lambda_0$ ) variable, incidiendo sobre el sistema blanco descrito por la función de dispersión (en variables adimensionales)  $S(\alpha, \beta)$ . A un tiempo  $t$  posterior a su salida de la fuente, los neutrones arriban al detector, el cual define un ángulo de dispersión  $\theta$  fijo.

Para obtener la sección eficaz diferencial, las cuentas observadas son normalizadas con aquéllas producidas por un dispersor elástico e incoherente. Suponemos que las demás correcciones experimentales (tiempo medio de emisión, atenuación del haz en la muestra, dispersión múltiple, etc.), ya han sido efectuadas.

En una situación general, un neutrón con longitud de onda asociada  $\lambda_0$  viajará una distancia  $L_0$  (fuente-muestra) con velocidad  $v_0$  y luego una distancia  $L_s$  (muestra-detector) con velocidad  $v_s$  ( $= \hbar k_s/m$ ), y el tiempo total de vuelo es:

$$t = \frac{L_0}{v_0} + \frac{L_s}{v_s} = \frac{m}{2\pi\hbar} [L_0\lambda_0 + L_s\lambda_s]$$

Por conservación de energía, si el neutrón cedió una energía  $\hbar\omega$ :

$$\lambda_s = \lambda_0 \left[ 1 - (m\omega\lambda_0^2/2\pi^2\hbar) \right]^{-1/2},$$

de manera que:

$$t = \frac{m\lambda_0}{2\pi\hbar} \left[ L_0 + L_s \left( 1 - m\omega\lambda_0^2/2\pi^2\hbar \right)^{-1/2} \right] \quad (V-29)$$

Si la dispersión fuese elástica,

$$t = \frac{m}{2\pi\hbar} (L_0 + L_s) \lambda_e(t) \quad (V-30)$$

donde por definición llamamos  $\lambda_e(t)$  a la longitud de onda asociada a los neutrones que, habiendo sido dispersados elásticamente, arriban al detector al tiempo  $t$ . La correspondiente transferencia de impulso  $\hbar Q_e$  está dada por :

$$Q_e = \frac{4\pi}{\lambda_e} \sin(\theta/2) = 2k_e \sin(\theta/2) \quad (V-31)$$

y (V-30) puede ser escrita nuevamente como:

$$t = \frac{2m}{\hbar} \frac{(L_o + L_s)}{Q_e} \sin(\theta/2) \quad (V-32)$$

El número de cuentas observado en un canal de tiempo de ancho  $\Delta t$  alrededor de  $t$ , es proporcional a:

$$S(Q, \omega) \left. \frac{\partial \omega}{\partial t} \right|_{\lambda_o} \Delta t .$$

Luego, el ritmo de contaje por unidad de ángulo sólido alrededor del ángulo fijo  $\theta$ , al tiempo  $t$ , es:

$$R(\theta, t) = \int d\lambda_o f(\lambda_o) F(k_s) \frac{k_s}{k_o} S(Q, \omega) \left. \frac{\partial \omega}{\partial t} \right|_{\lambda_o} \quad \text{a } t \text{ constante}$$

donde se ha integrado sobre el espectro de neutrones incidentes,  $f(\lambda_o)$ . Como antes,  $F(k)$  es la función de eficiencia del detector.

Es conveniente tomar como escala de  $Q$  aquella definida por la condición de dispersión elástica,  $Q_e$ ; además, para un tiempo fijo y según (V-29), la integral sobre  $\lambda_o$  puede ser transformada en una integral sobre  $\omega$ :

$$R(\theta, Q_e) = \int d\omega f(\lambda_o) F(k_s) \frac{k_s}{k_o} S(Q, \omega) \left. \frac{\partial \lambda_o}{\partial \omega} \right|_t \left. \frac{\partial \omega}{\partial t} \right|_{\lambda_o} \frac{dt}{dQ_e}$$

$$R(\theta, Q_e) = \int d\omega f(\lambda_o) F(k_s) \frac{k_s}{k_o} S(Q, \omega) \left[ - \left. \frac{\partial \lambda_o}{\partial t} \right|_{\omega} \frac{dt}{dQ_e} \right] \quad (V-33)$$

a  $t$  constante.

La sección eficaz diferencial (normalizada) es entonces:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q_e) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{f(\lambda_o)}{F(\lambda_e)} \cdot \frac{F(k_s)}{F(k_e)} \cdot \frac{k_s}{k_o} S(Q, \omega) \frac{\partial \lambda_o / \partial t \Big|_{\omega}}{\partial \lambda_o / \partial t \Big|_{\omega=0}} \quad (V-34)$$

Por (V-29):

$$\frac{\partial \lambda_o}{\partial t} \Big|_{\omega} = \frac{\lambda_o}{t} \{1 + A\}^{-1}; \quad A = \frac{(mL_s \lambda_o^2 \omega / 2\pi^2 \hbar) (1 - m\lambda_o^2 \omega / 2\pi^2 \hbar)^{-3/2}}{[L_o + L_s (1 - m\lambda_o^2 \omega / 2\pi^2 \hbar)^{-1/2}]}$$

Y

$$\frac{\partial \lambda_o}{\partial t} \Big|_{\omega=0} = \frac{\lambda_e}{t}, \quad \text{luego en (V-34):}$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q_e) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\lambda_o}{\lambda_e} \cdot \frac{f(\lambda_o)}{F(\lambda_e)} \cdot \frac{F(k_s)}{F(k_e)} \cdot \frac{k_s}{k_o} \cdot \frac{S(Q, \omega)}{(1+A)} \quad \text{a } t \text{ constante.} \quad (V-35)$$

Con la introducción de las variables adimensionales:

$$\alpha = \frac{\hbar^2 Q^2}{2Mk_B T} = 2\left(\frac{m}{M}\right) \beta_o \left[1 - (\beta/2\beta_o) - (1 - \beta/\beta_o)^{1/2} \cos \theta\right] \quad (V-36)$$

$$\beta = \frac{\hbar \omega}{k_B T}, \quad \beta_o = \frac{\hbar^2 k_o^2}{2mk_B T} = \frac{E_o}{k_B T} \quad (V-37)$$

la (V-35) queda:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\alpha_e) = \int_{-\infty}^{\infty} d\beta \frac{\lambda_o}{\lambda_e} \cdot \frac{f(\lambda_o)}{F(\lambda_e)} \cdot \frac{F(k_s)}{F(k_e)} \cdot \frac{k_s}{k_e} \cdot \frac{S(\alpha, \beta)}{(1+A)} \quad \text{a } t \text{ constante.} \quad (V-38)$$

La (V-38) (o (V-35)) es la expresión de la sección eficaz diferencial observada (en el canal de tiempo  $t$ ) en un experimento de tiempo de vuelo y que puede ser comparada con la (V-13) correspondiente a experimentos de estado estacionario. Nótese que a diferencia

de esta última, no hay límite superior para la integral en (V-38), ya que, al menos formalmente, siempre existen neutrones en el espectro incidente capaces de un intercambio  $\beta$  cualquiera de energía con el sistema dispersor, llegando además al detector después de un tiempo de vuelo  $t$ . Esta condición vincula  $\beta$ ,  $\beta_0$  y  $\beta_e(\lambda_e)$  y surge de igualar (V-29) y (V-30); una discusión más formal de este punto se realiza en la sección 6.4.3.b.

#### 5.4.2. El método de Placzek 'generalizado'

El método de Placzek para la evaluación de las correcciones por inelasticidad en el proceso de dispersión, ha sido extendido <sup>5.5,5.6/</sup> al caso de experimentos de tiempo de vuelo. Se supone como antes (5.3.1) que la mejor primera aproximación a la sección eficaz diferencial observada es la dada por la aproximación estática. Del desarrollo del integrando en (V-38) en serie de potencias de  $\beta$  alrededor de  $\beta = 0$ , se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\alpha_e) = & S_0(\alpha_e) - a \left[ 1 + F_1 + R(f_1 + 4) + (1 - R) \alpha_e \frac{\partial}{\partial \alpha} \right]_{\alpha_e} S_1(\alpha) + \\ & + a^2 \{ T_1 + T_2 \}_{\alpha_e} S_2(\alpha) \end{aligned} \quad (V-39)$$

donde:

$$T_1 = \frac{1}{2} \left[ -1 - 7R + 24R^2 + F_1(1 + 11R) - Rf_1(1 - 11R - 2F_1) + F_2 + R^2f_2 \right]$$

$$\begin{aligned} T_2 = & \left[ 1 + 6R - 4R^2 + (F_1 + Rf_1)(1 - R) + \frac{(1+R)^2}{2} \frac{\cos \theta}{(1 - \cos \theta)} \right] \alpha_e \frac{\partial}{\partial \alpha} + \\ & + \frac{(1 - R)^2}{2} \alpha_e^2 \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \end{aligned}$$

$$a = 2 \left( \frac{m}{M} \right) \frac{(1 + R)^{-1}}{\alpha_e} \sin^2(\theta/2)$$

$$\alpha_e = 4 \left(\frac{m}{M}\right) \beta_e \sin^2(\theta/2) \quad , \quad (V-40)$$

$$\beta_e = \frac{E_e}{k_B T} \quad , \quad R = \frac{L_s}{L_o} \quad ,$$

$$F_1 = \frac{k_e}{F(k_e)} \cdot \left. \frac{\partial F}{\partial k} \right|_{k_e} \quad ; \quad f_1 = \frac{\lambda_e}{f(\lambda_e)} \cdot \left. \frac{\partial f}{\partial \lambda} \right|_{\lambda_e} \quad (V-40')$$

$$F_2 = \frac{k_e^2}{F(k_e)} \cdot \left. \frac{\partial^2 F}{\partial k^2} \right|_{k_e} \quad ; \quad f_2 = \frac{\lambda_e^2}{f(\lambda_e)} \cdot \left. \frac{\partial^2 f}{\partial \lambda^2} \right|_{\lambda_e}$$

y donde  $\lambda_e$  y  $k_e$  se calculan de (V-31).

Notemos que la expresión (V-39) se reduce a la (V-14) (caso de reactor) para  $R = 0$ .

#### 5.4.2.a. La componente de autodispersión

Utilizando las expresiones (V-16) para los momentos de frecuencia de orden cero y uno, válidos para todo sistema, y la (V-17) para el segundo momento (válida para un gas perfecto), encontramos por (V-39):

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_s &= \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_\ell^2 \left\{ 1 - 2 \frac{\sin^2(\theta/2)}{(1+R)} \left[ 2 + F_1 + R(f_1 + 3) - \right. \right. \\ &\quad - \frac{1}{(1+R)} \frac{k_B T}{2E_o} \{ 1 + 5R + 16R^2 + F_1(3+9R) + Rf_1(1+9R+2F_1) + \\ &\quad \left. \left. + F_2 + R^2 f_2 + \frac{(1+R)^2 \cos \theta}{2 \sin^2(\theta/2)} \right] \right\} \cdot \left(\frac{m}{M_\ell}\right) \end{aligned} \quad (V-41)$$

en primer orden en  $(m/M_\ell)$ .

Se advierte en (V-41) que la corrección a la aproximación estática es mínima para la componente de autodispersión cuando  $R = 0$  y en estas circunstancias, la expresión anterior se reduce a la (V-19) (Reactor). Este resultado manifiesta el hecho de que cuanto más corto es el camino de vuelo entre muestra y detector, menor será el efecto de inelasticidad sobre la sección eficaz diferencial medida, por cuanto la dispersión en tiempos está minimizada. Este comportamiento está ilustrado en la Fig. 5.3 donde se ha graficado  $d\sigma/d\Omega|_{\text{self}}$  obtenida de (V-43) para  $N_2$  gas ( $T = 298$  K),  $\theta = 150^\circ$  y para un conjunto de valores de  $R = L_s/L_o$ . Se utilizó una forma exponencial como la dada por (V-22), para la eficiencia del detector, con  $\lambda_d = 1.44 \text{ \AA}$  y la expresión  $\frac{5.8}{\lambda}$ :

$$f(\lambda) = \frac{0.63\lambda^{-1.6}}{[1+0.02\lambda^{3.4}]} + 51.6\lambda^{-5} \exp\left(-\frac{2.56}{\lambda^2}\right) + \exp\{-25(\lambda-0.56)^2/[1+(\lambda-0.56)^2]\} \quad (\text{V-42})$$

que es representativa de la forma de espectro típica (Fig. 2.2) producida por un moderador con alta densidad protónica.

Para un detector 'exponencial' con eficiencia dada por (V-22) se cumple:

$$F_2 = -2F_1 + \frac{\lambda}{\lambda_d} F_1 \quad ; \quad \lambda = \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{Q}$$

y entonces, en (V-41):

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}|_{\text{self}} / N\bar{b}_\ell^2 = & 1 - 2 \frac{\sin^2(\theta/2)}{(1+R)} \{2 + F_1 + R(F_1 + 3) - \\ & - 0.166347 \frac{\sin^2(\theta/2)}{2(1+R)} \frac{T}{Q^2} [1 + 5R + 16R^2 + F_1(1 + 9R) + \\ & + \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{Q \lambda_d} F_1 + R F_1(1 + 9R + 2F_1) + R^2 F_2 + \frac{(1+R)^2 \cos \theta}{2 \sin^2(\theta/2)}]\} \left(\frac{M}{M_\ell}\right) \quad (\text{V-43}) \end{aligned}$$

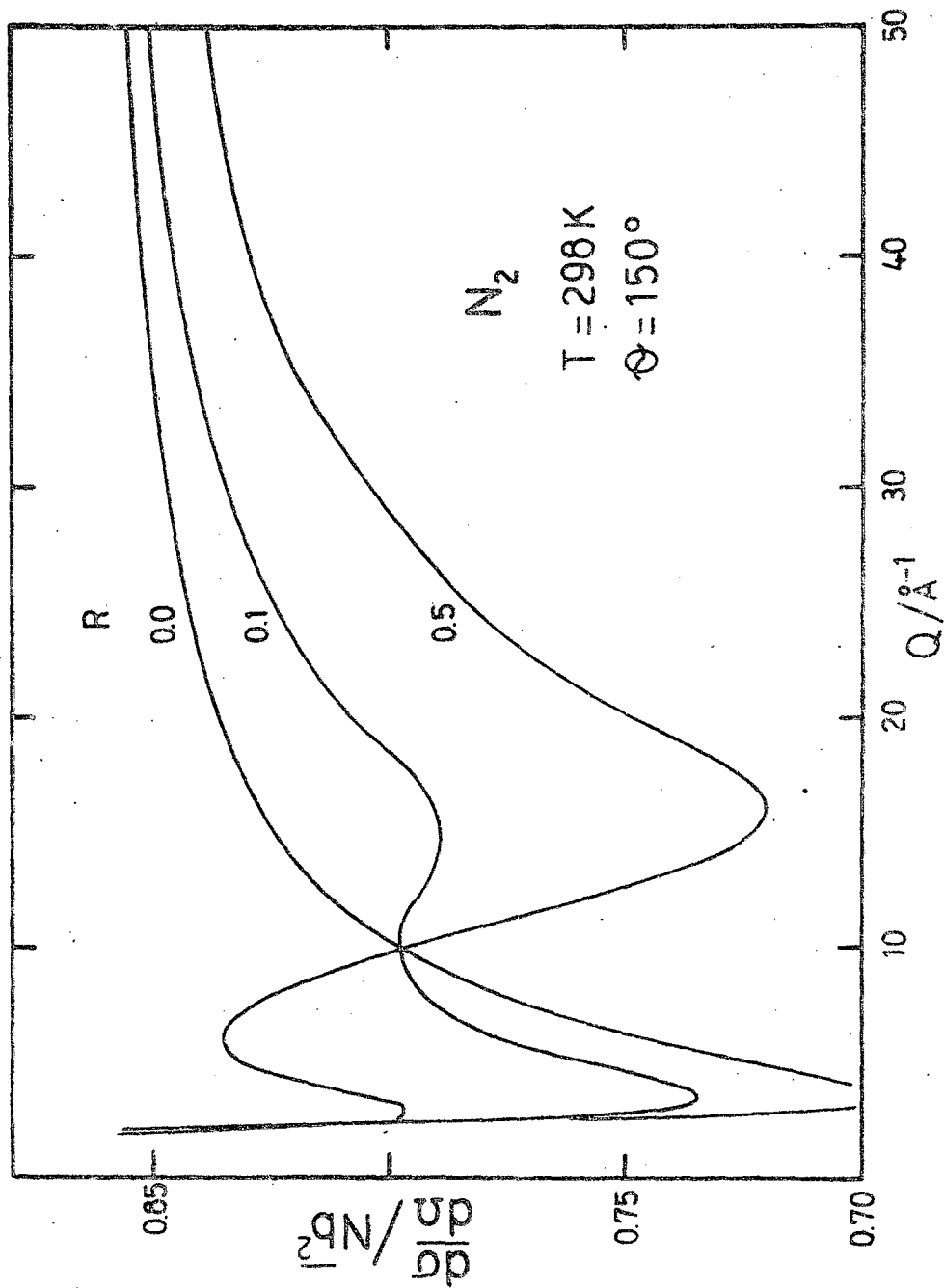


Figura 5.3: Idem Fig. 5.1, para  $N_2$  y diferentes relaciones de camino de vuelo (LINAC).

El método de Placzek para el caso de experimentos de tiempo de vuelo tal como es expresado por la fórmula (V-43), no es válido para  $Q$  pequeños, puesto que (para un ángulo fijo) esta situación corresponde a energías muy bajas y tendrán significación términos superiores en la expansión por la aparición de potencias superiores de  $(k_B T/E_0)$ .

La depresión alrededor de  $Q \approx 16 \text{ \AA}^{-1}$  en las curvas  $d\sigma/d\Omega$  de la Fig. 5.3 para  $R \neq 0$ , es debida al término  $Rf_1$  en (V-43) y corresponde al máximo en  $f_1$  que se presenta para  $\lambda \approx 0.75 \text{ \AA}$ . En la Fig. 5.4 se han representado  $f_1(\lambda)$  y  $f_2(\lambda)$  tal como se han definido en (V-40') y con la forma de espectro  $f(\lambda)$  dada por (V-42).

#### 5.4.2.b. La componente de interferencia

Con las expresiones (V-23) y (V-24) para los momentos de interferencia de orden cero y primer orden, resulta en (V-39):

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{int}} = \sum_{\ell \neq \ell'} \overline{b_\ell^* b_{\ell'}} \langle \exp i\bar{Q} \cdot (\bar{R}_\ell, -\bar{R}_\ell) + a^2 \{T_1 + T_2\} \alpha_e S_2^{\text{int}}(\alpha) \rangle \quad (\text{V-44})$$

Considerando solamente el término más importante (primer orden en  $(m/M)$ ) en  $S_2^{\text{int}}(\alpha)$ :

$$S_2^{\text{int}}(\alpha) \approx 2\alpha \sum_{\ell \neq \ell'} \overline{b_\ell^* b_{\ell'}} \frac{M}{M_\ell M_{\ell'}} \frac{\langle \exp i\bar{Q} \cdot (\bar{R}_\ell, -\bar{R}_\ell) [(\bar{p}_\ell \cdot \bar{Q})(\bar{p}_{\ell'} \cdot \bar{Q})] \rangle}{k_B T}$$

se encuentra, por (V-44) (orden  $(m/M)$ ):

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{int}} &\approx \sum_{\ell \neq \ell'} \overline{b_\ell^* b_{\ell'}} \{ \langle \exp i\bar{Q} \cdot (\bar{R}_\ell, -\bar{R}_\ell) \rangle + \\ &+ \frac{\sin^2(\theta/2)}{(1+R)} \frac{k_B T}{E_0} [1+5R+16R^2+F_1(3+9R)+Rf_1(1+9R+2F_1) + \\ &+ F_2+R^2f_2+\frac{(1+R)^2\cos\theta}{2\sin^2(\theta/2)}] \frac{m}{M_\ell M_{\ell'}} \cdot \frac{\langle \exp i\bar{Q} \cdot (\bar{R}_\ell, -\bar{R}_\ell) [(\bar{p}_\ell \cdot \bar{Q})(\bar{p}_{\ell'} \cdot \bar{Q})] \rangle}{k_B T} \end{aligned} \quad (\text{V-45})$$

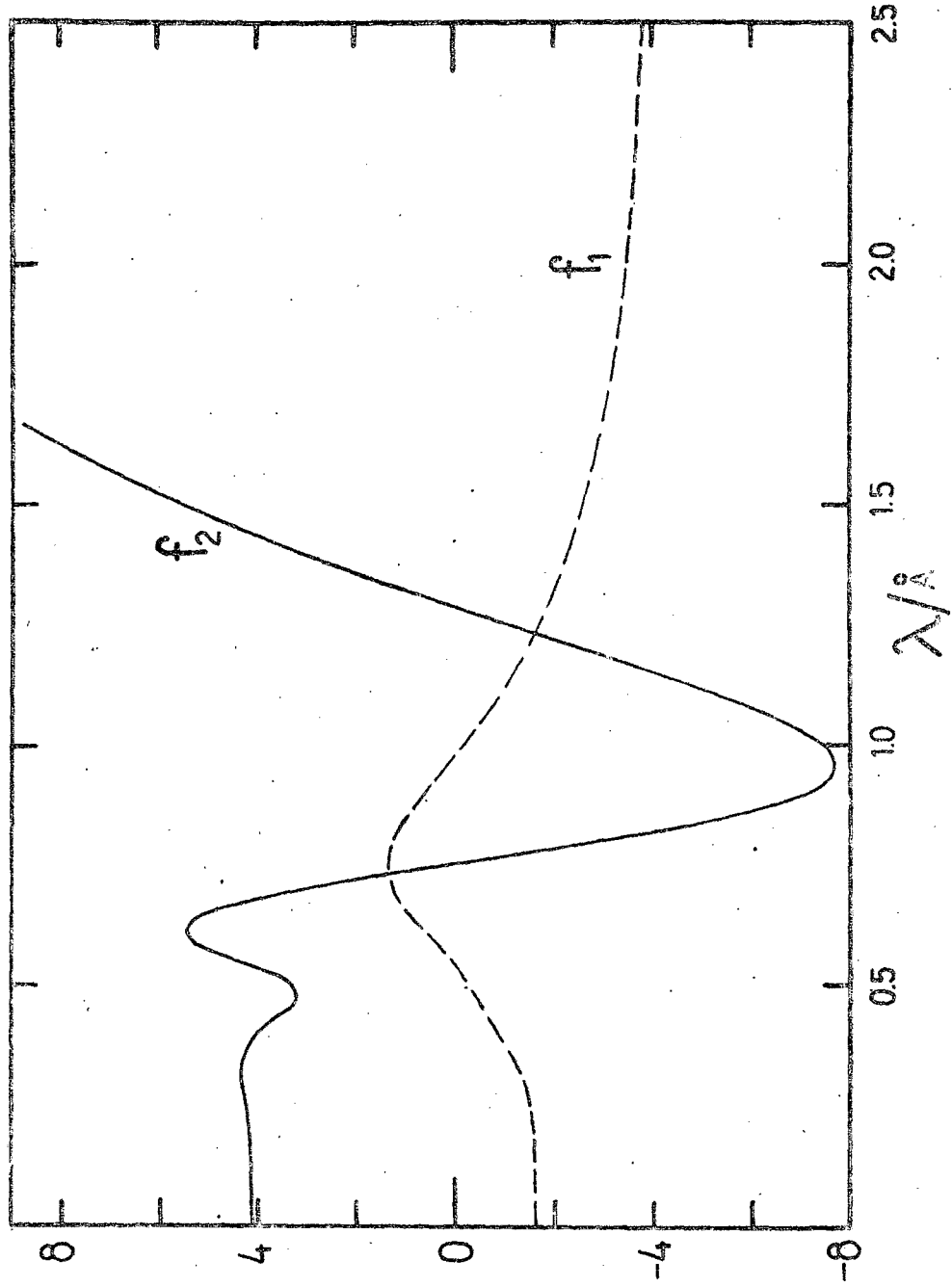


Figura 5.4: La primera ( $f_1$ ) y segunda ( $f_2$ ) derivadas logarítmicas del espectro de la Fig. 2.2.

