

ESTUDIO DE LAS FASES DESORDENADAS EN ALCANOS CLORADOS Y METILCLOROMETANOS

Por
Néstor Veglio

Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía y Física
como parte de los requerimientos para la obtención del grado de
Doctor en Física de la

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Setiembre, 2005

© FaMAF - UNC 2005

Director: Mariano Zuriaga

AGRADECIMIENTOS

Es esta sin duda la página más gratificante para mi, ya que puedo agradecer a todos los que colaboraron conmigo para que este proyecto haya tenido un comienzo, y algún tipo de final. Por completitud debería aclarar que existe la posibilidad de algún pequeño olvido (Dios me libre de semejante situación!), ya que son muchos quienes aportaron su "grano(s) de arena" en este trabajo.

Había pensado dividir los agradecimiento en una parte personal y otra laboral, por suerte esto no fue posible, y digo por suerte, por que esto significa que las relaciones con aquellos con quienes trabajé fueron más allá de lo estrictamente profesional, y también lo contrario. Sin duda es este hecho quien brinda a un trabajo como este una dimensión humana, muy fácilmente perdible.

Quisiera expresar mi profundo agradecimiento a Mariano Zuriaga y Gustavo Monti por haberme guiado durante la evolución de esta tesis. A Carlos Martín por brindarme su confianza y apoyo desde mi llegada al laboratorio. A Maximo Ramia por las discusiones clarificadoras. Por supuesto, a Fernando Zuriaga, quien mantuvo funcionando todos los equipos. A todos ellos por su amistad.

Quiero agradecer a Gabriel Cuello y a Javier Bermejo, y a Cecilia por la oportunidad que me dieron de trabajar en la Universidad del País Vasco, y realizar los experimentos de neutrones en el ILL.

A Germán y a Cecilia por su lectura semántica de esta tesis.

A Cecilia, claro, quien me empujó al inicio de esta tesis, quien mantuvo firme mi voluntad, de por si no tan firme, para llegar hasta el fin.

Algunos agradecimientos institucionales: a Fa.M.A.F. y Conicet. Al personal administrativo de la Fa.M.A.F. que me han tenido demasiada paciencia.

Resumen

Cristales y vidrios son dos extremos en nuestro concepto de regularidad estructural de los sólidos. Existen diferentes clases de sólidos que tienen una naturaleza intermedia de desorden, como los cristales líquidos o los cristales orientacionalmente desordenados. La manera de obtener un sólido desordenado depende no sólo del tipo de compuesto que lo forma sino también de su historia térmica. En este trabajo hemos realizado un estudio de cuatro compuestos que alcanzan estados desordenados distintos de diferentes maneras. El 1-clorohexano presenta un estado amorfo el cual se alcanza via un enfriamiento brusco a partir de su fase líquida; el 1,2,3-tricloropropano necesita también ser enfriado bruscamente para lograr su fase desordenada, en este caso no llega a un estado amorfo sino que presenta orden de largo alcance. Los clorometanos estudiados, el Tetracloruro de Carbono y el Cloro-Tert-butyl, tienen fases de desorden orientacional, siendo metaestable para el primero y estable para el segundo. Hemos utilizado un amplio abanico de técnicas para la caracterización de los diferentes compuestos: para el caso de los n-alcanos usamos la Resonancia Cuadrupolar Nuclear que nos ha permitido obtener información acerca de propiedades estáticas y dinámicas; el Análisis Térmico Diferencial nos ha dado una visión de algunos aspectos termodinámicos y cinéticos y la técnica de Scattering de Neutrones nos reveló detalles sobre las estructuras en las diferentes fases. Para los clorometanos hemos utilizado la técnica de Scattering de Neutrones junto con el método numérico Reverse Monte Carlo, así hemos caracterizado de una manera completa las correlaciones angulares de corto alcance, tanto en las fases líquidas como en aquellas cristalinas con desorden orientacional.

PACS: 61.43.-j, 61.20.-p, 61.72.-y, 76.60.Gv, 76.60.Es, 61.43.Bn

Abstract

Crystals and glasses are two ends in our concept of structural regularity of the solid. Different classes of solids exist that have an intermediate nature of disorder, as liquid crystals and orientationally disordered crystals. The way of obtaining a disordered solid depends not only on the type of compound that forms it but also of its thermal history. In this work, we have performed a study of four compounds that reach different disordered states in obtained by different ways. 1-Chlorohexane presents an amorphous state, which is reachable by a sudden cooling from its liquid phase; 1,2,3-trichloropropane needs to be quenched to achieve its disordered phase, in this case, it does not come to an amorphous state but it presents long range order. Both chloromethanes, Carbon Tetrachloride and T-Butyl-Chloride, show phases of orientational disorder, being metastable for the first compound and stable for the second. In order to characterize the studied compounds we have used a wide spectrum of techniques: for n-alkanes, we used Nuclear Quadrupole Resonance which allowed us to obtain information about static and dynamic properties; Differential Thermal Analysis evidences some thermodynamic and kinetic aspects, the Neutron Scattering method reveals us details on the structures of the different phases. In the case of chloromethanes, we used Neutron Scattering together with a numerical method, known as Reverse Monte Carlo. So, we have characterized in a complete way the angular correlations of short range, in both liquid and orientationally disordered phases.

Contenido

1	Introducción	1
2	Aspectos Teóricos	5
2.1	Vidrios	6
2.2	Cinética de Nucleación...	7
2.3	Teoría de los Métodos Experimentales	9
2.3.1	RCN	9
2.3.2	ATD	17
2.3.3	Scattering de neutrones térmicos	22
2.4	Equipamiento Experimental	30
2.4.1	Equipo de Análisis Térmico Diferencial	30
2.4.2	Equipo de Resonancia Cuadrupolar Nuclear	30
2.4.3	Equipo de Scattering de Neutrones	34
3	Método de reconstrucción de líneas anchas	37
3.1	Introducción	38
3.2	Aspectos Teóricos	38
3.3	Resultados experimentales	46
4	Simulaciones Numéricas	49
4.1	Reverse Monte Carlo	50
4.1.1	Introducción	50
4.1.2	Metropolis Monte Carlo	50
4.1.3	RMC- método básico	51
4.2	Determinación de Estructuras Cristalinas	54
4.2.1	Introducción	54
4.2.2	Descripción de los Cálculos	54

4.2.3	Detalles Computacionales y Resultados	57
5	N-Alcanos	63
5.1	Las Moléculas	64
5.2	1,2,3-Tricloropropano. Resultados Experimentales	68
5.2.1	Aspectos Termodinámicos	68
5.2.2	Aspectos Estructurales	69
5.2.3	Cinética de las Transiciones	76
5.2.4	Aspectos Dinámicos	81
5.3	1-Clorohexano. Resultados Experimentales	89
5.3.1	Aspectos Termodinámicos	89
5.3.2	Aspectos Estructurales	90
5.3.3	Cinética de las Transiciones	99
5.3.4	Aspectos Dinámicos	99
5.4	Discusiones de los Resultados	104
6	Metilclorometanos	109
6.1	Introducción	110
6.2	Resultados Experimentales y Análisis de Datos	111
6.3	Modelado por medio de Reverse Monte Carlo	114
6.3.1	Algunos resultados previos	118
6.3.2	Tetracloruro de Carbono (Correlaciones Angulares)	121
6.3.3	T-Butyl-Chloride (Correlaciones Angulares)	126
7	Conclusiones	129
A	Cálculo de la componente independiente del tiempo del Hamiltoniano de radio frecuencia en la representación interacción	135
B	Respuesta de un sistema de spines en la representación interacción.	139
C	Cálculo de la Energía de activación para reorientaciones moleculares	141

Capítulo 1

Introducción

Troppo scuri i silenzi dei dintorni e qui dentro...
(Forse le Lucciole Non si Amano Piu - Locanda delle Fate)

” En el principio creó Dios los cielos y la tierra. Y la tierra estaba desordenada...” y parte de ese desorden primigenio que relata el Génesis, de una forma u otra, se mantuvo a través del tiempo, y no me refiero a la realidad en nuestro país, sino a sistemas tales como los vidrios, ”glassy crystals”, o los mismos líquidos.

El conocimiento de materiales amorfos se remonta a la tierna infancia de la civilización [1]. Plinio el Viejo (23-79 d.C.), por ejemplo, narró en su Historia Natural que el descubrimiento del vidrio tuvo lugar en Siria, cuando unos mercaderes de natrón, probablemente en ruta hacia Egipto, preparaban su comida al lado del Río Belus, en Fenicia. Al no encontrar piedras para colocar sus ollas, pusieron trozos del natrón que llevaban como carga, y a la mañana siguiente vieron cómo las piedras se habían fundido y su reacción con la arena había producido un material brillante, vítreo, similar a una piedra artificial. Estrabón (58 a.C.-25 d.C.), por su parte, en su Geografía describe con admiración un sarcófago de vidrio, y asegura que en un punto localizado entre Tolemaida y Tiro se extraía la arena apropiada para el vidrio. El griego Heródoto (484-410 a.C.), considerado como el ”Padre de la Historia”, relata la manera en que los etíopes embalsamaban a sus muertos para colocarlos en sarcófagos de vidrio. Eliano, escritor griego del siglo III, narra las condiciones en que Jerjes I, el hijo de Darío, descubrió el cuerpo de un jefe asirio en un ataúd de vidrio. Y las calles de la nueva Jerusalén descritas en el Apocalipsis ”eran de oro puro, transparente como vidrio”.

Infinidad de avances tecnológicos, y por tanto científicos, se deben al desarrollo de objetos construidos con vidrio. Sus propiedades tanto químicas como ópticas permitieron desarrollar numerosos experimentos claves en la historia de la ciencia, como ser el cultivo de microbios en probetas de cuello de cisne realizado por Pasteur, o el tubo de rayos catódicos, comienzo de la física de partículas.

Por su importancia histórica y científica, el estudio de sistemas que presentan estados desordenados no es tema menor. En este trabajo hemos estudiados sistemas que pueden ser separados en dos clases de acuerdo al tipo de desorden que presentan:

Desorden homogéneo ocurre cuando todas las regiones con un gran número de átomos o moléculas tienen, en promedio, las mismas propiedades, tales como densidad, velocidad de sonido, calor específico, etc. El ejemplo más simple de desorden homogéneo es el *desorden en una red periódica*. Este desorden no es total, presenta orden posicional, es decir uno puede determinar siempre la posición del centro de masa de cada molécula o átomo usando vectores de traslación bien determinados (combinación lineal de los vectores de la celda unidad). Los átomos o moléculas están ubicados en una red ordenada, pero la orientación o composición que presentan es aleatoria.

La otra categoría la conforman aquellos materiales que exhiben desorden homogéneo sin orden de largo alcance, pueden ser descritos como *amorfos* o *vítreos*. El término amorfo está bien definido, pero como suele ocurrir, la definición técnica no coincide totalmente con la definición encontrada en los diccionarios: ”sin forma regular o bien determinada”. En términos simples, un sólido homogéneo es amorfo si no existe un arreglo periódico. Entonces en un sólido amorfo homogéneo no existe orden de largo alcance,

aunque pueden permanecer vestigios de orden de corto alcance.

Los compuestos con los que hemos trabajado en esta tesis presentan ambos tipos de desorden, dichos compuestos son: 1,2,3-Tricloropropano (TCP), 1-Clorohexano (CH), Tetracloruro de Carbono (Cl_4) y Cloro T-Butyl(Cl_1). La forma de alcanzar el correspondiente estado desordenado varía según el compuesto, esto es, en el caso de los dos primeros compuestos es necesario enfriar en forma brusca (quench) desde la fase líquida, mientras que en los dos últimos se accede al estado desordenado a través de una transición de fase.

1,2,3-Tricloropropano, 1-Clorohexano

Las fases de baja temperatura de estos compuestos dependen de la historia térmica a que son sometidos: cuando se enfrían lentamente transigen a un estado ordenado, mientras que el estado desordenado se alcanza cuando se enfrían de manera brusca.

En su tesis doctoral el Dr. Monti [2] realizó un intenso estudio de los compuestos TCP y CH. En el primero, estudió la fase ordenada utilizando técnicas de Análisis Térmico Diferencial y Resonancia Cuadrupolar Nuclear. En el segundo, encontró la existencia de una transición vítrea. Como una continuación natural de tal trabajo hemos estudiado el estado desordenado de los mismos compuestos utilizando las mismas técnicas, agregando Scattering de Neutrones y simulaciones numéricas.

Tetracloruro de Carbono (CCl_4), Cloro-T-Butyl ($(CH_3)_3CCl$)

Los compuestos metilclorometanos ($(CH_3)_{4-n}CCl_n$, Cl_n por comodidad) consisten en un carbono central, y un número n de átomos de cloro y el correspondiente número de grupos metilos ($n-4$). Dada su forma globular, estos compuestos tienden a formar cristales orientacionalmente desordenados. En estos casos no es necesario enfriar bruscamente para obtener el estado desordenado.

Hemos estudiado los compuestos Cl_4 y Cl_1 utilizando las técnicas de Scattering de Neutrones y Reverse Monte Carlo.

Este trabajo está organizado de la siguiente manera: en el capítulo 2, damos una breve descripción de los materiales desordenados y transiciones vítreas, y la teoría correspondiente a los distintos métodos experimentales utilizados: Resonancia Cuadrupolar Nuclear, Análisis Térmico Diferencial y Scattering de Neutrones. Las líneas de resonancia cuadrupolar nuclear para las muestras medidas son extremadamente anchas, por lo que fue necesario reconstruirlas. El método de reconstrucción está explicado en el capítulo tercero. En el capítulo 4 exponemos dos métodos numéricos: el Reverse Monte Carlo nos permite analizar los resultados obtenidos de los experimentos de scattering de neutrones; el otro método tiende a encontrar la estructura cristalina de un compuesto partiendo de su estructura molecular. Los capítulos 5 y 6 presentan los resultados experimentales y sus

correspondientes análisis para los N-Alcanos y los Metil Clorometanos respectivamente. Por último el capítulo 7 presenta las conclusiones.

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

El estudio de los compuestos pertenecientes a las familias de los N-Alcanos y de los Clorometanos, se realizó utilizando diversas técnicas experimentales. Ellas fueron la Resonancia Cuadrupolar Nuclear, el Análisis Térmico Diferencial y la técnica de Scattering de Neutrones. En este capítulo daremos una breve descripción de la teoría subyacente de cada método que nos permitirá un análisis adecuado de los resultados experimentales.

Quiero de una vez para siempre no saber muchas cosas.
La sabiduría también traza límites al conocimiento.
(El Ocaso de los Idolos - Friedrich Nietzsche)

2.1 Vidrios

El estado vítreo es un resultado del congelamiento de ciertos grados de libertad. Estos grados de libertad dependen de la estructura molecular, y son una complicada combinación de grados de libertad posicional, rotacional e internos. Ejemplos interesantes se obtiene del congelamiento a partir de diferentes fases. Así, por ejemplo es posible obtener los llamados "cristales vítreos" [3, 4, 5], o los vidrios estructurales. Los primeros son reconocidos como ordenados posicionalmente en una red tridimensional, pero orientacionalmente desordenados. El desorden puede ser llevado a un estado congelado si el cristal es enfriado lo suficientemente rápido como para evitar la transición hacia la fase ordenada de baja temperatura. Esta clase de estado vítreo muestra características, relacionadas al grado de libertad orientacional, propias de los amorfos. Algunos ejemplos de estos tipos de vidrios son cianoadamantano [6], etanol [7] o el cyclooctanol [8].

En general los vidrios estructurales se obtienen de un rápido enfriamiento del material desde su estado líquido. En estos sistemas es posible enfriar la muestra por debajo de su temperatura de fusión (T_f) evitando la cristalización, obteniendo un líquido sobreenfriado. Debajo de T_f la viscosidad aumenta varios órdenes de magnitud pudiendo llegar a valores de 10^{13} P [9], en este punto se dice que el sistema ha sufrido una "transición vítrea" a la correspondiente temperatura T_g .

Aunque varios aspectos de las transiciones vítreas han sido clarificados, no existe una descripción completa del fenómeno de la vitrificación. Los modelos que tratan de describirla pueden ser agrupados en dos tipos:[10]

- (i) Este grupo enfoca el problema desde un punto puramente dinámico poniendo énfasis en el aumento de los tiempos propios del sistema a medida que éste se acerca a la temperatura T_g . Los efectos de confinamiento en los movimientos moleculares se expresan en términos de diferentes conceptos, como el volumen libre, por ejemplo.
- (ii) El otro tipo de acercamiento al problema de las transiciones vítreas aplica el conocimiento de los "vidrios de spin", cuyo comportamiento se comprende en mayor medida que los vidrios estructurales y los sistemas frustrados.

Por lo dicho deducimos que para alcanzar el estado de vidrio es necesario evitar la cristalización del sistema, es decir que sin considerar la cristalización no podremos entender el estado sobreenfriado (el cual está definido como un estado metaestable debajo del punto de fusión) ni el fenómeno de la vitrificación, porque evitar la cristalización es un prerrequisito para ellos. En este sentido las transiciones vítreas son claramente un fenómeno cinético

2.2 Cinética de Nucleación y Crecimiento de Cristal. Frustración

Si bien un líquido tiene una estructura altamente desordenada existe la posibilidad de orden de corto alcance. A medida que disminuimos la temperatura la configuración local se hace cada vez más ordenada, pudiendo parecerse al orden reinante en el sólido cristalino. Cerca del punto de fusión los agrupamientos ordenados resultan ser núcleos potenciales para la cristalización.

El cambio de energía libre para la formación de un núcleo esférico de radio r es la suma de dos términos, uno proporcional a su volumen y el otro al área de su superficie [11]

$$\Delta G = f(T)r^3 + g(T)r^2 \quad (2.1)$$

Alternativamente, a una temperatura particular

$$\Delta G = ar^3 + br^2 \quad (2.2)$$

donde a y b son constantes. La forma de los dos términos y de ΔG lo mostramos esquemáticamente en la fig. 2.1 para cuatro temperaturas, (a) $T > T_f$, (b) $T = T_f$, (c) $T \leq T_f$ y (d) $T < T_f$.

El término de superficie br^2 es siempre positivo; el volumétrico es positivo para $T > T_f$, cero para $T = T_f$ y negativo para $T < T_f$. Entonces el valor de ΔG tiene un máximo para alguna $T < T_f$ a un radio crítico $r = r_c$. Un núcleo con $r < r_c$ tenderá a desaparecer mientras que un núcleo con $r > r_c$ crecerá. A medida que la temperatura decrece debajo de T_f , r_c también lo hará. A temperaturas justo debajo de T_f , el radio crítico es todavía suficientemente grande para que un núcleo de cristalización se forme por movimientos térmicos; la tasa de nucleación, y por lo tanto, de cristalización es entonces pequeña. Al bajar la temperatura, r_c baja y la tasa de nucleación (y cristalización) aumenta rápidamente. Si seguimos bajando la temperatura los movimientos térmicos decrecen mientras que el radio crítico no se hace mucho mas pequeño, entonces la tasa de nucleación (y la cristalización) pasa a través de un máximo.

Esta descripción del crecimiento de una nueva fase puede resultar significativamente diferente si estamos frente a un proceso de *frustración*.

La teoría FLD (frustration limited domain)[12] postula que en un líquido molecular formador de vidrio, existe un estructura preferencial que no puede extenderse en todo el espacio. Dicho de otra manera, la incapacidad para extender la configuración local preferencial en todo el espacio es una clase de frustración. La formación de clusters con una dada estructura, es análogo a la nucleación en un proceso de cristalización, pero a

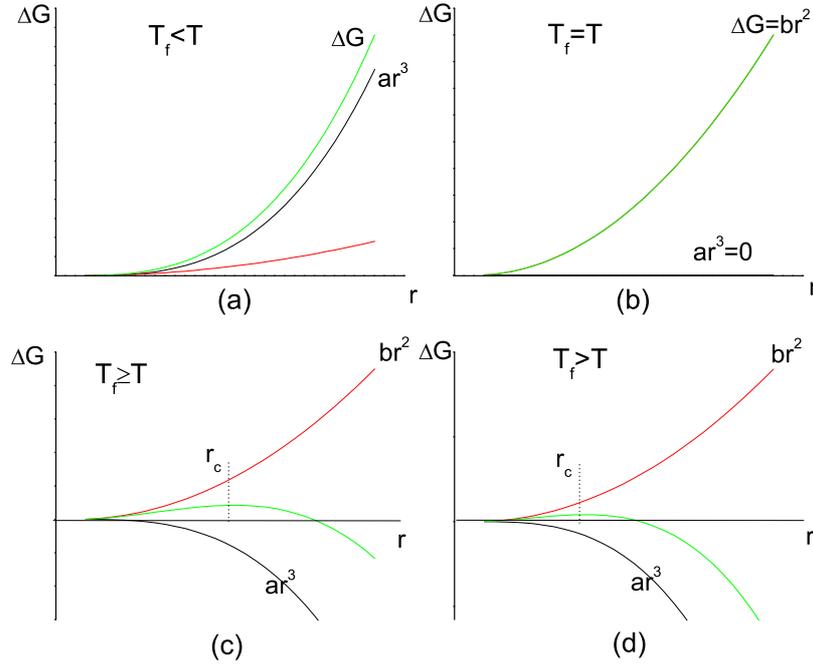


Figura 2.1: Energía libre correspondiente a la formación de un núcleo esférico de radio r , para distintas temperaturas.

diferencia de dicho proceso, donde los núcleos pueden crecer y finalmente extenderse en todo el sistema, en el modelo de frustración el crecimiento está limitado.

Según FLD, la energía libre de un cluster con tamaño característico L está dado por

$$\Delta G = f(T)r^3 + g(T)r^2 + s(L)L^3 \quad (2.3)$$

Los dos primeros términos son los que aparecen en la ec. (2.1) correspondiente a la teoría clásica de la nucleación. El tercer término representa los efectos de la frustración. Para temperaturas $T < T_f$, el término volumétrico es negativo y la forma de la energía libre será la mostrada en la figura 2.2. El modelo sugiere que efectivamente existe un mínimo local para $L = L_c$, es decir el modelo implica la existencia de clusters con un tamaño finito.

El proceso de frustración descrito por la teoría FLD describe adecuadamente el proceso de aparente poliamorfismo [13] conocido con el nombre de *glaciación*, con este nombre nos referimos a la aparición de una fase llamada *glacial*. El estado glacial podría ser la primera evidencia experimental de una frustración topológica en líquidos sobreenfriados. Esta nueva fase está compuesta por clusters de una fase cristalina, cuya estructura resulta ser similar a la estructura del cristal estable, dentro de una matriz de líquido sobreenfriado. El ejemplo paradigmático de un compuesto que presenta una fase glacial es el triphenyl

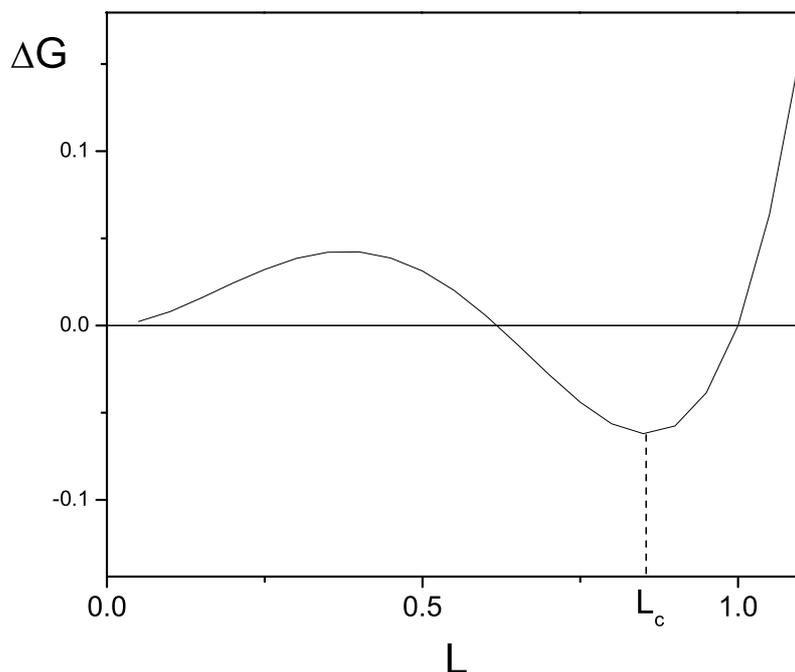


Figura 2.2: Energía libre correspondiente a la formación de un cluster de tamaño L_c .

phosphite (TPP) [13, 14, 15, 16, 17]

2.3 Teoría de los Métodos Experimentales

2.3.1 RCN

Introducción

La RCN es una técnica basada en la interacción entre el momento cuadrupolar de un núcleo sensor y el gradiente de campo eléctrico (GCE) en el sitio de dicho núcleo. Este hecho permite el uso de dicho núcleo (Cl en nuestro caso) como espía para explorar la estructura microscópica del sólido. En las transiciones de primer orden que presentan variaciones de la estructura cristalina o forma molecular, por ejemplo, la frecuencia de RCN presenta un cambio abrupto a la temperatura de transición [18]. Cuando una molécula está rotando rápidamente, como en el caso de un líquido o en sólidos con gran desorden orientacional dinámico, el valor medio del GCE tiende a un valor nulo y no es posible observar línea de RCN. Si estamos frente a un sistema desordenado estático, la línea de resonancia se ensancha debido a la distribución de GCE, y es posible que tampoco observemos línea de RCN.