Son válidas también en este caso las consideraciones formuladas a continuación de la (V-25).

Una discusión detallada del método de Placzek aplicado a experimentos de reactor y para el caso de moléculas diatómicas ha sido formulada por Egelstaff<sup>5.9/</sup>

### 5.5. EL CONCEPTO DE LAS 'MASAS EFECTIVAS'

Powles<sup>5.10-5.12/</sup> ha generalizado el método de Placzek para el caso de fluidos moleculares. El aspecto más importante de esta generalización es la introducción de momentos de frecuencia o masas 'efectivas', los cuales ponen de manifiesto en forma explícita la influencia de los modos moleculares internos.

Si la molécula es vista como 'rígida' por el neutrón incidente, esto es, si no hay estados vibracionales con  $n \neq 0$  excitados, ya sea térmicamente o por efecto de la colisión, cada átomo en la molécula presentará una masa efectiva dada por la traza del tensor de masas de Sachs-Teller<sup>5.13/</sup> que le corresponde. En efecto, ésta es la masa que un rotador rígido (clásico) presenta en una colisión, donde se sobreentiende que todos los estados rotacionales están excitados y que el movimiento translacional del centro de masas molecular es libre.

Por otra parte, si todos los estados vibracionales de la molécula están excitados térmicamente o pueden ser excitados por efecto de la colisión, la masa presentada por cada átomo será simplemente su masa atómica. Es ésta la hipótesis original de Placzek en su tratamiento del problema de la inelasticidad en los procesos de dispersión y es por consiguiente la masa atómica la que aparece en las fórmulas<sup>5.4/</sup> de su método (V-19/27/41/45), válidas para energías del neutrón incidente altas con relación a aquéllas características del sistema.

Normalmente, sin embargo, la energía de los neutrones utilizados en experimentos es intermedia entre las dos situaciones extremas mencionadas, por lo cual Powles ha propuesto una forma empírica de variación de la 'masa efectiva' entre los dos límites, masa de Sachs-Teller (promediada esféricamente) y masa de átomo libre.

A continuación se describe sucintamente el así llamado método de Placzek-Powles, que básicamente involucra una modificación en los primeros momentos de frecuencia en la expansión convencional (fórmula (V-14) y (V-39)).

Sea una molécula (libre) que vibra según sus modos normales  $\nu$ . Sea  $\bar{C}_\ell^\nu$  el vector de desplazamiento del núcleo  $\ell$  correspondiente al modo  $\nu$  y supongamos que están normalizados por:

$$\sum_{\ell} M_{\ell} |\bar{C}_{\ell}^{\nu}|^2 = 2M^{(*)}$$

Powles 5.14/ describe entonces el primer momento de frecuencia ('self') de la función de dispersión por (ver 6.2.2.):

$$S_1^{S, \text{eff.}}(\alpha) = \alpha \sum_{\ell=1}^n \bar{b}_{\ell}^2 M [M_{\ell}^{-1} - \langle \check{Q} \cdot \{M_{\ell m}^{-1} \tilde{1} - \tilde{k}_{\ell \ell}\} \cdot \check{Q} \Pi_{\ell} \rangle] \quad (\text{V-46})$$

donde

$$M_{\ell m}^{-1} = M_{\ell}^{-1} - (2M)^{-1}, \quad \check{Q} = \bar{Q}/|\bar{Q}|$$

$$\Pi_{\ell} = \Pi_{\nu} \exp \left\{ -\frac{3}{2} (\bar{Q} \cdot \bar{C}_{\ell}^{\nu})^2 \frac{\alpha}{\beta_{\nu}} \cdot g_{\nu} \right\} \quad (\text{V-47})$$

$$\beta_{\nu} = \frac{\hbar \omega_{\nu}}{k_B T} \quad ; \quad g_{\nu} = \coth \left( \frac{1}{2} \beta_{\nu} \right)$$

$\langle \dots \rangle$  en (V-46) representa un promedio esférico sobre orientaciones de  $\bar{Q}$  y la sumatoria se extiende sobre los  $n$  átomos de la molécula. Esta expresión para el primer momento de autodispersión debe ser

---

(\*) Recordemos que hemos adoptado  $M = (\text{masa molecular})/2$ .

comparada con (V-16); el corchete en (V-46) producirá  $(M_\ell)^{-1}$  o  $(M_\ell^{S-T})^{-1}$  en los casos extremos de alto o bajo valor de  $\alpha$  (ó  $Q$ ), respectivamente, dando en general una (inversa de) 'masa efectiva'  $M_\ell^{eff}$  para el átomo  $\ell$ , según los valores que tome la 'función (empírica) de empalme'  $\Pi_\ell$ .

$\tilde{k}$  es una matriz dada por:

$$\tilde{k}_{\alpha\beta} = \tilde{B}_\alpha^+ \cdot \tilde{I}^{-1} \cdot \tilde{B}_\beta = \tilde{k}_{\beta\alpha}^+$$

$\tilde{I}$  es el tensor de inercia de la molécula y

$$\tilde{B} = \begin{pmatrix} 0 & -Z & Y \\ Z & 0 & -X \\ -Y & X & 0 \end{pmatrix} = -\tilde{B}^+$$

donde  $\tilde{r} \equiv (X, Y, Z)$  es el vector posición, relativo al centro de masas de la molécula, del núcleo en cuestión.

Análogamente, el primer momento de interferencia es:

$$S_1^{int, eff}(\alpha) = \alpha \sum_{\ell \neq \ell'} \overline{b_\ell^* b_{\ell'}} M \langle \exp(i\tilde{Q} \cdot \tilde{R}_{\ell\ell'}) \tilde{Q} \cdot \{ (2M)^{-1} \tilde{I} + \tilde{k}_{\ell\ell'} \} \cdot \tilde{Q} \Pi_{\ell\ell'} \rangle \quad (V-48)$$

con:

$$\Pi_{\ell\ell'} = \prod_v \exp\left\{ -\frac{1}{2} \left[ (\tilde{Q} \cdot \tilde{C}_\ell^v)^2 + (\tilde{Q} \cdot \tilde{C}_{\ell'}^v)^2 \right] \frac{\alpha}{\beta_v} \cdot g_v \right\} \quad (V-49)$$

$$y \quad \tilde{R}_{\ell\ell'} = \tilde{R}_{\ell'} - \tilde{R}_\ell$$

La expresión (V-48) debe compararse con (V-24), primer momento de interferencia para una molécula vibrante, el cual es idénticamente nulo.

Los segundos momentos de frecuencia tienen formas extremadamente complejas y Powles sugiere utilizar simplemente:

$$S_2^S(\alpha) \approx 2\alpha \sum_{l=1}^n \bar{b}_l^2 \left(\frac{M}{M_l}\right) \quad \text{y}$$

$$S_2^{\text{int}}(\alpha) \approx 2\alpha \sum_{l \neq l'} \frac{b_l^* b_{l'}}{M_l M_{l'}} \frac{\sin(QR_{ll'})}{(QR_{ll'})} \left(\frac{M}{M_l^{1/2} M_{l'}^{1/2}}\right)$$

A modo de ejemplo, para el caso de moléculas homonucleares diatómicas, el corchete en (V-46) reemplaza  $M_l^{-1}$  de la (V-16), por:

$$M_{l,\text{eff}}^{-1} = M_l^{-1} [1 - 1/6 \exp(-Vg)] \quad (\text{V-50})$$

donde

$$V = \frac{\hbar^2 Q^2}{2M_l k_B T} \cdot \frac{1}{2\beta_V} \quad \text{y} \quad g = \coth\left(\frac{1}{2} \beta_V\right)$$

Si se satisface la condición  $V_g \ll 1$  (excitación despreciable), resulta de (V-50):

$$M_{l,\text{eff}}(V_g \ll 1) = \left(\frac{6}{5}\right) M_l$$

que es el valor correspondiente a la masa de Sachs-Teller para los átomos de este sistema molecular.

## REFERENCIAS CAPITULO V

- 5.1/ Windsor, C.G., Proceedings of the 'Neutron Inelastic Scattering' Symposium, Paper SM-219/83, Vol.I, IAEA, Viena (1978)
- 5.2/ Powles, J.G., Adv. Phys., 22, 1 (1973)
- 5.3/ Capítulo I de este trabajo.
- 5.4/ Placzek, G., Phys. Rev. 86, 377 (1952)
- 5.5/ Powles, J.G., Mol. Phys. 26, 1325 (1973)
- 5.6/ Sinclair, R.N. y Wright, A.C., Nucl.Inst.Meth, 114, 451 (1974)
- 5.7/ P.A. Egelstaff, 'An Introd. to the Liquid State', Academic Press, (1976)
- 5.8/ Powles, J.G., Mol. Phys 36, 1181 (1978)
- 5.9/ P.A. Egelstaff, 'Notes on Neutron Diffraction by Fluids', Report GP79, Univ. of Guelph.
- 5.10/ Powles, J.G. y Rickayzen, G., Mol. Phys. 32, 323 (1976)
- 5.11/ Powles, J.G., Mol. Phys. 36, 1161 (1978)
- 5.12/ Powles, J.G. Mol. Phys. 36, 1181 (1978)
- 5.13/ Sachs, R.G. and Teller, E., Phys.Rev. 60, 18 (1941)
- 5.14/ Powles, J.G., Mol. Phys., 37, 623 (1979)

## VI. LAS CORRECCIONES POR INELASTICIDAD

### B. UN MODELO PARA EL CALCULO DE LA COMPONENTE DE AUTODISPERSION

#### 6.1. INTRODUCCION

En el capítulo anterior fue descrito el método tradicionalmente empleado para la evaluación de las correcciones a la sección eficaz diferencial, debido a la presencia de inelasticidad en los procesos de dispersión. Recordemos que el objetivo que se persigue es la obtención del Factor de Estructura  $S(Q)$  a partir de la magnitud observable  $d\sigma/d\Omega$ .

Asimismo, quedó demostrada la conveniencia de separar la sección eficaz diferencial en sus componentes de autodispersión e interferente, por cuanto las correcciones a ser efectuadas en cada caso son básicamente diferentes debido a la forma de interacción fundamentalmente distinta que origina cada componente.

Claramente la meta final buscada en el análisis de los problemas que los efectos de inelasticidad plantean, es entonces el logro de la capacidad de evaluación confiable y precisa de su incidencia en cada una de las componentes de  $d\sigma/d\Omega$ . Ciertamente tal aspiración será satisfecha si se conoce la función de dispersión  $S(Q, \omega)$  completa del sistema, la cual contiene toda la información estructural y dinámica acerca del mismo; sin embargo, sería muy poco económico y muy poco racional pretender buscar las correcciones -supuestamente pequeñas- a una magnitud integral ( $S(Q)$ ) requiriendo el conocimiento total de la magnitud integrando ( $S(Q, \omega)$ ), por cuanto el experimento de dispersión sería entonces innecesario y la respuesta exacta al problema estructural vendría dada simplemente por:

$$S(Q) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(Q, \omega) \quad (\text{VI-1})$$

En este capítulo se desarrolla un modelo fenomenológico simple para la función de dispersión incoherente  $S_g(Q, \omega)$  y se comparan sus resultados (Cap. VII) con otros métodos, en aquellos casos en que éstos pueden ser tomados como referencia, y con datos experimentales. Así entonces, de las dos partes en que puede ser descompuesta la sección eficaz diferencial, solamente la componente de autodispersión ('self') es considerada y los casos de 'experimentos de reactor' y de 'LINAC' son estudiados en forma independiente.

## 6.2. FORMULACION DEL PROBLEMA

### 6.2.1. Las hipótesis iniciales

Se describen a continuación las hipótesis de partida en la formulación del modelo.

#### 6.2.1.a. Sobre el sistema dispersor

El sistema dispersor considerado es un gas molecular ideal. Esto implica que el movimiento translacional de los centros de masa moleculares es el correspondiente a una partícula libre.

La hipótesis es a priori poco realista para líquidos moleculares o sistemas densos en general, en los cuales los movimientos translacionales y rotacionales de una molécula pueden estar severamente restringidos <sup>6.1/</sup> por la presencia (cercana) de sus vecinas. Sin embargo, la clase de experimentos para los cuales se formula el modelo (ver 6.2.1.c) es tal que su escala de tiempos es suficientemente corta como para que apartamientos del movimiento de partícula libre no puedan ser detectados.

#### 6.2.1.b. Sobre la dinámica del sistema

En la consideración de la dinámica molecular, se supone que los movimientos rotacionales y vibracionales están desacoplados.

Esta hipótesis representa una primera aproximación a la situación real y es válida solamente cuando la amplitud de la vibración de los núcleos en la molécula, alrededor de la posición de equilibrio, es pequeña comparada con la separación (de equilibrio) entre ellos. En estas condiciones, el Hamiltoniano del sistema puede ser escrito como:

$$H = H_{tr} + H_{rot} + H_{vib} \quad , \quad (VI-2)$$

o sea la suma de los Hamiltonianos correspondientes a los movimientos translacional, rotacional y vibracional de la molécula, respectivamente.

Asimismo, se adopta como generalmente válida la situación común de que las frecuencias de vibración son mucho más altas que las frecuencias características de rotación.

#### 6.2.1.c. Sobre el rango de validez (del modelo)

El modelo es formulado para el tratamiento de situaciones en las cuales la temperatura  $T$  del sistema y la energía  $E_0$  de los neutrones incidentes son mucho mayores que las energías características de translación y rotación de la molécula. Más precisamente, cuando el 'rotador' está suficientemente excitado, o sea cuando  $k_B T \gg B$  (constante rotacional) y cuando  $E_0 \gg (B k_B T)^{1/2}$  (espaciamiento entre niveles de rotación en la cercanía del nivel más probable), las funciones de onda del rotador pueden ser reemplazadas en buena aproximación por paquetes de onda caracterizados por valores simultáneamente bien definidos de su orientación y momento angular. Esta hipótesis corresponde a la usualmente llamada 'Aproximación cuasi-clásica' 6.2, 6.3/ en el tratamiento del problema de la dispersión de neutrones térmicos por gases moleculares.

### 6.2.2. Las fórmulas básicas

Se transcriben a continuación las expresiones básicas en el tratamiento de la dispersión de neutrones por gases moleculares. El formalismo dependiente del tiempo<sup>6.4/</sup> fue aplicado con éxito en este problema inicialmente por Zemach y Glauber<sup>6.5,6.6/</sup> y Krieger y Nelkin<sup>6.7/</sup>, mientras que una línea diferente había sido adoptada previamente por Sachs y Teller<sup>6.8/</sup> con la introducción del concepto del tensor de masas en el tratamiento de la dispersión de neutrones por moléculas rígidas.

Discusiones detalladas acerca de la validez de las hipótesis involucradas y que conducen a las expresiones que siguen, han sido presentadas en varios trabajos de recopilación<sup>6.2,6.9,6.10/</sup>.

La función de autodispersión (por molécula) puede ser escrita como:

$$S_S(\bar{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \chi_S(\bar{Q}, t) \quad (\text{VI-3})$$

donde  $\chi_S(\bar{Q}, t)$  es la llamada "función intermedia de dispersión" ('self'):

$$\chi_S(\bar{Q}, t) = \sum_{\ell} \bar{b}_{\ell}^2 \langle \exp \{ -i\bar{Q} \cdot \bar{R}_{\ell}(0) \} \exp \{ i\bar{Q} \cdot \bar{R}_{\ell}(t) \} \rangle \quad (\text{VI-4})$$

Escribiendo el vector posición instantánea del núcleo  $\ell$ -ésimo en la molécula como:

$$\bar{R}_{\ell}(t) = \bar{r}_C(t) + \bar{d}_{\ell}(t) + \bar{u}_{\ell}(t) \quad (\text{VI-5})$$

donde  $\bar{r}_C$  es el vector posición del centro de masa molecular,  $\bar{d}_{\ell}$  la posición de equilibrio del núcleo  $\ell$ -ésimo respecto al centro de masa y  $\bar{u}_{\ell}$  el apartamiento instantáneo de su posición de equilibrio debido a las vibraciones, resulta en (VI-4):

$$\begin{aligned} \chi_S(\bar{Q}, t) &= \sum_{\ell} \bar{b}_{\ell}^2 \chi_S^{\ell}(\bar{Q}, t) \\ \chi_S^{\ell}(\bar{Q}, t) &= \chi^{\text{tr}}(\bar{Q}, t) \langle \exp\{-i\bar{Q} \cdot [\bar{d}_{\ell}(0) + \bar{u}_{\ell}(0)]\} \rangle \times \\ &\quad \times \exp\{i\bar{Q} \cdot [\bar{d}_{\ell}(t) + \bar{u}_{\ell}(t)]\} \rangle \end{aligned} \quad (\text{VI-6})$$

donde se ha hecho uso de la conmutatividad de  $\bar{r}_c(t)$  con  $\bar{d}_{\ell}(t)$  y  $\bar{u}_{\ell}(t)$ .

Por otra parte, la función intermedia de translación, correspondiente a un gas libre de partículas de masa  $M_{\text{mol}}$  y temperatura  $T$  (c.ref. 6.2.1.a), es  $\frac{6.11}{/}$ :

$$\begin{aligned} \chi^{\text{tr}}(\bar{Q}, t) &= \langle \exp\{-i\bar{Q} \cdot \bar{r}_c(0)\} \exp\{i\bar{Q} \cdot \bar{r}_c(t)\} \rangle \\ &= \exp \left[ \frac{\hbar Q^2}{2M_{\text{mol}}} (it - k_B T t^2 / \hbar) \right] \end{aligned} \quad (\text{VI-7})$$

donde  $M_{\text{mol}} = \sum_{\ell=1}^n M_{\ell}$  es la masa molecular. Por (VI-3) se obtiene además:

$$S^{\text{tr}}(\bar{Q}, \omega) = (2\pi\hbar^2 Q^2 M_{\text{mol}}^{-1} k_B T)^{-1/2} \left[ \exp - \frac{(\hbar\omega - \hbar^2 Q^2 / 2M_{\text{mol}})^2}{2\hbar^2 Q^2 M_{\text{mol}}^{-1} k_B T} \right] \quad (\text{VI-8})$$

Obsérvese que tanto  $\chi^{\text{tr}}(\bar{Q}, t)$  como  $S^{\text{tr}}(\bar{Q}, \omega)$  dependen en realidad del módulo del vector transferencia de impulso  $\bar{Q}$ , como corresponde a un sistema isotrópico.

Seguidamente, la hipótesis de desacoplamiento de los movimientos rotacional y vibracional es explotada para escribir nuevamente (VI-6) como:

$$\chi_S^{\ell}(Q, t) = \chi^{\text{tr}}(Q, t) \chi^{\text{rot}}(Q, t) \chi^{\text{vib}}(Q, t) \quad (\text{VI-9})$$

y estamos ya en situación de hacer uso de la tercer hipótesis inicial, esto es, la consideración de la molécula -en cuanto a sus movimientos de translación y rotación- como un rotador libre clásico.

Del estudio de la función intermedia de dispersión para tal sistema,

$$\chi^{\text{tr,rot}}(Q,t) \equiv \chi^{\text{tr}}(Q,t) \chi^{\text{rot}}(Q,t)$$

y a través del uso de la aproximación cuasi-clásica (6.2.1.c), Krieger y Nelkin<sup>6.7/</sup> encontraron que:

$$\chi^{\text{tr,rot}}(Q,t) = \langle \exp \left[ \frac{\hbar}{2} \bar{Q} \cdot \tilde{M}_l^{-1} \cdot \bar{Q} (it - k_B T t^2 / \hbar) \right] \rangle_R \quad (\text{VI-10})$$

donde  $\langle \dots \rangle_R$  significa un promedio sobre todas las orientaciones de  $\bar{Q}$  y  $\tilde{M}_l$  es un tensor de masas<sup>6.8/</sup> dado por:

$$\tilde{M}_l^{-1} = \tilde{k}_{ll} + M_{\text{mol}}^{-1} \cdot \tilde{1} \quad , \quad (\text{VI-11})$$

con  $\tilde{1}$  el tensor unitario y  $\tilde{k}_{ll}$  definido en la Sección 5.5.

-----

N.B.: Resulta claro ahora el significado de (V-46), el primer momento de autodispersión en la teoría de Powles<sup>6.12/</sup>:

$$\begin{aligned} & [M_l^{-1} - \langle \bar{Q} \cdot \{M_{ln}^{-1} \tilde{1} - \tilde{k}_{ll}\} \cdot \bar{Q} \Pi_l \rangle_R] = \\ & = M_l^{-1} - \langle \bar{Q} \cdot \{ (M_l^{-1} - M_{\text{mol}}^{-1}) \tilde{1} - \tilde{k}_{ll} \} \cdot \bar{Q} \Pi_l \rangle_R \quad \text{y por (VI-11)} \\ & = M_l^{-1} (1 - \langle \Pi_l \rangle_R) + \langle \bar{Q} \cdot \tilde{M}_l^{-1} \cdot \bar{Q} \Pi_l \rangle_R \end{aligned}$$

y vemos así que efectivamente el corchete en (V-46) producirá la (inversa de) masa atómica  $M_l$  del átomo  $l$ -ésimo, ó:

$$M_l^{-1} = \langle \bar{Q} \cdot \tilde{M}_l^{-1} \cdot \bar{Q} \rangle_R = \frac{1}{3} \text{Tr}(\tilde{M}_l^{-1}) \quad , \quad (\text{VI-12})$$

su masa de Sachs-Teller<sup>6.8/</sup> (promediada esféricamente) asociada, según la función empírica  $\Pi_l$  tiende a cero ó uno, respectivamente.