El Hamiltoniano Cuadrupolar

Clásicamente, la energía de interacción E de una distribución de carga, de densidad ρ , con un potencial V debido a fuentes externas es

$$E = \int \rho(r)V(r)d\tau \quad (2.4)$$

Si expandimos el potencial $V(r)$ en una serie de Taylor alrededor del origen obtenemos

$$V(r) = V(0) + \sum_{\alpha} x_{\alpha} \left. \frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \right)_{r=0} + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha\beta} x_{\alpha} x_{\beta} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right)_{r=0} + \dots \quad (2.5)$$

donde x_{α} ($\alpha = 1, 2, 3$) se refiere a las coordenadas x, y y z respectivamente.

Definiendo

$$V_{\alpha} \equiv \left. \frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \right)_{r=0}, \quad V_{\alpha\beta} \equiv \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right)_{r=0} \quad (2.6)$$

tendremos

$$E = V(0) \int \rho d\tau + \sum_{\alpha} V_{\alpha} \int x_{\alpha} \rho d\tau + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} \int x_{\alpha} x_{\beta} \rho d\tau \dots \quad (2.7)$$

El primer término del desarrollo corresponde a la energía electrostática del núcleo tomado como carga puntual. Este término contribuye con una constante a los niveles de energía. El segundo término tiene que ver con el momento dipolar del núcleo. Dado que los estados nucleares presentan paridad definida, el centro de masa y de carga coinciden, dando como resultado un momento dipolar nulo, por lo que el segundo término se anula. Además, un núcleo en equilibrio experimenta un campo eléctrico V_{α} promedio nulo. Aún en el caso en que el momento dipolar no fuese cero, la tendencia de los núcleos a ubicarse en puntos donde el campo eléctrico se anule, haría imposible observar efectos provenientes de este término.

Teniendo en cuenta las anteriores simplificaciones podremos escribir el Hamiltoniano de interacción como un producto de dos tensores de segundo rango, uno correspondiente al gradiente de campo eléctrico (GCE) y el otro al momento cuadrupolar eléctrico nuclear [19]

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \quad (2.8)$$

Donde $V_{\alpha\beta}$, definido en (2.6), es el gradiente de campo eléctrico, y $Q_{\alpha\beta}$ es el tensor cuadrupolar definido como

$$Q_{\alpha\beta} = \int (3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2) \rho d\tau \quad (2.9)$$

Haciendo uso del teorema de Wigner-Eckart para evaluar los elementos de matriz del tensor $Q_{\alpha\beta}$ encontramos [19]

$$\langle Im | Q_{\alpha\beta} | Im' \rangle = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left\langle Im \left| \frac{3}{2} (I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} I^2 \right| Im' \right\rangle \quad (2.10)$$

donde Q se denomina el momento cuadrupolar eléctrico y está definido como

$$Q = \langle II | 3z^2 - r^2 | II \rangle \quad (2.11)$$

Si llevamos al tensor GCE a un sistema de ejes principales donde se cumpla

$$|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}| \quad (2.12)$$

y definimos los siguientes parámetros

$$eq = V_{zz} \quad (2.13)$$

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.14)$$

seremos capaces de escribir una expresión para el Hamiltoniano cuadrupolar de la siguiente forma

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} [3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2)] \quad (2.15)$$

Los núcleos observados en este trabajo tienen espín $I = 3/2$, y asumiremos $\eta = 0$. En este caso existen dos niveles degenerados de energía, y la frecuencia correspondiente a la transición entre tales niveles está dada por

$$\nu_Q = \frac{e^2 q Q}{2h} \quad (2.16)$$

Dependencia Térmica de los Parámetros Experimentales

La frecuencia de resonancia cuadrupolar nuclear (FRCN) usualmente decrece monótonamente al aumentar la temperatura de la muestra. A este comportamiento se lo considera el comportamiento "normal". Bayer [20] fue el primero en explicarlo como un efecto de promediación del GCE debido a las vibraciones moleculares. Supongamos que la ligadura que contiene al núcleo resonante sufre oscilaciones rotacionales o libracionales rápidas alrededor de un eje perpendicular a la ligadura. Si el ángulo de desplazamiento debido a estas libraciones es θ , el GCE instantáneo, eq , experimentado por el núcleo resonante está dado por [21]

$$eq = eq_0(3\cos^2\theta - 1)/2 \quad (2.17)$$

donde eq_0 es el GCE en ausencia de libraciones. Como la frecuencia de libración ω_l ($\sim 10^{12}$ Hz) es mucho más alta que la frecuencia de RCN ω_Q , el núcleo ve un GCE promedio. Si θ es lo suficientemente pequeño, como es el caso de libraciones moleculares, $\cos^2\theta$ puede ser expandido y el promedio de EFG aproximado por

$$eq = eq_0[1 - (3/2) \langle \theta^2 \rangle] \quad (2.18)$$

Para libraciones armónicas, la amplitud cuadrática media está dada por

$$\langle \theta^2 \rangle = \frac{\hbar}{2I_l \omega_l} \coth \left(\frac{\hbar \omega_l}{2k_B T} \right) \quad (2.19)$$

donde I_l es el momento de inercia de la molécula respecto del eje alrededor del cual se realiza la oscilación con frecuencia ω_l . Juntando las ecs. (2.16), (2.18) y (2.19) tendremos la dependencia térmica de la FRCN cuando estamos frente a libraciones armónicas

$$\nu(T) = \nu_0 \left[1 - \frac{3h}{8\pi} \frac{A_l}{\omega_l} \coth \left(\frac{h\omega_l}{4\pi k_B T} \right) \right] \quad (2.20)$$

donde A_l indica la inversa de un momento de inercia efectivo y ν_0 un valor promedio de las frecuencias de libración de la molécula rígida.

Una gran cantidad de datos de RCN han sido analizados utilizando el modelo de Bayer encontrándose significativas desviaciones, especialmente a altas temperaturas. Este hecho se debe, principalmente, al tratamiento sobresimplificado que presupone una aproximación armónica para las libraciones. Una simple mejora al modelo de Bayer que intenta dar cuenta de las anarmonicidades causantes de las discrepancias observadas, es debido a Brown [22], quien propuso una dependencia lineal con la temperatura, de la frecuencia libracional.

$$\omega_l = \omega_l^0 (1 - g_l T) \quad (2.21)$$

Esta aproximación ha sido aplicada exitosamente a una gran variedad de datos de RCN. De todas formas, se debe notar que la frecuencia ω_l dada por la ec. (2.21) no predice la frecuencia libracional correctamente a bajas temperaturas donde la anarmonicidad puede ser ignorada.

Tiempos de Relajación

En un experimento típico de RCN la magnetización del sistema es sacada de su estado de equilibrio por medio de un pulso de radiofrecuencia. Una vez finalizado dicho pulso el sistema evoluciona hacia su estado de equilibrio; la evolución temporal está caracterizada por dos tiempos de relajación que dan cuenta del acoplamiento del sistema de spines con la red y de los spines entre sí.

Tiempo de relajación spin-red T_1

El tiempo de relajación spin-red, T_1 , es el tiempo necesario para que el sistema de spines alcance el equilibrio térmico con la red, es decir para que el sistema de spines alcance la distribución de Boltzman. Las transiciones entre los niveles de energía m y $m + \mu$ estarán producidas por una componente dependiente del tiempo del GCE; esta dependencia temporal puede ser causada por fonones, reorientaciones del grupo molecular que contiene al núcleo cuadrupolar o modulaciones del GCE debido a movimientos de otras partes de la molécula. Es de esperar que el tiempo de relajación spin-red T_1 , nos de, en principio, una información acerca de los movimientos en el cristal, más directa que aquella obtenida a través de la frecuencia de resonancia. El tiempo T_1 está relacionado a aquellas transiciones entre niveles de la siguiente manera [23]

$$\frac{1}{T_1} = 2(W_1 + W_2) \quad (2.22)$$

donde las probabilidades de transición $W_1 (= W_{m,m\pm 1})$ y $W_2 (= W_{m,m\pm 2})$ están dadas por

$$\begin{aligned} W_{m,m+\mu} &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\mu\omega_L t} \times \langle (m | \mathcal{H}_Q(t) | m + \mu) (m + \mu | \mathcal{H}_Q(t) | m) \rangle dt \\ &= \frac{1}{\hbar^2} |Q_{\mu m}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\mu\omega_L t} \langle V_\mu(t) V_\mu^*(t + \tau) \rangle dt \\ &= \frac{1}{\hbar^2} |Q_{\mu m}|^2 J_\mu(\mu\omega_L) \end{aligned} \quad (2.23)$$

donde

$$J_\mu(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle V_\mu(t) V_\mu^*(t + \tau) \rangle e^{-i\mu\omega t} dt \quad (2.24)$$

es la densidad espectral. En estas ecuaciones, $\mu = \pm 1, \pm 2$ y $V_{\pm 1} = V_{xy} \pm V_{yz}$, $V_{\pm 2} = 1/2(V_{xx} - V_{yy}) \pm iV_{xy}$, y $Q_{\mu m}$ son los elementos de matriz del operador cuadrupolar: $Q_{\pm 1} = A(I_\pm I_z + I_z I_\pm)$ y $Q_{\pm 2} = AI_\pm^2$, donde $A = eQ/4I(2I - 1)$. La probabilidad de transición es entonces la transformada de Fourier de la función de auto-correlación de la componente del GCE a la frecuencia ω_L . Entonces el problema se reduce a encontrar la

función de auto-correlación

$$K_\mu(\tau) = \langle V_\mu(t)V_\mu^*(t + \tau) \rangle \quad (2.25)$$

basada en algún modelo de movimiento molecular.

Bayer [20] calculó la contribución de las libraciones moleculares a las probabilidades de transición cuadrupolares. En su modelo, supone que la molécula realiza transiciones entre los niveles discretos de un oscilador armónico; además asume que el tiempo de vida media τ_0 del estado fundamental de libración difiere de los tiempos de vida de los estados excitados, pero que todos los estados excitados tienen el mismo tiempo de vida medio τ_a . A su vez, considera a los tiempos τ_0 y τ_a independientes de la temperatura. Woessner y Gutowsky [24] calcularon T_1 en términos de un tiempo de vida medio de los estados de oscilación molecular, a través de un modelo estocástico de osciladores armónicos desacoplados. La dependencia térmica obtenida utilizando estos modelos puede ser expresada como $T_1^{-1} = AT^\lambda$ con $\lambda = 2$. Zamar y González [25] calcularon el tiempo de relajación spin-red para spines 1/2 en el límite de cristales moleculares. Tuvieron en cuenta el carácter colectivo de los movimientos moleculares al describir conjuntamente el sistema de spines y la red. Además incluyeron efectos de anarmonicidad al tener en cuenta términos cúbicos y cuárticos en las vibraciones de la red. Dentro de este modelo, la dependencia térmica de T_1 queda

$$\frac{1}{T_1} = AT^2 + BT^3 \quad (2.26)$$

El tiempo de relajación T_1 a menudo decae rápidamente al incrementar la temperatura, sugiriendo la aparición de reorientaciones moleculares. Un intenso decaimiento en T_1 puede ser interpretado en términos de grandes fluctuaciones en las componentes del tensor de GCE, inducidas por reorientaciones moleculares [24]. Si suponemos, como es usual, que la función de correlación toma la forma

$$\langle V_\mu(t)V_\mu^*(t + \tau) \rangle = \langle V_\mu(0)V_\mu^*(0) \rangle e^{-|\tau|/\tau_c} \quad (2.27)$$

entonces T_1 , para $I = 3/2$, estará dado por

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{12}\right) \left(\frac{e^2 Q^2}{\hbar^2}\right) [4 \langle V_{\pm 1}(0) V_{\pm 1}^*(0) \rangle + \langle V_{\pm 2}(0) V_{\pm 2}^*(0) \rangle] \times \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_Q^2 \tau_c^2} \right] \quad (2.28)$$

Suponiendo $\omega_Q^2 \tau_c^2 \gg 1$, esto es, para movimientos lentos, y asumiendo además un comportamiento de Arrhenius para el tiempo de correlación τ_c , la contribución al tiempo de relajación debida a las reorientaciones moleculares puede ser expresada por

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{reo} = b e^{-E_a/RT} \quad (2.29)$$

donde E_a es la energía de activación del proceso de relajación.

Si el núcleo cuadrupolar experimenta cambios en el gradiente de campo debido al movimiento de otros grupos (que no contienen al núcleo resonante) el tiempo de relajación estará dado, dentro del modelo desarrollado por Woessner y Gutowsky, y para el caso de movimientos lentos, por

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{3} \left(\frac{q'}{q}\right)^2 \tau_0^{-1} e^{-E_{mod}/RT} \quad (2.30)$$

donde (q'/q) es la fracción fluctuante del GCE, $\tau_c = \tau_0 e^{U/RT}$ es el tiempo de correlación de la reorientación del grupo causante de la fluctuación.

Tiempo de relajación spin-spin T_2

El tiempo de relajación T_2 , está determinado por la interacción spin-spin, particularmente importante en los sólidos. Este fuerte acoplamiento entre los spines permite una rápida transferencia de energía entre un spin y otro, lo cual lleva a que se establezca un equilibrio térmico dentro del sistema de spines nucleares en sí mismo.

2.3.2 ATD

La transición vítrea en un material amorfo no es una transición de fase donde dos fases pueden coexistir a la misma temperatura, sino que es un fenómeno cinético que depende de las escalas de tiempo de las mediciones [26]. Los estudios cinéticos están siempre conectados con el concepto de energía de activación. Esta energía en la cristalización de un vidrio está asociada con procesos de nucleación y crecimiento. Los estudios de cristalización de un vidrio al ser calentado, pueden ser desarrollado de diferentes maneras, y el proceso de cristalización puede ser interpretado en términos de diferentes modelos teóricos.

La base teórica para la interpretación de los resultados de ATD es provisto por la teoría formal de transformaciones cinéticas desarrollada por Johnson y Mehl [27] y por Avrami [28, 29, 30].

En su forma básica la teoría describe la evolución con el tiempo, t , de la fracción de volumen cristalizada, x , en términos de la frecuencia por unidad de volumen de nucleación, I_ν , y la velocidad de crecimiento, u

$$x = 1 - \exp \left[-g \int_0^t I_\nu \left(\int_{t'}^t u d\tau \right)^m dt' \right] \quad (2.31)$$

donde g es un factor geométrico que depende de la forma de crecimiento del cristal y m es un entero o semientero que depende del mecanismo de crecimiento y la dimensionalidad del cristal. Para el caso de cristalización isotérmica con velocidades de nucleación y crecimiento independientes del tiempo, es posible integrar la ecuación (2.31)

$$x = 1 - \exp(-g' I_\nu u^m t^n) \quad (2.32)$$

donde $n = m + 1$ par $I_\nu \neq 0$ y g' es un nuevo factor de forma.

La ecuación (2.32) puede ser tomada como un caso específico de la relación Johnson-Mehl-Avrami

$$x = 1 - \exp[-(Kt)^n] \quad (2.33)$$

donde K está definido como una velocidad de reacción total, y usualmente se le asigna una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura

$$K = K_0 \exp(-E/RT) \quad (2.34)$$

siendo E la energía de activación efectiva que describe el total del proceso de cristalización. Comparando las ecuaciones (2.32) y (2.33), se ve que K^n es proporcional a $I_\nu u^m$. Entonces la suposición de una dependencia de Arrhenius con la temperatura para K es apropiada cuando I_ν y u varían de la misma manera. Para un rango suficientemente limitado de temperaturas (tal como el rango de un pico de cristalización en ATD), I_ν y u pueden ser descritos en primera aproximación por [31]

$$I_\nu \approx I_{\nu 0} \exp(-E_N/RT) \quad (2.35)$$

y

$$u \approx u_0 \exp(-E_G/RT) \quad (2.36)$$

donde E_N y E_G son las energías efectivas de activación correspondientes a la nucleación y el crecimiento.

Combinando las ecuaciones encontramos que la energía E puede ser expresada como

$$E \approx \frac{E_N + mE_G}{n} \quad (2.37)$$

Las ecuaciones (2.33) y (2.34) han servido como base de casi todos los tratamientos de cristalización en experimentos de ATD. Hemos de notar que la ecuación (2.33) se aplica para el caso de experimentos isotérmicos. De todas formas, dicha ecuación ha sido muy utilizada para derivar expresiones que describen procesos no isotérmicos. Los resultados obtenidos utilizando tales expresiones tienen a menudo un buen acuerdo entre la energía de activación total E (ecuación (2.34)) y energías obtenidas por otros métodos.

Tal como dijimos más arriba, existen diferentes métodos para el tratamiento de cristalización no isotérmica. Todos estos métodos se basan en las ecuaciones (2.33) y (2.34), y suponen una velocidad de calentamiento Q , constante en los experimentos de ATD, es decir

$$T = T_0 + Qt \quad (2.38)$$

Damos a continuación una breve descripción de algunos métodos de análisis de los datos de ATD [31]

Método de Ozawa

El método propuesto por Ozawa [32] se usa para deducir el orden de la reacción de cristalización, n . Combinando las ecuaciones (2.33) y (2.38),

$$x = 1 - \exp\left[-\left(K\frac{T - T_0}{Q}\right)^n\right] \quad (2.39)$$

tomando logaritmos en ambos lados

$$\log_{10}[-\ln(1 - x)] = n\log_{10}[K(T - T_0)] - n\log_{10}Q \quad (2.40)$$

Es decir, si graficamos $\log_{10}[-\ln(1 - x)]$ versus $\log_{10}Q$ (donde x se toma a la misma temperatura, en picos exotérmicos correspondientes a diferentes velocidades de calentamiento), podremos obtener el valor de n .

Método de Coats-Redfern-Sestak

Este método permite obtener el valor de la energía de activación a través de la relación [31]

$$\frac{1}{n}\ln[-\ln(1 - x)] = \ln\left(\frac{K_0R}{nEQ}\right) - \frac{E}{RT} \quad (2.41)$$

Si se conoce el valor de n será posible obtener la energía de activación E del gráfico de $\ln[-\ln(1 - x)]$ versus $1/T$, ya que éste dará una recta cuya pendiente será nE/R .

Método de Ozawa-Chen

Ozawa [33] desarrolló un método para obtener la energía de activación E , a partir de la dependencia con la velocidad de calentamiento Q de la temperatura T correspondiente a

la fracción x transformada. Treinta años después, Chen [34] mejoró el método desarrollado por Ozawa.

$$\left. \frac{d \ln \left(\frac{T^2}{Q} \right)}{d(1/T)} \right|_x = \frac{E}{R} \quad (2.42)$$

Si se puede identificar la fracción x en una serie de picos exotérmicos a diferentes velocidades de calentamiento, el gráfico de $\ln(T^2/Q)$ versus $1/T$, donde T es la temperatura correspondiente a x , obtendremos una recta con pendiente E/R .

Método de Kissinger

Este método es uno de los más usados para analizar experimentos de ATD. Kissinger [35] demostró

$$\frac{d \ln(Q/T^2)}{d(1/T)} = -\frac{E}{R} \quad (2.43)$$

Un gráfico de $\ln(Q/T^2)$ versus $1/T$ dará como resultado una recta; la energía de activación se obtendrá de la pendiente de la recta.

La ecuación de Kissinger puede ser simplificada [36] tal que

$$\ln(Q) = -E/RT + \text{constante} \quad (2.44)$$

Método PCM

Este método desarrollado por Pérez-Maqueda, Criado y Málek [37] parte de la relación entre la velocidad de reacción y la fracción cristalizada:

$$\frac{dx}{dt} = Kn(1-x)[- \ln(1-x)]^{1-1/n} \quad (2.45)$$

donde n depende de los mecanismos de nucleación y crecimiento y K depende de la temperatura según muestra la ecuación (2.34). Así es posible reescribir (2.45) de la siguiente forma

$$\ln \left(\frac{dx/dt}{n(1-x)[- \ln(1-x)]^{1-1/n}} \right) = \ln K_0 - E/RT \quad (2.46)$$

Si graficamos el lado izquierdo de la ecuación (2.46) versus $1/T$, tendremos una recta si el valor de n es el correcto. Cuando analizamos un grupo de curvas obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento, sólo un modelo cinético permitirá ajustar todas las curvas simultáneamente, y por lo tanto esos datos pueden ser simultáneamente analizados con la ecuación (2.46).

2.3.3 Scattering de neutrones térmicos

En este capítulo se presenta en forma breve la teoría de scattering de neutrones. Esta técnica, gracias a las particulares características de la sonda utilizada, el neutrón, está especialmente adaptada al estudio de la estructura y dinámica de sólidos y líquidos a un nivel microscópico. El excelente libro de G.L. Squire [38] introduce al lector de forma sencilla y clara a sus bases teóricas. Su formalismo es el que se ha seguido en este capítulo a la hora de presentar los conceptos en los que se basa la dispersión de neutrones, pudiendo encontrarse un análisis más detallado en la obra de S. W. Lovesey [39].

Dispersión de neutrones

El neutrón

El neutrón es una partícula eléctricamente neutra cuyas propiedades básicas le hacen especialmente útil para el estudio de la materia condensada [38].

La energía de un neutrón está directamente ligada a su velocidad:

$$E = \frac{1}{2}m_n v^2 \quad (2.47)$$

Alternativamente, dicha energía puede expresarse en términos de su longitud de onda de de Broglie asociada, $\lambda = h/(mv)$, o de la magnitud de su vector de onda, $k = 2\pi/\lambda$, siendo el momento del neutrón $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Además, convencionalmente, se dice que un neutrón con una energía E corresponde a una temperatura T dada por $E = k_B T$, de modo que se tiene la siguiente relación:

$$E = k_B T = \frac{1}{2}m_n v^2 = \frac{h^2}{2m_n \lambda^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} \quad (2.48)$$

Se utilizan de forma habitual en el campo de la dispersión de neutrones distintas unidades energéticas, por lo que resulta útil resumir las más comunes y sus equivalencias:

$$1\text{meV} = 1.6021773 \times 10^{-22}\text{J} = 11.6045\text{K}$$

De las propiedades comentadas se deriva la utilidad del neutrón como sonda experimental para el estudio de la materia condensada, que puede resumirse en cuatro puntos:

- El valor de la masa del neutrón resulta en una longitud de onda de de Broglie, para energías térmicas correspondientes a temperatura ambiente, del orden de las distancias interatómicas en sólidos y líquidos. Así, los efectos de interferencia tendrán información de la estructura del sistema.

- El hecho de que sea una partícula sin carga permite no sólo que penetre profundamente en la muestra, sino que además se acercará a los núcleos.
- La energía de los neutrones térmicos es del mismo orden que la energía de muchas excitaciones, por ejemplo, fonones, libraciones o vibraciones. Así, cuando un neutrón es dispersado inelásticamente por la creación o aniquilación de una excitación, su energía cambia en una fracción importante.
- Finalmente, al tener un momento magnético, el neutrón puede interactuar con los electrones no apareados de los átomos magnéticos, de modo que puede emplearse la dispersión de neutrones para el estudio de la distribución de spines electrónicos y de las excitaciones magnéticas.

Teoría de la dispersión de neutrones

El problema general es el siguiente: tenemos un flujo incidente tal que llegan N neutrones por unidad de superficie y unidad de tiempo a la muestra, cuyos núcleos dispersan los neutrones incidentes. En la interacción con la muestra éstos pueden intercambiar momento y energía, de modo que se tiene:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' \quad (2.49)$$

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m_n}(k^2 - k'^2) \quad (2.50)$$

donde \mathbf{Q} y $\hbar\omega$ es el momento y energía transferido, \mathbf{k} y \mathbf{k}' el momento de los neutrones antes y después de atravesar la muestra, respectivamente. Finalmente, mediante un detector se mide el número de ellos, N' , que llega a un elemento de ángulo sólido $d\Omega$ por unidad de tiempo.

Las leyes de conservación del momento y la energía restringen los valores de \mathbf{Q} y ω accesibles simultáneamente, pues:

$$\frac{\hbar^2 Q^2}{2m_n} = E + E' - 2(EE')^{1/2} \cos\phi \quad (2.51)$$

siendo ϕ el ángulo entre los vectores correspondientes al momento inicial y al final.

Se define la *sección eficaz diferencial*, $d\sigma/d\Omega$, como el número de neutrones dispersados dentro del ángulo sólido $d\Omega$ dividido por el flujo incidente y $d\Omega$, es decir:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{N'}{Nd\Omega} \quad (2.52)$$

La *sección eficaz total*, σ , es el número total de neutrones dispersado por la muestra por segundo dividido por el flujo incidente, de modo que se obtiene integrando $d\sigma/d\Omega$ sobre todo el espacio.

Finalmente, la *sección eficaz diferencial parcial* o *doble sección eficaz diferencial*, $d^2\sigma/(d\Omega dE')$, se define como el número de neutrones dispersado por unidad de tiempo dentro del ángulo sólido $d\Omega$ y con energía comprendida entre E' y $E' + dE'$ dividido por el flujo incidente.

La dispersión de un haz de neutrones por parte de un núcleo fijo puede expresarse de una forma muy simple. Como la longitud de onda del neutrón es mucho mayor que el rango de las fuerzas nucleares responsables de la dispersión, la onda dispersada será esféricamente simétrica y puede demostrarse que la sección eficaz diferencial es [38]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2 \quad (2.53)$$

donde b es la *longitud de dispersión*, la cual es una magnitud que depende de los detalles de la interacción neutrón-núcleo, de modo que es una propiedad característica del núcleo dispersor y de su estado de spin. La falta de una teoría adecuada de las fuerzas nucleares que permita calcular b teóricamente, obliga a tratar las longitudes de dispersión como parámetros empíricos, existiendo tablas con los valores correspondientes a cada tipo de átomo y estado de spin del sistema conjunto neutrón-núcleo [39],[40]. Las longitudes de dispersión varían erráticamente de un núcleo a otro y no guardan relación con el número o peso atómicos, pudiendo ser completamente diferentes las longitudes de dispersión de dos isótopos, lo cual puede resultar muy útil.