-----

Retornando al desarrollo de  $\chi^{\text{tr,rot}}(Q,t)$ , Krieger y Nelkin<sup>6.7/</sup> efectuaron el promedio (sobre R) en el argumento del exponencial en (VI-10):

$$\langle \exp [ \ ] \rangle_R \approx \exp \langle [ \ ] \rangle_R$$

y entonces por (VI-12):

$$\chi^{\text{tr,rot}}(Q,t) = \exp \left[ \frac{\hbar Q^2}{2M_\ell} (it - k_B T t^2/\hbar) \right] \quad (\text{VI-13})$$

que es la función intermedia que representa el efecto conjunto de translaciones y rotaciones sobre la dispersión de neutrones por el núcleo  $\ell$ -ésimo en la molécula. También:

$$S^{\text{tr,rot}}(Q,\omega) = (2\pi\hbar^2 Q^2 M_\ell^{-1} k_B T)^{-1/2} \exp \left[ -\frac{(\hbar\omega - \hbar^2 Q^2 / 2M_\ell)^2}{2\hbar^2 Q^2 M_\ell^{-1} k_B T} \right] \quad (\text{VI-14})$$

Se requiere ahora la expresión de la parte vibracional en la función intermedida de dispersión (VI-9), la cual resulta ser:

$$\begin{aligned} \chi^{\text{vib}}(Q,t) = & \langle \Pi \exp \left[ \frac{-\hbar}{2\omega_\lambda} \coth \left( \frac{1}{2} \hbar\omega_\lambda / k_B T \right) (\bar{Q} \cdot \bar{C}_\ell^\lambda)^2 \right] \times \\ & \times \sum_{n_\lambda=-\infty}^{\infty} \exp \left\{ i n_\lambda \omega_\lambda t + \frac{1}{2} n_\lambda \frac{\hbar\omega_\lambda}{k_B T} \right\} \times I_{n_\lambda} \left\{ \frac{\hbar(\bar{Q} \cdot \bar{C}_\ell^\lambda)^2}{2\omega_\lambda \sinh \left( \frac{1}{2} \hbar\omega_\lambda / k_B T \right)} \right\} \rangle_R \end{aligned} \quad (\text{VI-15})$$

$\lambda$  denota los distintos modos normales de vibración de la molécula, cada uno de ellos con frecuencia  $\omega_\lambda$  y vector amplitud  $\bar{C}_\ell^\lambda$ ;  $I_n(x)$  es la función de Bessel modificada de primera especie.

Los vectores de la polarización  $\bar{C}_\ell^\lambda$  (para el núcleo  $\ell$ -ésimo) satisfacen la condición de normalización:

$$\left\langle \sum_{\lambda} (\bar{Q} \cdot \bar{C}_\ell^\lambda)^2 \right\rangle_R = \frac{1}{M_\ell^{\text{v}}} \quad (\text{VI-16})$$

donde  $M_\ell^{\text{v}}$  es una 'masa vibracional':

$$\frac{1}{M_\ell^{\text{v}}} = \frac{1}{M_\ell} - \frac{1}{M_\ell} \quad (\text{VI-17})$$

La función de autodispersión de la molécula será entonces:

$$S_S(Q, \omega) = \sum_{\ell} \bar{b}_{\ell}^2 S_{S, \ell}(Q, \omega) \quad , \quad (\text{VI-18})$$

con:

$$S_{S, \ell}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \chi_{S, \ell}^{\ell}(Q, t) \quad (\text{VI-19})$$

Por (VI-9), (VI-13) y (VI-15) se encuentra:

$$\begin{aligned} S_{S, \ell}(Q, \omega) = & \left[ 2\pi\hbar^2 Q^2 M_{\ell}^{-1} k_B T \right]^{-1/2} \prod_{k=1}^{3n-6} \left[ \exp \left\{ -\frac{\hbar}{2\omega_k} \coth \left( \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_k}{k_B T} \right) (\bar{Q} \cdot \bar{C}_{\ell}^k)^2 \right\} \times \right. \\ & \times \sum_{n_k=-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \frac{-[\hbar\omega - \frac{\hbar^2}{2} Q^2 M_{\ell}^{-1} - n_k \hbar\omega_k]^2}{2\hbar^2 Q^2 M_{\ell}^{-1} k_B T} \right\} \times \exp \left[ \frac{1}{2} n_k \frac{\hbar\omega_k}{k_B T} \right] \times \\ & \left. \times I_{n_k} \left\{ \frac{\hbar (\bar{Q} \cdot \bar{C}_{\ell}^k)^2}{2\omega_k \sinh \left( \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_k}{k_B T} \right)} \right\} \right] >_R \end{aligned} \quad (\text{VI-20})$$

Hay algunos puntos que merecen ser destacados en esta expresión:

- El factor  $\sum_{n_k=-\infty}^{\infty} \dots$  da cuenta de los distintos términos que contribuyen a la sección eficaz y que corresponden a procesos con ganancia ( $n < 0$ ) o pérdida ( $n > 0$ ) de energía del neutrón incidente por desexcitación o excitación de  $n_k$  cuantos de vibración, respectivamente.
- Cada término en esta suma tiene asociado un peso estadístico

$$\exp \left[ \frac{1}{2} n_k \frac{\hbar\omega_k}{k_B T} \right] I_{n_k} \left\{ \frac{\hbar (\bar{Q} \cdot \bar{C}_{\ell}^k)^2}{2\omega_k \sinh \left( \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_k}{k_B T} \right)} \right\}$$

que claramente favorece aquellos procesos en los cuales el neutrón incidente pierde energía. Esta es una manifestación del "Principio de Balance Detallado".

- c) Si  $T \rightarrow 0$ , solamente subsisten los términos con  $n_k > 0$ , es decir, solamente ocurrirán procesos (inelásticos) en los cuales el neutrón excita estados vibracionales.
- d) Si  $\omega_k \rightarrow \infty$  (molécula muy rígida), sólo subsiste el término con  $n_k = 0$ , o sea que el neutrón no tiene suficiente energía para excitar ningún estado vibracional.

### 6.2.3. Las Reglas de la Suma

En (VI-19):

$$\hbar \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S_{S,\ell}(Q,\omega) = \chi_S^\ell(Q,0) = 1 \quad (\text{VI-21})$$

resultado que se obtiene de (VI-10) y (VI-24) con  $t = 0$ .

Por otra parte:

$$\begin{aligned} \chi_S^\ell(Q,t) &= \hbar \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega t} S_{S,\ell}(Q,\omega) \\ \therefore -i \frac{\partial \chi_S^\ell}{\partial t}(Q,t) \Big|_{t=0} &= \hbar \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega S_{S,\ell}(Q,\omega) \end{aligned} \quad (\text{VI-22})$$

pero:

$$\begin{aligned} -i \frac{\partial \chi_{S,\ell}}{\partial t} \Big|_{t=0} &= -i \left[ \chi^{\text{vib}} \frac{\partial \chi^{\text{tr,rot}}}{\partial t} \right]_{t=0} - i \left[ \chi^{\text{tr,rot}} \frac{\partial \chi^{\text{vib}}}{\partial t} \right]_{t=0} \\ &= -i \left[ \frac{\partial \chi^{\text{tr,rot}}}{\partial t} + \frac{\partial \chi^{\text{vib}}}{\partial t} \right]_{t=0} \end{aligned}$$

De (VI-10):

$$-i \frac{\partial \chi^{\text{tr,rot}}}{\partial t} \Big|_{t=0} = \frac{\hbar}{2} Q^2 M_\ell^{-1} \quad (\text{VI-23})$$

Para calcular  $\partial \chi^{\text{vib}} / \partial t$  conviene ordenar nuevamente  $\chi^{\text{vib}}$  en (VI-15):

$$\begin{aligned} \chi^{\text{vib}}(Q, t) = & \langle \prod_{\lambda} \exp \left[ \frac{-\hbar}{2\omega_{\lambda}} \coth \left( \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_{\lambda}}{k_B T} \right) (\bar{Q} \cdot \bar{C}_{\ell}^{\lambda})^2 \right] \rangle \times \\ & \times \exp \left\{ \frac{\hbar (\bar{Q} \cdot \bar{C}_{\ell}^{\lambda})^2}{4\omega_{\lambda} \sinh \left( \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_{\lambda}}{k_B T} \right)} \times \left[ \exp \left( \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_{\lambda}}{k_B T} + i\omega_{\lambda} t \right) + \right. \right. \\ & \left. \left. + \exp \left( -\frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_{\lambda}}{k_B T} - i\omega_{\lambda} t \right) \right] \right\} \rangle_R \end{aligned} \quad (\text{VI-24})$$

de donde resulta inmediatamente:

$$\left. \frac{\partial \chi^{\text{vib}}}{\partial t}(Q, t) \right|_{t=0} = i \langle \sum_{\lambda} \frac{\hbar (\bar{Q} \cdot \bar{C}_{\ell}^{\lambda})^2}{2} \rangle_R \quad (\text{VI-25})$$

Luego, por (VI-22), (VI-23) y (VI-25):

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega S_{S, \ell}(Q, \omega) = \frac{1}{2} Q^2 M_{\ell}^{-1} + \frac{1}{2} \langle \sum_{\lambda} (\bar{Q} \cdot \bar{C}_{\ell}^{\lambda})^2 \rangle_R$$

y por (VI-16) y (VI-17):

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega S_{S, \ell}(Q, \omega) = \frac{Q^2}{2M_{\ell}} \quad (\text{VI-26})$$

Los resultados (VI-21) y (VI-26) corresponden a las llamadas 'Reglas de la Suma' 6.13/, las cuales representan un test de auto-consistencia para el modelo de  $S(Q, \omega)$ , convalidando en este caso la expresión (VI-20) y en particular la condición de normalización (VI-16).

### 6.3 LAS FORMAS DE $S_{S,\ell}(Q,\omega)$ EN LOS EXTREMOS DEL RANGO

La expresión (VI-20) para la función de dispersión es válida para gases moleculares y para energías del neutrón incidente grandes comparadas con la separación de los niveles rotacionales, es decir, bajo las condiciones de validez de la aproximación cuasi-clásica. Sin embargo, dicha expresión aún involucra un grado de complejidad y detalle innecesario para el cálculo de la distorsión (de la situación estática) en el factor de estructura  $S(Q)$  debida a los efectos de inelasticidad en los procesos de dispersión de neutrones (fórmulas (V-13) y (V-38)). Es por ello que seguidamente se investigan las formas (simples) que toma  $S_{S,\ell}(Q,\omega)$  en los casos extremos en que el intercambio de energía  $\hbar\omega$  en el proceso es muy pequeño o muy grande comparado con los cuantos de vibración  $\hbar\omega_\lambda$ .

#### 6.3.1. El caso de $\omega \ll \omega_\lambda$ (L)

En los términos del formalismo dependiente del tiempo, esta situación se asocia a tiempos largos de interacción o más precisamente, tiempos que satisfacen la condición  $\omega_\lambda t \gg 1$ .

Como se señaló en (6.2.2.d), en esta situación solamente el término con  $n_k = 0$  subsiste en (VI-20) y entonces:

$$\begin{aligned}
 S_{S,\ell}^L(Q,\omega) = & \left[ 2\pi\hbar^2 Q^2 M_\ell^{-1} k_B T \right]^{-1/2} \exp\left\{ -\frac{(\hbar\omega - \hbar^2 Q^2 / 2M_\ell)^2}{2\hbar^2 Q^2 M_\ell^{-1} k_B T} \right\} \times \\
 & \times \prod_{k=1}^{3n-6} \left[ \exp\left\{ -\frac{\hbar}{2\omega_k} \coth\left(\frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_k}{k_B T}\right) (\vec{Q} \cdot \vec{C}_\ell^k)^2 \right\} \times \right. \\
 & \left. \times I_0 \left\{ \frac{\hbar (\vec{Q} \cdot \vec{C}_\ell^k)^2}{2\omega_k \sinh\left(\frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_k}{k_B T}\right)} \right\} \right] >_R
 \end{aligned} \tag{VI-27}$$

El argumento de la función de Bessel es muy pequeño en este caso, como se infiere de (VI-31); luego es válida la aproximación:

$$I_0 \{ \quad \} \approx 1$$

Resta ahora la evaluación del factor:

$$\langle \prod_{k=1}^{3n-6} \exp\{ \quad \}_k \rangle_R = \langle \exp \left[ \sum_{k=1}^{3n-6} \{ \quad \}_k \right] \rangle_R \approx \exp \langle \sum_{k=1}^{3n-6} \{ \quad \}_k \rangle_R \quad (\text{VI-28})$$

donde el promedio sobre orientaciones de  $\bar{Q}$  ha sido efectuado en el espíritu de la aproximación de Krieger-Nelkin<sup>6.7/</sup>, esto es, promediando en el argumento de la exponencial.

Además:

$$\langle \sum_{k=1}^{3n-6} \{ \quad \}_k \rangle_R = - \frac{\hbar Q^2}{2} \sum_k \frac{1}{\omega_k} \coth \left( \frac{1}{2} \frac{\hbar \omega_k}{k_B T} \right) \langle (\bar{Q} \cdot \bar{C}_\ell^k)^2 \rangle_R$$

y con la introducción de una frecuencia de vibración promedio (pesado)  $\tilde{\omega}$ , se puede escribir:

$$\sum_k \frac{1}{\omega_k} \coth \left( \frac{1}{2} \frac{\hbar \omega_k}{k_B T} \right) \langle (\bar{Q} \cdot \bar{C}_\ell^k)^2 \rangle_R \equiv \frac{\sum_k \langle (\bar{Q} \cdot \bar{C}_\ell^k)^2 \rangle_R}{\tilde{\omega}} = (\tilde{\omega} M_\ell^V)^{-1}$$

donde se ha hecho uso de la condición de normalización (VI-16).

Se obtiene entonces:

$$\langle \prod_{k=1}^{3n-6} \{ \quad \}_k \rangle_R = - \frac{\hbar^2 Q^2}{2M_\ell^V} \cdot \frac{1}{\hbar \tilde{\omega}} = - \gamma_\ell Q^2 \quad (\text{VI-29})$$

la cual, juntamente con (VI-28), reduce (VI-27) a:

$$S_{S,\ell}^L(Q,\omega) = [2\pi \hbar^2 Q^2 M_\ell^{-1} k_B T]^{-1/2} \exp \left\{ - \frac{(\hbar \omega - \hbar^2 Q^2 / 2M_\ell)^2}{2\hbar^2 Q^2 M_\ell^{-1} k_B T} \right\} \exp(-\gamma_\ell Q^2) \quad (\text{VI-30})$$

El argumento del 'factor vibracional',  $\gamma_\ell Q^2$ , es muy pequeño en las condiciones presentes; en efecto:

$$\frac{\hbar^2 Q^2}{2M_\ell^V} \approx \hbar \omega \left( \frac{m_n}{M_\ell^V} \right) \ll \hbar \tilde{\omega}$$

$$\therefore \gamma_\ell Q^2 \ll 1 \quad (\text{VI-31})$$

resultando entonces, en buena aproximación:

$$S_{S,\ell}^L(Q,\omega) \approx [2\pi\hbar^2 Q^2 M_\ell^{-1} k_B T]^{-1/2} \exp \left\{ - \frac{(\hbar\omega - \hbar^2 Q^2 / 2M_\ell)^2}{2\hbar^2 Q^2 M_\ell^{-1} k_B T} \right\} \quad (\text{VI-32})$$

La expresión (VI-30), involucrando el factor vibracional, fue obtenida por Krieger y Nelkin<sup>6.7/</sup> y ha sido ampliamente analizada<sup>6.14-6.16/</sup>, mientras que (VI-32) es la función de autodispersión de un rotador rígido en la aproximación cuasi-clásica.

### 6.3.2. El caso de $\omega \gg \omega_\lambda$ (H)

La función intermedia de autodispersión para el movimiento vibracional (VI-24) puede ser escrita nuevamente como:

$$\begin{aligned} \chi^{\text{vib}}(Q,t) = & \langle \prod_\lambda \exp \left\{ - \frac{\hbar}{2\omega_\lambda} \text{csech} \left( \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_\lambda}{k_B T} \right) (\bar{Q} \cdot \bar{C}_\ell^\lambda)^2 \right. \\ & \times \left. \left[ \cos h \left( \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_\lambda}{k_B T} \right) - \cosh \left( \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_\lambda}{k_B T} + i\omega_\lambda t \right) \right] \right\} \rangle_R \end{aligned}$$

La hipótesis del caso corresponde a la situación de tiempos cortos de colisión en el formalismo dependiente del tiempo. Desarrollando entonces la anterior en potencias de  $t$  se obtiene (hasta orden  $t^2$ ):

$$\begin{aligned} \chi^{\text{vib}}(Q, t) = & \langle \exp \left\{ i \frac{\hbar Q^2}{2} \left[ \sum_{\lambda} (\check{Q} \cdot \bar{C}_{\lambda}^{\lambda})^2 \right] t \right\} \times \\ & \times \exp \left\{ - \frac{\hbar Q^4}{4} \left[ \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} (\check{Q} \cdot \bar{C}_{\lambda}^{\lambda})^2 \coth \left( \frac{1}{2} \frac{\hbar \omega_{\lambda}}{k_B T} \right) \right] t^2 \right\} \rangle_R \end{aligned} \quad (\text{VI-33})$$

Llamando  $E_{\lambda}$  a la energía media (de vibración) asociada al modo  $\lambda$  6.17/:

$$E_{\lambda} = \frac{1}{2} \hbar \omega_{\lambda} \coth \left( \frac{\hbar \omega_{\lambda}}{2 k_B T} \right)$$

y con la definición:

$$\left\langle \sum_{\lambda} E_{\lambda} (\check{Q} \cdot \bar{C}_{\lambda}^{\lambda})^2 \right\rangle_R \equiv \tilde{E}_{V, \ell} \left\langle \sum_{\lambda} (\check{Q} \cdot \bar{C}_{\lambda}^{\lambda})^2 \right\rangle_R \quad (\text{VI-34})$$

resulta, en (VI-33):

$$\chi^{\text{vib}}(Q, t) = \exp \left\{ i \frac{\hbar Q^2}{2 M_{\ell}^V} t \right\} \exp \left\{ - \frac{Q^2}{2 M_{\ell}^V} \tilde{E}_{V, \ell} t^2 \right\} \quad (\text{VI-35})$$

donde se ha hecho uso de la condición de normalización (VI-16).

Combinando este resultado con la función intermedia de autodispersión de los movimientos translacional y rotacional (VI-13):

$$\chi^{\text{tr, rot}}(Q, t) = \exp \left\{ i \frac{\hbar Q^2}{2 M_{\ell}} t \right\} \exp \left\{ - \frac{Q^2}{2 M_{\ell}} k_B T t^2 \right\} ,$$

encontrando, para este caso:

$$\chi_S^{\ell}(Q, t) = \exp \left\{ i \frac{\hbar Q^2}{2 M_{\ell}} t \right\} \exp \left\{ - \frac{Q^2}{2} \left( \frac{\tilde{E}_{V, \ell}}{M_{\ell}^V} + \frac{k_B T}{M_{\ell}} \right) t^2 \right\} \quad (\text{VI-36})$$

habiendo usado (VI-17). Con la introducción de una 'temperatura efectiva'  $T'_{\ell}$ :

$$\frac{k_B T'_{\ell}}{M_{\ell}} = \frac{\tilde{E}_{V, \ell}}{M_{\ell}^V} + \frac{k_B T}{M_{\ell}} \rightarrow k_B T'_{\ell} = \tilde{E}_{V, \ell} - \frac{M_{\ell}}{M_{\ell}^V} (\tilde{E}_{V, \ell} - k_B T) \quad (\text{VI-37})$$

(VI-36) queda:

$$\chi_S^{\ell}(Q,t) = \exp\{i \frac{\hbar Q^2}{2M_{\ell}} t\} \exp\{-\frac{Q^2}{2M_{\ell}} \cdot k_B T'_{\ell} t^2\}$$

de donde se obtiene:

$$S_{S,\ell}^H(Q,\omega) = [2\pi\hbar^2 Q^2 M_{\ell}^{-1} k_B T'_{\ell}]^{-1/2} \exp\{-\frac{(\hbar\omega - \hbar^2 Q^2 / 2M_{\ell})^2}{2\hbar^2 Q^2 M_{\ell}^{-1} k_B T'_{\ell}}\} \quad (\text{VI-38})$$

Esta es la forma que toma la función de dispersión en el límite de transferencias grandes de energía. Obsérvese que es una gaussiana cuyo máximo (en escala  $\omega$ ) se halla en  $\hbar Q^2 / 2M_{\ell}$ , lo que indica que en la colisión, el átomo retrocede presentando una masa que es la de átomo libre. La única diferencia que subsiste en (VI-38) comparada con la función de dispersión para un gas ideal de átomos de masa  $M_{\ell}$  es la aparición de una temperatura efectiva  $T'$  en lugar de  $T$ , la temperatura asumida inicialmente para el sistema. Es la diferencia entre estas dos temperaturas el único "recuerdo" que los átomos retienen de su condición de osciladores, cuando se producen en el proceso de colisión intercambios muy grandes de energía entre neutrón y sistema blanco.

Si la molécula no está térmicamente excitada, o sea si

$$k_B T < \hbar\omega_{\lambda} \quad \forall \lambda,$$

resulta que:

$$E_{\lambda} = \frac{1}{2} \hbar\omega_{\lambda} \quad \text{y} \quad \tilde{E}_{v,\ell} = \frac{M_{\ell}^V}{2} \langle \sum_{\lambda} \hbar\omega_{\lambda} (\check{Q} \cdot \bar{C}_{\ell}^{\lambda})^2 \rangle_R$$

luego por (VI-37):

$$k_B T'_{\ell} = \frac{M_{\ell}}{M_{\ell}} k_B T + \frac{M_{\ell}}{2} \langle \sum_{\lambda} \hbar\omega_{\lambda} (\check{Q} \cdot \bar{C}_{\ell}^{\lambda}) \rangle_R \quad (\text{VI-39})$$

En el caso de una molécula homonuclear diatómica, por ejemplo,

$$M_\ell/M_\ell = 5/6 \quad \text{y} \quad M_\ell/M_\ell^V = 1/6$$

y entonces de (VI-39) podemos buscar una "energía cinética promedio"  $(KE)_{AV}$ :

$$(KE)_{AV} = \frac{3}{2} k_B T'$$

la cual resulta ser, para este particular sistema:

$$(KE)_{AV} = \frac{5}{4} k_B T + \frac{1}{8} \hbar \omega_v$$

y donde el primer término es la energía clásica de translación y rotación (por átomo) y el segundo es la energía cinética de 'punto cero' (por átomo)  $\frac{6.18}{}$ .

En el otro límite, si la molécula está fuertemente excitada (térmicamente):

$$\tilde{E}_{v,\ell} \rightarrow k_B T \Rightarrow k_B T'_\ell \approx k_B T$$

y la energía cinética promedio  $(KE)_{AV}$  es simplemente la de un gas atómico, como es de esperarse en este caso donde los núcleos son efectivamente partículas libres.

#### 6.4. MODELO PARA $S_{S,\ell}(Q,\omega)$

##### 6.4.1 La 'función de cambio' $F_\ell$

Mucho esfuerzo ha sido dedicado al desarrollo de modelos para la función de dispersión de fluidos moleculares, luego del trabajo pionero de Zemach y Glauber  $\frac{6.5, 6.6}{}$ ; este es un formalismo esencialmente exacto, pero poco práctico para ser usado en situaciones concretas.