Consideremos ahora la dispersión de un haz de neutrones por un sistema de partículas, caracterizados por \mathbf{k} (vector de onda del neutrón incidente) y λ (índice que caracteriza al sistema dispersor). Sea $(d\sigma/d\Omega)_{\lambda \rightarrow \lambda'}$ la suma de todos los procesos en los que el estado del sistema dispersor cambia de λ a λ' y el del neutrón de \mathbf{k} a \mathbf{k}' . Sumando sobre todos los valores de k' que se encuentran dentro del ángulo sólido $d\Omega$ se tiene:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{1}{\Phi} \frac{1}{d\Omega} \sum_{\mathbf{k}' \in d\Omega} W_{\mathbf{k}, \lambda \rightarrow \mathbf{k}', \lambda'} \quad (2.54)$$

donde $W_{\mathbf{k}, \lambda \rightarrow \mathbf{k}', \lambda'}$ es el número de transiciones por segundo del estado (\mathbf{k}, λ) al estado (\mathbf{k}', λ') y Φ el flujo incidente de neutrones.

Para evaluar la expresión del lado derecho de la ecuación (2.54) existe un resultado fundamental de la mecánica cuántica: la *regla de oro de Fermi*

$$\sum_{\mathbf{k}' \in d\Omega} W_{\mathbf{k}, \lambda \rightarrow \mathbf{k}' \lambda'} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_{\mathbf{k}'} |\langle \mathbf{k}' \lambda' | V | \mathbf{k} \lambda \rangle|^2 \quad (2.55)$$

siendo $\rho_{\mathbf{k}'}$ la densidad de estados finales dispersados en $d\Omega$ por unidad de energía y V el potencial de interacción entre el neutrón y la muestra.

Siguiendo los pasos de Squires [38]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle \mathbf{k}' \lambda' | V | \mathbf{k} \lambda \rangle|^2 \quad (2.56)$$

Si E y E' son las energías inicial y final del neutrón y E_λ , $E_{\lambda'}$ las energías inicial y final del sistema se debe cumplir:

$$E + E_\lambda = E' + E_{\lambda'} \quad (2.57)$$

la expresión para la sección eficaz parcial es

$$\left(\frac{d\sigma^2}{d\Omega dE'} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle \mathbf{k}' \lambda' | V | \mathbf{k} \lambda \rangle|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E - E') \quad (2.58)$$

El próximo paso es insertar una función de interacción específica, ésta puede expresarse por medio de una δ , ya que el potencial nuclear es de muy corto alcance en comparación con la longitud de onda del neutrón:

$$V(r) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b\delta(r) \quad (2.59)$$

este potencial es conocido como *pseudopotencial de Fermi*.

Introduciendo tal potencial en (2.58) y teniendo en cuenta que podemos escribir:

$$\delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E - E') = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(E_{\lambda'} - E_\lambda)t/\hbar] \exp(-i\omega t) dt \quad (2.60)$$

donde $h\omega = E - E'$, tendremos como expresión para la sección eficaz diferencial parcial:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma^2}{d\Omega dE'} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} &= \frac{k'}{k} \sum_{ii'} b_{i'} b_i \langle \lambda | \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{i'} | \lambda' \rangle \langle \lambda' | \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i | \lambda \rangle \\ &\quad \times \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(E_{\lambda'} - E_\lambda)t/\hbar] \exp(-i\omega t) dt \end{aligned} \quad (2.61)$$

La sección eficaz que se mide realmente en un experimento se obtiene sumando sobre todos los estados finales posibles; por medio de la propiedad de clausura y promediando además sobre los estados iniciales se llega a:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma^2}{d\Omega dE'} &= \sum_{\lambda\lambda'} p_\lambda \left(\frac{d\sigma^2}{d\Omega dE'} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \\ &= \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{ii'} b_{i'} b_i \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t) dt \sum_{\lambda} p_\lambda \times \\ &\quad \langle \lambda | \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{i'}) \exp(iHt/\hbar) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i) \exp(-iHt/\hbar) | \lambda \rangle \end{aligned} \quad (2.62)$$

donde p_λ es la probabilidad de que el sistema dispersor se encuentre en el estado inicial λ , y $\exp(-iHt/\hbar)|\lambda\rangle = \exp(-iE_\lambda t/\hbar)|\lambda\rangle$.

Empleando ahora la representación de Heisenberg dependiente del tiempo para el operador $\mathbf{R}_i(\mathbf{t})$, definido como:

$$\mathbf{R}_i(\mathbf{t}) = \exp(iHt/\hbar) \mathbf{R}_i \exp(-iHt/\hbar) \quad (2.63)$$

obtenemos:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{ii'} b_{i'} b_i \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{i'}(0)] \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(\mathbf{t})] \rangle \times \exp(-i\omega t) dt \quad (2.64)$$

que es la expresión básica para la sección eficaz diferencial parcial para la dispersión nuclear. La conexión con la mecánica clásica es inmediata interpretando $\mathbf{R}_i(t)$ como las posiciones instantáneas de los núcleos.

Suponiendo que los valores de b de dos núcleos no están correlacionados, lo cual es válido salvo en casos muy especiales, se llega a:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{ii'} \overline{b_{i'} b_i} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{i'}(0)] \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(t)] \rangle \times \exp(-i\omega t) dt \quad (2.65)$$

con

$$\begin{aligned} \overline{b_{i'} b_i} &= (\bar{b})^2 \quad \text{si } i' \neq i \\ \overline{b_{i'} b_i} &= \bar{b}^2 \quad \text{si } i' = i \end{aligned} \quad (2.66)$$

de modo que la sección eficaz diferencial parcial puede expresarse como la suma de una parte **coherente** y otra **incoherente**:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{coh} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{inc} \quad (2.67)$$

siendo

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{coh} = \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{ii'} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{i'}(0)] \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(t)] \rangle \times \exp(-i\omega t) dt \quad (2.68)$$

y

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{inc} = \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_i \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(0)] \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(t)] \rangle \times \exp(-i\omega t) dt \quad (2.69)$$

con

$$\begin{aligned}\sigma_{coh} &= 4\pi(\bar{b})^2 \\ \sigma_{inc} &= 4\pi[(\overline{b^2}) - (\bar{b}^2)]\end{aligned}\quad (2.70)$$

Así, la contribución incoherente a la sección eficaz diferencial parcial depende solamente de las correlaciones dinámicas del mismo núcleo, mientras que el término coherente contiene las correlaciones entre las posiciones del mismo o distintos núcleos. El término coherente es quien da efectos de interferencia.

Funciones de correlación

En este punto es deseable tener una relación entre la sección eficaz de neutrones y los promedios térmicos de operadores que pertenecen al sistema dispersor. Los promedios térmicos pueden ser expresados en términos de *funciones de correlación*.

Primeramente se define la función

$$I(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{ii'} \langle \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{i'}(0)] \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(t)] \rangle \quad (2.71)$$

donde N es el número de núcleos en el sistema dispersivo.

Definimos las funciones $G(\mathbf{r}, t)$ y $S(\mathbf{Q}, \omega)$ de la siguiente forma:

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int I(\mathbf{Q}, t) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{Q} \quad (2.72)$$

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int I(\mathbf{Q}, t) \exp(-i\omega t) dt \quad (2.73)$$

La primera se conoce con el nombre de *función de correlación de pares dependiente del tiempo*, y la segunda es la *función o ley de dispersión*, o también *factor de estructura dinámico*. Estas funciones están relacionadas:

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int G(\mathbf{r}, t) \exp[i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] d\mathbf{r} dt \quad (2.74)$$

Con estas funciones, y un mínimo de álgebra, encontramos que :

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{coh} = \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \frac{k'}{k} NS(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.75)$$

de modo que el factor de estructura dinámico es proporcional a la sección eficaz medida experimentalmente.

Desarrollando (2.72):

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{ii'} \langle \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t) + \mathbf{R}_{i'}(0)] \rangle \quad (2.76)$$

esta función da, por tanto, la probabilidad de encontrar una partícula dentro del volumen $d\mathbf{r}$ en la posición \mathbf{r} a tiempo t , dado que hay una partícula cualquiera en el origen a tiempo $t = 0$

Para $t = 0$ encontramos:

$$G(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}) + g(\mathbf{r}) \quad (2.77)$$

siendo $g(\mathbf{r})$ la *función de distribución de pares estática*, la cual da la densidad media de partículas con respecto a cualquier partícula tomada como origen. Esta función está directamente relacionada a la función de dispersión estática por medio de la siguiente relación:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{4\pi\rho r} \int dk [S(k) - 1] k \sin kr \quad (2.78)$$

Es posible entonces encontrar la función de distribución radial realizando mediciones de dispersión.

2.4 Equipamiento Experimental

Describimos en esta sección los equipos utilizados para realizar las mediciones que describiremos en los capítulos 5 y 6

2.4.1 Equipo de Análisis Térmico Diferencial

El calorímetro de Análisis Térmico diferencial es un equipo utilizado para detectar y caracterizar transiciones de fase que se producen en ciertos materiales, basándose para ello en mediciones de temperatura. El aparato, construido en nuestro laboratorio, consiste básicamente en un vaso Dewar dentro del cual se coloca un portamuestra que contiene la muestra (material en estudio) y la referencia (material de características conocidas). Mediante el agregado de nitrógeno líquido en el Dewar, se lleva el interior del mismo a temperaturas muy bajas. A través de termocuplas tipo T se registran la temperatura de la muestra (T_m) y la diferencia de temperatura entre la referencia y la muestra (ΔT). El calorímetro posee un control de temperatura que permite calentar el portamuestra en forma lineal desde una temperatura inicial a otra final, a una velocidad determinada. La temperatura de control se obtiene de otra termocupla tipo T ubicada en la pared interna del portamuestra, el cual está cubierto por una resistencia calefactora por la cual circula la corriente generada por medio de una fuente de corriente controlada, entregando el calor necesario al mismo. En la figura 2.3 se muestra un esquema representativo de los elementos constitutivos del calorímetro.

2.4.2 Equipo de Resonancia Cuadrupolar Nuclear

Los experimentos de RCN se realizaron con un espectrómetro pulsado construido en nuestro laboratorio. En la figura 2.4 mostramos un diagrama en bloques del espectrómetro. Las componentes principales del mismo son el sintetizador de frecuencias, el programador de pulsos, el amplificador de alta potencia, el sistema de recepción, la malla de acople con el circuito resonante, el sistema de control de temperatura y el sistema de adquisición.

El sistema de detección permite detectar la parte de la señal que está en fase con la señal de referencia proveniente del generador de frecuencias (parte real de la señal cuadrupolar) y aquella parte que está a 90 respecto de la referencia (parte imaginaria). En la figura 2.5 mostramos un diagrama en bloque del sistema de detección en cuadratura.

Las señales se detectaron utilizando la secuencia de eco de Hahn [19] ($\pi/2 - \tau - \pi$) con un pulso de $\pi/2$ de $10\mu s$. Las líneas de absorción en la fase cristalina se obtuvieron a través de una transformada de Fourier de la mitad del eco. Para obtener la correspondiente línea de absorción de la muestra en su estado desordenado hemos utilizado el método de reconstrucción explicado en el capítulo 3. Los parámetros de medición utilizados fueron: pulso de $\pi/2 = 10\mu s$ que corresponde a un valor de $\nu_1 = \omega/2\pi$ de alrededor de 25kHz. El valor de τ era de $80\mu s$, de tal manera que $\tau \gg T_2^*$, para evitar distorsiones en la FID después del segundo pulso. El número de scans dependía de la intensidad de la señal, el

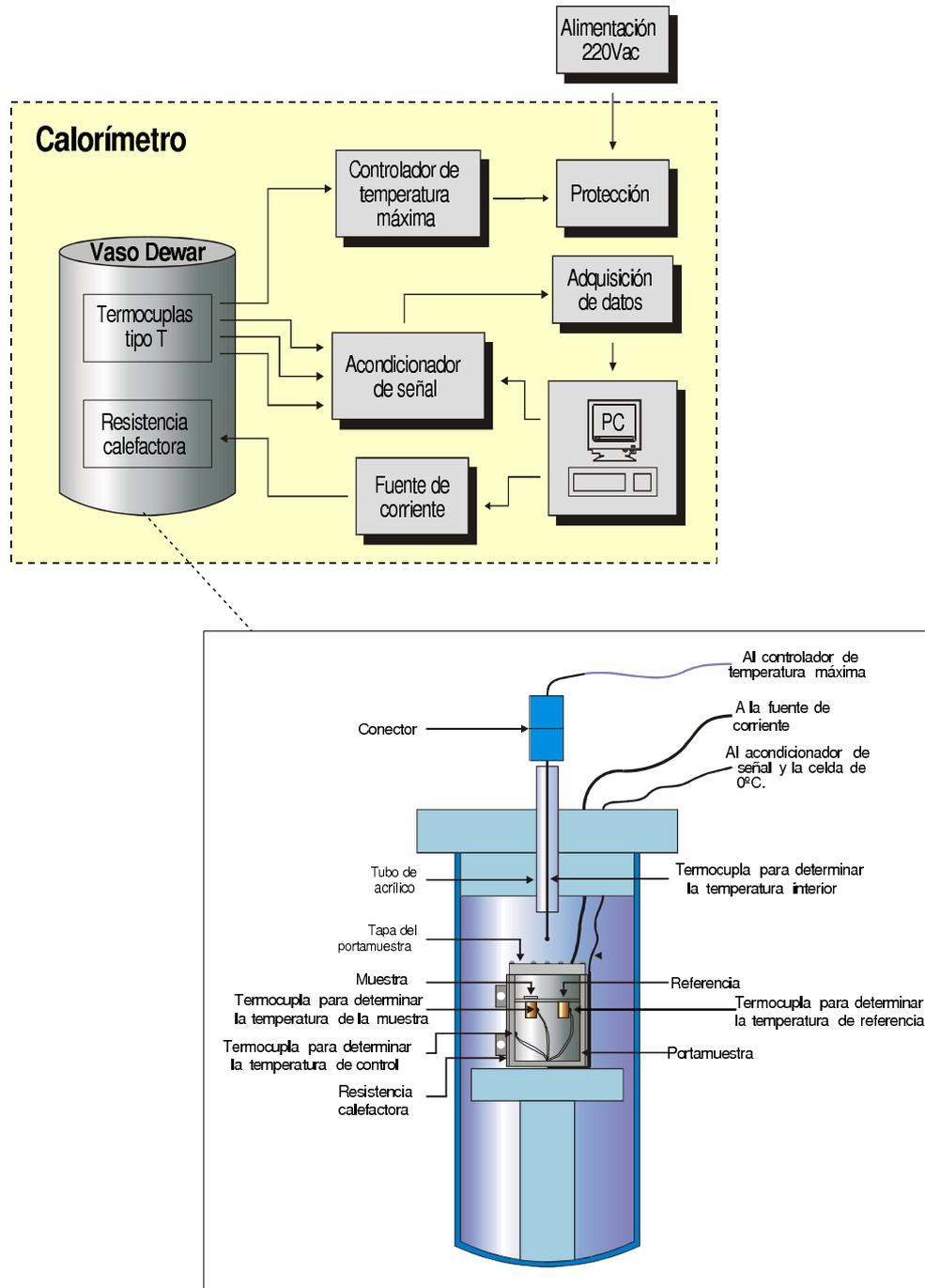


Figura 2.3: Diagrama del equipo de Análisis Térmico Diferencial.

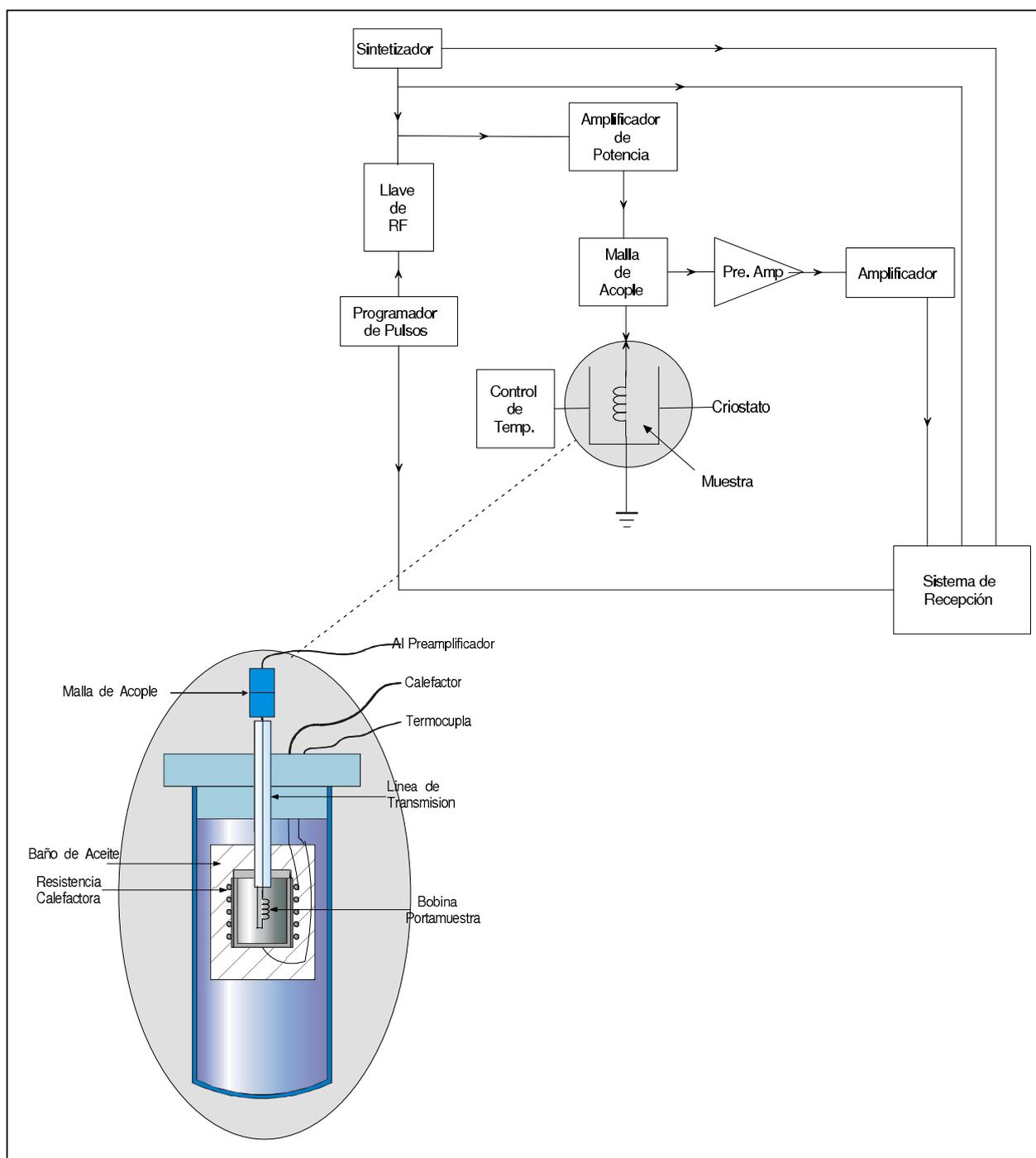


Figura 2.4: Diagrama del equipo de Resonancia Cuadrupolar Nuclear .

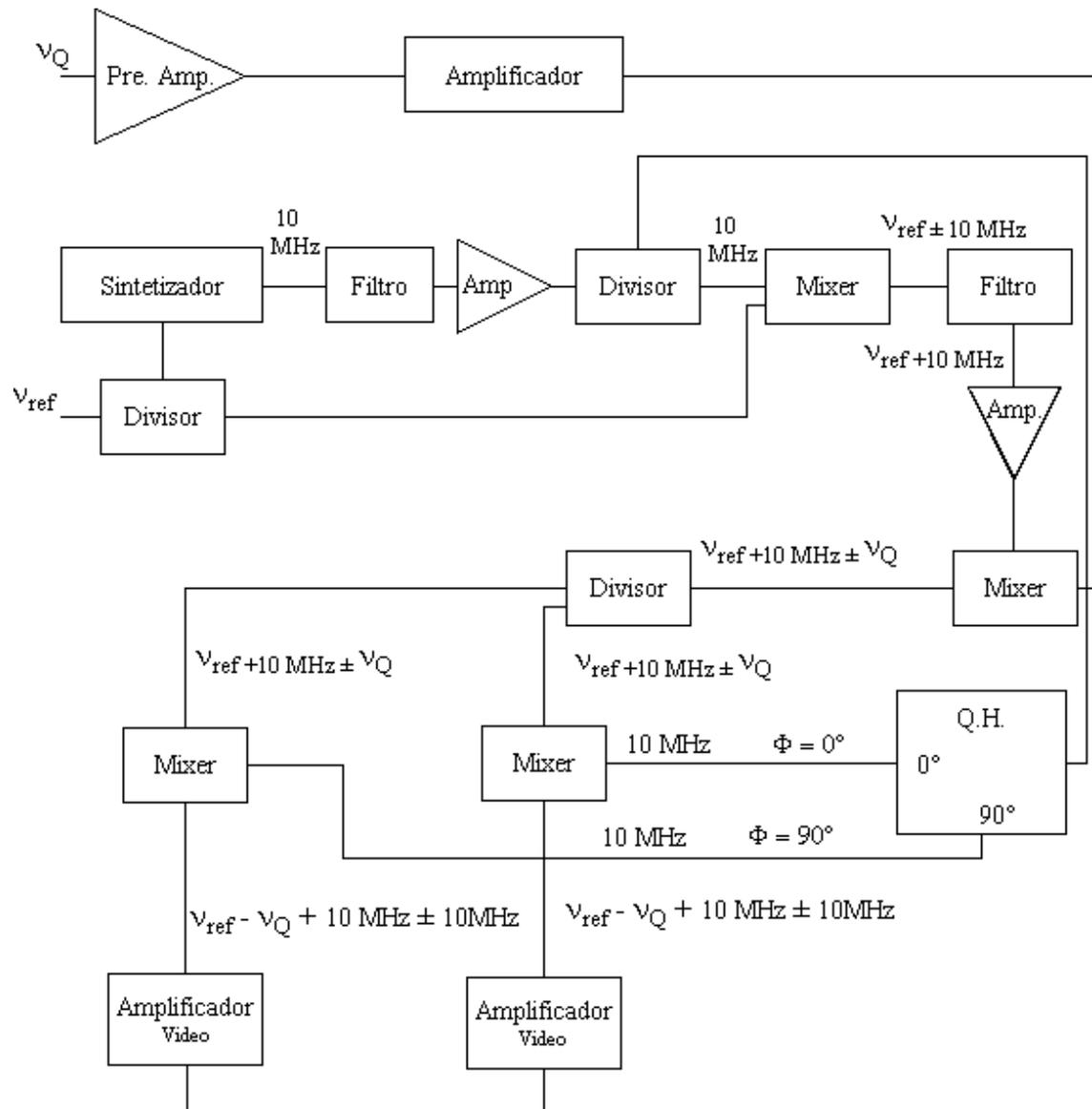


Figura 2.5: Diagrama en bloques del receptor de RCN.

tiempo de adquisición para cada spin-eco $500\mu\text{s}$, el número de frecuencias de muestreo alrededor de 40. Para obtener los parámetros de RCN en función de la temperatura en la fase desordenada, las muestras, a temperatura ambiente (en su fase líquida), fueron sumergidas en nitrógeno líquido; luego fueron calentadas a la temperatura deseada, no fue posible controlar tal velocidad de calentamiento.

2.4.3 Equipo de Scattering de Neutrones

Hemos realizado experimentos de difracción de neutrones en los difractómetros de dos ejes D1B y D20, que forman parte de las instalaciones del Instituto Laue-Langevin de Grenoble (www.ill.fr).

La figura 2.6 muestra un esquema del difractómetro D1B. Este equipo es un espectrómetro de dos ejes dedicado a experimentos de difracción que requieren alto flujo

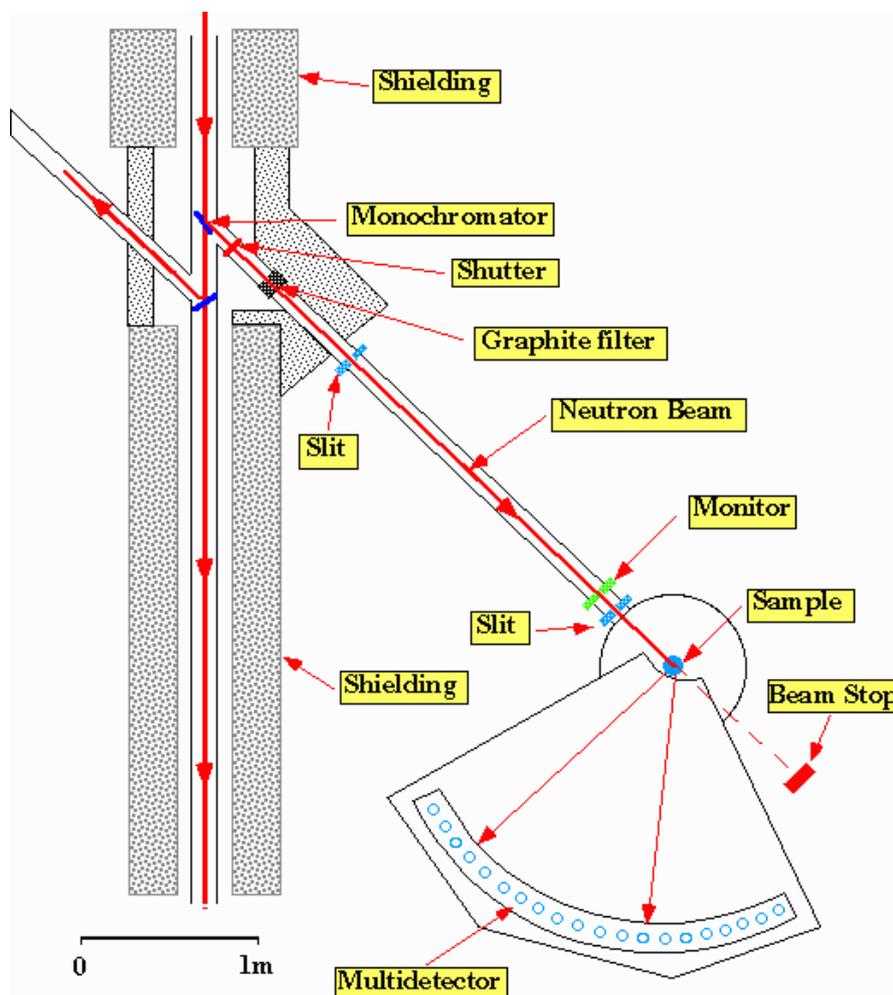


Figura 2.6: Difractómetro de dos ejes D1B, perteneciente a las instalaciones del Institut Laue-Langevin, Grenoble.