Es así como una variedad de aproximaciones fueron introducidas al formalismo original para obtener expresiones relativamente simples para las funciones de dispersión de sistemas específicos y válidas en rangos definidos de la energía del neutrón incidente. Tales modelos han sido analizados en detalle en varios trabajos de recopilación 6.2, 6.3, 6.14, 6.19, 6.20/ y no nos detendremos aquí en su consideración. Merece destacarse, sin embargo, que los mencionados modelos aún involucran un elevado grado de complejidad, por cuanto intentan contener toda la dinámica y estructura del sistema dispersor tal como es reflejada en su sección eficaz doble diferencial para dispersión de neutrones.

Según los argumentos expuestos en la Introducción de este capítulo, nuestra meta en la formulación de un modelo para la función de autodispersión es muy diferente, por cuanto pediremos de ésta capacidad para la evaluación de magnitudes integrales con un buen grado de precisión. Recordemos en particular, que nuestro interés está enfocado en la evaluación de la distorsión sobre la aproximación estática causada por efectos de inelasticidad en la distribución angular de los neutrones dispersados por un sistema molecular.

En el marco de las hipótesis formuladas en 6.2.1 y de acuerdo a lo demostrado en 6.3, el modelo para  $S_S(Q, \omega)$  estará dado por (VI-18):

$$S_S(Q, \omega) = \sum_{\ell} \bar{b}_{\ell}^2 S_{S, \ell}(Q, \omega)$$

donde  $\ell$  denota los átomos de una molécula y las funciones atómicas de autodispersión  $S_{S, \ell}(Q, \omega)$  habrán de satisfacer la condición de reducirse a las formas límites (VI-32) ó (VI-38) cuando la energía del neutrón incidente es mucho menor o mucho mayor que las energías características de vibración de la molécula.

Introducimos entonces una 'función de cambio' empírica  $F_{\ell}$ , definida por:

$$F_{\ell} = \exp \left\{ - \frac{2(E_0 + k_B T)}{\hbar \bar{\omega}_{\ell}} \right\} \quad (\text{VI-40})$$

donde:

$$\bar{\omega}_\ell = \frac{\sum_\lambda \omega_\lambda (\bar{C}_\ell^\lambda)^2}{\sum_\lambda (\bar{C}_\ell^\lambda)^2} \quad (\text{VI-41})$$

$\omega_\lambda$  es la frecuencia de vibración del modo  $\lambda$  y  $\bar{C}_\ell^\lambda$  es el vector amplitud de vibración del núcleo  $\ell$ -ésimo para tal modo.

Se contruye entonces una función de autodispersión:

$$S_{S,\ell}(Q,\omega) \equiv F_\ell S_{S,\ell}^L(Q,\omega) + (1 - F_\ell) S_{S,\ell}^H(Q,\omega) \quad (\text{VI-42})$$

para cualquier energía  $E_0$  de neutrón incidente, dentro del rango precisado en 6.2.1.c. La función  $S_{S,\ell}(Q,\omega)$  así definida variará entonces suavemente entre sus límites  $S_{S,\ell}^L(Q,\omega)$ , dado por (VI-32) y  $S_{S,\ell}^H(Q,\omega)$ , dado por (VI-38), en el rango de energías mencionado.

La 'función de cambio'  $F_\ell$  representa pues una forma empírica de expresar el hecho intuitivo de que las vibraciones moleculares pueden ser excitadas térmicamente o como consecuencia de la colisión.

Según su definición (VI-42),  $S_{S,\ell}(Q,\omega)$  es una combinación de dos formas gaussianas y por tanto ella misma tiene, en general, una forma no gaussiana. Por razones que se justificarán más adelante, pero básicamente vinculadas con la posibilidad de definir una masa y temperatura efectivas para el núcleo dispersor, buscaremos representar  $S_{S,\ell}(Q,\omega)$  por una forma 'pseudo-gaussiana equivalente'.

Una tal representación estará justificada en la medida que haya un solapamiento importante de las dos gaussianas 'generadoras' o, dicho con más precisión, cuando la separación entre sus máximas sea menor que el más pequeño de los dos anchos. Como se desprende de (VI-32) y (VI-38), la posición de los máximos y los anchos están dados por las energías de retroceso:

$$\frac{\hbar^2 Q^2}{2M_\ell} \quad \text{Y} \quad \frac{\hbar^2 Q^2}{2M_\ell}$$

y donde  $Q$ , el módulo de intercambio de impulso, es función de la energía del neutrón incidente y del ángulo de dispersión (ver (V-9)).

La condición planteada es satisfecha en general, y en las Figs. 6.1 y 6.2 se representan  $S_{S,\ell}^H$  (---),  $S_{S,\ell}^L$  (-.-),  $S_{S,\ell}$  (····) y la función de dispersión equivalente  $\tilde{S}_{S,\ell}$  (definida más abajo) (—) para una situación extrema como lo es gas  $D_2$  ( $T=294$  K) y para algunos valores de  $E_0$  y  $\theta$ . Existen casos, sin embargo, para los cuales la masa de Sachs-Teller del núcleo es más de dos veces la masa atómica; para ellos, la introducción de una gaussiana equivalente es más forzada y en todo caso su empleo quedará justificado o no a través de los resultados que produzca.

#### 6.4.2. La función de autodispersión $\tilde{S}_{S,\ell}(Q,\omega)$

Por similitud con las expresiones (VI-32) y (VI-38), definimos la 'función de autodispersión equivalente'  $\tilde{S}_{S,\ell}$ :

$$\tilde{S}_{S,\ell}(Q,\omega) = [2\pi\hbar^2 Q^2 \mu_\ell^{-1} k_B \tau_\ell]^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{(\hbar\omega - \hbar^2 Q^2 / 2\mu_\ell)^2}{2\hbar^2 Q^2 \mu_\ell^{-1} k_B \tau_\ell} \right\} \quad (\text{VI-43})$$

donde  $\mu_\ell$  y  $\tau_\ell$  son dos parámetros que asociamos con una masa y temperatura efectivas del núcleo  $\ell$ -ésimo en la molécula.

Requerimos que  $\tilde{S}_{S,\ell}$  sea una buena representación de  $S_{S,\ell}$  dada por (VI-42):

$$\tilde{S}_{S,\ell}(Q,\omega) \approx S_{S,\ell}(Q,\omega) \quad (\text{VI-44})$$

y así  $\mu_\ell$  y  $\tau_\ell$  pueden ser encontrados en términos de tal requerimiento.

En efecto, del cálculo del primer momento de frecuencia y en virtud a (VI-32), (VI-38), (VI-42), (VI-43) y (VI-44) obtenemos:

$$\mu_\ell = \left\{ \frac{F_\ell}{M_\ell} + \frac{(1 - F_\ell)}{M_\ell} \right\}^{-1}, \quad (\text{VI-45})$$

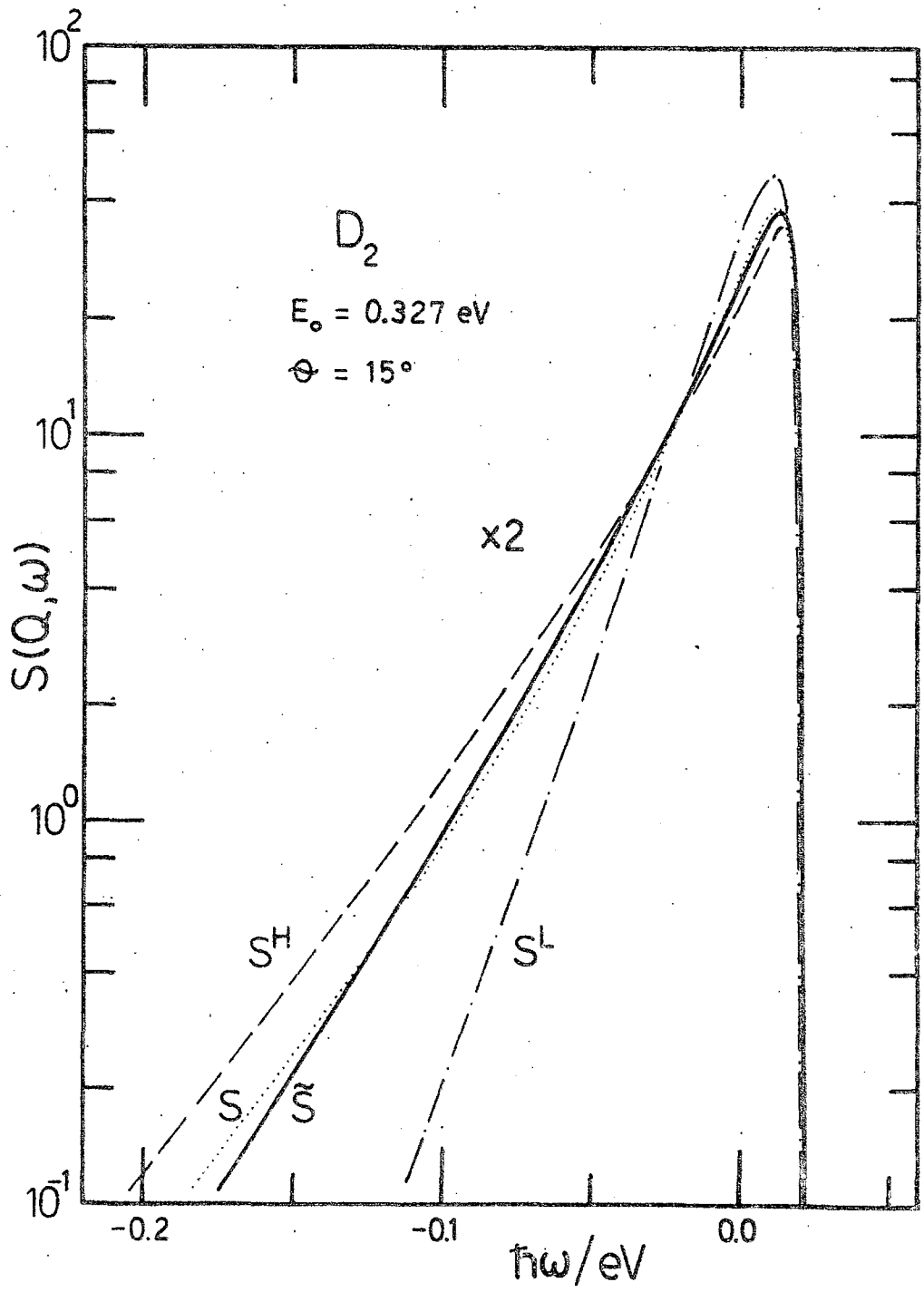


Figura 6.1: Funciones de dispersión de  $D_2$  calculadas para  $E_0 = 0.327 \text{ eV}$  y  $\theta = 15^\circ$  (ver texto).

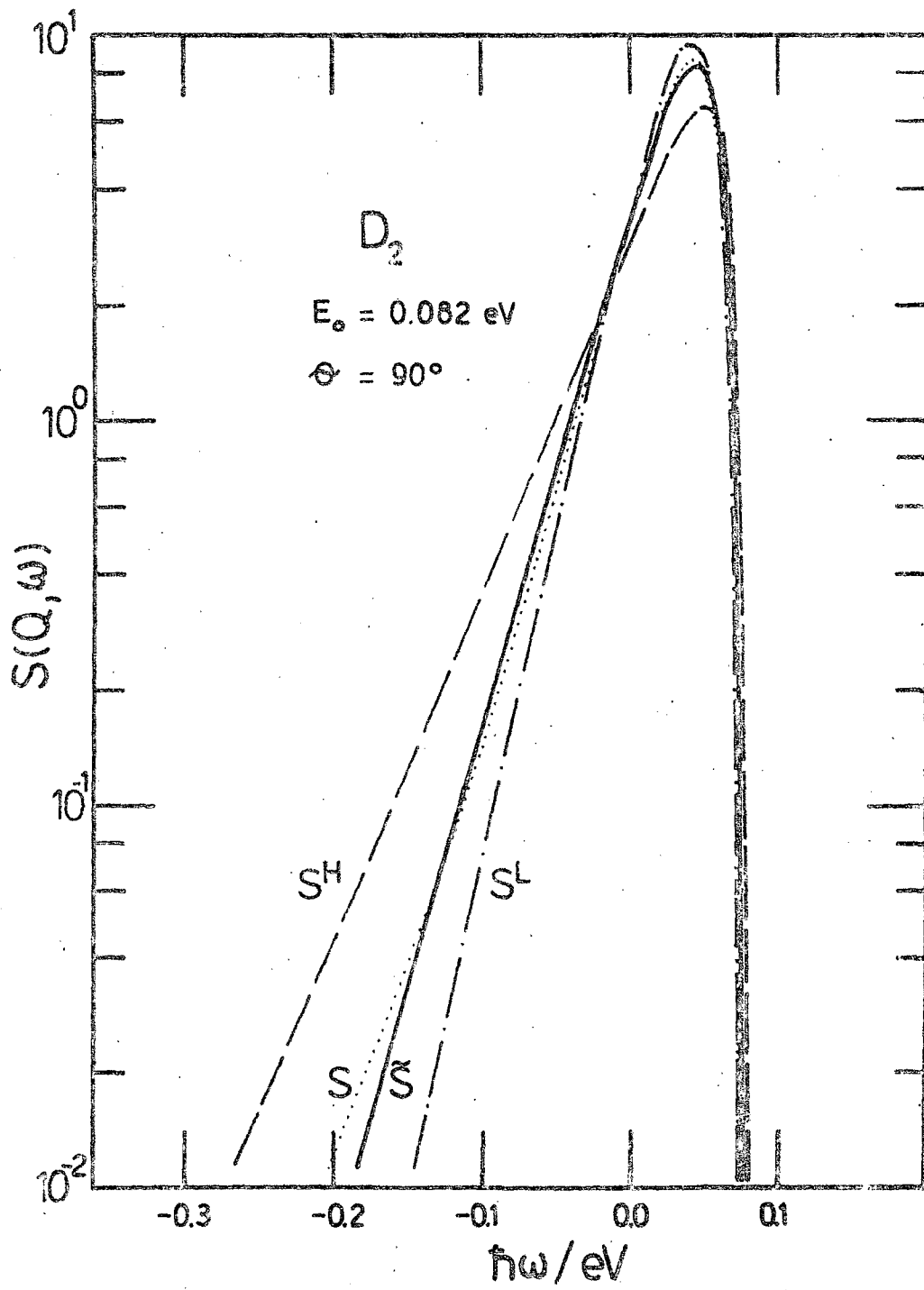


Figura 6.2: Idem Fig. 6.1, con  $E_0 = 0.082 \text{ eV}$  y  $\theta = 90^\circ$ .

mientras que del segundo momento de frecuencia, evaluado en aproximación clásica, encontramos:

$$\tau_{\ell} = \nu_{\ell} \left\{ \frac{F_{\ell} T}{M_{\ell}} + \frac{(1 - F_{\ell})}{M_{\ell}} T'_{\ell} \right\} \quad (\text{VI-46})$$

Se observa que como consecuencia de la definición (VI-40) de la función de cambio  $F_{\ell}$  y de acuerdo a las expresiones (VI-45) y (VI-46), la función de autodispersión equivalente  $\tilde{S}_{S,\ell}(Q,\omega)$  definida en (VI-43) puede ser interpretada como la correspondiente a un gas de átomos de masa y temperatura efectivas las cuales dependerán de las 'condiciones externas' (a la molécula)  $E_0$  y  $T$  y de las 'condiciones internas'  $\bar{\omega}_{\ell}$  y  $\tilde{E}_{V,\ell}$ . Son éstas pues, las ecuaciones fundamentales en la formulación del presente modelo.

#### 6.4.3. El uso específico del modelo

De acuerdo a lo expuesto anteriormente el presente modelo ha sido desarrollado específicamente con el objeto de evaluar la distribución angular de los neutrones dispersados por un sistema molecular en experimentos 'de reactor' o 'de tiempo de vuelo' (ver Cap. V). Buscamos seguidamente las expresiones de la sección eficaz diferencial  $d\sigma/d\Omega|_{\text{self}}$  en término de la función de autodispersión equivalente  $\tilde{S}_S$  para cada una de las dos clases de experimentos. Por (VI-18) y (VI-44) la función de dispersión molecular es:

$$\tilde{S}_S(Q,\omega) = \sum_{\ell} \bar{b}_{\ell}^2 \tilde{S}_{S,\ell}(Q,\omega) \quad (\text{VI-47})$$

donde  $\ell$  denota los distintos átomos de la molécula,  $\bar{b}_{\ell}^2$  es tal que:

$$\bar{b}_{\ell}^2 = \frac{1}{4\pi} \{ \sigma_{c,\ell} + \sigma_{i,\ell} \} \quad (\text{VI-48})$$

y  $\tilde{S}_{S,\ell}(Q,\omega)$  es dada por su definición (VI-43).

### 6.4.3.a. La sección eficaz diferencial en experimentos de reactor

Consideramos un experimento en el cual neutrones de longitud de onda asociada  $\lambda_0$  son dispersados por la muestra y detectados a un ángulo  $\theta$  por un detector con una función de eficiencia  $F(\lambda)$ . La sección eficaz diferencial es entonces (V-8):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_0, \theta) \Big|_{\text{self}} = \int_{-\infty}^{\omega_0} d\omega \frac{k_s}{k_0} \tilde{S}_s(Q, \omega) \frac{F(k_s)}{F(k_0)} \quad \text{a } \theta \text{ constante, (VI-49)}$$

donde

$$\frac{2\pi^2 \hbar^2}{m \lambda_0^2} = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} = E_0 \quad ; \quad k_0 = 21.968 E_0^{1/2}$$

$$\hbar \omega_0 = E_0$$

$$k_s = k_0 [1 - (2m\omega/\hbar k_0^2)]^{1/2}$$

Introducimos las siguientes variables adimensionales:

$$\tilde{\beta}_\ell = \frac{\hbar \omega}{k_{B\tau_\ell}} \quad , \quad \tilde{\beta}_{0,\ell} = \frac{E_0}{k_{B\tau_\ell}} \quad \text{(VI-50)}$$

$$\tilde{\alpha}_\ell = \frac{\hbar^2 Q^2}{2\mu_\ell} \cdot \frac{1}{k_{B\tau_\ell}} = \frac{2}{\mu_\ell} \tilde{\beta}_{0,\ell} [1 - \tilde{\beta}_\ell / 2\tilde{\beta}_{0,\ell} - (1 - \tilde{\beta}_\ell / \tilde{\beta}_{0,\ell})^{1/2} \cos \theta] \quad \text{(VI-51)}$$

y así de (VI-43) resulta:

$$\tilde{S}_{s,\ell}(\tilde{\alpha}_\ell, \tilde{\beta}_\ell) = \frac{k_{B\tau_\ell}}{\hbar} \tilde{S}_{s,\ell}(Q, \omega) = (4\pi \tilde{\alpha}_\ell)^{-1/2} \exp \left\{ - \frac{(\tilde{\beta}_\ell - \tilde{\alpha}_\ell)^2}{4\tilde{\alpha}_\ell} \right\} \quad \text{(VI-52)}$$

con lo cual (VI-49) se escribe nuevamente como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_0, \theta) \Big|_{\text{self}} = \sum_{\ell} \bar{B}_\ell^2 \left\{ \int_{-\infty}^{\beta_0} d\beta \frac{k_s}{k_0} \tilde{S}_{s,\ell}(\tilde{\alpha}_\ell, \tilde{\beta}_\ell) \frac{F(k_s)}{F(k_0)} \right\} \quad \text{(VI-53)}$$

(a  $\theta$  cte.)

y

$$\frac{k_s}{k_o} = (1 - \tilde{\beta}_\ell / \tilde{\beta}_{o,\ell})^{1/2}$$

La fórmula (VI-53) corresponde a la forma particular que toma (V-13) para la evaluación de la sección eficaz diferencial en un experimento de reactor, en término del modelo (VI-52) propuesto y con las definiciones de la sección 6.4.2 para los parámetros  $\mu_\ell$  y  $\tau_\ell$  que lo caracterizan.

En la Fig. 6.3 se ha representado  $d\sigma/d\Omega|_{\text{self}}/N\bar{b}^2$  para gas  $O_2$  y en las mismas condiciones que para la Fig. 5.1. La curva (a) es el resultado obtenido de (VI-53) y puede considerarse como exacto (ver Cap. VII), mientras que la curva (b) es la misma que la representada en la Fig. 5.1 y que se obtiene de la fórmula (V-19), esto es, de la expansión tipo Placzek en primer orden en  $(m/M)$ .

La discrepancia entre las dos curvas es debida a la contribución de los términos de orden superior en  $(m/M)$ , aún importante para este caso de núcleo relativamente liviano ( $M/m = 16$ ). Así por ejemplo, la discrepancia es removida casi completamente para  $Br_2$  y la (VI-53) produce una sección eficaz diferencial coincidente con aquella representada en la Fig. 5.1.

#### 6.4.3.b. La sección eficaz diferencial en experimentos de tiempo de vuelo

Las condiciones y parámetros característicos de esta clase de experimentos han sido definidos en la sección 5.4.1 y la sección eficaz diferencial correspondiente es (V-35):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, Q_e)|_{\text{self}} = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\lambda_o}{\lambda_e} \cdot \frac{f(\lambda_o)}{f(\lambda_e)} \cdot \frac{F(k_s)}{F(k_e)} \cdot \frac{k_s}{k_o} \cdot \frac{\tilde{S}_s(Q, \omega)}{(1+A)} \quad \text{a } t \text{ constante,}$$

donde las funciones  $f$  y  $F$  representan respectivamente la forma del espectro incidente de neutrones y la eficiencia del detector.

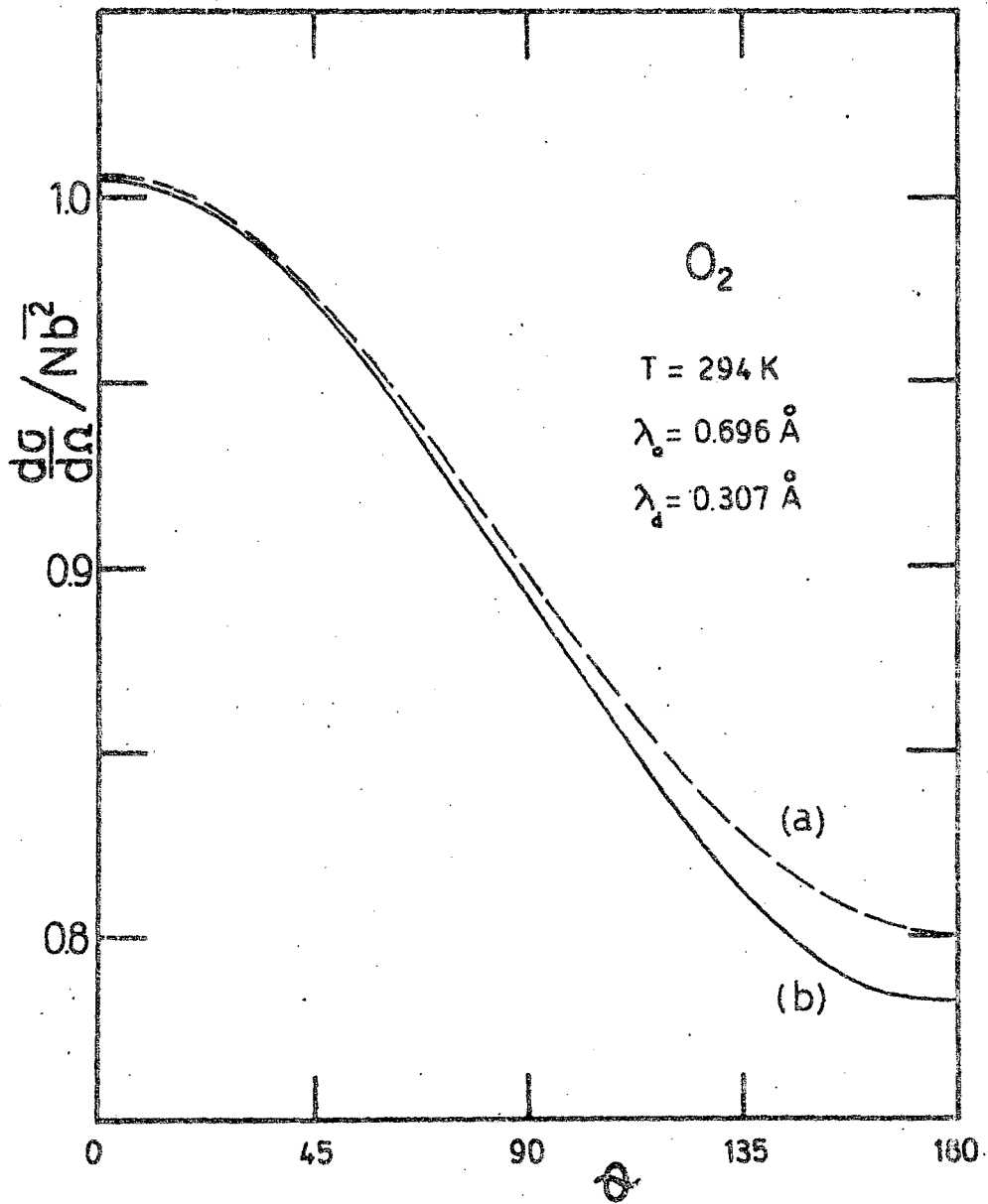


Figura 6.3: La componente de autodispersión de la sección eficaz diferencial del  $O_2$  (reactor); a) resultado del presente modelo, b) método de Placzek.

En este caso, las cantidades iniciales de interés son, para un dado valor del intercambio de impulso elástico  $Q_e$  (y del ángulo fijo de dispersión  $\theta$ ):

$$\lambda_e = [4\pi \sin(\theta/2)]/Q_e ,$$

$$E_e = (0.286015/\lambda_e)^2 = 5.18 \times 10^{-4} \frac{Q_e^2}{\sin^2(\theta/2)}$$

y la función de cambio  $F_\ell$  es, para la situación de dispersión elástica:

$$F_{e,\ell} = \exp \left\{ - \frac{2(E_e + k_B T)}{\hbar \bar{\omega}_\ell} \right\} \quad (\text{VI-54})$$

la cual genera, a través de (VI-45) y (VI-46) los correspondientes valores de la masa  $\mu_{e,\ell}$  y temperatura  $\tau_{e,\ell}$  efectivas. Podemos definir entonces:

$$\tilde{\beta}_{e,\ell} = \frac{E_e}{k_B \tau_{e,\ell}} \quad (\text{VI-55})$$

Como en la sección anterior, introducimos variables adimensionales y así, la condición 'a t constante' implica que para cada valor de  $\tilde{\beta}_\ell$  (transferencia de energía en unidades de  $k_B \tau_\ell$ ) habremos de considerar aquellos neutrones de energía incidente  $\tilde{\beta}_{o,\ell}$  (en las mismas unidades) que satisfagan:

$$\frac{\tilde{\beta}_\ell}{\tilde{\beta}_{o,\ell}} = 1 - R^2 / [(1+R) (\tilde{\beta}_{o,\ell} / \tilde{\beta}_{e,\ell})^{1/2} - 1]^2 \quad (\text{VI-56})$$

$$\text{Y } \tilde{\beta}_{o,\ell} \geq \tilde{\beta}_{e,\ell} / (1+R)^2$$

donde  $R = L_s/L_o$  es el cociente de los caminos de vuelo de dispersión ( $L_s$ ) e incidente ( $L_o$ ).

La fórmula (VI-56) es la expresión matemática que surge de imponer la satisfacción de conservación de energía en el proceso de dispersión. En forma intuitiva, ella expresa el hecho de que para un dado valor de  $Q_e$  y para cada valor de transferencia de energía  $\tilde{\beta}_\ell$  deberemos seleccionar del espectro incidente aquellos neutrones de energía  $\tilde{\beta}_{o,\ell}$  que satisfagan (VI-56), pues ellos tendrán el mismo tiempo total de vuelo que aquéllos elásticamente dispersados. Es claro entonces que en cada canal de la escala de tiempo de vuelo, se acumularán neutrones que son detectados, a) luego de sufrir una dispersión elástica (energía  $\tilde{\beta}_{e,\ell}$ ) y b) luego de sufrir una dispersión inelástica con intercambio de energía  $\tilde{\beta}_\ell$  y con una energía incidente  $\tilde{\beta}_{o,\ell}$  tal que satisfaga (VI-56) para ese particular  $\tilde{\beta}_{e,\ell}$ . Son estos 'neutrones de clase b)' los cuales producen las distorsiones sobre la aproximación estática en la distribución angular de neutrones dispersados, como consecuencia de inelasticidad en el proceso.

Para cada valor de  $\tilde{\beta}_\ell$  y su correspondiente  $\tilde{\beta}_{o,\ell}$ , resulta entonces que la función de cambio  $F$  es:

$$F_\ell = \exp \left\{ - \frac{2(\tilde{\beta}_{o,\ell} \cdot k_{B\tau_\ell} + k_B T)}{\hbar \bar{\omega}_\ell} \right\} \quad (\text{VI-57})$$

donde  $k_{B\tau_\ell}$  es una temperatura efectiva, para esa particular energía incidente  $\tilde{\beta}_{o,\ell}$ , que se obtiene de resolver la ecuación trascendente (ver (VI-45) y (VI-46)):

$$k_{B\tau_\ell} = \frac{\left\{ \frac{F_\ell}{M_\ell} k_B T + \frac{(1 - F_\ell)}{M_\ell} k_{B T'} \right\}}{\left\{ \frac{F_\ell}{M_\ell} + \frac{(1 - F_\ell)}{M_\ell} \right\}}, \quad (\text{VI-58})$$

con  $F_\ell$  dada por (VI-57) y  $T'$  definida en (VI-37).

La masa efectiva que presenta el núcleo dispersor a los neutrones de esta energía incidente es:

$$\mu_\ell = \left\{ \frac{F_\ell}{M_\ell} + \frac{(1 + F_\ell)}{M_\ell} \right\}^{-1} \quad (\text{VI-59})$$

Es conveniente poner énfasis en el hecho que -a diferencia del experimento de reactor ( $\lambda_0$  fija)- el modelo brinda una masa y una temperatura efectiva para cada elemento del espectro incidente de neutrones.

Por (VI-51) y (VI-56) la transferencia de impulso es:

$$\tilde{\alpha}_\ell = \frac{\tilde{\beta}_{0,\ell}}{\mu_\ell} \{1 + D_\ell^2 - 2D_\ell \cos \theta\} \quad (\text{VI-60})$$

donde

$$D_\ell = R / [(1 + R) (\tilde{\beta}_{0,\ell} / \tilde{\beta}_{e,\ell})^{1/2} - 1]$$

y la función de autodispersión para el núcleo  $\ell$ -ésimo es:

$$\tilde{S}_{s,\ell}(\tilde{\alpha}_\ell, \tilde{\beta}_\ell) = \frac{k_{B\ell} \tau_\ell}{\hbar} \tilde{S}_{s,\ell}(Q, \omega) = (4\pi\tilde{\alpha}_\ell)^{-1/2} \exp\left\{-\frac{(\tilde{\beta}_\ell - \tilde{\alpha}_\ell)^2}{4\tilde{\alpha}_\ell}\right\} \quad (\text{VI-61})$$

con lo cual la sección eficaz diferencial para experimentos de tiempo de vuelo, se expresa como:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, Q_e) \right|_{\text{self}} = \sum_\ell \bar{b}_\ell^2 \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{\beta}_\ell \tilde{S}_{s,\ell}(\tilde{\alpha}_\ell, \tilde{\beta}_\ell) G(\tilde{\beta}_\ell) \right\} \quad (\text{VI-62})$$

La función  $G(\tilde{\beta}_\ell)$  colecta todos los otros factores en (V-35):

$$G \equiv (1+A)^{-1} \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_e}\right) \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_s}\right) \frac{f(\lambda_0)}{f(\lambda_e)} \frac{F(\lambda_s)}{F(\lambda_e)}$$

o sea:

$$G(\tilde{\beta}_\ell) = \frac{(1+R) D_\ell^4}{R + D_\ell^3} \frac{f(\lambda_0)}{f(\lambda_e)} \frac{F(\lambda_s)}{F(\lambda_e)} \quad (\text{VI-63})$$

juntamente con las fórmulas auxiliares:

$$\frac{\lambda_0}{\lambda_e} = \frac{(1+R)}{1+R(1-\tilde{\beta}_\ell/\tilde{\beta}_{0,\ell})^{-1/2}} \quad \text{y} \quad \lambda_s = (1-\tilde{\beta}_\ell/\tilde{\beta}_{0,\ell})^{1/2} \cdot \lambda_0$$

En la Fig. 6.4 se ha representado la sección eficaz diferencial (componente de autodispersión) calculada para gas  $N_2$  a temperatura  $T = 298$  K y para una disposición experimental correspondiente a un detector ubicado a  $\theta = 150^\circ$  y con una función de eficiencia dada por (V-22) con  $\lambda_d = 1.44 \text{ \AA}$ , un espectro incidente de neutrones con forma dada por (V-42) y una relación de caminos de vuelo  $R = 0.1$ . La curva (a) representa el resultado del presente modelo a través de la fórmula (VI-42), mientras que aquella denotada por (b) es la misma curva 'R = 0.1' de la Fig. 5.3, o sea la que resulta del método convencional de Placzek (en primer orden) tal como es expresado por (V-43).

Hay varios puntos que merecen ser destacados en la comparación de los métodos en este caso particular. La curva (a) es ciertamente la más precisa y es en realidad muy precisa, como se verá en el Capítulo VII a través de la comparación del presente modelo con otros <sup>6.21/</sup> y con datos experimentales. La discrepancia observada en la zona de altos valores de  $Q_e$ , es debida fundamentalmente a la incapacidad de la expansión en primer orden en  $(m/M_\ell)$  (V-43) para representar la serie total en este caso de núcleo relativamente liviano ( $M_\ell = 14$ ).

En la región de valores pequeños de  $Q_e$ , la discrepancia se debe a la invalidez de la expansión en primer orden (V-43) para neutrones de baja energía incidente, por la aparición de potencias de  $1/E_0$  en los coeficientes de los términos superiores de la expansión.

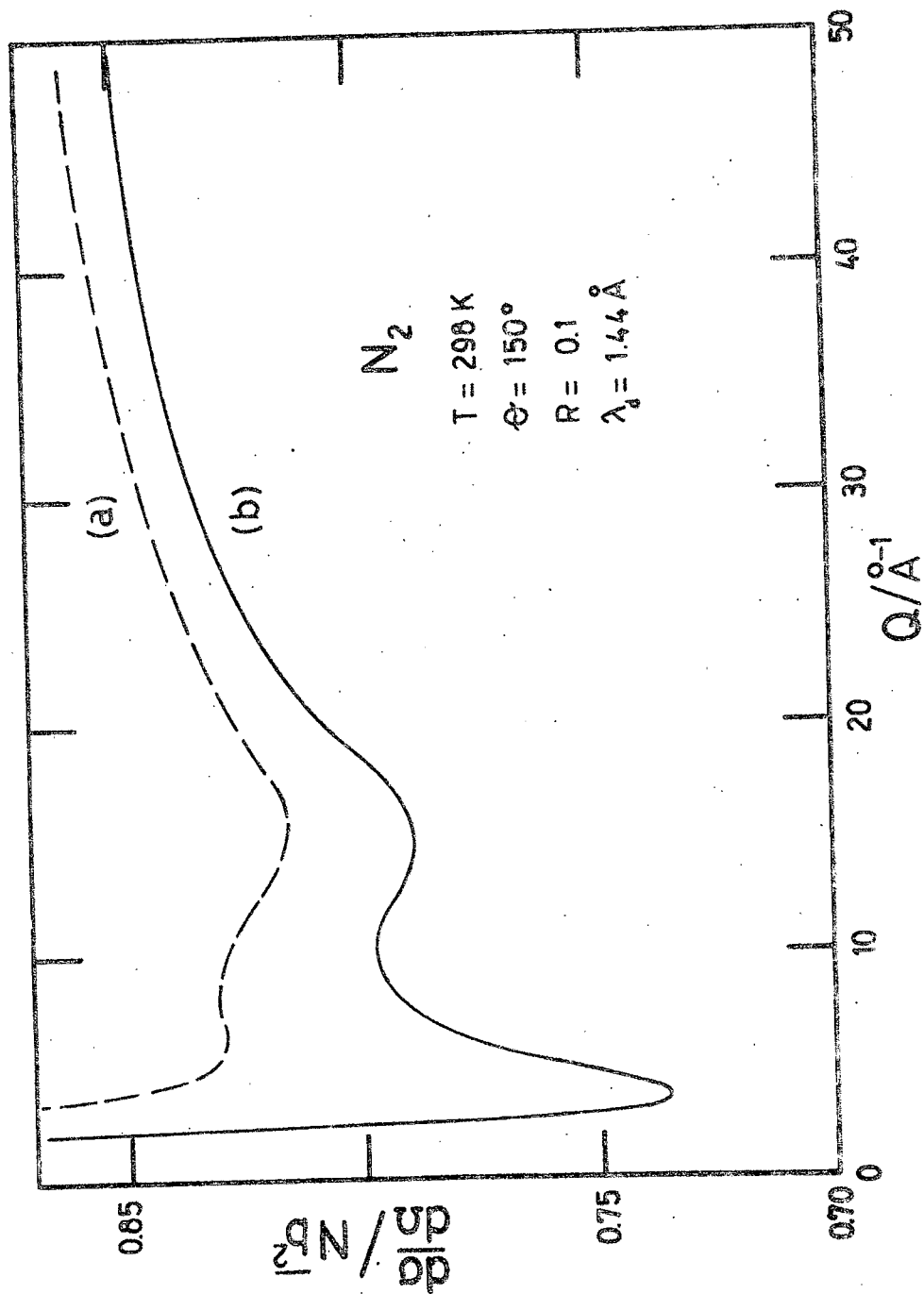


Figura 6.4: Idem Fig. 6.3 para  $N_2$  (LINAC).

## REFERENCIAS CAPITULO VI

- 6.1/ Powles, J.G. Capítulo 6 (Ed. B.T.M. Willis) Oxford Univ. Press, en "Chemical Applic. of Thermal Neutron Scattering (1973)
- 6.2/ Parks, D.E. et al "Slow Neutron Scattering and Thermalization"  $\phi\phi$ 2-7.4, Benjamin (1970)
- 6.3/ Marshall, W. y Lovesey, S.W., "Theory or Thermal Neutron Scattering"  $\phi$  12.8, Oxford Univ. Press (1971)
- 6.4/ Wick, G.C., Phys. Rev. 94, 1228 (1954)
- 6.5/ Zemach, A.C. y Glauber, R.J., Phys. Rev. 101, 118 (1956)
- 6.6/ Zemach, A.C. y Glauber, R.J., Phys. Rev. 101, 129 (1956)
- 6.7/ Krieger, T.J. y Nelkin, M.S., Phys. Rev. 106, 290 (1957)
- 6.8/ Sachs, R.G. y Teller, E., Phys. Rev. 60, 18 (1941)
- 6.9/ Lomer, W.M., y Low, G.G., Capítulo 1 en "Thermal Neutron Scattering" (Ed. P.A. Egelstaff) Academic Press, London (1965)
- 6.10/ Sjölander, A., Capítulo 7 en "Thermal Neutron Scattering" (Ed. P.A. Egelstaff) Academic Press, London (1965)
- 6.11/ Página 55, Ref. 6.3
- 6.12/ Powles, J.G., Molec. Phys. 37, 623 (1979)
- 6.13/  $\phi\phi$  2-3, Ref. 6.2
- 6.14/ Janik, J.A. y Kowalska, A., Capítulo 9 en "Thermal Neutron Scattering" (Ed. P.A. Egelstaff) Academic Press, London (1965)
- 6.15/ Rickayzen, G. y Powles, J.G., Mol. Phys. 32, 301 (1976)
- 6.16/ Powles, J.G. y Rickayzen, G., Mol. Phys. 32, 323 (1976)
- 6.17/ Reif, F., "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics" McGraw-Hill (1965)

- 6.18/ Powles, J.G., Mol. Phys. 36, 1161 (1978)
- 6.19/ McMurry, H.L., Nucl. Sci. Eng. 15, 429 (1963)
- 6.20/ Abbate, M.J., Tesis Doctoral, IB, Univ. de Cuyo (1977)
- 6.21/ Powles, J.G., Mol. Phys., 36, 1181 (1978)

## VII. LAS CORRECCIONES POR INELASTICIDAD

### C. ALGUNAS APLICACIONES DEL MODELO

#### 7.1. INTRODUCCION

En el capítulo anterior, se desarrolló un modelo fenomenológico simple para la evaluación de la componente de autodispersión de la sección eficaz diferencial correspondiente a un gas molecular.

Si bien el modelo se formuló en término de la función de autodispersión  $S_g(Q, \omega)$ , el mismo no pretende manifestar detalles de la dinámica del sistema, sino sus efectos sobre el espectro observado en un experimento de dispersión de neutrones por un tal sistema.

El rango de validez del modelo está claramente definido por las hipótesis sobre las cuales fue formulado (Sección 6.2.1) y en tales condiciones se puede esperar que aquél represente adecuadamente las distorsiones sobre la aproximación estática causadas por los efectos de inelasticidad.

En el presente Capítulo, se comparan los resultados del modelo desarrollado con aquéllos producidos por una formulación casi exacta para moléculas diatómicas y con los resultados experimentales existentes, siempre en términos de secciones eficaces de autodispersión.

#### 7.2. COMPARACION CON UN MODELO "EXACTO" (para moléculas diatómicas)

En una serie de trabajos recientes, Powles<sup>7.1/</sup> aplicó un modelo previamente desarrollado<sup>7.2,7.3/</sup> al cálculo de distorsiones por inelasticidad en dispersión de neutrones por sistemas compuestos de moléculas diatómicas. En estas publicaciones, Powles compara los

resultados de su modelo<sup>7.3/</sup> con aquéllos obtenidos de un formalismo de Placzek generalizado con la inclusión del concepto de 'masas efectivas' (Sección 5.5); a los primeros designaremos "iP" (integral de Powles) y a los segundos "PP" (Placzek-Powles).

### 7.2.1. Experimentos de Reactor

Para hacer posible una comparación directa con los resultados<sup>7.4/</sup> publicados en Ref. 7.1.a., las secciones diferenciales de autodispersión se calculan para las condiciones correspondientes al instrumento D4 (ILL, Secc. 2.2.1), esto es con una función eficiencia del detector (exponencial, (V-22)) caracterizada por  $\lambda_d = 0.270 \text{ \AA}$ .

En la Fig. 7.1 se comparan los resultados de nuestro modelo (O) con iP (—) y PP (X), para nitrógeno gaseoso a  $T = 294 \text{ K}$  y tres diferentes longitudes de onda:  $\lambda = 0.696$ (a),  $0.348$ (b) y  $0.174 \text{ \AA}$ (c). Los valores iniciales para el cálculo son:

$$\omega_v = 2330.7 \text{ cm}^{-1}$$

$$M = 14.0 \text{ amu}$$

$$M = 16.8 \text{ amu}$$

y los valores de las masas  $\mu$  y temperaturas  $\tau$  efectivas brindadas por el modelo, se presentan en la Tabla VII-1.

TABLA VII-1

Masas y temperaturas efectivas calculadas por el modelo para gas  $N_2$  a  $T = 294 \text{ K}$  y  $\lambda_d = 0.270 \text{ \AA}$ .

$\lambda/\text{\AA}$	$\mu/\text{amu}$	$\tau/\text{K}$
0.696	14.64	472.09
0.348	14.02	522.96
0.174	14.00	524.45

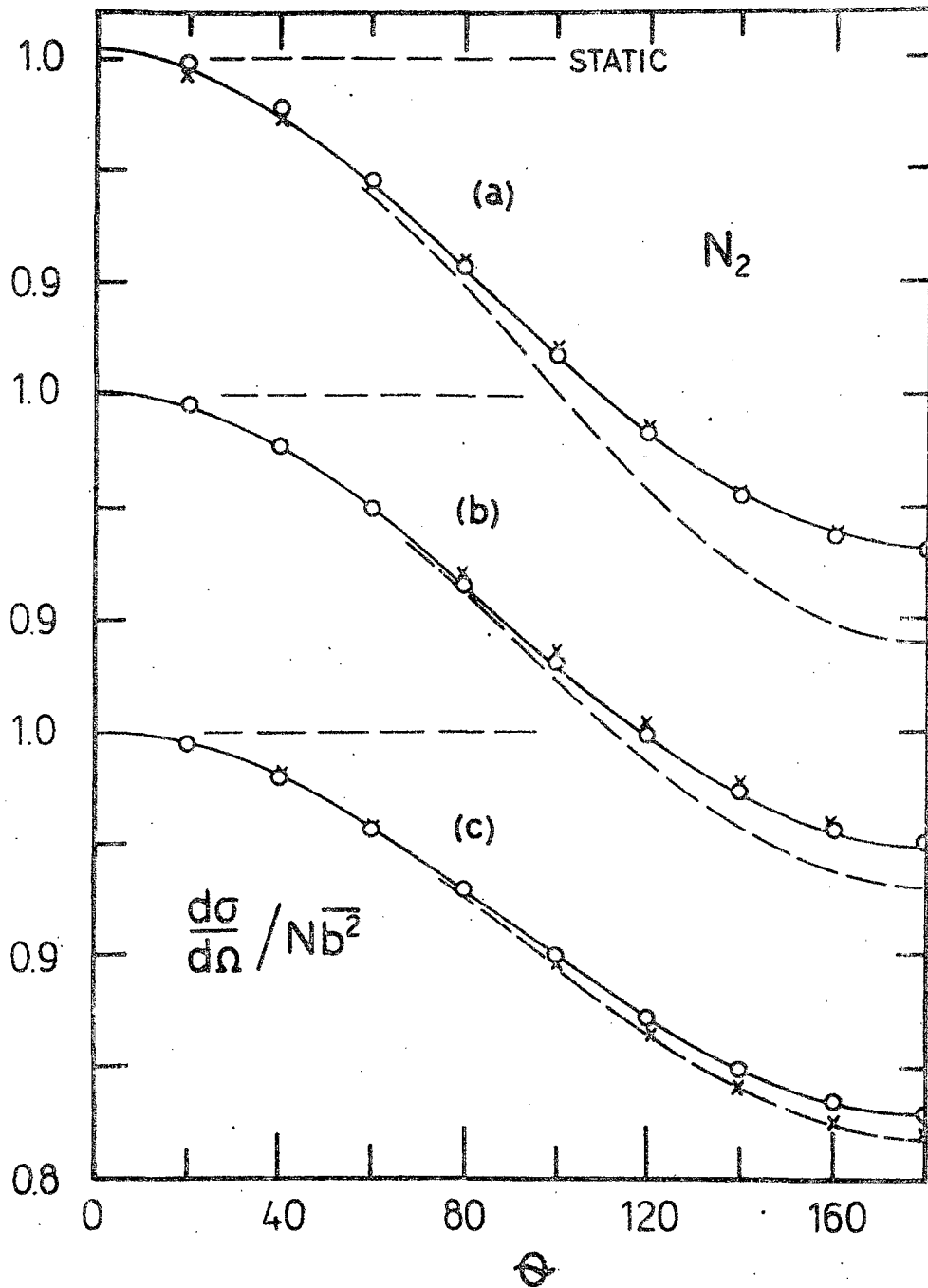


Figura 7.1: Componentes de autodispersión de la sección eficaz diferencial de  $N_2$  (reactor), calculadas a través de diferentes modelos (ver texto).