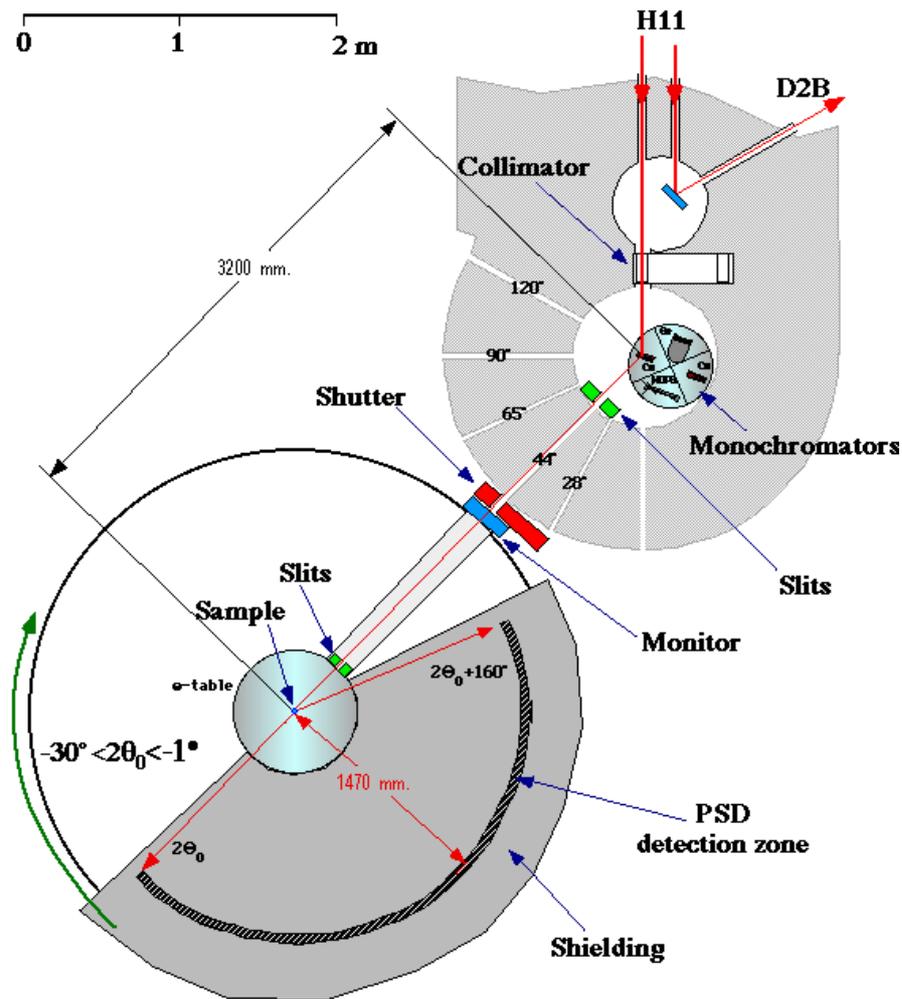


Figura 2.7: Difractómetro de dos ejes D20, perteneciente a las instalaciones del Institut Laue-Langevin, Grenoble.

de neutrones. El monocromador permite trabajar con dos longitudes de ondas $\lambda = 2.52$ y 1.28 \AA . Está equipado con un detector compuesto por 400 celdas que permite un rango de detección simultánea, para 2θ , de 80° con una definición de 0.2° . El detector puede ser movido de tal forma que permite cubrir un rango de $2^\circ < 2\theta < 160^\circ$. El criostato utilizado permite trabajar en un rango térmico que va de los 1.7K hasta los 300K, y es conocido por introducir un bajo nivel de ruido en la señal.

El difractor D20 (ver figura 2.7) fue concebido como una mejora del equipo D1B. Aparte del mayor flujo de neutrones que recibe, debido a su posición cercana al reactor, está equipado con monocromadores que proveen longitudes de onda de 0.9, 1.3, 2.4 y 2.5 \AA . Un nuevo monocromador de Cu da longitudes de onda de 0.82, 0.88, 0.94 o 1.3 \AA . Posee un detector cuya zona de detección abarca 160° con 1600 celdas de detección; la eficiencia en la detección va del 60% para $\lambda = 0.8 \text{ \AA}$ hasta los 90% para la longitud de onda de 2.4 \AA .

En nuestros experimentos hemos utilizado una longitud de onda de $\lambda = 1.304\text{\AA}$, determinada por calibración utilizando muestra de alúmina. La celda utilizada para realizar los experimentos fue un portamuestras standard de vanadio, de 6mm de diámetro, con pared de 0.1mm. Los experimentos se realizaron para los compuestos TCP y CH enfriados de manera brusca (quenching a nitrógeno líquido), entre 50K y 300K.

Las intensidades de scattering en bruto, fueron corregidas primeramente por diferencia de eficiencia en los detectores, esta corrección se realizó utilizando software propio de los equipos D20 y D1B. Como paso seguido se corrigieron las intensidades por múltiple scattering y auto-absorción. Para realizar tales correcciones se realizaron mediciones de celda vacía, muestra de vanadio, muestra de cadmio y criostato vacío; se utilizó el software standard "Correct" provisto por Studsvik Neutron Research Laboratory [41]

Experimentos de scattering de neutrones en muestras que contienen especies atómicas livianas, tales como hidrógeno o deuterio, son sensibles a efectos de inelasticidad. Éstos son claramente visibles en nuestras mediciones, especialmente para ángulos de scattering altos. Para moléculas complicadas, sólo es posible un tratamiento aproximado de los efectos de inelasticidad. Este efecto es descrito por la ecuación [38]

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = a + bk^2 + ck^4 \quad (2.79)$$

válida para k grandes.

Capítulo 3

Método de reconstrucción de líneas anchas

Presentamos en este capítulo una variante del método de reconstrucción de líneas anchas conocido como nuclear spin-echo Fourier-transform mapping spectroscopy. Esta variante da como resultado un método sencillo y eficaz que nos ahorrará tiempo y trabajo y nos permitirá encontrar el espectro total sin las deformaciones producidas por errores en las correcciones de fase parciales necesarias en el antiguo método.

*A mitad del andar de nuestra vida
extraviado me vi por selva oscura,
que la vía directa era perdida.
Ay!, cuánto referir es cosa dura...*
(La Divina Comedia - Dante Alighieri)

3.1 Introducción

La resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) en sólidos amorfos está generalmente caracterizada por líneas anchas (pudiendo llegar a MHz). Este ancho de línea se debe a variaciones del gradiente de campo eléctrico (GCE) en el sitio del núcleo cuadrupolar, para cada núcleo de la muestra. El estudio, por medio de técnicas usuales de RCN, de líneas extremadamente anchas presenta dificultades técnicas importantes (tiempo muerto, ancho de banda, aplicación de pulsos de muy alta potencia, etc). Además, dado que las señales de RCN son muy sensibles a los cambios de temperatura, la aplicación de alta potencia podría calentar la muestra produciendo corrimientos no deseados. Para evitar estos problemas se han desarrollado distintos métodos de reconstrucción de líneas. Todos ellos coinciden en obtener una serie de ecos de spin incrementando o decrementando la frecuencia de irradiación a pasos regulares, de manera de recorrer toda la línea; y difieren en su posterior análisis. El más conocido es aquel que utiliza el módulo de las transformadas de Fourier de cada eco, para la reconstrucción de la línea (al que se llamará REA, reconstruction by echo amplitude). Recientemente se ha desarrollado un método conocido con el nombre nuclear spin-echo Fourier-transform mapping spectroscopy (NSEFTMS)[42, 43], se realiza la transformada de Fourier de cada eco y se corrige su fase para obtener el espectro de absorción correspondiente. El espectro total se obtiene sumando los espectros individuales, manteniendo la parte central de ese intervalo. En este capítulo se presenta una alternativa al método NSEFTMS, al que se ha llamado RSEFT (reconstruction by spin-echo Fourier Transform), se muestra los resultados obtenidos con ambos métodos y se comparan dichos resultados.

3.2 Aspectos Teóricos

En los sistemas desordenados el ensanchamiento dipolar es mucho menor que el ensanchamiento inhomogéneo ¹; por ello analizaremos la respuesta de un sistema de espines $I = 3/2$, no interactuantes entre ellos, a una secuencia de excitación, $(t_{w(1)})_{\varphi(1)} - \tau - (t_{w(2)})_{\varphi(2)}$, formada por dos pulsos de rf, de duración $t_{w(1)}$ y $t_{w(2)}$, y con ángulos de fase $\varphi(1)$ y $\varphi(2)$. Un ciclado de fase podría llegar a ser necesario, ya que el eco obtenido puede ser deformado por la FID debida al segundo pulso y por remanente de la FID debida al primero[45]. El Hamiltoniano correspondiente a un ensamble de espines $3/2$ no interactuantes, que experimentan un acoplamiento cuadrupolar con GCE, y en presencia de un campo de rf, está dado por

¹La línea observada es una superposición de contribuciones individuales. En el ensanchamiento homogéneo todos los centros responsables de la línea contribuyen con la misma frecuencia y ancho. Mientras, en el caso de ensanchamiento inhomogéneo cada centro contribuye con un pico ubicado en una frecuencia diferente. Sus anchos son usualmente similares pero son apreciablemente menores que el ancho de la distribución de frecuencias.[44]

$$\mathcal{H}_T(t) = \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_{RF}(t) \quad (3.1)$$

Los hamiltonianos cuadrupolar y de radio frecuencia pueden ser escritos como

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \omega_{Q_j} Q_j \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{rf}(t) = & \omega_1 \cos(\omega_{rf} t + \varphi) \sum_{j=1}^N (I_{xj} \sin \theta_j \cos \phi_j + \\ & I_{yj} \sin \theta_j \sin \phi_j + I_{zj} \cos \theta_j) \end{aligned} \quad (3.3)$$

donde ω_{Q_j} es la frecuencia de resonancia en el sitio del spin j y $Q_j = I_{zj}^2 - 1/3I(I + 1) + 1/6\eta_j(I_{+j}^2 + I_{-j}^2)$. η_j es el parámetro de asimetría. La orientación del sistema de ejes principales en el sitio de spin j , relativo al eje de la bobina de RF, está dado por los ángulos de Euler θ_j y ϕ_j .

Usaremos el formalismo del operador matriz-densidad, introducido por Pratt[46], para seguir la evolución del sistema de espines, en la representación de interacción, donde el hamiltoniano cuadrupolar transformado consiste en una parte independiente del tiempo $\tilde{\mathcal{H}}$ y otra parte oscilante a ω y 2ω . Dado que estas oscilaciones se encuentran (en la representación de interacción) lejos de la resonancia podremos despreciar la parte dependiente del tiempo.

La representación interacción está definida por el operador $\mathcal{U} = \exp[-i(\omega_{rf}/2)Qt]$ con $Q = \sum_j Q_j$. La parte independiente del tiempo del hamiltoniano total transformado ($\tilde{\mathcal{H}}_T = \mathcal{U}\mathcal{H}_T\mathcal{U}^{-1}$) será de la forma [46, 43]

$$\tilde{\mathcal{H}}_T = \tilde{\mathcal{H}}_Q + \tilde{\mathcal{H}}_{rf} \quad (3.4)$$

con

$$\tilde{\mathcal{H}}_Q = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} \Delta\omega_{Q_j} Q_j = \sum_{j=1}^N \tilde{h}_{Q_j} \quad (3.5)$$

$$\tilde{\mathcal{H}}_{rf}(\phi) = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} \omega_1 (\mathcal{A}_j \cos(\varphi) + \mathcal{B}_j \sin(\varphi)) = \sum_{j=1}^N \tilde{h}_{rf} \quad (3.6)$$

donde $\Delta\omega_{Q_j} = \omega_{Q_j} - \omega_{rf}$ y $\omega_1 = \gamma H_1$. Los operadores \mathcal{A}_j y \mathcal{B}_j dependen de los ángulos θ_j y ϕ_j y son idénticos a los definidos por Pratt (ver Apéndice A).

La evolución del sistema ante la secuencia de pulsos arriba expuesta puede ser calculada considerando la ecuación de movimiento de la matriz densidad. En la representación interacción tendremos

$$\rho^*(t) = \sum_{j=1}^N \rho_j^*(t) = \sum_{j=1}^N \mathcal{J}_j(t) \rho_j(0) \mathcal{J}(t)^{-1} \quad (3.7)$$

con

$$\mathcal{J}_j(t) = \mathcal{J}_{0j}(t) \mathcal{R}_{j(2)}(t_{w(2)}, \phi_{(2)}) \mathcal{J}_{0j}(\tau) \mathcal{R}_{j(1)}(t_{w(1)}, \phi_{(1)}) \quad (3.8)$$

donde t está medido desde el fin del segundo pulso. $\mathcal{R}_j(t_w, \phi)$ es el operador de evolución durante la aplicación de los pulsos de RF mientras que $\mathcal{J}_{0j}(t)$ es el operador de evolución libre, gobernados por efectos de \tilde{h}_{Q_j} y \tilde{h}_{rf} en el primer caso y \tilde{h}_{Q_j} para la evolución libre.

En la aproximación de altas temperaturas la forma de equilibrio, ρ_0 , de la matriz densidad que aparece en la ec. (3.7) está dada por [47, 19]

$$\rho(0) = C \mathcal{H}_Q = \sum_{j=1}^N \frac{C}{2} \omega_{Q_j} Q_j = \sum_{j=1}^N \rho_j(0) \quad (3.9)$$

donde C es una constante de normalización, $C = E_{0Q}/Q^2$ donde $Q^2 = Tr(\mathcal{H}_Q^2)$ y $E_{0Q} = Tr(\rho_0 \mathcal{H}_Q)$.

La respuesta del sistema de spines a lo largo del eje de la bobina de RF debida a los dos pulsos viene dada por [48]

$$\mathcal{S}(t) = \langle \mathbf{I}_T^* \rangle = Tr\{\rho^*(t) \mathbf{I}_T^*\} \quad (3.10)$$

donde

$$\mathbf{I}_T = \sum_i I_{xi} \sin \theta_i \cos \phi_i + I_{yi} \sin \theta_i \sin \phi_i + I_{zi} \cos \theta_i \quad (3.11)$$

y \mathbf{I}_T^* puede ser escrito [43, 48]

$$\mathbf{I}_T^* = \mathcal{U}\mathbf{I}_T\mathcal{U}^{-1} = \sum_{j=1}^N \mathcal{A}_j \cos \omega t + \mathcal{B}_j \sin \omega t + \mathcal{C}_j \quad (3.12)$$

Donde \mathcal{A}_j , \mathcal{B}_j y \mathcal{C}_j están explicitadas en el Apéndice B.

La señal de eco experimental $S(t)$, que es proporcional al valor de expectación dependiente del tiempo de la componente del espín total, I_T , a lo largo del eje de la bobina de RF, resulta ser:

$$\mathcal{S}(t) = \sum_{j=1}^N \mathcal{S}_j^{eco}(t, \omega_{Qj} - \omega_{rf}, \theta_j, \phi_j) e^{i(\omega_{Qj} - \omega_{rf})(t - \tau)} \quad (3.13)$$

La amplitud compleja para la señal de espín-eco, \mathcal{S}_j^{eco} está dada por

$$\mathcal{S}_j^{(eco)} = \mathcal{S}_{\mathcal{B}_j} + i\mathcal{S}_{\mathcal{A}_j}$$

donde

$$\mathcal{S}_{\mathcal{B}_j}(\Delta\omega_{Qj}, \omega_1, \theta_j, \phi_j) = -C\omega_{Qj}\lambda_j^4 \frac{\omega_1^3}{\omega_{ej}^3} \sin(\omega_{ej}t_{w(1)}) [1 - \cos(\omega_{ej}t_{w(2)})] \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{\mathcal{A}_j}(\Delta\omega_{Qj}, \omega_1, \theta_j, \phi_j) &= C\omega_{Qj}\lambda_j^4 \frac{\Delta\omega_{Qj} \cdot \omega_1^3}{\omega_{ej}^4} [1 - \cos(\omega_{ej}t_{w(1)})] \\ &* [1 - \cos(\omega_{ej}t_{w(2)})] \end{aligned} \quad (3.15)$$

con

$$\omega_{ej} = \sqrt{\Delta\omega_{Qj}^2 + (\lambda_j\omega_1)^2} \quad (3.16)$$

$$\lambda_j(\theta_j, \phi_j) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}} \sin \theta_j \cdot \left[1 + \eta \frac{2}{3} \cos(2\phi_j) + \left(\frac{\eta}{3}\right)^2 (1 + 4 \cot^2 \theta_j) \right]^{1/2}$$

Suponiendo que no existe correlación entre ω_{Qj} y θ_j, ϕ_j , es posible simplificar ec. (3.13) introduciendo la distribución de frecuencias cuadrupolar $g(\omega)$. El resultado será

$$\mathcal{S}(t, \theta, \phi) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega') \mathcal{S}^{(echo)}(t, \omega' - \omega_{RF}, \theta, \phi) e^{i(\omega' - \omega_{RF})(t - \tau)} d\omega' \quad (3.17)$$

$$\mathcal{S}(t, \theta, \phi) = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\mathcal{S}_{AB} e^{i\tilde{\vartheta}} \right] e^{i(\omega' - \omega_{RF})(t - \tau)} d\omega' \quad (3.18)$$

donde

$$\mathcal{S}_{AB}(\omega - \omega_{RF}, \omega_1, \theta, \phi) = g(\omega) p_s(\omega - \omega_{RF}, \omega_1) \quad (3.19)$$

$$p_s(\omega - \omega_{RF}, \omega_1) = (\mathcal{S}_A^2 + \mathcal{S}_B^2)^{1/2} \quad (3.20)$$

$$\tilde{\vartheta}(\omega - \omega_{RF}, \omega_1, \theta, \phi) = \arctan \frac{\mathcal{S}_A}{\mathcal{S}_B} \quad (3.21)$$

p_s representa el espectro de potencia del pulso de RF, y \mathcal{S}_A y \mathcal{S}_B son las componentes imaginaria y real, respectivamente, de la señal total de eco.

En el método NSEFTMS se obtiene una serie de señales de espín-eco (en realidad se usa la mitad de la señal) $\mathcal{S}(t, \theta, \phi)$, aumentando o disminuyendo la frecuencia de irradiación con un paso de mapeo Λ entre medidas individuales ($\omega_{RF} = n\Lambda$). Se realiza la transformada de Fourier (TF) en cada señal de eco obteniendo el correspondiente espectro de absorción

$$F(\omega, \omega_{rf}) = g(\omega) p_s \quad (3.22)$$

Dado que el factor de fase $\tilde{\vartheta}(\omega - \omega_{RF}, \omega_1, \theta, \phi)$ como función de $\Delta\omega = \omega - \omega_{RF}$ presenta discontinuidades a $\Delta\omega \simeq \pm 1.5\omega_1$, sólo se utiliza el espectro dentro de dicha

región. En estas condiciones el factor de fase $\tilde{\vartheta}(\omega - \omega_{RF}, \omega_1, \theta, \phi)$ puede ser aproximado por $-\frac{2}{\pi}t_{w(1)}\Delta\omega_Q$ y la ec. (3.18) puede ser escrita como [43]

$$\mathcal{S}(t, \theta, \phi) = \int_{-\infty}^{\infty} [\mathcal{S}_{AB}] e^{i(\omega' - \omega_{rf})(t - \tau - 2/\pi t_{w(1)})} d\omega' \quad (3.23)$$

De esta manera, adquiriendo desde el máximo del eco, para $t = \tau + 2/\pi t_{w(1)}$, la transformada de Fourier expresada en la ec. (3.22) resulta ser directamente \mathcal{S}_{AB} .

El espectro total $G(\omega)$ obtenido sumando todos los $F(\omega, \omega_{rf})$ será la función de distribución $g(\omega)$ multiplicada por una función de apodización

$$\begin{aligned} G(\omega) &= \sum_{n=-N}^N F(\omega, \omega_{rf} = n\Lambda) \\ &= g(\omega) \sum_{n=-N}^N p_s(\omega - n\Lambda, \omega_1) \\ &= g(\omega) P(\omega) \end{aligned} \quad (3.24)$$

Por el contrario, en esta variante del método NSEFTMS proponemos sumar n_0 señales de eco $\mathcal{S}(t, \theta, \phi)$, obtenidas incrementando o decrementando, a pasos regulares, la frecuencia de irradiación, y multiplicando cada eco, por una fase dependiente de ω_{RF} . Si cada $S(t)$ dada por Eq. (3.17) es multiplicada por un factor $e^{in\Lambda(t-\tau)}$ y luego sumadas, resulta

$$\begin{aligned} S_{total}(t) &= \sum_{n=-n_0/2}^{n_0/2} e^{in\Lambda(t-\tau)} \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega') S^{(echo)}(t, \omega' - n\Lambda, \theta, \phi) e^{i(\omega' - n\Lambda)(t-\tau)} d\omega' \\ S_{total}(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega') e^{i\omega'(t-\tau)} \left[\sum_{n=-n_0/2}^{n_0/2} S^{(echo)}(t, \omega' - n\Lambda, \theta, \phi) \right] d\omega' \end{aligned} \quad (3.25)$$

Trabajando de la misma manera que la realizada en Ec. (3.17), es posible escribir

$$S_{total}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega') [P_s(\omega' - \omega_{RF}) e^{i\tilde{\vartheta}}] e^{i\omega'(t-\tau)} d\omega' \quad (3.26)$$

donde

$$P_s(\omega) = \sqrt{\left(\sum_{n=-n_o/2}^{n_o/2} S_A(\omega - n\Lambda)\right)^2 + \left(\sum_{n=-n_o/2}^{n_o/2} S_B(\omega - n\Lambda)\right)^2} \quad (3.27)$$

$$\vartheta(\omega) = tg^{-1} \left[\frac{\sum_{n=-n_o/2}^{n_o/2} S_B(\omega - n\Lambda)}{\sum_{n=-n_o/2}^{n_o/2} S_A(\omega - n\Lambda)} \right] \quad (3.28)$$

Aquí, P_s puede ser interpretado como un espectro de potencia de pulsos de RF que contienen todas las frecuencias de irradiación $n\Lambda$ y ϑ es el factor de fase del número complejo dado por ec. (3.25)

Para reproducir con exactitud la forma de línea $g(\omega)$, de RCN, con la TF de $S_{total}(t)$, $P_s(\omega)$ y $\vartheta(\omega)$ deben ser constantes en la zona de interés. Utilizando cálculos numéricos hemos obtenidos, para cristales, P_s y ϑ (Ecs. (3.27) y (3.28) respectivamente) como

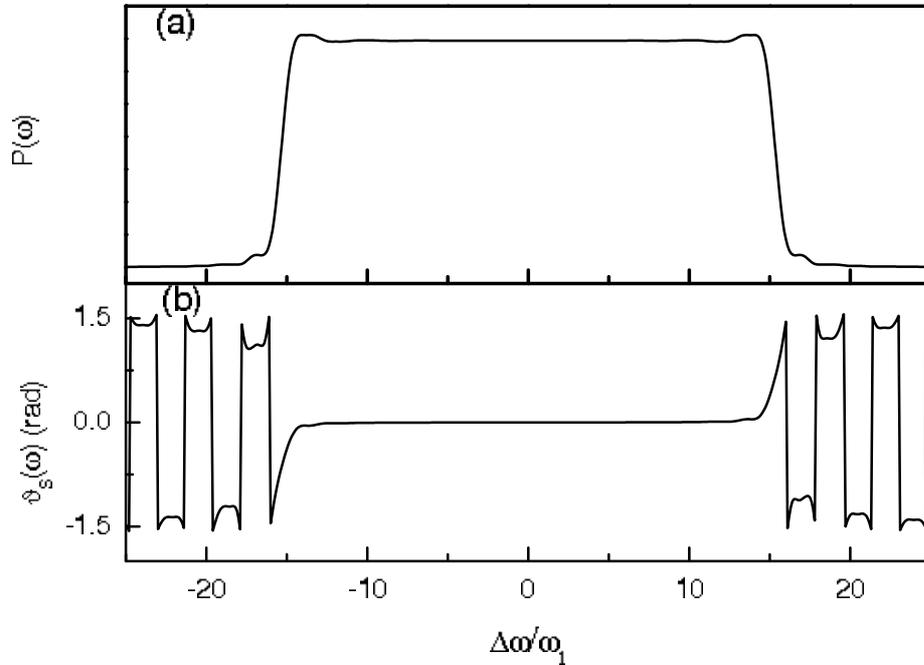


Figura 3.1: Gráfico de $P_s(\omega)$ (a) y $\vartheta(\omega)$ dadas por las Ecs. (3.27) and (3.28). $t_{w(1)} = \frac{\pi}{2}$, $t_{w(2)} = 2t_{w(1)}$ y el paso de frecuencia $\Lambda = 0.5 \omega_1$.