Se observa en la Fig. 7.1 el excelente acuerdo entre las secciones eficaces diferenciales evaluadas por el presente modelo y el 'exacto' de Powles. Con fines ilustrativos también se incluye en la figura el cálculo según el formalismo convencional de Placzek (fórmula V-19), el cual se grafica con línea de trazos. Esta expansión es claramente inadecuada para  $\lambda = 0.696 \text{ \AA}$ , según lo indica su discrepancia (5.5% a  $180^\circ$ ) con las curvas 'exactas'; la discrepancia disminuye con la longitud de onda, lo cual es de esperarse por cuanto el método de Placzek es una aproximación de altas energías.

Prosiguiendo con la evaluación de  $d\sigma/d\Omega$  para los casos considerados en Ref. 7.1.a., en la Fig. 7.2 se muestran los resultados correspondientes a los gases  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  y ' $\text{N}_2$ '; éste último con un valor ficticio de frecuencia vibracional. Las constantes empleadas en el cálculo, se indican en la Tabla VII-2, mientras que en la Tabla VII-3 se resumen los valores de los parámetros característicos del modelo, correspondientes a  $T = 294 \text{ K}$  y  $\lambda = 0.696 \text{ \AA}$ . Las (X) como antes denotan la evaluación según el formalismo PP y las (+) se obtienen como una modificación <sup>7.1.a/</sup> en las masas efectivas empleadas.

TABLA VII-2

Valores iniciales para la evaluación de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  y ' $\text{N}_2$ '  
a  $T = 294 \text{ K}$ .

	$\omega_v/\text{cm}^{-1}$	M/amu	M/amu
$\text{Cl}_2$	556.9	35.45	42.54
$\text{Br}_2$	321.0	79.90	95.80
' $\text{N}_2$ '	325.5	14.00	16.80

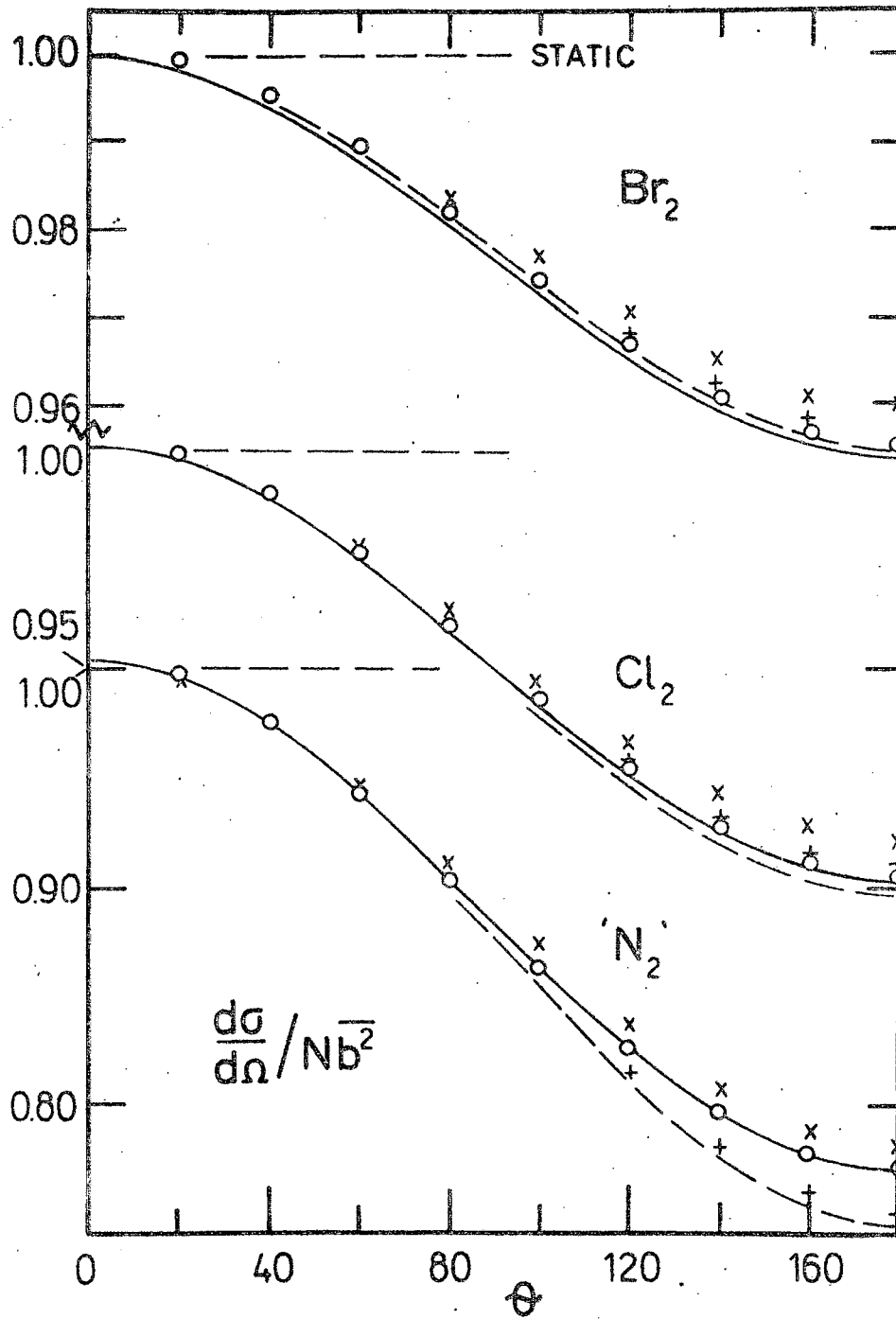


Figura 7.2: Idem Fig. 7.1, para  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  y  $\text{N}_2$  (ver texto).

La razón del empleo de una frecuencia vibracional ficticia para  $N_2$ , es convertir a ésta en una molécula "blanda", es decir, muy excitada térmicamente a la temperatura considerada, como ocurre con las moléculas reales de  $Cl_2$  y  $Br_2$ .

TABLA VII-3

Masas y temperaturas efectivas calculadas por el modelo para los gases  $Cl_2$ ,  $Br_2$  y ' $N_2$ ' a  $T = 294$  K y  $\lambda = 0.696$  Å.

	$\mu/\text{amu}$	$\tau/\text{K}$
$Cl_2$	35.47	321.05
$Br_2$	79.90	303.69
' $N_2$ '	14.00	303.93

Se observa en la Fig. 7.2 que la expansión convencional de Placzek (línea de trazos) aproxima mucho mejor a las curvas 'exactas' del  $Cl_2$  y  $Br_2$ , lo cual también es de esperarse por cuanto aquélla involucra una expansión en potencias de la inversa de la masa del dispersor.

Una vez más el acuerdo es excelente entre nuestro modelo y el 'exacto diatómico' de Powles; en realidad, como se aprecia en la Figura, nuestros cálculos tienden a la aproximación de Placzek para  $Br_2$ , haciéndolo en la dirección correcta y no por debajo como ocurre con iP para este caso. La aproximación de Placzek en primer orden, como es expresada por (V-19), es siempre un límite inferior en la evaluación de la sección eficaz de autodispersión a una dada energía, por cuanto cualquiera sea el sistema (molecular o no) considerado, se lo aproxima por el gas de átomos que lo componen.

Se observa también en la Fig. 7.2, que la aproximación de Placzek es mucho mejor para la molécula ficticia ' $N_2$ ' que para la

real (gráfico superior, Fig. 7.1); en la molécula 'blanda', térmicamente excitada, los átomos son vistos como más 'libres' por los neutrones de una dada energía y la situación tiende a asemejarse a la considerada por el método de Placzek en primer orden de aproximación.

### 7.2.2. Experimentos de LINAC

Los resultados del modelo desarrollado en el Capítulo VI se comparan ahora con aquéllos producidos por el modelo diatómico de Powles, para el caso de experimentos de tiempo de vuelo con utilización de una fuente pulsada de neutrones 7.1.b/.

Supondremos que el instrumento empleado es el TSS (Sección 2.2.2), cuyos detectores tienen una función eficiencia de tipo exponencial (fórmula (V-22)) caracterizada por  $\lambda_d = 1.44 \text{ \AA}$  y donde la relación de caminos de vuelo de dispersión e incidente es  $R = 0.1$ ; además supondremos que la forma del espectro incidente de neutrones es la dada por (V-42) y graficada en la Fig. 2.2.

Las evaluaciones correspondientes a  $N_2$  a 77 K, se muestran en la Fig. 7.3 para los detectores ubicados a 150 y 90°. Los resultados de este modelo ( $\cdot\cdot\circ\cdot\cdot$ ), se comparan con la integral de Powles (—) y con aquéllos debidos al formalismo de Placzek generalizado por la inclusión de masas efectivas (+).

El comportamiento de las secciones eficaces de autodispersión es similar en líneas generales, pero se observan también algunas discrepancias significativas.

En el extremo de valores altos de  $Q$ , el cual corresponde a energías del neutrón altas para un ángulo de dispersión fijo, los resultados del modelo tienden a los del formalismo de Placzek generalizado; la situación es gratificante, por cuanto este último es ciertamente un buen límite de acuerdo a su carácter de aproximación de altas energías.

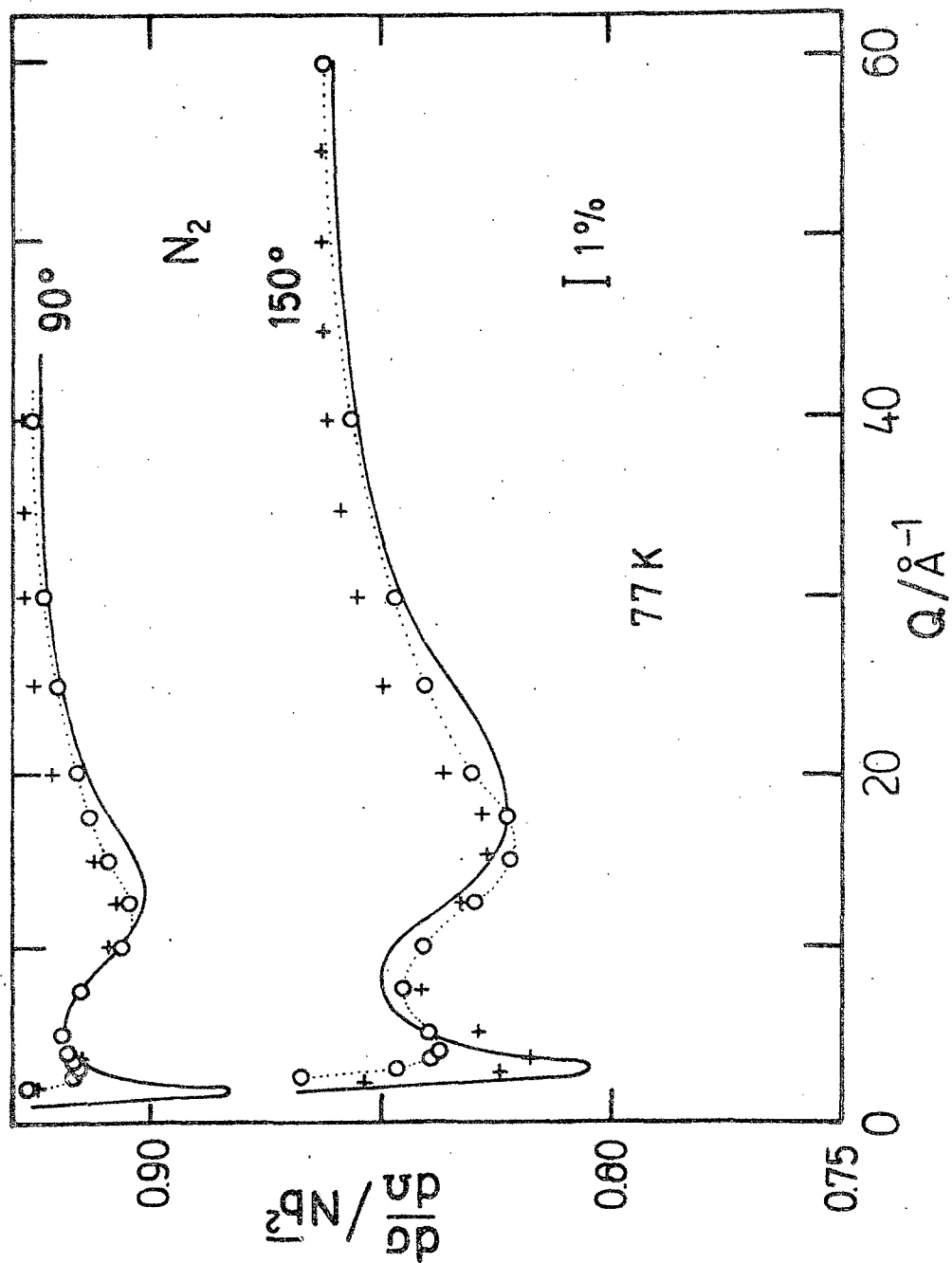


Figura 7.3: Idem Fig. 7.1, para  $N_2$  (LINAC).

En la zona de valores medios de  $Q$ , los resultados del modelo son intermedios entre los de  $iP$  y  $PP$ , presentando un mínimo levemente desplazado con respecto al de  $iP$ . Como se discutió en la Sección 5.4.2, tal mínimo aparece en las secciones eficaces de autodispersión calculadas, como consecuencia de la variación rápida del espectro incidente adoptado, en las cercanías de  $\lambda = 0.75 \text{ \AA}$  (Fig. 5.4).

Finalmente, en la región de valores pequeños de  $Q$ , el modelo produce un mínimo mucho menos abrupto y profundo que el de  $iP$ . Esta discrepancia es sin embargo formal, por cuanto la región de pequeños  $Q$  es inaccesible para los detectores de gran ángulo debido a la falta de neutrones de muy baja energía en el espectro incidente <sup>7.5/</sup>; la situación se ilustra claramente en la Fig. 3.3, donde se muestran las secciones eficaces diferenciales observadas por los diferentes detectores para  $CCl_4$ .

Obsérvese que en el caso de experimentos de LINAC, las desviaciones de la aproximación estática:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{self}} / N \bar{b}^2 = 1 \quad ,$$

son grandes para todo  $Q$ , a diferencia de los experimentos de reactor; las correcciones, por otra parte, disminuyen en magnitud para los espectros observados a menor ángulo.

En la Fig. 7.4 se muestran los resultados obtenidos para el gas  $Br_2$  a  $T = 293 \text{ K}$ , donde nuestro modelo ( $\cdots$ ) se compara una vez más con  $iP$  (—) y  $PP$  (---) en las condiciones experimentales ( $R$ ,  $\lambda_d$  y  $f(\lambda)$ ) antes definidas. Las secciones eficaces de autodispersión presentan un comportamiento similar al encontrado para  $N_2$ . Es gratificante el hecho de que nuestro resultado prácticamente coincide con el correspondiente al formalismo de Placzek para esta molécula pesada; las discrepancias con  $iP$  son semejantes a las observadas en el caso de reactor y la discusión oportunamente realizada es también aplicable a estos cálculos para experimentos de LINAC.

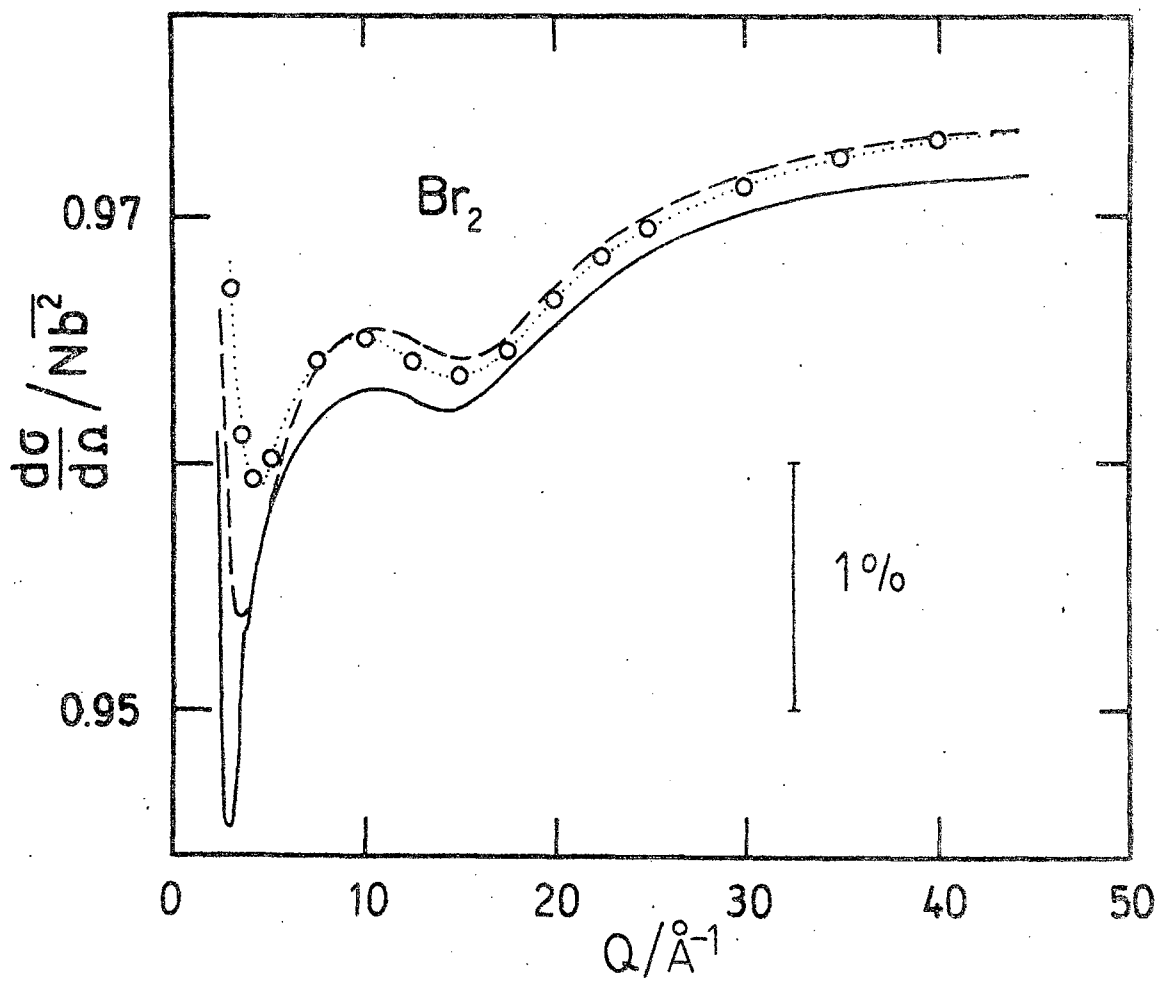


Figura 7.4: Idem Fig. 7.1, para  $\text{Br}_2$  (LINAC).

### 7.3. COMPARACION CON RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se comparan seguidamente los resultados del modelo con datos experimentales, en aquellos pocos casos para los que se cuenta con la información adecuada. Para la evaluación de la sección eficaz diferencial en experimentos de LINAC, se empleó la forma de espectro dada por (V-42), la cual no necesariamente es la verdadera, pero puede considerarse en todo caso como representativa.

#### 7.3.1. Nitrógeno Líquido (Experimento de Reactor)

Los datos experimentales fueron obtenidos por Clarke, Dore y Egger<sup>7.6/</sup>, utilizando el instrumento D4 del Reactor de Alto Flujo (ILL) bajo las siguientes condiciones:

- a) Longitud de onda incidente:  $\lambda_0 = 0.696 \text{ \AA}$ ;
- b) Característica de eficiencia del detector:  $\lambda_d = 0.270 \text{ \AA}$ ;
- c) Temperatura de la muestra:  $T = 77 \text{ K}$ .

Estos valores fueron empleados en el cálculo, juntamente con la frecuencia de vibración molecular<sup>7.7/</sup>  $\omega_v = 2330.7 \text{ cm}^{-1}$ . En la Fig. 7.5 se grafican los resultados experimentales (—) y calculados (O), observándose un excelente acuerdo entre ambos conjuntos.

La evaluación produjo los siguientes valores para los parámetros característicos del modelo:

- i) Temperatura efectiva del sistema:  $\tau = 273.9 \text{ K}$ ;
- ii) Masa efectiva del átomo N:  $\mu = 14.73 \text{ amu}$ .

#### 7.3.2. CS<sub>2</sub> (Experimento de LINAC)

El experimento fue realizado por I. Gibson<sup>7.8/</sup>, utilizando el TSS montado en el LINAC de Harwell.