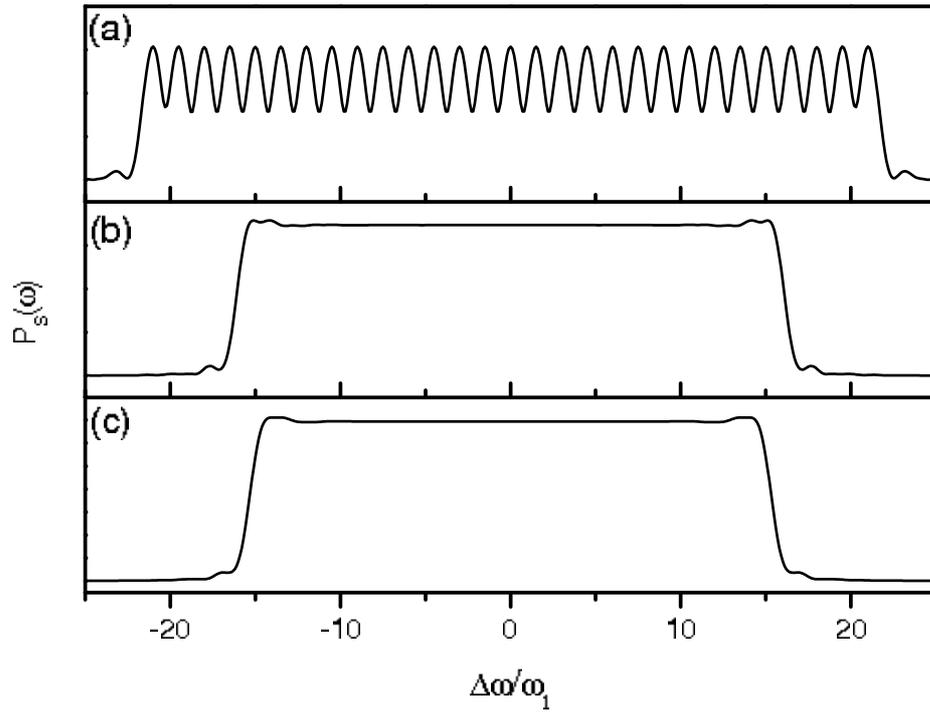


Figura 3.2: Gráfico de $P_s(\omega)$ definido en la Ec. (3.27), con diferentes pasos de mapeo: a) $\Lambda = 1.5 \omega_1$ b) $\Lambda = 1.0 \omega_1$ c) $\Lambda = 0.5 \omega_1$

función de $\frac{\Delta\omega}{\omega_1}$. El ancho del primer pulso $t_{w(1)}$, y la frecuencia ω_1 , se seleccionaron tal que $\frac{\sqrt{3}}{2}\omega_1 t_{w(1)} = \frac{\pi}{2}$ y $t_{w(2)} = 2t_{w(1)}$. Esto representa las condiciones usuales para un experimento de espín-eco $(\pi/2)_o - \tau - (\pi)_o$. El resultado lo mostramos en la Fig. 3.1

La Fig. 3.2 muestra $P_s(\omega)$ para diferentes valores de paso de frecuencia Λ . Para $\Lambda < \omega_1$, el perfil obtenido es aproximadamente constante dentro de los límites dados por $\Delta\omega/\omega_1 \approx 6$.

Al contrario del método NSEFTMS, donde es necesario mantener la parte central del espectro de potencia debido a discontinuidades en la fase, en este método la fase ϑ es continua y su valor es cero en la región de interés. De esta manera, bajo estas condiciones, la TF de la ec. (3.26) reproduce exactamente $g(\omega)$.

Para el caso de una muestra policristalina, la respuesta se obtiene considerando un promedio sobre todas las orientaciones. La forma funcional de $P_s(\omega)$ y ϑ es la misma; pero la amplitud de P_s disminuye como se muestra en la ref [43].

Estos resultados pueden ser aplicados a espectros de RMN. De los resultados de Tong [42] para señal de eco de un sistema de espines 1/2, y siguiendo un procedimiento similar al desarrollado en este capítulo, es posible llegar a una expresión similar a la obtenida en la Ec. (3.26)

$$S_{total}^{NMR}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega') [P_{NMR}(\omega' - \omega_{RF}) e^{i\vartheta_{NMR}}] e^{i\omega'(t-\tau)} d\omega' \quad (3.29)$$

El espectro de potencia P_{NMR} y la correspondiente fase ϑ_{NMR} mostrados en la Fig. 3.3 tienen el mismo comportamiento que en el caso de RCN.

3.3 Resultados experimentales

Hemos realizado experimentos de RCN en ^{35}Cl en nuestro espectrómetro con detección en cuadratura. Utilizamos la secuencia convencional de eco de Hahn $(\pi/2)_0 - \tau - (\pi)_0$. El valor de τ fue elegido de tal forma que cumpla $\tau \gg T_2^*$, para eliminar las distorsiones debidas a las FIDs generadas por los pulsos. El ancho espectral en cada medición era mayor que el ancho esperado del espectro.

Para reconstruir el espectro, primero obtuvimos una serie de ecos de espín decremendo la frecuencia portadora a intervalos regulares. Cada una de las señales de eco fue multiplicada por el factor $e^{in\Lambda(t-\tau)}$ y luego sumadas. Para determinar el valor de ω_1 , primero calibramos un pulso de π , para una línea de p-diclorobenceno ($\delta\nu < 1kHz$), y así determinamos el ancho $t_{w(1)}$ del primer pulso.

Bis-(4-chlorophenyl) sulfone (BVPS): El pulso de $\pi/2$ en este caso fue de $10 \mu s$ lo cual da $\nu_1 = \frac{\omega_1}{2\pi} = 33 kHz$. El tiempo de adquisición fue de $205 \mu s$. El salto de frecuencias $\Lambda = 27.343kHz (\simeq 0.8\nu_1)$. El valor de τ fue de $200 \mu s$ y el número de adquisiciones 500. Para la reconstrucción se realizaron 13 ecos. En la Fig. 3.4 se muestra el espectro del BCPS reconstruido con este método y se lo compara con la reconstrucción obtenida punto por punto, con un número igual de ecos, y con el espectro obtenido utilizando, para su reconstrucción, el método NSEFTMS.

Hemos desarrollado una variante del método de reconstrucción de líneas NSEFTMS. El análisis permitido por esta variante es mucho más simple que el permitido por el método NSEFTMS y también por el brindado por el de reconstrucción punto por punto. En este último método (reconstrucción punto por punto) se necesitan muchas más mediciones que las necesarias en nuestra versión, para una misma definición del espectro, lo cual significa un mayor tiempo para la obtención del mismo.

La dificultad mayor del método NSEFTMS se encuentra en el proceso de corrección de fase, ya que en ciertas condiciones (baja señal, ciertas estructuras del espectro, etc.) no es trivial encontrar la fase adecuada, lo que se traduce en una deformación del espectro final. La variante que hemos desarrollado no presenta dicha dificultad, ya que sólo es necesaria una corrección de fase, y la misma corresponde al espectro total. De esta manera no sólo evita la deformación del espectro por errores en la determinación de las fases sino que ahorra tiempo de trabajo ya que la corrección de fase en general se realiza manualmente.

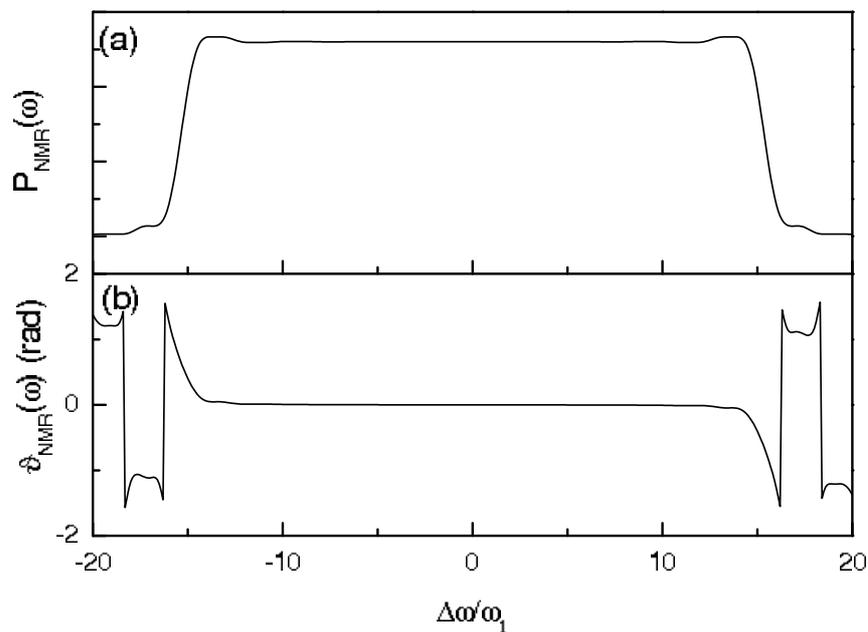


Figura 3.3: Gráfico de a) $P_s^{NMR}(\omega)$ y b) $\vartheta_s^{NMR}(\omega)$ con $t_{w(1)} = \frac{\pi}{2}$, $t_{w(2)} = 2t_{w(1)}$ y pasos de frecuencia $\Lambda = 0.5 \omega_1$.

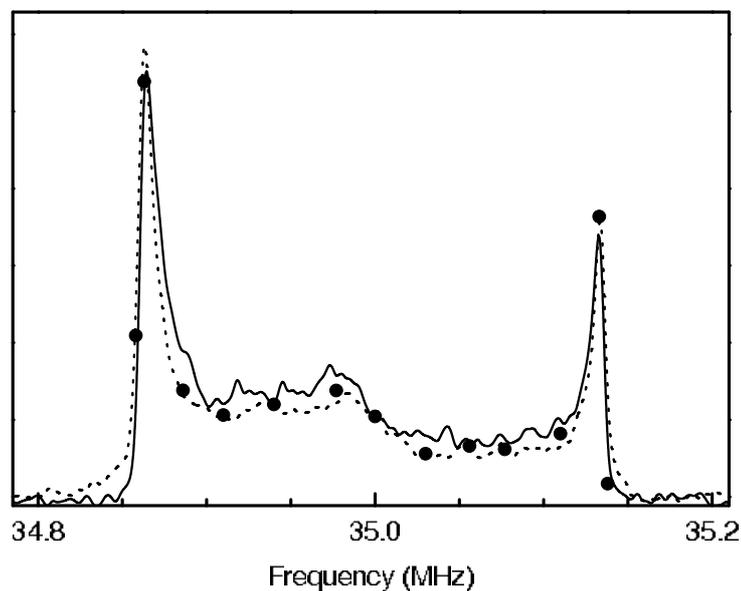


Figura 3.4: Espectro experimental de ^{35}Cl RCN del compuesto BCPS a 77K. Los círculos son la amplitud de la TF de los ecos individuales obtenidos a 13 frecuencias de irradiación. La línea punteada es la forma de línea obtenida con el método de reconstrucción NSEFTMS. La línea sólida es la reconstrucción con la presente modificación de NSEFTMS.

El método que hemos desarrollado no sólo es útil para mediciones de RCN, hemos encontrado además que también es válido para líneas de RMN, para spines $I = 1/2$, con ensanchamiento inhomogéneo.

Capítulo 4

Simulaciones Numéricas

En estos tiempos que corren, ha aparecido una nueva herramienta que facilitará enormemente el trabajo científico: el ordenador. Estos modernos autómatas son capaces de realizar en pocos minutos operaciones que demandarían varias horas de trabajo, incluso al más entrenado equipo de calculistas. Presentamos un método numérico para el análisis de los datos experimentales de scattering de neutrones y un método de simulación de estructuras basado en la minimización de energía de configuración.

*Con alivio, con humillación, con terror,
comprendió que él también era una apariencia...
(Las Ruinas Circulares - Jorge Luis Borges)*

4.1 Reverse Monte Carlo

4.1.1 Introducción

Uno de los mayores problemas en el análisis de los datos de difracción en sistemas desordenados es la falta de algún método general para producir modelos que concuerden cuantitativamente con los datos. La mayoría de los análisis son extremadamente cualitativos y basado en unas pocas características de los datos, por ejemplo la posición de los picos y el número de coordinación derivado de la función de distribución radial. Las simulaciones de Monte Carlo y las de Dinámica Molecular basadas en un potencial de interacción a veces concuerdan bien con los datos experimentales, pero usualmente este acuerdo es sólo cualitativo y ocasionalmente hay grandes diferencias. En la mayoría de los casos no resulta obvia la forma en que deben modificarse los potenciales para mejorar los resultados; un procedimiento interactivo es computacionalmente difícil.

El método de Reverse Monte Carlo (RMC) [49] resuelve dicho problema. Este es un método que produce modelos tridimensionales de la estructura de materiales desordenados que concuerdan cuantitativamente con los datos experimentales de difracción. No requiere potenciales de interacción y datos de diferentes fuentes (neutrones, rayos X, etc) pueden ser combinados. El modelo estructural se compara con los datos y se busca un buen acuerdo.

Hemos utilizado el RMC conjuntamente con los datos de scattering de neutrones para develar la estructura de corto alcance de los compuestos clorometanos, tanto en su fase líquida como en su fase de desorden orientacional. Una explicación más detallada y los correspondientes resultados los mostramos más adelante en el capítulo 6

4.1.2 Metropolis Monte Carlo

RMC es una variación del procedimiento Metropolis Monte Carlo [50]. El principio del método MMC, consiste en producir una configuración estadística de átomos con una distribución de Boltzmann de energías. La simple generación y muestreo de configuraciones completamente al azar resulta un procedimiento muy ineficiente; por ello se utiliza un procedimiento de muestreo pesado que satisface ciertos requerimientos. Para un sistema con N partículas, volumen V y temperatura T , el algoritmo es el siguiente:

1. Se colocan N partículas en una caja con condiciones periódicas de contorno. Normalmente se utilizan cajas cúbicas, aunque se pueden usar otras geometrías. Para un cubo de lado L la densidad numérica de átomos $\rho = N/L^3$ debe ser igual a la densidad del sistema. La probabilidad de esta configuración particular será (v =viejo)

$$P_v \propto \exp(-U_v/kT) \quad (4.1)$$

donde U_v es la energía potencial total, y T la temperatura.

2. Un átomo se mueve al azar; la probabilidad de la nueva configuración (n) es

$$P_n \propto \exp(-U_n/kT) \quad (4.2)$$

entonces

$$P_n/P_v = \exp[-(U_n - U_v)/kT] = \exp(-\Delta U/kT) \quad (4.3)$$

3. Si $\Delta U < 0$ entonces la nueva configuración se acepta y se convierte en el nuevo punto de partida. Si $\Delta U > 0$ la nueva configuración se acepta con una probabilidad dada por P_n/P_v o se rechaza y se vuelve a la configuración anterior.
4. El procedimiento se repite desde el paso 2.

A medida que los átomos se mueven U decrecerá hasta alcanzar un valor de equilibrio alrededor del cual oscilará. Las configuraciones se consideran estadísticamente independientes cuando están separadas al menos N movimientos aceptados. De esta manera se genera una apropiada configuración.

4.1.3 RMC- método básico

En RMC suponemos que un factor de estructura experimental $A^E(Q_i)$ contiene sólo errores estadísticos que tienen una distribución normal. La diferencia entre el factor de estructura de una dada configuración, $A^C(Q_i)$, y el medido experimentalmente será:

$$e_i = A^C(Q_i) - A^E(Q_i) \quad (4.4)$$

y tiene probabilidad

$$p(e_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma(Q_i)} \exp\left(-\frac{e_i^2}{2\sigma(Q_i)^2}\right) \quad (4.5)$$

donde $\sigma(Q_i)$ es la desviación standard de la distribución normal.
La probabilidad total para $A^C(Q_i)$ es

$$P = \prod_{i=1}^m p(e_i) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\bar{\sigma}}\right)^m \exp\left(-\sum_{i=1}^m \frac{e_i^2}{2\sigma(Q_i)^2}\right) \quad (4.6)$$

donde m es el número de puntos y

$$\bar{\sigma} = \left(\prod_{i=1}^m \sigma(Q_i)\right)^{1/m} \quad (4.7)$$

Para modelar la estructura del sistema usando A^E deberíamos crear un ensemble de átomos cuya estructura satisficiera la distribución de probabilidad dada arriba. Escribiendo el exponente como

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m (A^C(Q_i) - A^E(Q_i))^2 / \sigma(Q_i)^2 \quad (4.8)$$

queda entonces $P \propto \exp(-\chi^2/2)$ y se observa que $\chi^2/2$ en RMC es equivalente a U/kT en MMC. El algoritmo para RMC queda entonces:

1. Se comienza con una configuración inicial con condiciones periódicas de contorno. Las posiciones de los N átomos pueden ser elegidas al azar, pueden tener una estructura cristalina conocida, o puede conformar una configuración obtenida de algún modelo.
2. Se calcula la distribución radial de la configuración vieja

$$g_v^C(r) = \frac{n_v^C(r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho} \quad (4.9)$$

donde $n_v^C(r)$ es el número de átomos a una distancia entre r y $r+\Delta r$ de un átomo central, promediada sobre todos los átomos como centros, y ρ es la densidad numérica. El tamaño L de la configuración debería, en principio, ser lo suficientemente grande para que se pierda la correlación dentro de la caja, esto es $g(r > L/2) = 1$.

3. Se calcula el factor de estructura total

$$A_v^C(Q) - 1 = \frac{4\pi\rho}{Q} \int_0^\infty r(g_0^C(r) - 1)\sin Qr dr \quad (4.10)$$

donde Q es la transferencia de momento.

4. Se calcula la diferencia entre el factor de estructura medido $A^E(Q)$ y aquel determinado por la configuración $A^C(Q)$

$$\chi_v^2 = \sum_i (A_v^C(Q_i) - A^E(Q_i))^2 / \sigma(Q_i)^2 \quad (4.11)$$

donde la suma es sobre los m puntos experimentales y $\sigma(Q_i)$ es el error experimental. En la práctica se utiliza un σ uniforme.

5. Se mueve un átomo aleatoriamente. Se calcula la nueva distribución radial $g_n^C(r)$ y el factor $A_n^C(Q)$ correspondiente, y también se calcula

$$\chi_n^2 = \sum_i (A_n^C(Q_i) - A^E(Q_i))^2 / \sigma(Q_i)^2 \quad (4.12)$$

6. Si $\chi_n^2 < \chi_v^2$ el movimiento se acepta y la nueva configuración se convierte en la vieja configuración. Si, por el contrario, $\chi_n^2 > \chi_v^2$ el movimiento se aceptará con una probabilidad $\exp(-(\chi_n^2 - \chi_v^2)/2)$. De otro modo será rechazado.

7. Se repite desde el punto 5.

A medida que avanzan las iteraciones, χ^2 decrecerá hasta alcanzar un valor de equilibrio alrededor del cual oscilará. La configuración resultante será una estructura tridimensional que es consistente con el factor de estructura total, dentro del error experimental.

4.2 Determinación de Estructuras Cristalinas

4.2.1 Introducción

No es necesario resaltar la importancia de la información que provee la estructura cristalina para un conocimiento cabal del sólido. La determinación de dicha estructura no es un tema de simple resolución. Experimentos de rayos-X o de difracción de neutrones proveen de información invaluable en ese sentido, pero el análisis necesario para encontrar los parámetros cristalinos cuando no se tiene ningún conocimiento del sistema, es arduo, pero insalubre.

En esta sección presentaremos un método numérico para la predicción de la estructura cristalina de un compuesto desde el conocimiento de su composición química. Para ello propondremos un potencial de interacción átomo-átomo y mediante minimización de la energía conformacional, trataremos de encontrar la estructura correspondiente. Este método presenta dos grandes desafíos: el primero, es la creación de un potencial que describa adecuadamente el sistema; el segundo, reside en la búsqueda del mínimo de dicho potencial.

Si bien estas simulaciones fueron pensadas para encontrar una estructura cristalina posible para los compuestos TCP y CH, el desarrollo completo del método supera ampliamente el espíritu de esta tesis, por lo que sólo describiremos la metodología a usar y daremos resultados previos obtenidos para un compuesto más simple y con estructura cristalina conocida. Este primer paso nos permite testear el método y conocer sus limitaciones.

4.2.2 Descripción de los Cálculos

El modelo que hemos supuesto consiste en un cristal formado por moléculas rígidas, cuya interacción puede ser representada como la suma de los términos átomo-átomo que dependen solamente de la separación r_{ij} entre el átomo i y el j . El potencial de interacción que hemos empleado es el conocido como potencial de Buckingham

$$V_{ij} = -\frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} + B_{ij}e^{-C_{ij}r_{ij}} \quad (4.13)$$

donde A_{ij} , B_{ij} y C_{ij} son constantes. La energía total de configuración será la suma de las energías átomo-átomo.

Este potencial ha sido utilizado, con apreciable éxito, para la predicción de propiedades estáticas y dinámicas tanto en compuestos aromáticos [51, 52, 53] como en alifáticos [54].

La principal suposición en este modelo reside en el uso de un potencial isotrópico. La interacción entre átomos depende de la distancia entre ellos y no de sus orientaciones.

Warshel y Lifson [55] encuentran que las interacciones entre bonds C-H vecinos dependen de su mutua orientación y no son adecuadamente descriptos por interacciones isotrópicas. De todas formas, el potencial isotrópico Buckingham se mantiene en uso, incluso en hidrocarburos clorados [56], siendo que la importante polarización del bond C-Cl nos induciría a esperar un mayor efecto de anisotropía.

Si un potencial de pares es útil en la descripción de un sistema, la función potencial derivada para un arreglo particular de átomos debería ser aplicable a cualquier otro arreglo de dichos átomos. Esta es la esencia del argumento de transferibilidad [51]. Es decir que si encontramos parámetros de la función potencial, adecuados para describir la estructura de un sistema conocido, entonces sería esperable que dichos parámetros resultaran útiles para describir la estructura cristalina de un compuesto similar. El $ClCH_3$ es un compuesto conveniente como punto de partida dada su simplicidad y por el hecho de tener una estructura cristalina conocida con la que podremos contrastar los resultados que nos arrojen las simulaciones.

Es necesario definir un método adecuado para la comparación de dos estructuras. Si queremos decidir entre un conjunto de estructuras obtenidas por medio de simulaciones numéricas aquella que tenga mayor parecido con una estructura experimental, debemos ser capaces de cuantificar la similitud. Teniendo esto en mente definimos la función

$$C(s_0, s_1) = \sqrt[k_1 k_2 k_3]{\exp\left(-\sum_{\vec{k}} \frac{\left(\left|F_{s_0}(\vec{k})\right|^2 - \left|F_{s_1}(\vec{k})\right|^2\right)^2}{2\sigma^2}\right)} \quad (4.14)$$

donde la función $F_s(\vec{k})$ es el factor de forma de la estructura s , y está definido como

$$F_s(\vec{k}) = \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} \quad (4.15)$$

\vec{k} es un vector de la red recíproca cuyas componentes son k_1, k_2 y k_3 , y \vec{r}_j es la posición del j -ésimo átomo en la celda unidad.

Para encontrar el valor de σ tendremos en cuenta las siguientes consideraciones. Supondremos que las posiciones de los átomos de la configuración s_1 estarán dadas por

$$\vec{r}_{s_1} = \vec{r}_{s_0} + \vec{\Delta r} \quad (4.16)$$

por lo que la variación en el factor de forma será

$$F_{s_0}(\vec{k}) - F_{s_1}(\vec{k}) = \sum_j e^{\vec{k} \cdot \vec{r}_j} (1 - e^{\vec{k} \cdot \vec{\Delta r}_j}) \quad (4.17)$$

Supondremos además que los $\vec{\Delta r}$ son los mismos para todos los átomos y que son lo suficientemente pequeños como para poder desarrollar la exponencial y quedarnos con el primer orden. De esta forma obtenemos

$$\Delta F(\vec{k}) \cong k \Delta r F(\vec{k}) < k \Delta r |F(\vec{k})| \cong k \Delta r \overline{|F(\vec{k})|} \quad (4.18)$$

$$\sigma(\vec{k}) \cong \sqrt{(k_1^2 + k_2^2 + k_3^2) \overline{|F(\vec{k})|} \Delta r} \quad (4.19)$$

De esta manera, la ec. (4.14) nos queda

$$C(s_0, s_1) = \sqrt{k_1 k_2 k_3 \exp \left(- \frac{1}{\overline{|F(\vec{k})|}} \sum_{\vec{k}} \frac{(|F_{s_0}(\vec{k})| - |F_{s_1}(\vec{k})|)^2}{2(k_1^2 + k_2^2 + k_3^2) \Delta r^2} \right)} \quad (4.20)$$

Si a partir de una configuración s_0 , generamos la estructura s_1 modificando en un cierto porcentaje las posiciones de los centros de masa y de los ángulos de Euler de las moléculas en la celda unidad, podremos comparar ambas configuraciones utilizando la función $C(s_0, s_1)$. La figura 4.1 muestra la evolución de la función de comparación con el porcentaje de corrimiento de las posiciones atómicas.