Las condiciones experimentales son aquéllas definidas en la Sección 7.2.2 y la temperatura de la muestra fue  $T = 294 \text{ K}$ . Para el cálculo se emplearon los siguientes valores para las frecuencias vibracionales<sup>7.7/</sup> de la molécula CS<sub>2</sub>:

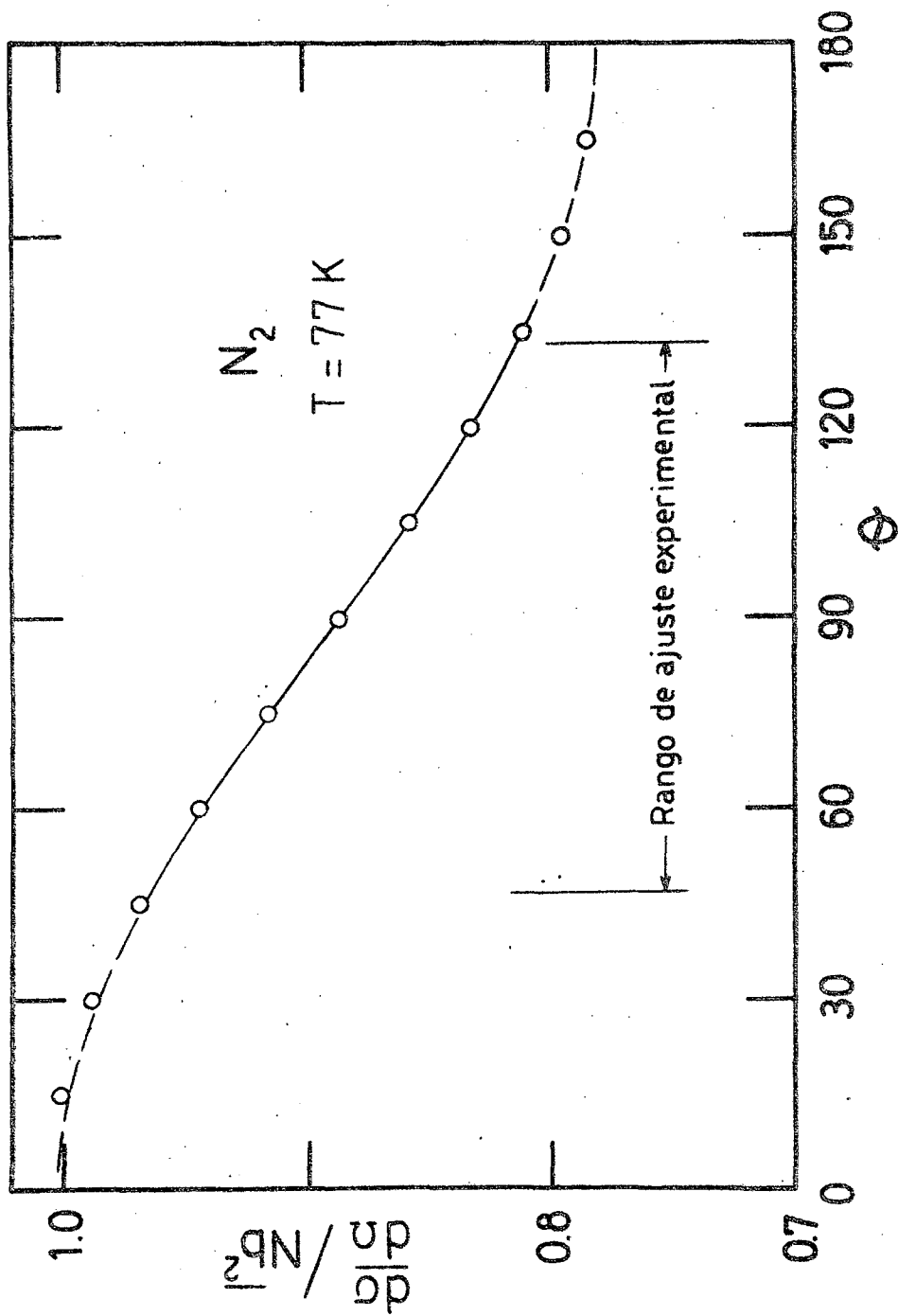


Figura 7.5: Comparación de las secciones eficaces de autodispersión de  $N_2$ , (experimental (-) y calculada por el presente modelo (o).

$$\omega_1 = 656 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_2 = 397 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_3 = 1523 \text{ cm}^{-1}$$

juntamente con las masas:

$$M_C = 12 \text{ amu} \quad , \quad M_C = 76 \text{ amu}$$

$$M_S = 32 \text{ amu} \quad , \quad M_S = 42,42 \text{ amu.}$$

Las secciones eficaces de autodispersión experimental (—) y calculada (••O••), se muestran en la Fig. 7.6. Evidentemente, existe un factor de escala entre ambas y la aplicación del factor 1.062 a la curva calculada, produjo un razonable acuerdo; tal factor es muy similar al valor 1.055, encontrado por Gibson, necesario para obtener una adecuada normalización de sus datos en la zona de valores altos de Q.

El modelo produce una curva de comportamiento similar a aquélla empleada<sup>7.8/</sup> para ajustar los datos experimentales, notándose sin embargo una tendencia en esta última a crecer más rápidamente hacia la zona de Q pequeños. Una posible explicación para esta discrepancia y la incorrecta normalización de los datos experimentales, sería la existencia de una pequeña cantidad de agua (H<sub>2</sub>O) contaminando la muestra; en realidad, Gibson<sup>7.8/</sup> encontró que éste era el caso en su experimento de reactor sobre una muestra del mismo material.

### 7.3.3. CCl<sub>4</sub> (Experimento de LINAC)

Los datos experimentales son aquéllos de Clarke, Granada y Dore<sup>7.9/</sup> y las condiciones bajo las cuales la experiencia fue realizada, se detallan en la Sección 3.3.1; durante el transcurso de la misma, la muestra se mantuvo a temperatura ambiente (T = 294 K).

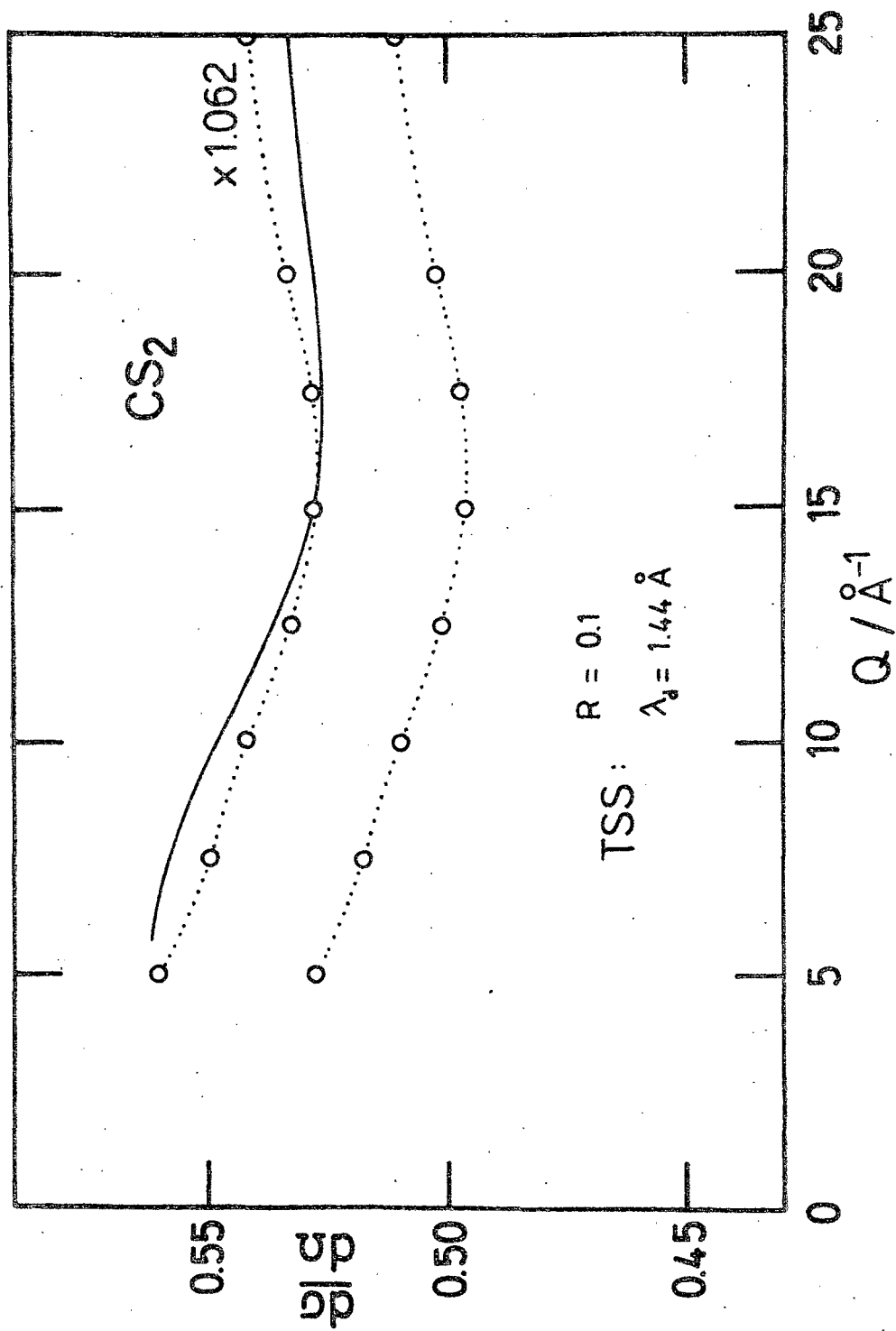


Figura 7.6: Idem Fig. 7.5 para  $\text{CS}_2$  (LINAC).

Habiéndose utilizado el instrumento TSS, los parámetros ( $R$ ,  $\lambda_d$  y  $f(\lambda)$ ) definidos en la Sección 7.2.2 se emplearon para el cálculo, juntamente con los valores siguientes <sup>7.7/</sup> de las frecuencias moleculares de vibración:

$$\begin{aligned}\omega_1 &= 458 \text{ cm}^{-1} \\ \omega_2 &= 218 \text{ cm}^{-1} \\ \omega_3 &= 776 \text{ cm}^{-1} \\ \omega_4 &= 314 \text{ cm}^{-1} .\end{aligned}$$

Asimismo, se utilizaron los valores:

$$\begin{aligned}M_C &= 12 \text{ amu} & , & & M_C &= 152 \text{ amu} \\ M_{Cl} &= 35.45 \text{ amu} & , & & M_{Cl} &= 72.90 \text{ amu}\end{aligned}$$

para las masas atómicas y de Sachs-Teller de los constituyentes de la molécula  $\text{CCl}_4$ .

Las secciones eficaces de autodispersión observada (—) y calculada ( $\cdot\cdot\text{O}\cdot\cdot$ ), se muestran en la Fig. 7.7.

Tal como se mencionó en la Sección 3.3.2.a, la normalización original de los datos era deficiente, por lo cual —y en base a lo expuesto en el Apéndice A1— los mismos fueron adecuadamente renormalizados; la nueva curva 'experimental' así obtenida se grafica ( $-\cdot-$ ) en la figura, juntamente con la calculada multiplicada por el factor 1.157. Puede observarse el buen acuerdo entre estas dos últimas, a parte de una pequeña oscilación la cual fue oportunamente discutida (Sección 3.7.2).

La aplicación del factor 1.157 a la curva calculada, necesaria para el logro del acuerdo con la experimental, es una indicación clara que las interacciones intermoleculares juegan un importante papel en la dinámica del sistema, alejando a éste de las condiciones para las cuales se formulara el modelo (gas molecular). Esta conclusión es plenamente consistente con aquella discutida en la Sección 3.7.2.ii), a la cual se arribó a través de argumentos completamente diferentes.

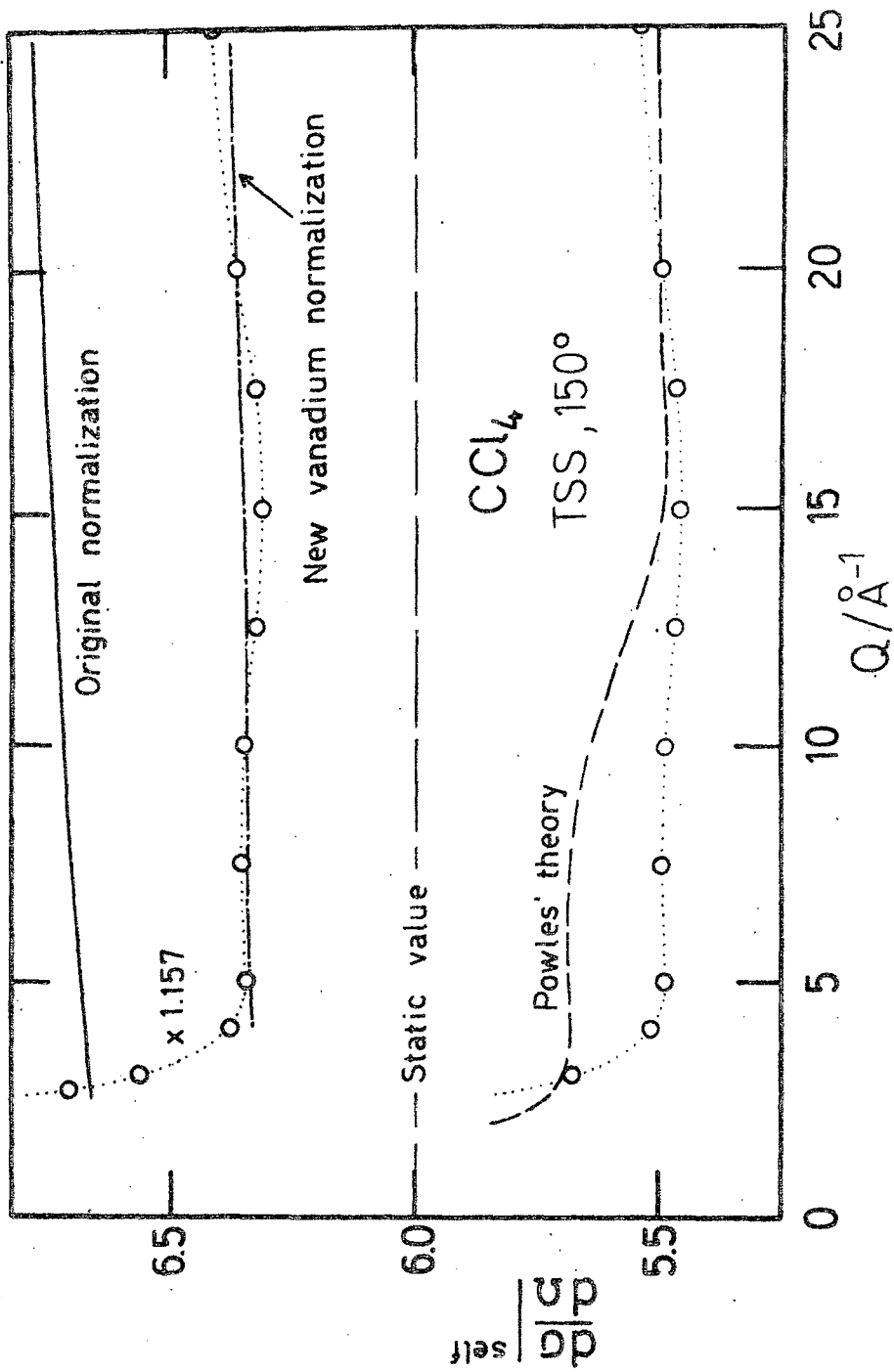


Figura 7.7: Idem Fig. 7.5 para  $CCl_4$  (LINAC) (ver texto).

Con fines ilustrativos, se grafica también en la Fig. 7.7 la sección eficaz diferencial de autodispersión calculada según el formalismo de Placzek-Powles.

#### 7.3.4. Un caso especial: H<sub>2</sub>O

La expansión convencional de Placzek para la sección eficaz diferencial, en término de las primeras potencias de  $M^{-1}$ , diverge para el caso de sistemas hidrogenados <sup>7.1.a/</sup>; esto es así porque para protones ( $m_n/M_H$ )  $\sim 1$  y la expansión en masas es básicamente inapropiada. El cálculo de las correcciones por inelasticidad en la dispersión de neutrones por tales sistemas, es extremadamente complejo y solamente puede ser tratado en forma confiable cuando existe un conocimiento preciso de la dinámica del sistema molecular; este problema fue resuelto en gran medida en los laboratorios de General Atomic (San Diego, Ca.) durante la década del 60, con la formulación de modelos para los espectros de frecuencia de una serie de sustancias hidrogenadas, aptos para alimentar el poderoso programa de computadora, GASKET <sup>7.10/</sup>.

Como se expresó en la Introducción del Capítulo anterior, el objetivo del modelo allí desarrollado es proveer una base para la evaluación de las correcciones por inelasticidad, en experimentos diseñados para obtener información estructural acerca de un dado sistema. La aplicación de este modelo a un líquido hidrogenado como el agua, sirve pues para poner de manifiesto sus posibilidades y limitaciones.

Se emplearon los siguientes valores para las energías características <sup>7.11/</sup> de la molécula H<sub>2</sub>O:

$$\begin{array}{ll}
 E_r = 0.063 \text{ eV} & \text{(rotacional)} \\
 E_{v1} = 0.205 \text{ eV} & \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \\
 E_{v2} = 0.480 \text{ eV} & \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{(vibracionales)}
 \end{array}$$

juntamente con:

$$\begin{aligned} M_H &= 1 \text{ amu} & , & & M_H &= 1.9 \text{ amu} \\ M_O &= 16 \text{ amu} & , & & M_O &= 17.1 \text{ amu} \end{aligned}$$

para las masas atómicas y de Sachs-Teller de los átomos constituyentes.

Los parámetros característicos del modelo,  $\mu$  y  $\tau$ , se calcularon de la siguiente manera:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{(1 - B)}{M_{\text{mol}}} + \frac{(B - C)}{M} + \frac{C}{M} \quad (\text{VII-1})$$

$$\tau = \mu \left\{ \frac{(T - B\bar{E}_r)}{M_{\text{mol}}} + \frac{(B\bar{E}_r - C\bar{E}_v)}{M} + \frac{C\bar{E}_v}{M} \right\} \quad (\text{VII-2})$$

Las cantidades que aparecen en las expresiones anteriores son:

$M_{\text{mol}}$ : masa molecular (18 amu),

$T$ : temperatura macroscópica de la muestra (20°C),

$B = 0.5 |1 + \text{Erf}(X)|$ ,

$\text{Erf}(X) = \frac{2}{\pi} \int_0^X e^{-u^2} du$ , función error de  $X$ ,

$X = (3/2\Delta - \bar{E}_r)/k_B T$ ,

$\Delta = \frac{E(\theta)}{M} \left(1 - \frac{M}{M_{\text{mol}}}\right)$ ,

$E(\theta) = 2E_0(1 - \cos \theta)$ ,

$C = B(1 - F)$ ,

$F$ : 'función de cambio', definida en (VI-40),

$\bar{E}_r = \frac{1}{2} E_r \coth \left( \frac{1}{2} \frac{E_r}{k_B T} \right)$ ,

$\bar{E}_v = \frac{1}{2} \frac{\sum_{\alpha} E_{v\alpha} \coth \left( \frac{1}{2} \frac{E_{v\alpha}}{k_B T} \right) (\bar{C}^{\alpha})^2}{\sum_{\alpha} (\bar{C}^{\alpha})^2}$

$\bar{C}_{\ell}^{\alpha}$ : amplitud de vibración (del núcleo  $\ell$ -ésimo) para el modo  $\alpha$ .

En las Figs. 7.8 a 7.11 se muestran las secciones eficaces diferenciales experimentales<sup>7.12/</sup> (●) y calculadas (O), correspondientes a energías incidentes  $E_0 = 0.057, 0.099, 0.376$  y  $1$  eV, respectivamente; con fines comparativos, se incluyen también las curvas calculadas según el modelo de Nelkin<sup>7.13/</sup> (—) y por el sistema GASKET-FLANGE (---).

Se puede observar el muy buen acuerdo entre nuestro modelo y los datos experimentales, para todas las energías consideradas y en las regiones angulares intermedia y superior.

Para una dada energía, la evaluación se aparta de los datos en la zona de pequeños ángulos y la discrepancia aumenta para energías incidentes menores. Esta es una manifestación de la incapacidad de nuestro modelo gaseoso para reproducir una situación en la cual las interacciones intermoleculares controlan el rango de la escala de tiempos cubierto en el proceso de dispersión.

Sin embargo, el resultado en líneas generales puede considerarse como altamente satisfactorio, por cuanto el modelo trabaja razonablemente bien incluso en este caso extremo. Por otra parte, en un experimento bien diseñado para estudios estructurales, la energía de los neutrones incidentes debe estar -como regla general- bien por encima de las energías translacionales y rotacionales características de la molécula, a fin de que el espectro dispersado pueda ser reducido confiablemente a un factor de estructura y no esté dominado por efectos de inelasticidad.

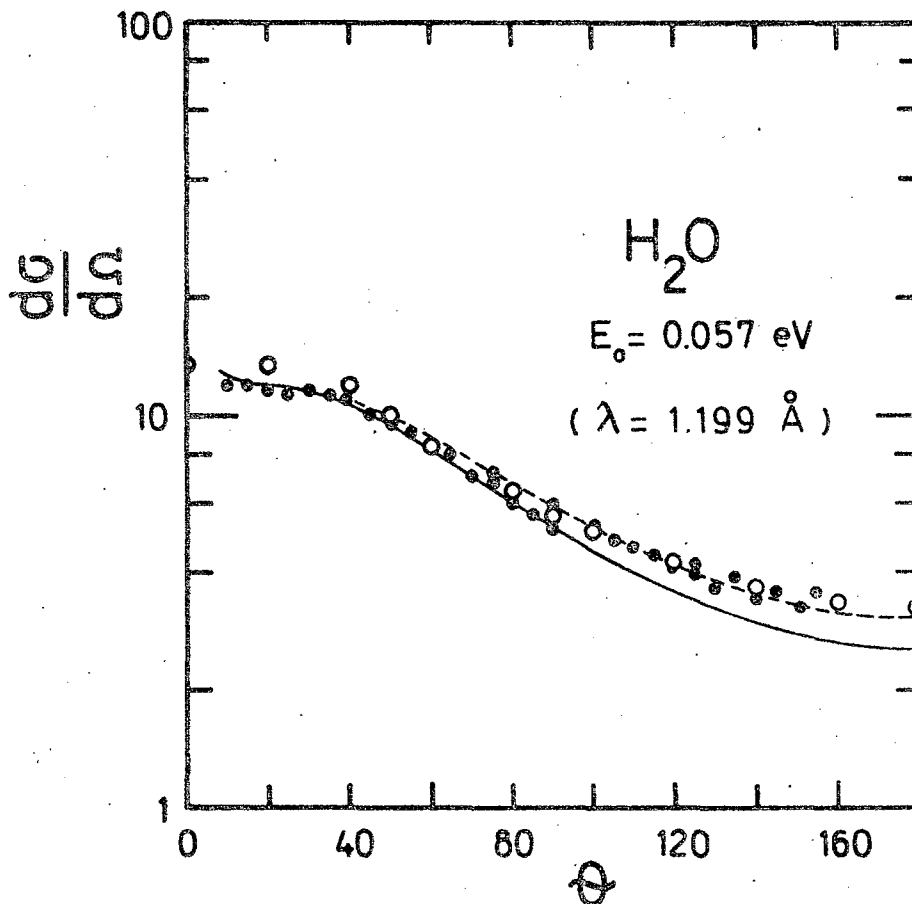


Figura 7.8: Comparación de las secciones eficaces de autodispersión de  $H_2O$ , experimental (●) y calculadas por el presente modelo (○), el de Nelkin (---) y GASKET-FLANGE (---), para  $E_0 = 0.057 \text{ eV}$ .