Como vemos, pequeños corrimientos en las posiciones generan grandes variaciones en la función $C(s_0, s_1)$. Podemos ver además que la sensibilidad depende fuertemente del valor de Δr

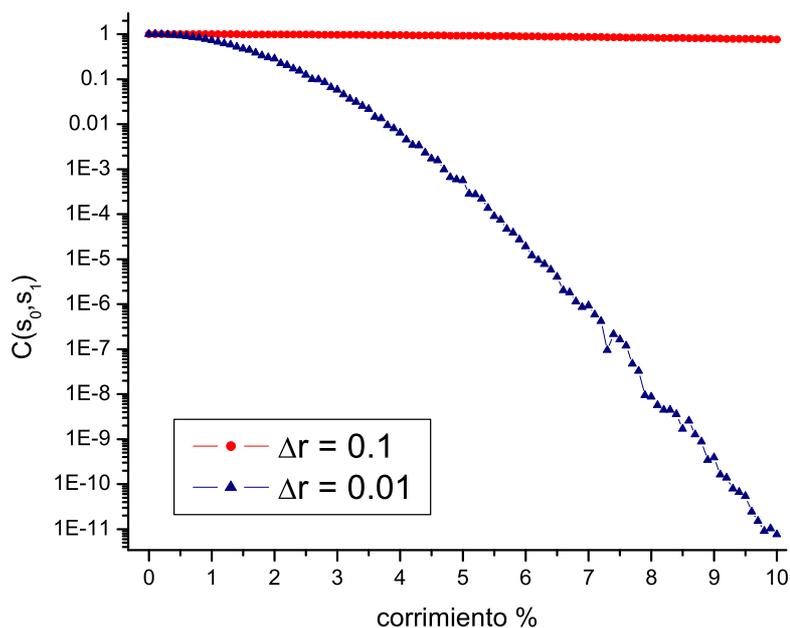


Figura 4.1: Comportamiento de la función $C(s_0, s_1)$. s_0 corresponde a una estructura original, s_1 se obtiene deformando s_0 sucesivamente mediante un corrimiento en las coordenadas atómicas.

4.2.3 Detalles Computacionales y Resultados

En la tabla 4.1 mostramos los valores de los parámetros que intervienen en el cálculo del potencial de interacción (ec. (4.13)).

Tabla 4.1: Valores de los parámetros de la función potencial $V_{ij} = -A_{ij}/r_{ij}^6 + B_{ij}exp(-C_{ij}r_{ij})$.

Interacción	A (kCal Å ⁶ /mol)	B (kCal/mol)	C Å ⁻¹
C-C *	568	83630	3.60
C-Cl †	1055	16700	2.94
C-H *	125	8766	3.67
Cl-Cl †	2980	4580	2.26
Cl-H †	322	4560	3.07
H-H *	27.3	2654	3.74

* Williams [54]
 † Mirsky, Cohen [53]

La búsqueda de las posiciones de átomos que minimizan la energía de configuración se

realizó utilizando el método de pivote para optimización global, hemos usado el software desarrollado por el Dr. P. Serra. Este método se describe ampliamente en las Refs. [57, 58, 59]; se trata de encontrar el mínimo global de una dada función $f(\vec{x})$ dentro de un espacio Ω , definido por los parámetros $x(i)$ de la función. Se supone que el conjunto de parámetros que determinan el mínimo global puede encontrarse dentro de dicho espacio.

El método de los pivotes comienza con un dado número de puntos de prueba ubicados dentro del espacio Ω . Si no se conoce nada del problema, esos puntos se eligen totalmente al azar; si en cambio hay alguna información al respecto, es conveniente utilizarla para ubicar los puntos. Se comienza con $N = 2m$ puntos de prueba iniciales, de los cuales m de ellos actuarán como pivotes y los restantes m serán relocalizados. Una selección local de los m pivotes de prueba comienza con la búsqueda de pares de puntos vecinos. Una vez que se han definido los pares, se determina en cada par cual de los dos determina el valor menor de $f(x)$, ese punto se tomará como pivote, el otro será el punto a relocalizar.

Para cada pivote de prueba cuyos valores son $\vec{x}_{B,i}$, se explora el espacio moviendo los puntos a relocalizar $\vec{x}_{R,i}$ alrededor de su correspondiente pivote

$$\vec{x}_{R,i} = \vec{x}_{B,i} + \Delta \vec{x}_i \quad (4.21)$$

donde $\Delta \vec{x}_i$ es un vector generado en forma aleatoria de acuerdo a una función de distribución $g(\Delta \vec{x}_i)$.

El $ClCH_3$ tiene una estructura ortorrómbica con simetría $Cmc21$ (grupo n° 36)[60]; tiene 4 moléculas por celda unidad cuyos parámetros de red son $a = 6.4950$, $b = 5.1390$ y $c = 7.5230$. En la tabla 4.2 presentamos las posiciones atómicas fraccionales.

Tabla 4.2: Coordenadas cristalinas fraccionales correspondientes al compuestos $ClCH$.

Átomo	x	y	z
Cl	0.0	0.1351	0.2500
C	0.0	0.3799	0.4221
H	0.0	0.5730	0.3620
H	0.137	0.3570	0.5040

Con las posiciones atómicas mostradas en la tabla 4.2 y los parámetros de interacción de tabla 4.1, la energía de configuración, que llamaremos energía experimental, vale $E_{exp} = -5.37$ kCal/mol.

Primera Simulación

En esta primera simulación utilizamos el conocimiento de la simetría del cristal. Esto es: dejamos libre la posición del centro de masa y los ángulos de Euler de una sola molécula, y las coordenadas de las restantes moléculas se encuentran utilizando las transformaciones de simetría. Dejamos libre además los parámetros de red a , b y c .

Los valores obtenidos para los parámetros de red son $a = 6.38\text{\AA}$, $b = 5.16\text{\AA}$ y $c = 7.71\text{\AA}$. En la figura 4.2 mostramos los valores de la función $C(s_{\text{simulado}}, s_{\text{experimental}})$ para distintos valores de energía. Para la estructura cuya energía $E = -5.4046\text{kCal/mol}$ la función de comparación vale 0.7, por lo que esa estructura es una buena candidata para representar la estructura cristalina.

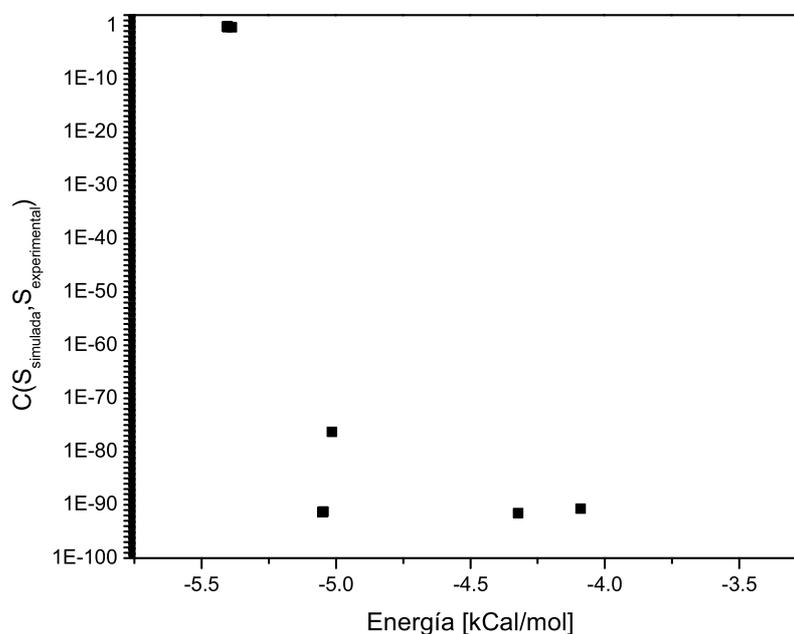


Figura 4.2: Función de comparación para distintas estructuras simuladas, correspondiente a la primera simulación (ver texto).

En la figura 4.3 mostramos la estructura cristalina simulada correspondiente a la energía $E = -5.4046\text{kCal/mol}$ junto a la estructura experimental [60] para su comparación. Vemos que efectivamente son similares.

Segunda Simulación

En este caso no hemos incluido ninguna información adicional. Esto es: hemos dejado libre las posiciones y orientación de todas las moléculas y los valores de los parámetros

de red. Hemos encontrado que la estructura con $a = 6.38\text{\AA}$, $b = 5.16\text{\AA}$ y $c = 7.72\text{\AA}$ tiene una energía $E = -5.4045\text{kCal/mol}$. La función de comparación de esta estructura con la experimental vale 0.5. En la figura 4.4 mostramos las estructuras experimental y simulada para su comparación.

Una de las mayores dificultades en este tipo de simulaciones reside en la elección del potencial de interacción; los resultados obtenidos para el compuesto $ClCH_3$ nos sugieren que la elección de los parámetros intervinientes en el cálculo de la energía de configuración no son inadecuados. Basándonos en los argumentos de transferibilidad arriba expuestos, podemos proponer tales parámetros para la búsqueda de la estructura cristalina de los compuestos TCP y CH. Dicha búsqueda supone un avance en la complejidad de las simulaciones desde el momento en que debemos incrementar de manera importante el número de variables.

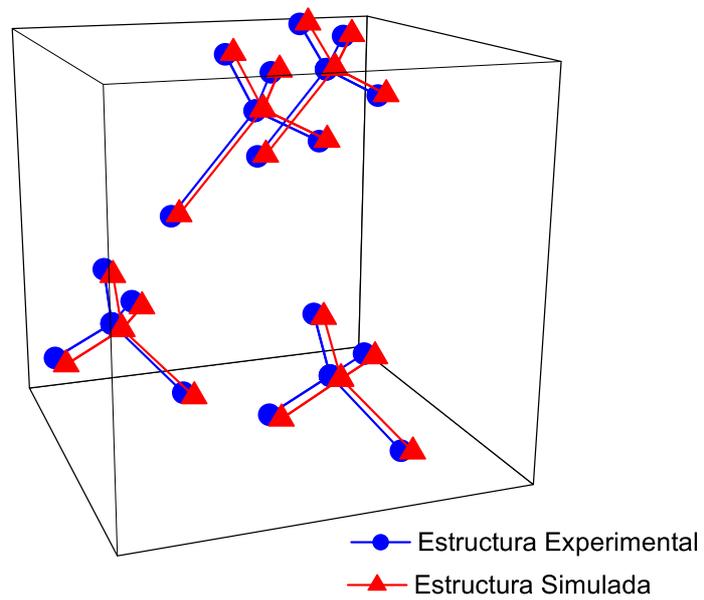


Figura 4.3: Comparación entre la estructura cristalina experimental con la obtenida en la primera simulación (ver texto).

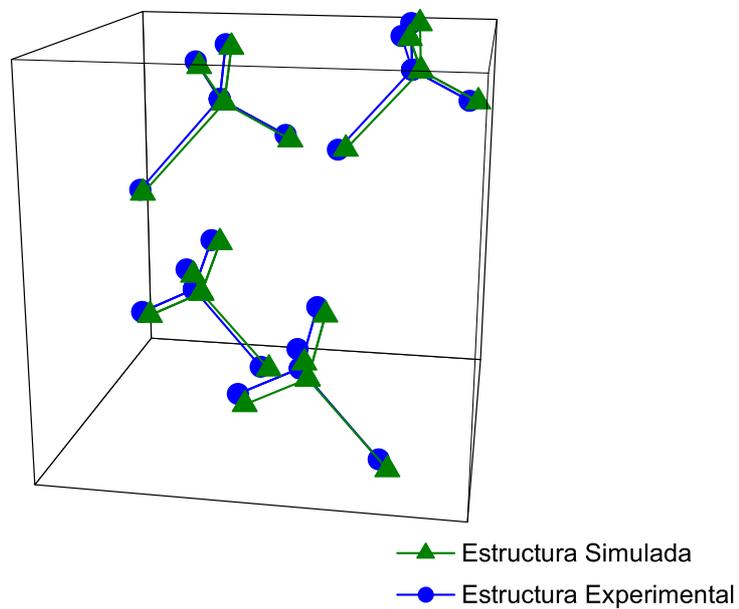


Figura 4.4: Comparación entre la estructura cristalina experimental con la obtenida en la segunda simulación.

Capítulo 5

N-Alcanos

El 1,2,3 Tricloropropano (TCP) y el 1-Clorohexano son compuestos correspondientes al grupo de los alcanos clorados. Como anticipamos en la introducción, estos compuestos presentan un comportamiento dependiente de su historia térmica, alcanzando un estado desordenado al ser enfriados de forma brusca desde su estado líquido. En este capítulo presentamos los resultados de las mediciones de ATD, RCN y Scattering de Neutrones y su correspondiente análisis.

*Y pensar que todo esto estará
alguna vez habitado por la muerte.
(Textos Costeños - Gabriel García Márquez)*

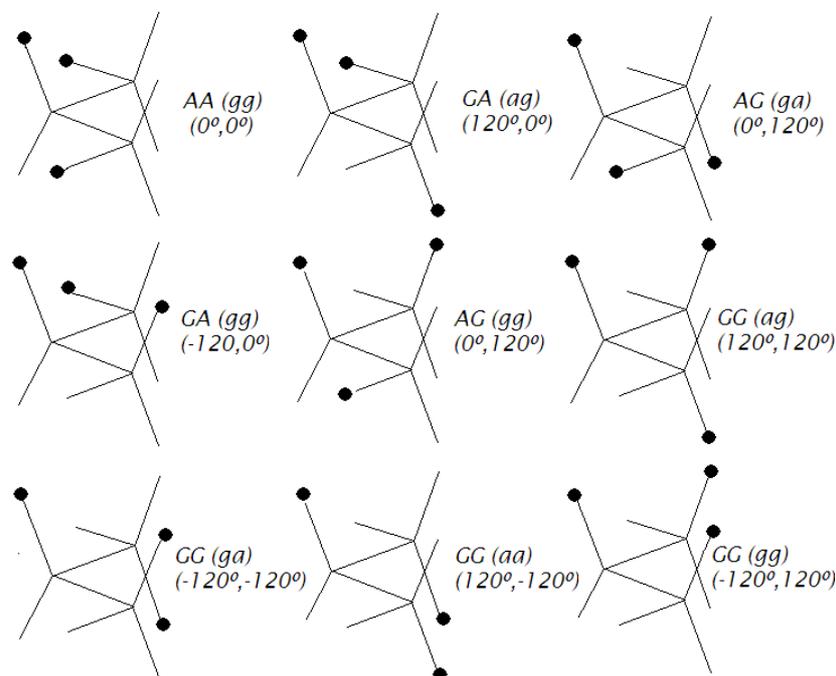


Figura 5.1: Las nueve posibles configuraciones del TCP.

5.1 Las Moléculas

El 1,2,3 Tricloropropano (TCP) pertenece a la familia de los propanos halogenados, y ha sido previamente investigado por medio de espectroscopía vibracional [61, 62] y difracción de electrones en su fase gaseosa [63]. El 1,2,3 Tricloropropano con idénticos halógenos tiene nueve posibles configuraciones. Ellas se denominan A (anti) y G (gauche), de acuerdo a la posición de los halógenos vecinos [61]. En la figura 5.1 mostramos esas posibles configuraciones. Los ángulos (θ_1, θ_2) determinan las posiciones de los halógenos respecto del plano generado por los carbonos. Desafortunadamente no existe un acuerdo general para la nomenclatura en este tipo de compuestos, y nosotros nos hemos decidido por la utilizada en la referencia [63]. Utilizando mecánica molecular conjuntamente con un campo de fuerzas MM+ (este campo de fuerzas es una extensión del campo MM2 [64]) incluidos en programas standard de análisis de estructura molecular como por ejemplo GHEMICAL, hemos calculado las energías conformacionales para cada una de las configuraciones, y a esto lo mostramos en la figura 5.2

Realizando cortes para distintos valores de θ_1 o θ_2 es posible ver las barreras de potencial entre distintas configuraciones. La figura 5.3 muestra tres cortes, correspondientes a $\theta_2 = 120, \theta_2 = 0$ y $\theta_1 = 120$. Podemos observar que la configuración de mínima energía

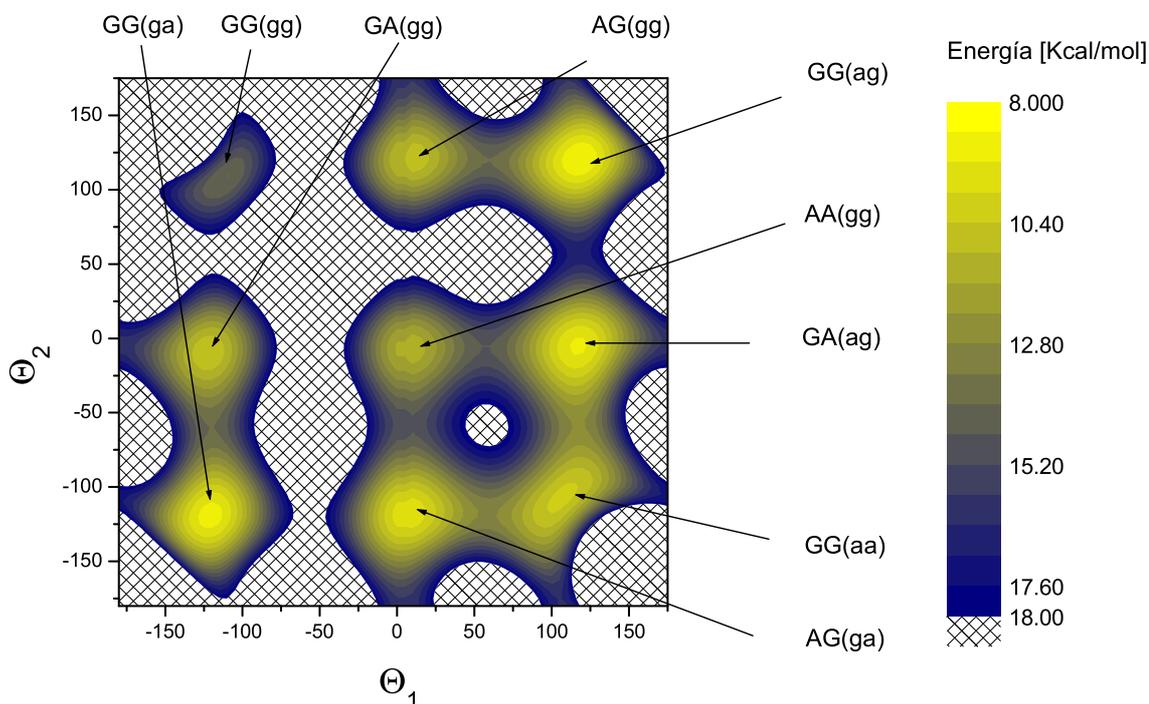


Figura 5.2: Mapa de energías correspondiente a distintos valores de θ_1 y θ_2 .

corresponde a GG(ag). Como veremos más adelante los valores de estas barreras serán comparables con los resultados experimentales.

Tres de esos conformeros teóricos se han detectado en la fase de vapor [63], con concentraciones relativas de 68%, 28% y 4% para GG(ag), GA(ag) y GA(gg), respectivamente. Estudios espectroscópicos [61] han verificado la existencia de esos conformeros en el líquido a temperatura ambiente, pero sólo uno estaba presente en cristales a baja temperatura (ver figura 5.4). Sin embargo, otros autores han informado la existencia de dos conformeros en TCP a 90 K [65]

El segundo compuesto estudiado, perteneciente a la familia de los N-Alcanos, es el 1-Clorohexano (1CH). En la figura 5.5 mostramos la molécula de 1-Clorohexano que, como vemos, consta de un grupo $-\text{CH}_2\text{Cl}$ en una de sus terminales y un grupo $-\text{CH}_3$ en la otra. Los conformeros posibles serán entonces aquellos generados por la rotación del primer grupo, siendo el mostrado en la figura 5.5 el correspondiente a la mínima energía. En la figura 5.6 mostramos la energía conformacional como función del ángulo de rotación del grupo $-\text{CH}_2\text{Cl}$ y del grupo $-\text{CH}_3$, siendo el ángulo $\theta = 0$ el correspondiente a la configuración de mínima energía. El cálculo de esta energía se realizó, al igual que en el caso del TCP, utilizando mecánica molecular con un campo de fuerza MM+.

Se sabe además, que los compuestos orgánicos en cadena son capaces de existir en más

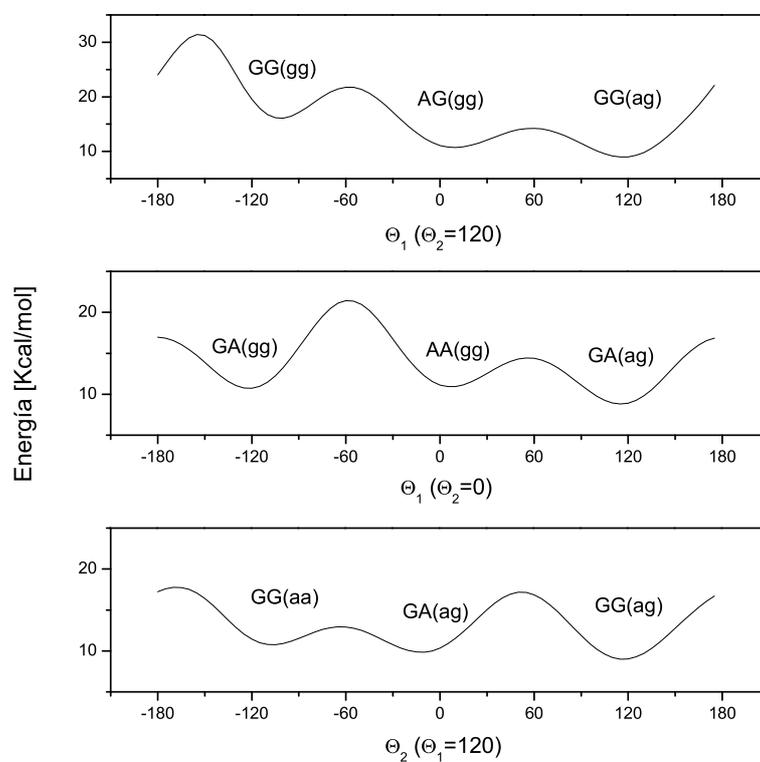


Figura 5.3: Barreras de potencial del compuesto TCP, entre diferentes configuraciones. Los valores de energía fueron calculados utilizando mecánica molecular.

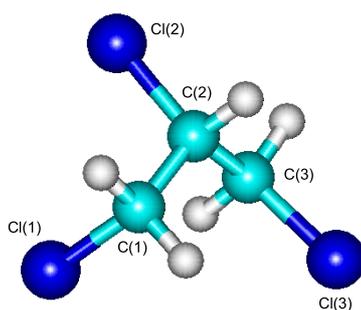


Figura 5.4: Molécula de TCP en su configuración más probable, GG (ag).

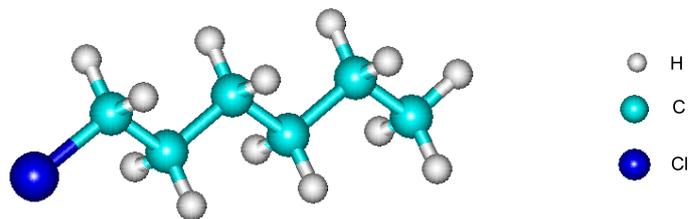


Figura 5.5: Configuración de mínima energía del compuesto 1-Clorohexano.

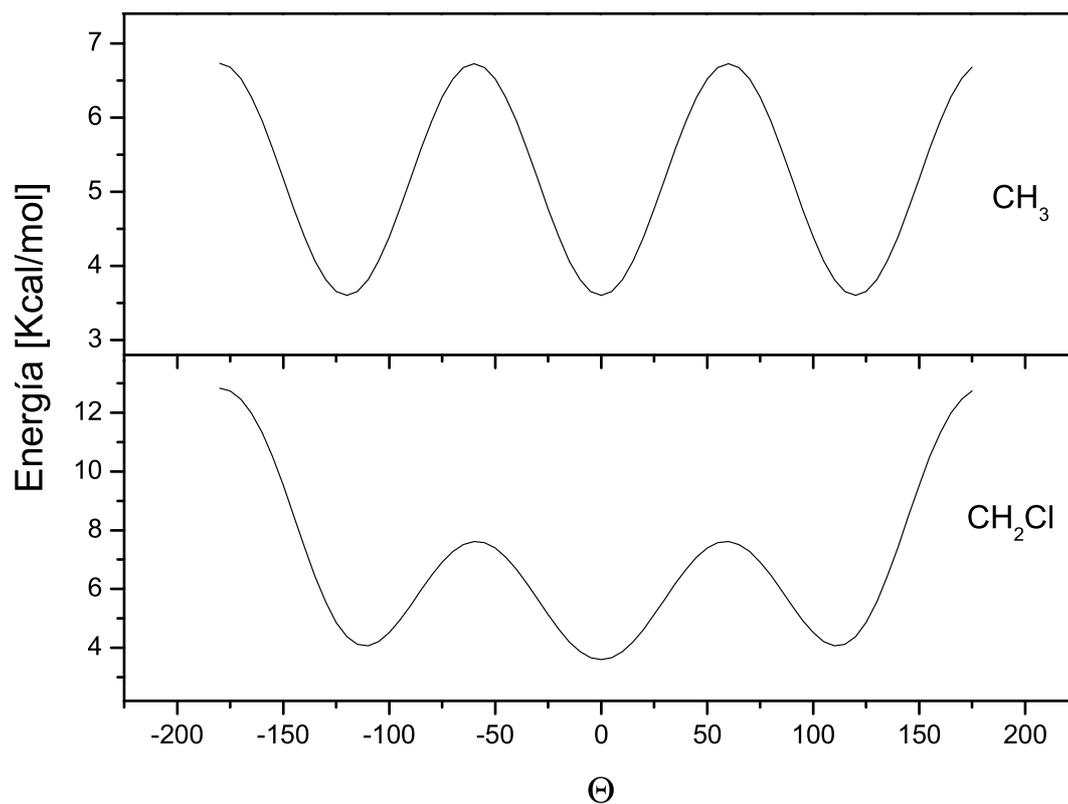


Figura 5.6: Barreras de potencial del compuesto CH_3 entre diferentes configuraciones. Los valores de energía fueron calculados utilizando mecánica molecular.

de una forma de estado sólido, dependiendo no solo de su composición sino también de su historia térmica, como se ha observado en algunos n-alkyl bromides [66, 67].