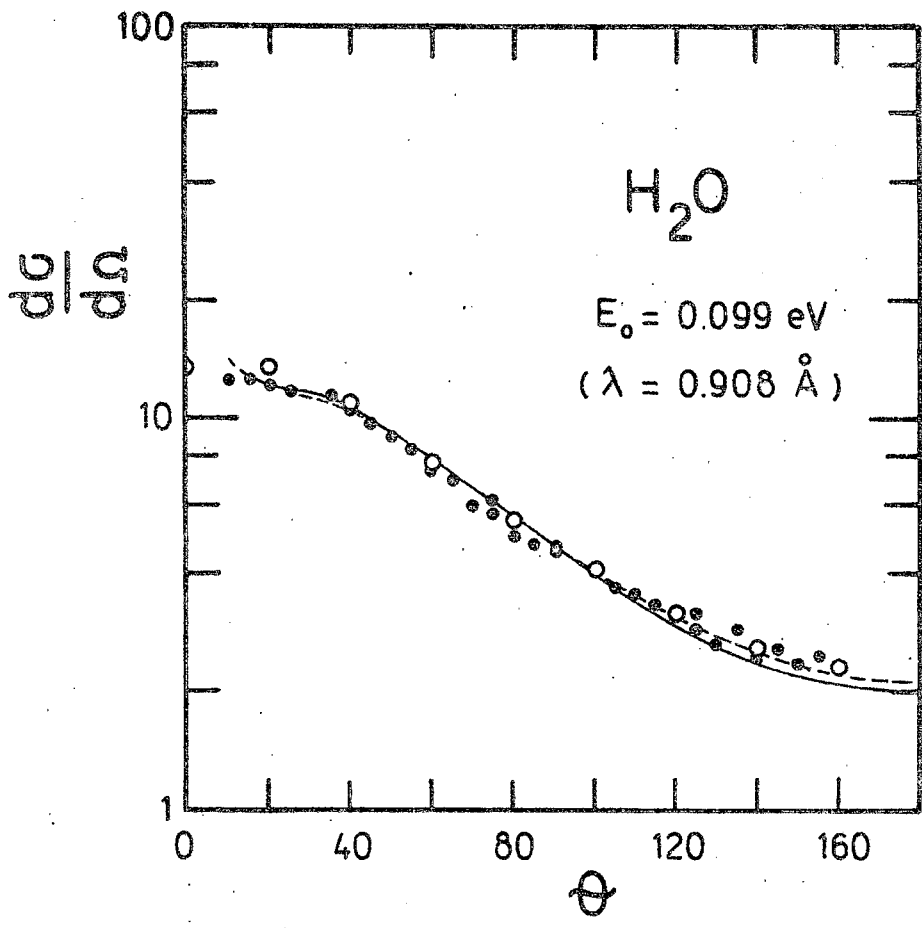


Figura 7.9: Idem Fig. 7.8, para  $E_0 = 0.099 \text{ eV}$ .

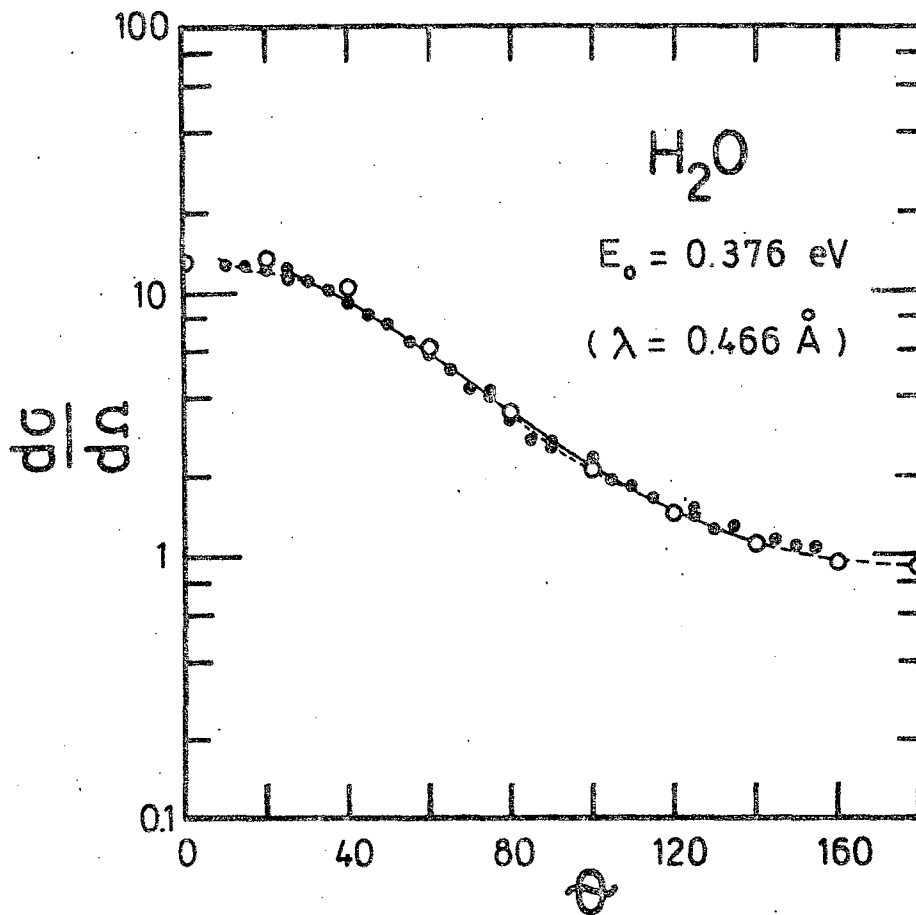


Figura 7.10: Idem Fig. 7.8, para  $E_0 = 0.376 \text{ eV}$ .

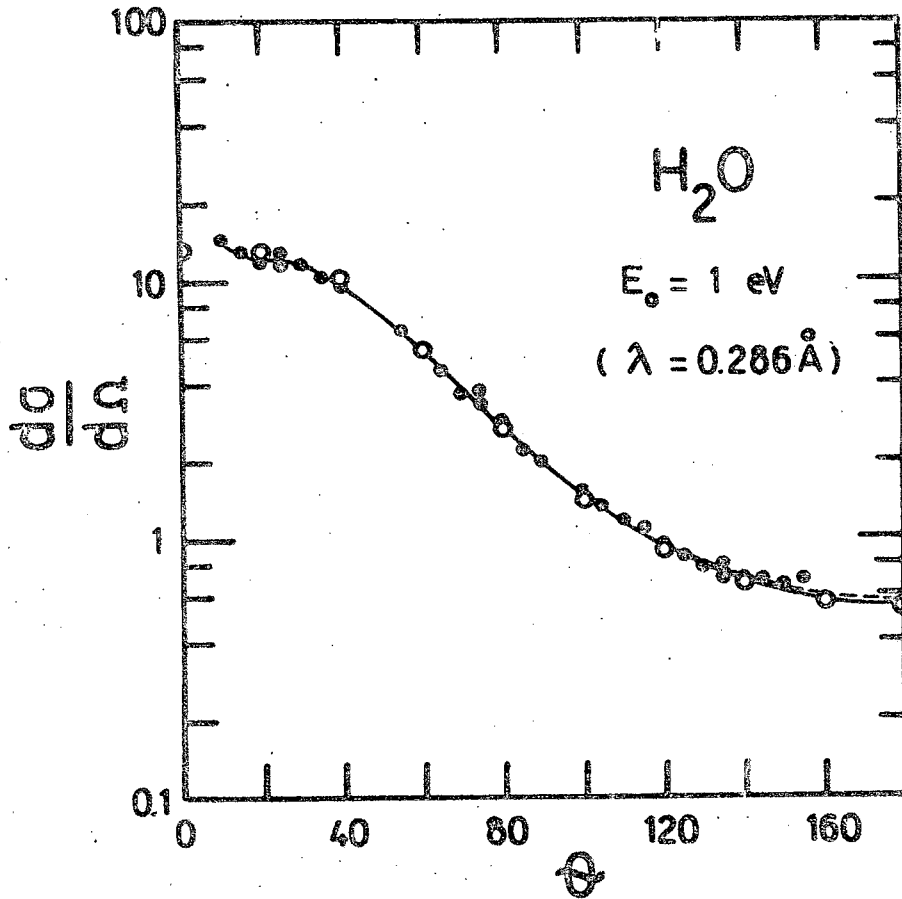


Figura 7.11: Idem Fig. 7.8, para  $E_0 = 1 \text{ eV}$ .

## REFERENCIAS CAPITULO VII

- 7.1/ a. Powles, J.G., Mol. Phys. 36, 1161 (1978)  
b. Powles, J.G., Mol, Phys. 36, 1181 (1978)  
c. Powles, J.G., Mol. Phys. 37, 623 (1979)
- 7.2/ Rickayzen, G. y Powles, J.G., Mol.Phys. 32, 301 (1976)
- 7.3/ Powles, J.G. y Rickayzen, G., Mol.Phys. 32, 323 (1976)
- 7.4/ Agradezco al Prof. Jack Powles el envío del material gráfico detallado publicado en Ref. 7.1
- 7.5/ Dore, J.C. y Clarke, J.H., Nucl. Inst. Meth. 136, 79 (1976)
- 7.6/ Dore, J.C., Clarke, J.G. y Egger, H., Mol. Phys. 00, 000 (1980)
- 7.7/ Herzberg, G., "Molecular Spectra and Molecular Structure"  
Vol. II, Van Nostrand Co. (1964)
- 7.8/ Gibson, I.P., Ph.D thesis, University of Kent (1978),  
no publicada
- 7.9/ Clarke, J.H., Granada, J.R., y Dore, J.C., Mol.Phys. 37,  
1263 (1979)
- 7.10/ Koppel, J.U., Triplett, J.R. y Naliboff, Y.D., USAEC Report  
GA-7417 (1966)
- 7.11/ Russell, Jr., J.L., Neill, J.M. y Brown, J.R., USAEC Report  
GA-7581 (1966)
- 7.12/ Beyster, J.R. et al., USAEC Report GA-6824 (1965)
- 7.13/ Nelkin, M.S., Phys. Rev. 119, 741 (1960)

APENDICE 1

ACERCA DE LA NORMALIZACION DE  $d\sigma/d\Omega$

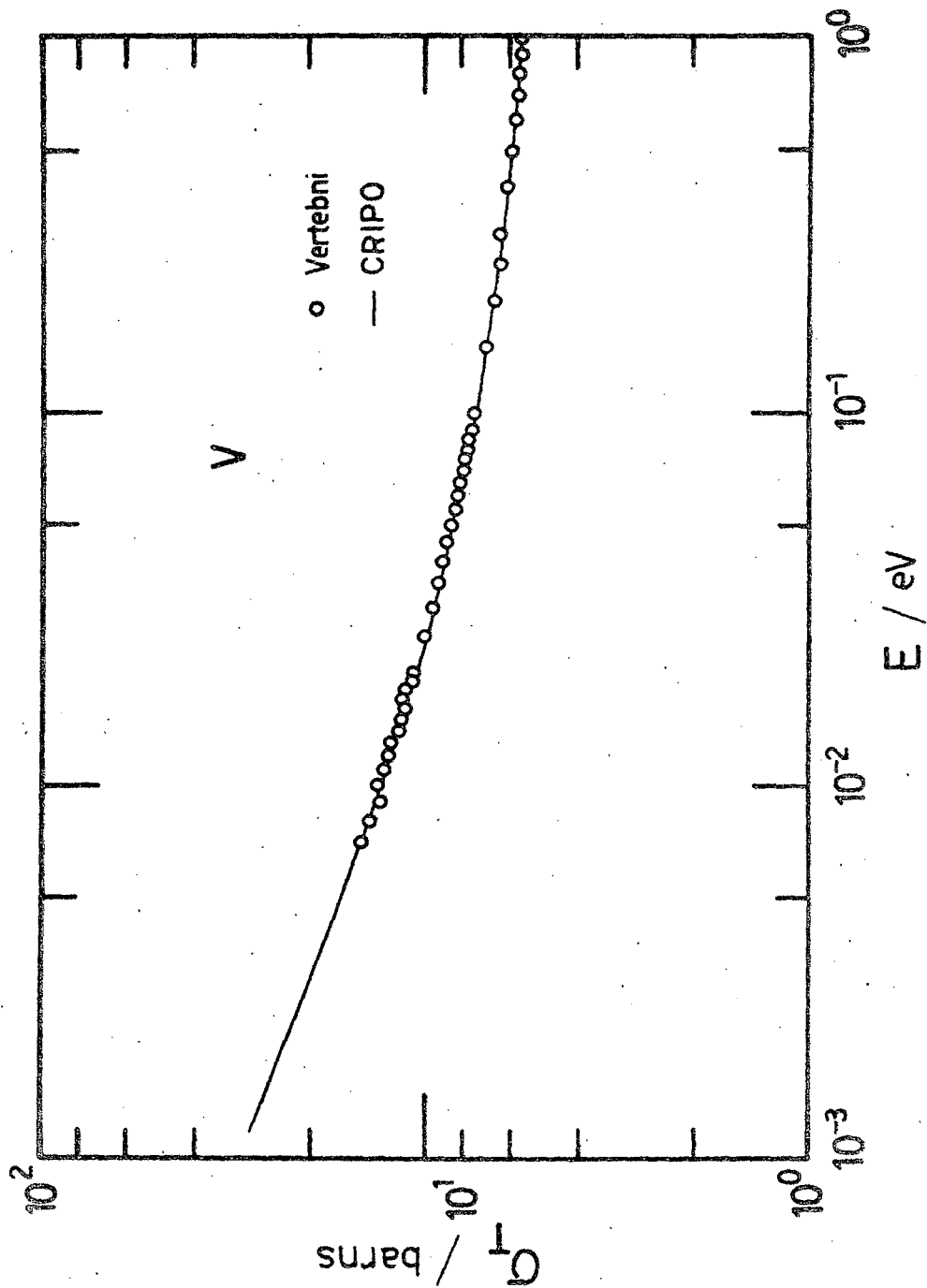
Se encontró para todos los tetracloruros investigados que el pedestal ('self component') sobre el cual están montadas las oscilaciones ('interference component') del espectro observado, está por encima del valor correspondiente calculado con los valores citados en la Tabla III-1. Esta discrepancia en la normalización absoluta fue discutida inicialmente<sup>3.7/</sup> en término de un posible error en el valor de  $\sigma_{inc}(Cl)$  o por errores sistemáticos en el proceso de reducción de datos. Esta última posibilidad surge ahora como la más plausible causa de la discrepancia mencionada, por cuanto el espectro producido por el patrón de vanadio es usualmente supuesto ser simplemente proporcional a la forma de espectro incidente sobre la muestra y la normalización es hecha empleando el valor de  $\sigma_{scatt}(V)$  que se cita en la literatura ( $\sigma \approx 4.93 - 5.15$  b).

Las hipótesis involucradas en este procedimiento son innecesariamente crudas, pues si bien es cierto que la hipótesis de isotropía es muy bien satisfecha, no lo es así aquélla que considera al vanadio como un dispersor elástico. Como en cualquier sistema real, hay siempre un cierto grado de inelasticidad en el proceso por lo cual un análisis más cuidadoso del problema es requerido.

Para un dispersor isotrópico, la sección eficaz total  $\sigma_T(E)$  es proporcional a la sección eficaz diferencial que se observaría en un experimento de tiempo de vuelo ( $\theta$  fijo). En la Fig. A 1.1 la sección eficaz total de vanadio medida por Vertebny<sup>A1.1/</sup> (O) es comparada con el cálculo (—) realizado usando nuestro programa CRIPO<sup>A1.2/</sup>, con los siguientes datos de entrada<sup>A1.3/</sup>:

$$\begin{aligned} \sigma_{abs}(2200\text{m/s}) &= 5.08 \text{ b} \\ \sigma_{coh} &= 0.03 \text{ b} \\ \sigma_{inc} &= 4.95 \text{ b} \end{aligned}$$

Figura A.1.1: La sección eficaz total del Vanadio en función de la energía.



y el valor  $\theta_D = 390$  K para la temperatura de Debye del vanadio. El acuerdo es excelente en todo el rango lo cual es gratificante en vista de los tres elementos independientes (Refs. A1.1/2/3) que intervienen en la comparación.

El punto importante de la presente discusión es representado en la Fig. A1.2, en la cual se muestra la sección eficaz total de dispersión ( $\sigma_T(E) - \sigma_{abs}(E)$ ) del vanadio calculada (—) por CRIPO comparada con el valor experimental (---) de Verthebny<sup>A1.1/</sup> obtenido por dispersión de neutrones; también se incluye en la Fig. A1.2 el valor de  $\sigma_{scatt} = \sigma_{coh} + \sigma_{inc}$  más preciso que se conoce<sup>A1.3/</sup> para el átomo ligado. Según el gráfico entonces, si un valor  $\sigma_{scatt}(V) = 5.10$  b es por ejemplo utilizado para normalizar datos en experimentos de dispersión de neutrones, se estará cometiendo un error de 6% para  $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$ , de 5% para  $\lambda \approx 2 \text{ \AA}$  y 2% para  $\lambda \approx 3 \text{ \AA}$ .

Evidentemente, la dependencia con la energía de la sección eficaz del vanadio debe ser contemplada, fundamentalmente en experimentos de tiempo de vuelo, ya que en este caso el error no será una constante multiplicativa como en un experimento de reactor ( $E_0$  fijo).

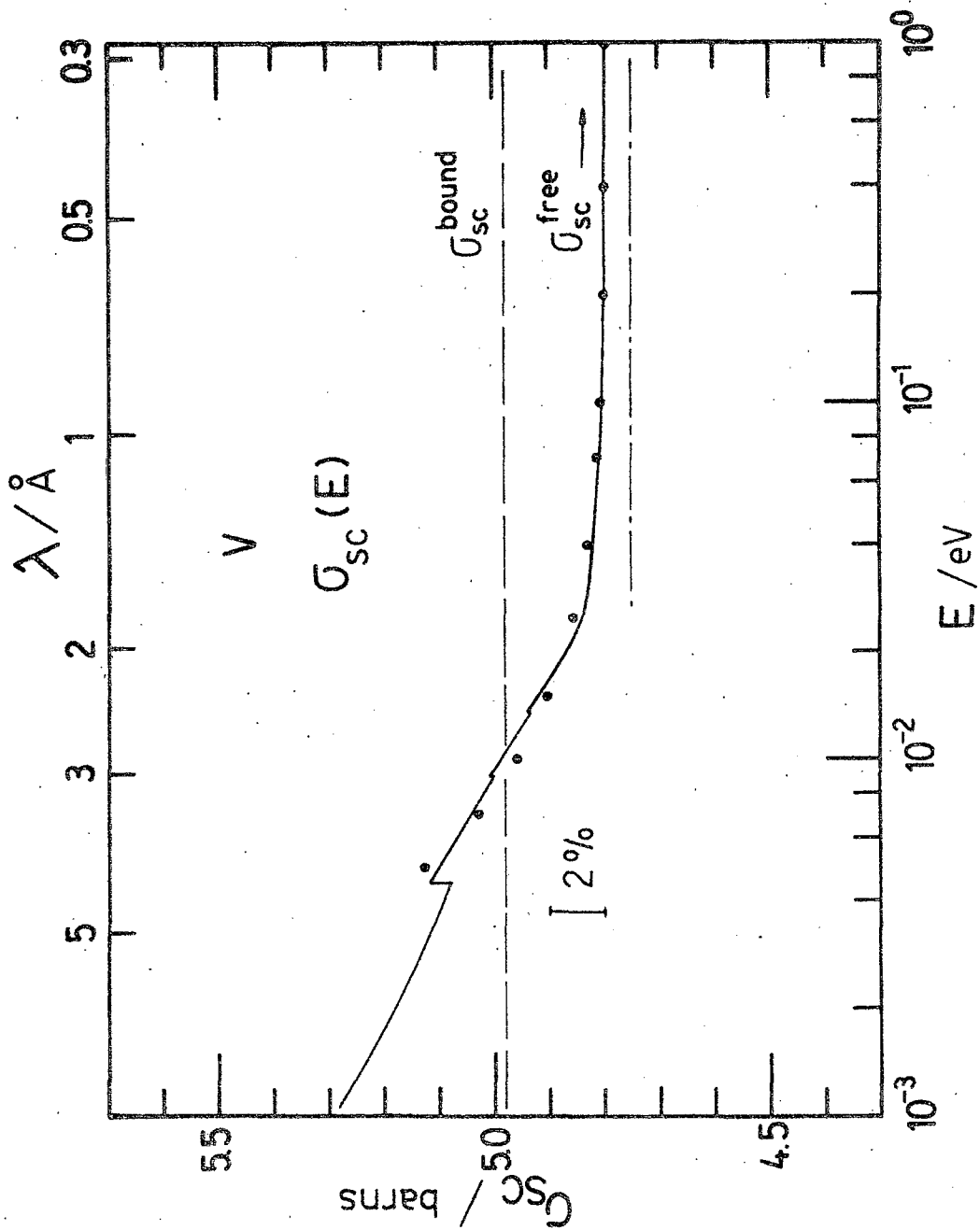
Realizando una expansión de la sección eficaz total (de dispersión) en potencias de la inversa de la masa del dispersor:

$$\sigma_S(E) = \sigma_S^{bound} \times \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{m}{M}\right)^n A_n(E) \quad , \quad (A1-1)$$

se demuestra<sup>A1.4/</sup> que, en la hipótesis de un espectro de frecuencias tipo Debye para el sólido y hasta segundo orden en  $(m/M)$ , la sección eficaz es:

$$\sigma_S(E) \approx \sigma_S^{free} \left\{ 1 + \frac{3}{4} \frac{\phi}{X^2} \left(\frac{m}{M}\right) \right\} \quad (A1-2)$$

Figura A.1.2: La sección eficaz de dispersión (total) del Vanadio en función de la energía (ver texto).



donde:

$$\sigma_s^{\text{free}} = (1 + m/M)^{-2} \sigma_s^{\text{bound}}$$

$$X^2 = E/k_B \theta_D$$

$$\phi_3(\theta) = \int_{-1}^1 \varepsilon^3 (e^{\varepsilon/\theta} - 1)^{-1} d\varepsilon$$

$$\theta = T/\theta_D$$

y siendo  $T$  y  $\theta_D$  las temperaturas macroscópicas y la (característica) de Debye del sólido, respectivamente.

Introduciendo los valores correspondientes al vanadio, de (A1-2) encontramos:

$$\sigma_s^V(E) \approx 4.79 \{1 + 3.5 \times 10^{-4} E^{-1}\} \quad (\text{A1-3})$$

donde se ha supuesto  $T = 293$  K. Esta fórmula se ha representado por '●' en la Fig. A1.2 y vemos que efectivamente resulta una buena aproximación a la curva generada por CRIPO, para energías  $E \gtrsim 5 \times 10^{-3}$  eV ( $\lambda \lesssim 4 \text{ \AA}$ ) y el error de la expresión aproximada (A1-3) con respecto a la verdadera es menor que 0.5% en el rango mencionado.

Con el objeto de verificar las predicciones de CRIPO sobre las cuales se sustenta el presente análisis, se proyecta realizar experimentos de dispersión por muestras de vanadio en el difractor recientemente construido para operar con el LINAC CAB.

## REFERENCIAS APENDICE 1

Al.1/ Vertebny, V.P. et al., INDC(CCP)-48/L (1975)

Al.2/ Kropff, F. y Granada, J.R., a ser publicado

Al.3/ Dilg, W., Z. Phys., 266, 157 (1974) y Z. Nat., 29a, 1750 (1974)

Al.4/ Granada, J.R., notas no publicadas (1976)