Ambos compuestos, con 99% de pureza, fueron adquiridos en Sigma-Aldrich (números de catálogo 11,012-4 para el TCP, 23,846-5 para el CH). Se utilizaron dos lotes diferentes, el primero fue utilizado para las mediciones de DTA y RCN, mientras que el segundo lote se usó para los experimentos de scattering de neutrones. Se obtuvieron espectros de alta resolución de NMR para comprobar la pureza de los compuestos correspondientes al primer lote. Los compuestos se utilizaron sin una purificación extra. Las muestras fueron enfriadas de dos maneras diferentes: enfriado brusco, que significa sumergir en nitrógeno líquido desde temperatura ambiente; y enfriado lento, a razón de 1 K/min como máximo.

Se utilizaron diferentes diámetros de portamuestras para cada método experimental: para las mediciones de ATD se utilizaron ampollas de vidrio con diámetro de $\phi = 5\text{mm}$, y $\phi = 10\text{mm}$ para las mediciones de RCN. El portamuestra utilizado para scattering de neutrones era de vanadio de 8mm de diámetro.

5.2 1,2,3-Tricloropropano. Resultados Experimentales

5.2.1 Aspectos Termodinámicos

En la figura 5.7 mostramos las trazas de DTA correspondientes al compuesto 1,2,3-Tricloropropano, enfriado lentamente y de forma brusca. En el caso de enfriado lento aparece solamente un pico endotérmico a $T_m = 259\text{K}$ correspondiente a la fusión (figura 5.7 (a)). Llamaremos fase I al estado que se alcanza por debajo de los 259K, enfriando lentamente la muestra. De la figura 5.7 (b) podemos observar que al enfriar bruscamente la muestra aparece lo que parece ser un estado vítreo, esto es, podemos ver que alrededor de los 140K aparece un salto en ΔT en forma de escalón; este cambio está asociado a un salto del calor específico [68], típico de las transiciones vítreas [69], hacia un estado de líquido sobreenfriado.

Alrededor de los 155K el sistema presenta un pico exotérmico que, como veremos más adelante, podemos asociar a una transición del líquido sobreenfriado. Veremos que al enfriar bruscamente, aparece a bajas temperaturas una nueva fase que llamaremos II. Dependiendo de la velocidad de calentamiento, uno o dos picos exotérmicos aparecen cerca de 170 y 180K. Estos picos corresponden a transformaciones sólido-sólido hacia la fase I, probablemente a través de fases intermedias [70]. El pico endotérmico a 259K corresponde a la fusión de esta última forma.

Los resultados del análisis de DTA nos permiten concluir que entre 77 y 270K, el TCP puede existir en un estado vítreo ($T < 146\text{K}$) y al menos dos fases monotrópicas (formas I y II). Esto significa que si calentamos la muestra desde un estado de baja temperatura, obtenido al enfriar la muestra de manera brusca, llegaremos a la fase I atravesando la fase II. Si desde la fase I volvemos a enfriar no volveremos a encontrar la fase II.

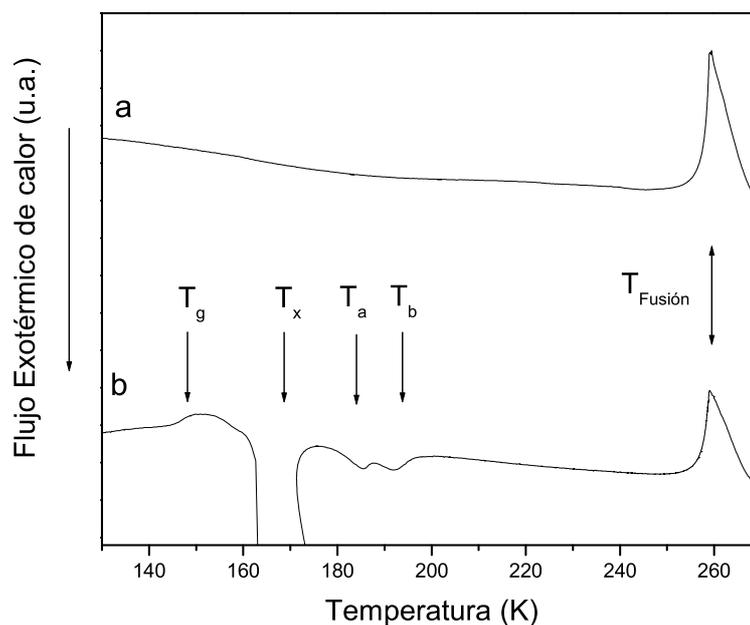


Figura 5.7: Corridas de DTA para TCP. Las trazas a y b han sido obtenidas enfriando la muestra lentamente y de forma brusca respectivamente.

5.2.2 Aspectos Estructurales

Mediciones de RCN

Los vidrios y amorfos son sólidos aperiódicos y contienen un gran número de sitios nucleares topológicamente no equivalentes. En vidrios convencionales tenemos siempre una distribución de deformaciones locales (ángulos y distancias de enlaces, por ejemplo) lo cual resulta en una distribución de gradientes de campo eléctrico. En vez de encontrar una serie de picos bien definidos, como en el caso de los sólidos ordenados, esperamos encontrar en materiales desordenados líneas de resonancia inhomogéneamente ensanchadas, es decir, una distribución de $f(\nu)$ [71]. En otras palabras, la forma de línea nos dará información del grado de desorden que muestra el sistema.

El espectro de RCN de la fase cristalina (fase I, obtenida al enfriar lentamente el compuesto), correspondiente al compuesto TCP, consiste en tres líneas ($\nu_\alpha, \nu_\beta, \nu_\gamma$) de la misma intensidad y ancho (< 5 kHz), asociadas a cada cloro de la molécula, lo cual implica que todas las moléculas en la celda unidad son equivalentes.

Cuando la muestra se enfría de manera brusca el espectro de RCN consiste en una línea ancha con cierta estructura. En la figura 5.8 mostramos la evolución de la forma de línea desde 77K a 200K. A bajas temperaturas se observa una línea muy ancha con una estructura bien definida. A medida que aumentamos la temperatura se observan cuatro

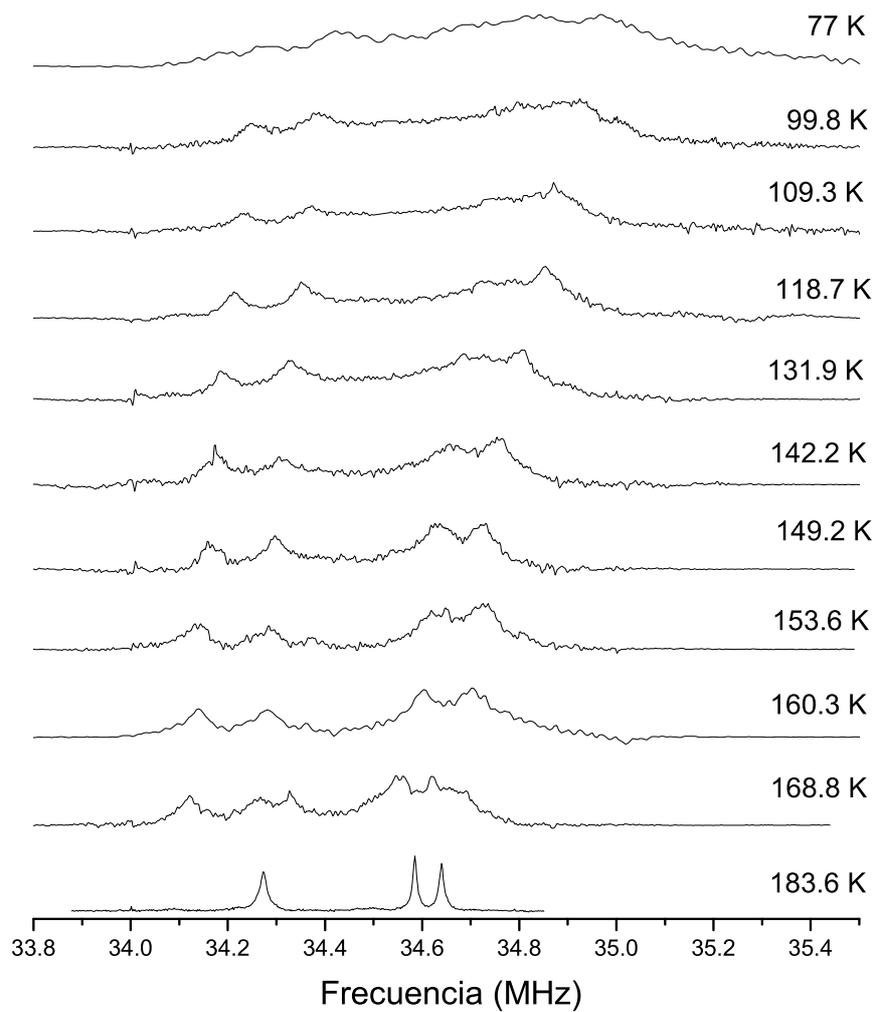


Figura 5.8: Dependencia con la temperatura del espectro de RCN para la muestra TCP en su fase de enfriado brusco.

picos anchos de resonancia, y por encima de 170K se observan, además, los tres picos correspondientes a la fase de enfriado lento.

La figura 5.9 muestra una deconvolución del espectro de RCN entre 100K y 160K. Para temperaturas entre 77K y T_g es posible lograr un buen ajuste de la curva con cuatro líneas lorentzianas y una gaussiana. Esta última línea está asociada al estado altamente desordenado observado en las mediciones de DTA. Por otra parte los picos lorentzianos los asociamos a un estado más ordenado que hemos llamado fase II, por lo que podemos decir que esta fase se extiende desde las bajas temperaturas hasta la transición sólido-sólido en T_b . La intensidad de estos cuatro picos, corregidos por efectos de la relajación T_2 , están en las proporciones 1:1:2:2. Dado que la molécula tiene tres cloros no equivalentes, existen entonces al menos dos moléculas no equivalentes en la celda unidad. Del ancho de los picos lorentzianos ($\Delta\nu \simeq 70$ kHz) podemos concluir que estamos frente a un estado con desorden orientacional o conformacional [44, 72]

La figura 5.10 muestra la dependencia con la temperatura del área correspondiente a cada línea. Podemos observar que entre 77K y T_g la señal del estado amorfo (línea gaussiana) parece desaparecer, mientras que la señal proveniente de la fase más ordenada (fase II), permanece aproximadamente constante, y a partir de T_x comienza a aparecer la fase I. Debemos hacer notar que, al aparecer, los picos de la fase I son considerablemente más anchos que los obtenidos al enfriar lentamente la muestra. Al aumentar la temperatura el ancho decrece significativamente acercándose a los valores correspondientes a la muestra cristalina. [2]

Si observamos el comportamiento del área total (fig. 5.11), vemos que, entre los 120 y 190 K presenta un valor inferior al previsto por el comportamiento de la magnetización con la temperatura $1/T$ (ley de Curie), una claro signo de pérdida de señal. La señal proveniente de la fase desordenada se hace progresivamente más ancha, por lo que la disminución del área de la misma no corresponde a una desaparición de la fase, sino a una incapacidad del método experimental para detectarla, además la RCN no es capaz de detectar el líquido sobreenfriado debido a los movimientos que promedian a cero el gradiente de campo eléctrico. Proponemos la existencia de líquido sobreenfriado más allá de T_x , hasta T_a , temperatura en la cual recuperamos toda la señal.

Mediciones con Scattering de neutrones

Con el advenimiento de los reactores nucleares, los neutrones térmicos se han convertido en una herramienta extremadamente útil para investigar la estructura de la materia. La utilidad de los neutrones térmicos reside en sus propiedades básicas. El valor de la masa de los neutrones térmicos se corresponde con una longitud de onda de de Broglie del orden de las distancias interatómicas en líquidos y sólidos. Además, el hecho de que los neutrones no tengan carga eléctrica, no sólo permite que penetren profundamente en la muestra, sino que además lleguen cerca de los núcleos; los neutrones sufren scattering producido por las fuerzas nucleares. Un ejemplo importante son los hidrógenos, transparentes para

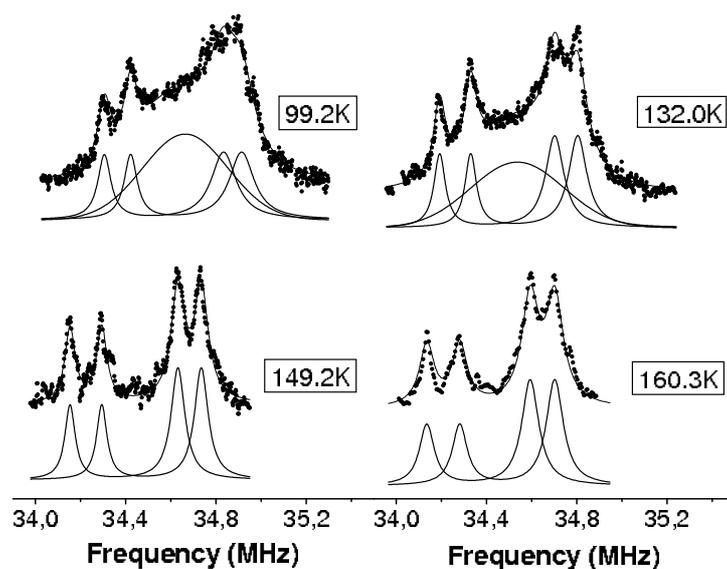


Figura 5.9: Deconvolución de los espectros de RCN a diferentes temperaturas. Las líneas sólidas son las líneas ajustadas (cuatro lorentzianas y una gaussiana). Los puntos corresponden a los datos experimentales. Nótese el decaimiento de la intensidad de la línea correspondiente a la fase amorfa (línea más ancha) al aumentar la temperatura desde 99 K a 149 K.

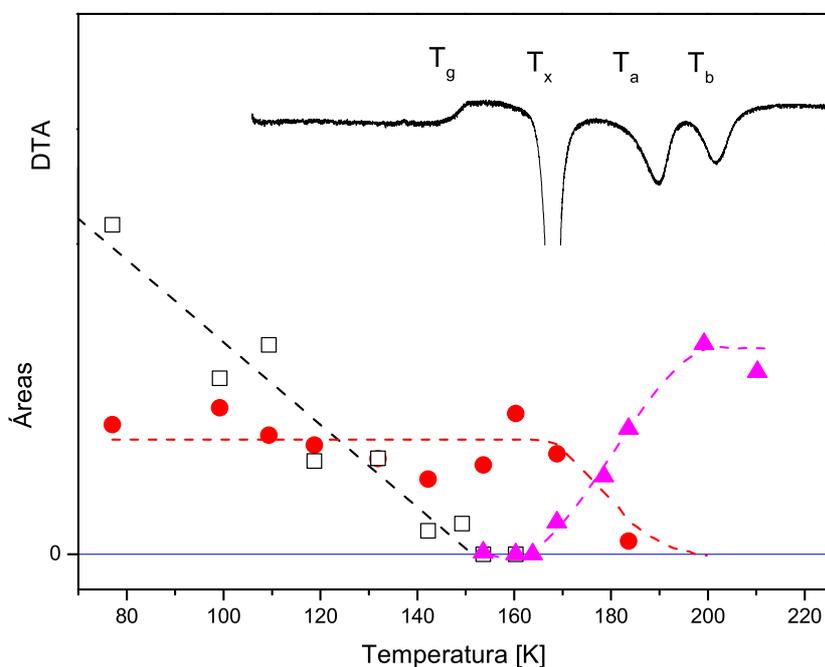


Figura 5.10: Dependencia con la temperatura del área total de las líneas de RCN correspondientes al compuesto TCP. : □: fase amorfa; ●: forma II; ▲: forma I. Las líneas de trazos son guías para los ojos. Se muestra además una corrida de DTA para comparación

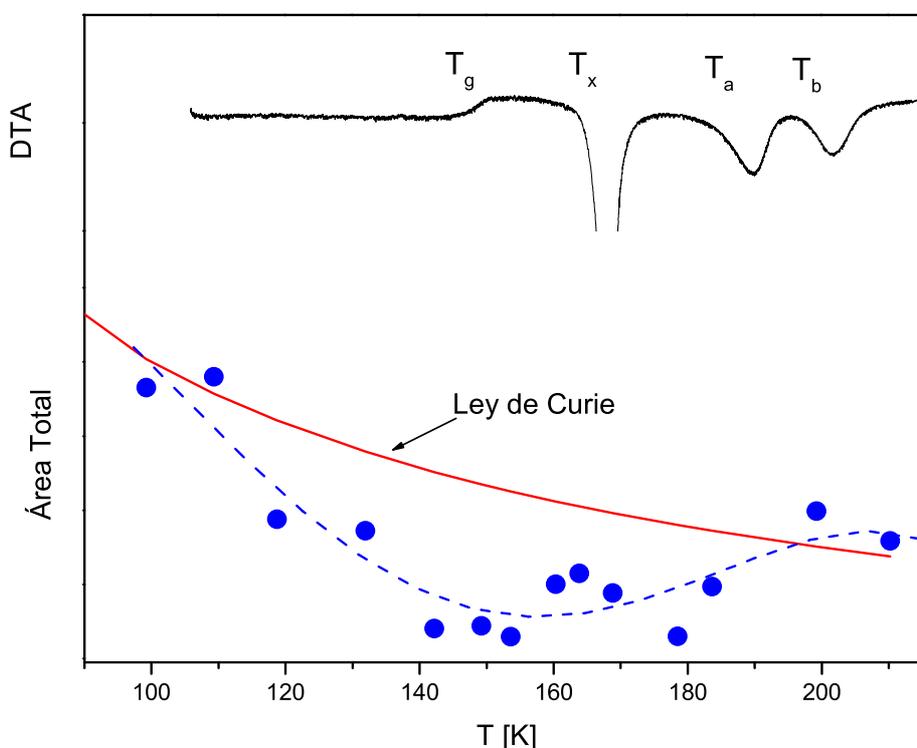


Figura 5.11: Dependencia con la temperatura del área total suma de las líneas de RCN correspondientes al compuesto TCP. La línea sólida corresponde al comportamiento $1/T$ dado por la ley de Curie. La línea discontinua es una guía para los ojos. Se muestra además una corrida de DTA para comparación

los rayos X pero producen scattering muy fuerte a los neutrones.

La figura 5.12 muestra el espectro obtenido para el TCP en estado líquido, también mostramos la contribución intramolecular, obtenida ajustando la curva experimental para $k > 5$.

La transformada de Fourier de $S(k)$, una vez deducida la contribución intramolecular, nos dará la función de correlación espacial $G(r)$; la figura 5.13 nos muestra dicha función. Para obtener información acerca de las correlaciones de corto alcance será necesario realizar simulaciones numéricas (Reverse Monte Carlo, Dinámica Molecular, etc); asimismo de la figura 5.13 podemos deducir que la primera esfera de coordinación (esfera dentro de la cual se encuentran los primeros vecinos) del líquido se encuentra alrededor de los 6 Å.

Seguidamente enfriamos de manera brusca a 50K y llevamos el compuesto hasta temperatura ambiente a razón de 1K/min, deteniéndonos, para realizar mediciones con alta estadística, en las temperaturas 120 K ($< T_g$); 155 K (entre T_g y T_x); 175 K (entre T_x y T_a) y 195 K (por encima de T_b). En la figura 5.14 se encuentran resumidos los resultados.

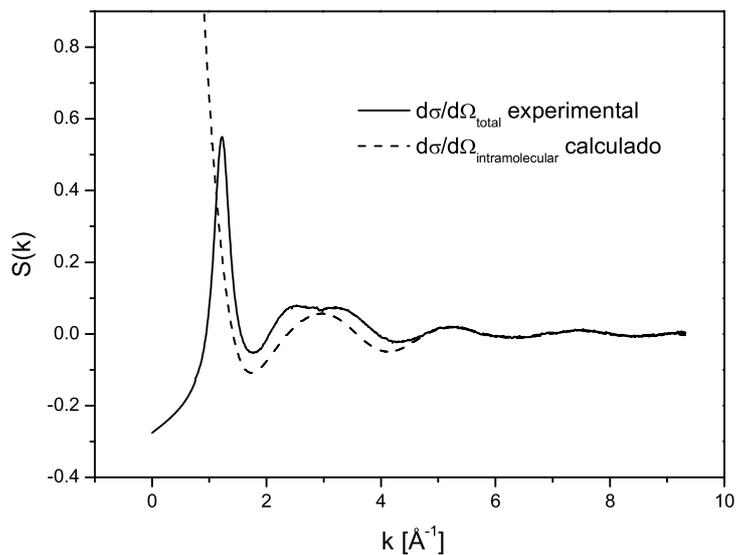


Figura 5.12: Espectro de scattering del TCP líquido, experimental y factor de forma intramolecular.

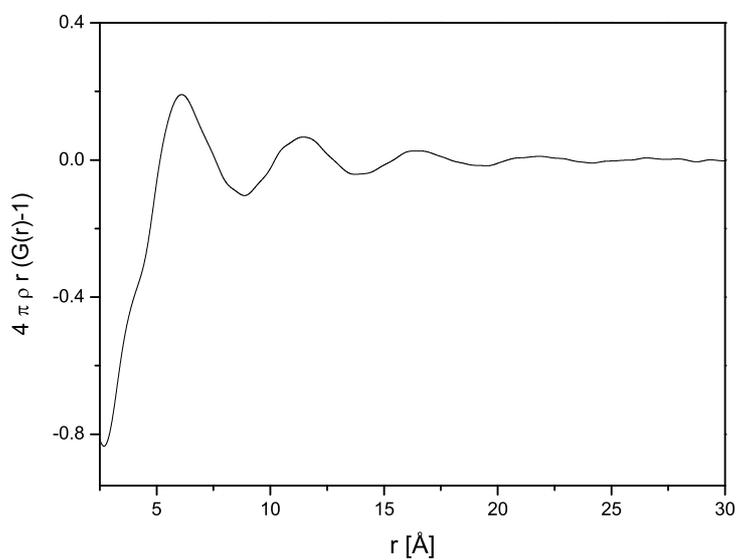


Figura 5.13: Función de correlación de pares correspondiente a la fase líquida del TCP.

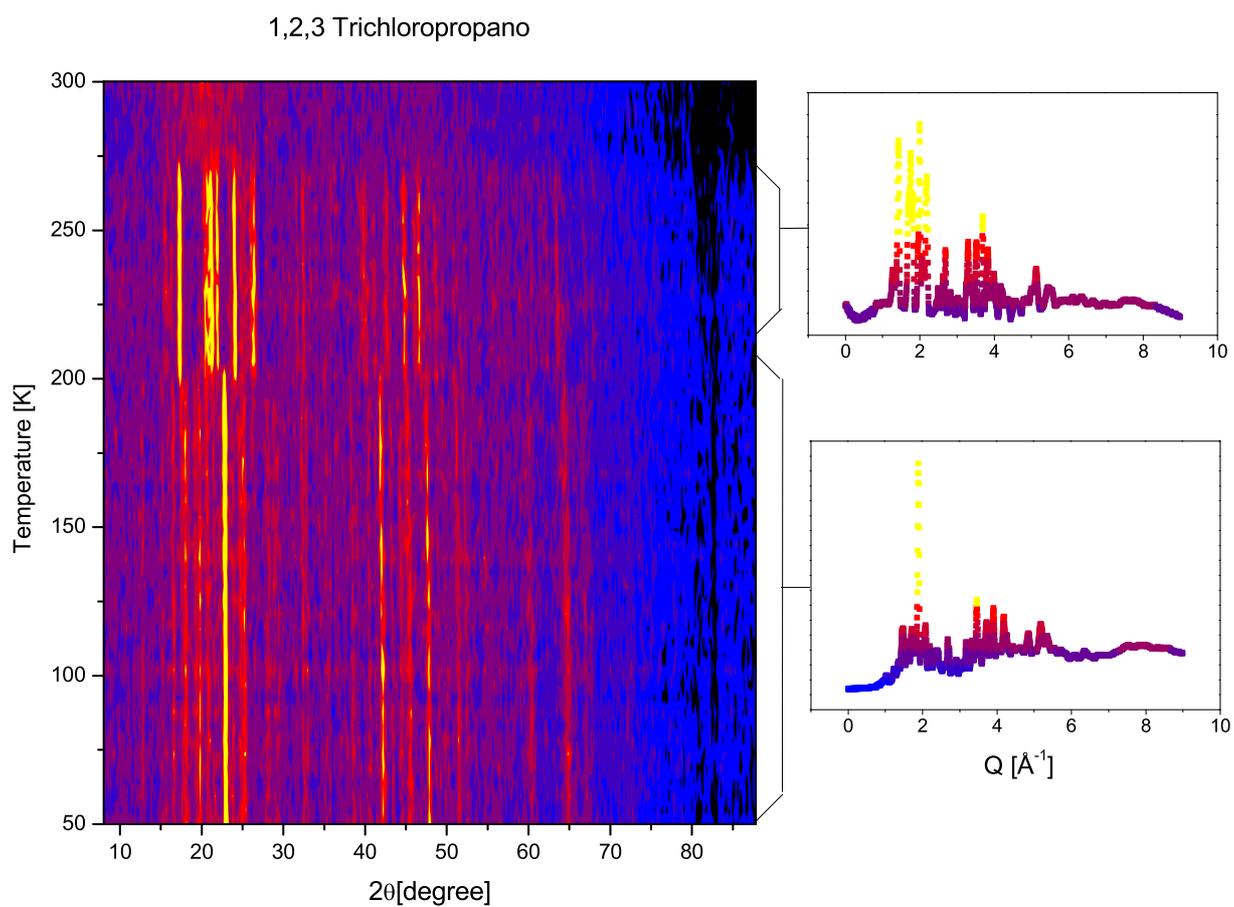


Figura 5.14: Evolución térmica de los espectros de scattering de neutrones correspondientes al compuesto TCP cuando es enfriado de manera brusca.

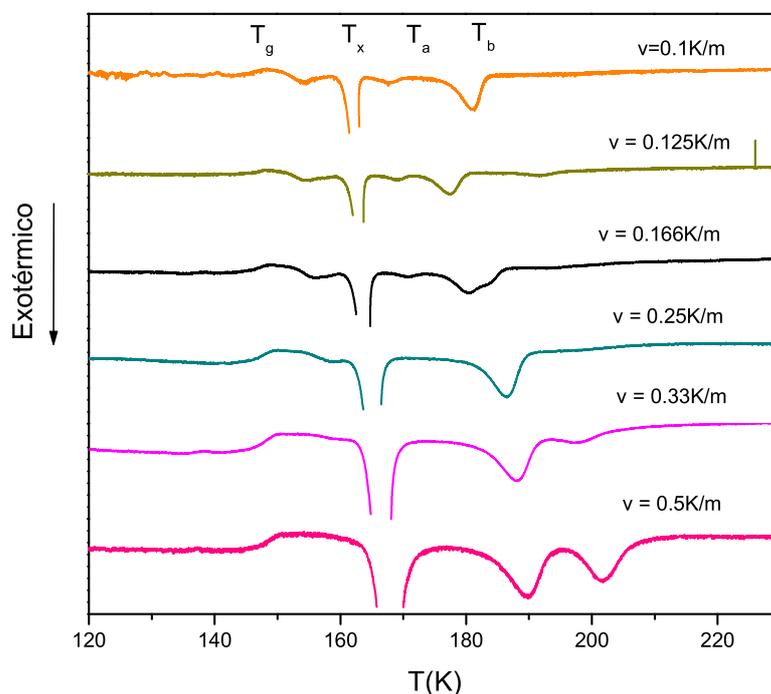


Figura 5.15: Trazas de DTA para la fase de enfriado brusco del TCP, a diferentes velocidades de calentamiento.

Para las primeras tres temperaturas se observó el mismo espectro, un conjunto de líneas de Bragg que nos asegura la existencia de orden de largo alcance, también podemos observar un espectro de scattering difuso (la señal observada debajo de los picos de Bragg) que nos sugiere fluctuaciones respecto de las posiciones de equilibrio [73], es decir, algún tipo de desorden. Por encima de los 195 K la estructura de picos de Bragg es significativamente distinta, por lo que podemos afirmar que T_b corresponde a una transición estructural.

Por último, la transición que ocurre en T_b corresponde al paso hacia una fase cristalina con orden de corto y largo alcance, según nos revelan los espectros de RCN y neutrones.

5.2.3 Cinética de las Transiciones

La figura 5.15 muestra trazas de DTA obtenidas para las velocidades de calentamiento de 0.1, 0.125, 0.166, 0.25, 0.33 y 0.5 K min⁻¹. Las temperaturas de transición T_g , T_x y $T_{a,b}$ se mueven hacia temperaturas mayores, indicando una naturaleza cinética de dichas transiciones.

Utilizando los datos mostrados en la figura 5.15 y los métodos de análisis descriptos en

la sección 2.3.2 del capítulo 2 podemos encontrar los parámetros cinéticos correspondientes a la transición vítrea y a la recristalización observada en las mediciones de ATD y de scattering de neutrones alrededor de los 200 K.

Primeramente utilizamos el método de Kissinger para obtener el valor de la energía de activación correspondiente a la transición vítrea. La figura 5.16 muestra los gráficos propuestos por el método de Kissinger. La energía de activación se obtiene de las pendientes de cada recta. Los valores obtenidos para la energía de activación son $E \approx 24$ y $E \approx 28$ Kcal/mol

Para el caso de la transición sólido-sólido II→I (transición observada en las trazas de ATD y espectros de neutrones), hemos realizado un estudio completo utilizando los métodos de análisis descritos.

Hemos iniciado el análisis con el método de Ozawa, este método nos permitirá obtener el valor del parámetro n que caracteriza el mecanismo de crecimiento y la dimensionalidad del cristal. Hemos graficado $\log_{10}[-\ln(1-x)]$ versus $\log_{10}Q$ para valores de x correspondientes a distintas temperaturas; el ajuste se realizó de forma simultánea, de modo que hemos obtenida una misma pendiente (un mismo n) para cada recta. Hemos encontrado $n = 2$. La figura 5.17 nos muestra los ajustes realizados.

El valor de $n = 2$ nos revela que estamos frente al crecimiento de la nueva fase en borde de grano con nucleación instantánea [74].

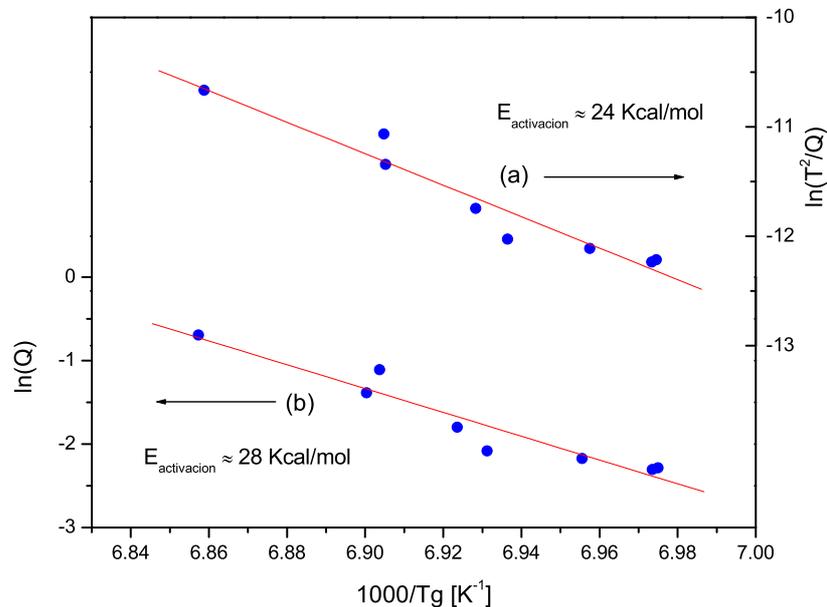


Figura 5.16: Método de Kissinger para la determinación de la energía de activación correspondiente a la transición vítrea del compuesto TCP. Donde Q es la velocidad de calentamiento y T_g la temperatura a la que se produce la transición vítrea.

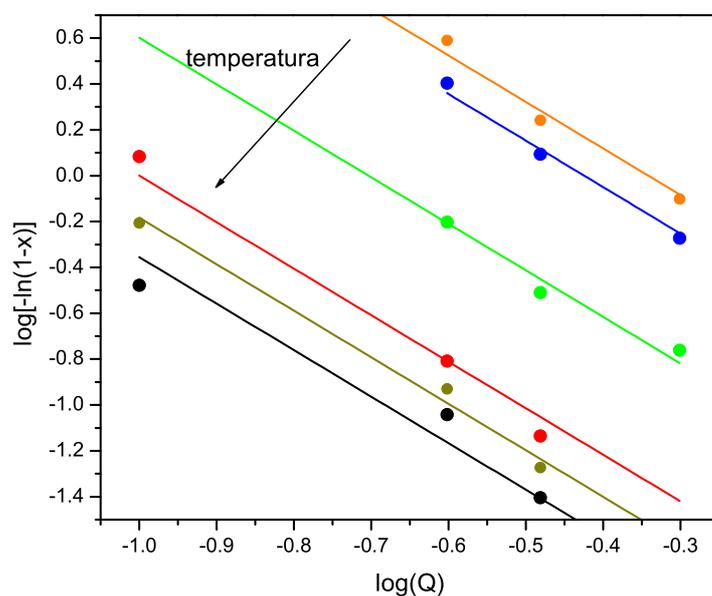


Figura 5.17: Método de Ozawa para la obtención del parámetro n (ver texto) correspondiente a la transición sólido-sólido (forma II \rightarrow forma I) del compuesto TCP. x es la fracción transformada y Q la velocidad de calentamiento.

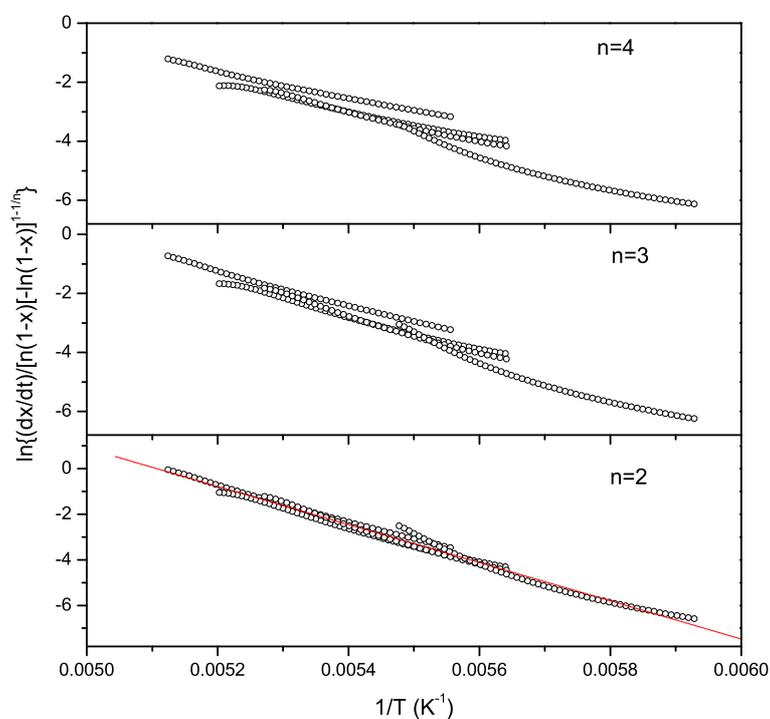


Figura 5.18: Método PCM para la obtención del parámetro n (ver texto) correspondiente a la transición sólido-sólido (forma II \rightarrow forma I) del compuesto TCP.

Otro método que nos permite encontrar el valor del parámetro n es aquel que hemos denominado PCM. En este caso graficamos $\ln\left(\frac{dx/dt}{n(1-x)[- \ln(1-x)]^{1-1/n}}\right)$ versus $1/T$ para diferentes valores de n ; sólo en el caso correcto será posible ajustar simultáneamente todas las curvas. La figura 5.18 nos muestra los gráficos para distintos valores de n

Para el caso $n = 2$ vemos que es posible un ajuste simultáneo por una recta; de la pendiente de dicha recta podemos obtener el valor de la energía de activación, y en este caso el valor es de 8.3 Kcal/mol.

De los ajustes realizados con los métodos de Ozawa y PCM podemos concluir que el valor del parámetro n es 2, conociendo este valor podemos usar el método de Coats-Redfern-Sestak para obtener la energía de activación. La figura 5.19 nos muestra el gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $1/T$ para distintas velocidades de calentamiento. Nuevamente ajustamos simultáneamente las curvas y obtenemos (usando el hecho de que $n=2$) un valor para la energía de activación de 7.1 Kcal/mol.

Seguidamente el método de Ozawa-Chen nos permite calcular el valor de la energía de activación. La figura 5.20 muestra el gráfico de $\ln(T^2/Q)$ versus $1/T$ para diferentes fracciones x . El valor obtenido para la energía de activación es 6.7 Kcal/mol.

Por último utilizamos el método de Kissinger y la aproximación descrita en teoría para obtener dos valores de energía de activación. Estos valores son 5.7 Kcal/mol y 6.1 Kcal/mol para el método sin y con aproximaciones respectivamente. El gráfico 5.21 muestra los resultados obtenidos.

La tabla 5.1 nos muestra los valores de la energía de activación según el método de análisis utilizado

Tabla 5.1: Energías de activación obtenidas por medio de los diferentes métodos

Método	Energía [Kcal/mol]
PCM	16.7 ± 0.1
Coats-Redfern-Sestak	14.4 ± 0.2
Ozawa-Chen	12.8 ± 0.6
Kissinger	11.4 ± 0.6
Kissinger aprox.	12.2 ± 0.6

Si bien no hemos encontrado energías de activación, correspondientes a los procesos cinéticos, en sistemas similares a los n-alcanos, podemos intentar una comparación con otros compuestos. M.Abu El-Oyoun [36] encuentra para el compuesto $Bi_{10}Se_{90}$ una energía entre 44.7 y 46.2 kCal/mol para la transición vítrea, y 21 kCal/mol para la cristalización. Yan Xin Zhuang *et al.* [75] encuentran para el $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10-x}Fe_xBe_{22.5}$ que la energía asociada a la transición vítrea es del orden de 100 kCal/mol mientras que para la cristalización encuentran un valor de 40 kCal/mol. Podemos ver que en estos casos los valores correspondientes a las transiciones vítrea también son mayores que los de cristalización.

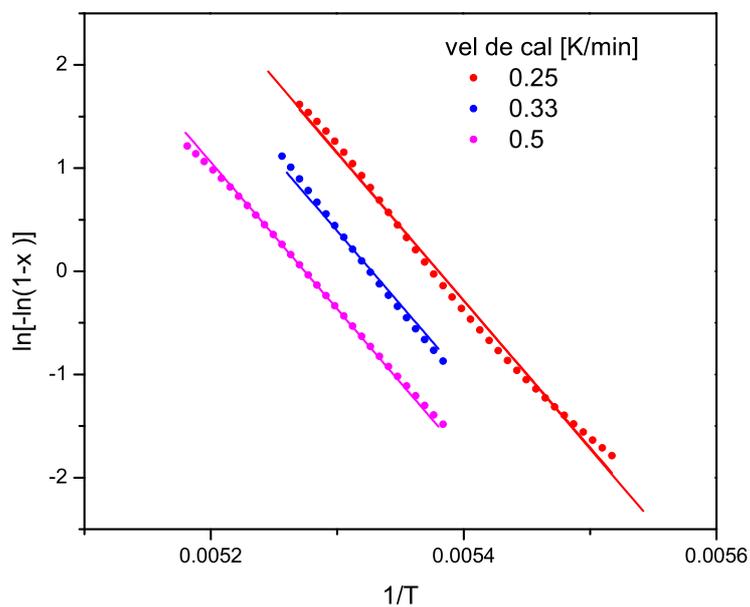


Figura 5.19: Método de Coats-Redfern-Sestak para la obtención de la energía de activación correspondiente a la transición sólido-sólido (forma II \rightarrow forma I) del compuesto TCP.

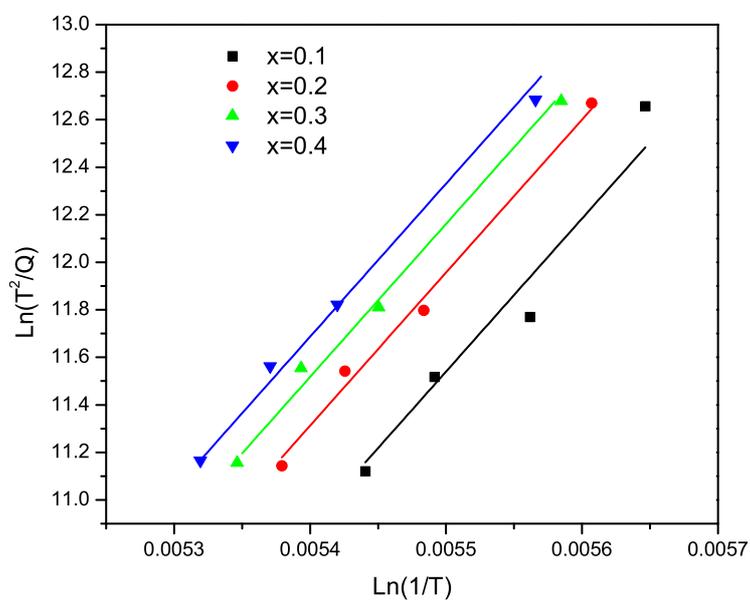


Figura 5.20: Método de Ozawa-Chen para la obtención de la energía de activación correspondiente a la transición sólido-sólido (forma II \rightarrow forma I) del compuesto TCP.

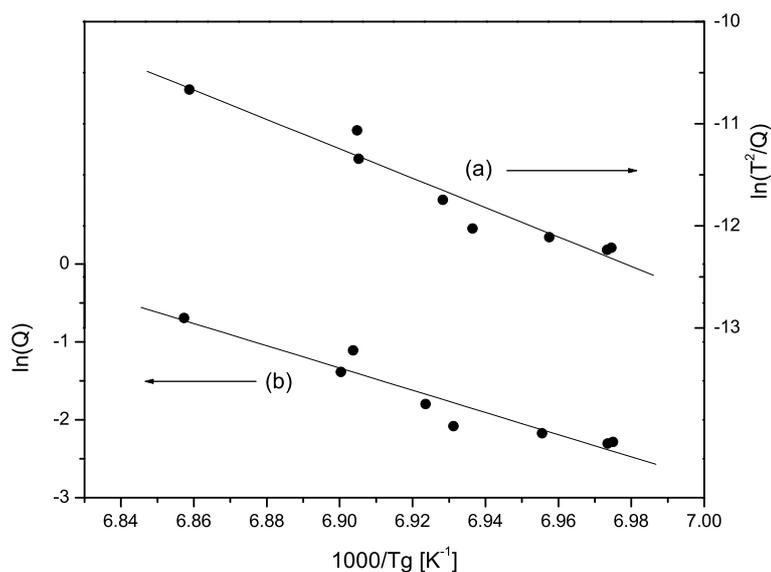


Figura 5.21: Método de Kissinger para la obtención de la energía de activación correspondiente a la transición sólido-sólido (forma II → forma I) del compuesto TCP.

5.2.4 Aspectos Dinámicos

Dependencia térmica de la frecuencia de resonancia

Tal como se ha desarrollado en el cap 2, el comportamiento de la frecuencia de resonancia como función de la temperatura puede ser descrito por la ecuación de Bayer-Kushida (2.20), esta ecuación tiene en cuenta las variaciones del GCE debido a las vibraciones moleculares. La evolución térmica de la frecuencia de resonancia nos dará entonces información acerca de frecuencias libracionales del sistema. En la figura 5.22 mostramos las frecuencias de resonancia de las distintas líneas, ν_α, ν_β y ν_γ correspondientes a la forma I, y ν_1, ν_2, ν_3 y ν_4 correspondientes a la forma II.

En un trabajo previo, analizando el comportamiento de las frecuencias de resonancia con la temperatura por medio del formalismo de Bayer, se ha mostrado que en la forma I, ν_α y ν_γ se pueden asociar al Cl(3) y Cl(1), respectivamente, y ν_β al cloro central Cl(2), como mostramos en la figura 5.4[76]. Una asignación similar puede ser realizada también para la forma II. La dependencia térmica de ν_1 y ν_2 es bastante similar a la de la línea ν_β , mientras que los comportamientos de las líneas ν_3 y ν_4 son similares a aquellos correspondientes a ν_α y ν_γ respectivamente. Por lo anterior es posible suponer que la estructura molecular es la misma en ambas fases y asignamos entonces a las líneas ν_3 y ν_4 el valor $A_l^{\alpha, \gamma}$, calculado para las líneas ν_α y ν_γ , y el valor A_l^β de la línea ν_β a las líneas ν_1 y ν_2 .

El ajuste de las frecuencias de resonancia, utilizando la ecuación (Bayer-Kushida) nos

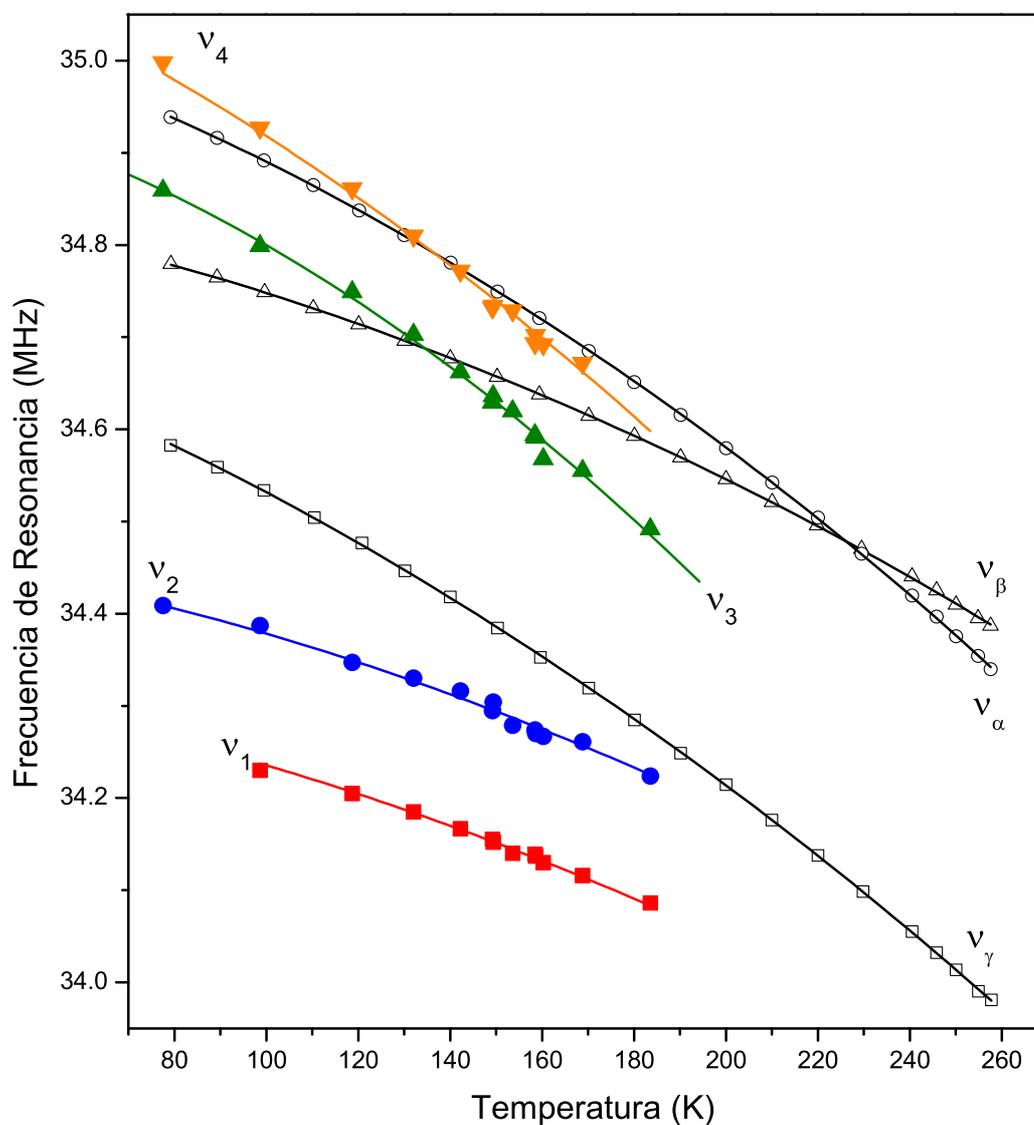


Figura 5.22: Dependencia con la temperatura de las frecuencias de transición de RCN para TCP. Las líneas α , β y γ corresponden a Cl(3), Cl(2) y Cl(1), respectivamente, en la fase cristalina obtenida al enfriar lentamente la muestra. Las líneas 1,2,3 y 4, son las transiciones de la fase cristalina obtenida al enfriar bruscamente (forma II). Las líneas sólidas representan la descripción para las diferentes transiciones usando la ecuación de Bayer-Kushida.

arroja los valores de los parámetros ω_{l0} y g_l mostrados en la tabla 5.2, donde se utilizaron $A_l^{\alpha,\gamma} = 4.75 \times 10^{-3}(\text{amu}\text{\AA}^2)^{-1}$ y $A_l^\beta = 6.03 \times 10^{-3}(\text{amu}\text{\AA}^2)^{-1}$.

Tabla 5.2: Valores de los parámetros de Bayer-Kushida obtenidos del ajuste de las frecuencias de resonancia en función de la temperatura.

Parámetro	$\omega_{0l}/2\pi$ (cm^{-1})	g_l ($\text{cm}^{-1} \text{K}^{-1} \times 10^{-4}$)
TCP forma I		
ν_β	103±1	7.7±1
$\nu_{\alpha,\gamma}$	74±1	7.3±0.2
TCP forma II		
$\nu_{1,2}$	107±9	8±3
$\nu_{3,4}$	68±5	8±3

La comparación de los parámetros mostrados en la tabla 5.2, y el hecho de que las intensidades de las líneas de resonancia en la forma II son 1:1:2:2, nos permite concluir que la línea ν_β en la forma I se separa en dos líneas en la forma II. No tenemos datos de experimentos Raman acerca de los modos de vibración; sin embargo, los valores de frecuencia de libración y los coeficientes de temperatura obtenidos están de acuerdo con los valores típicos para esta clase de compuestos. También vemos que, en las dos fases, la frecuencia de libración efectiva son iguales, dentro de la incerteza experimental, lo que nos sugiere que el espectro vibracional en las formas I y II no son muy diferentes.

Medición de los Tiempos de Relajación

Los tiempos de relajación spin-red (T_1) y spin-spin (T_2) fueron medidos utilizando la secuencia de pulsos $\pi - \tau - \pi/2$ y el eco de Hahn, respectivamente. Los tiempos correspondientes al TCP en su forma I fueron determinados por el Dr. Monti en su tesis doctoral [2] para temperaturas entre 80 y 260 K. En el presente trabajo hemos medido la forma II entre 80 y 170 K. Mostramos los resultados en las figuras 5.23 y 5.24

Es importante notar aquí, que para temperaturas menores que T_g , la dependencia temporal de la magnetización luego de la saturación decae como una doble exponencial (ver figura 5.25). Esto es consistente con la presunción de que para $T < T_g$ la fase amorfa coexiste con la forma II. Los tiempos de correlación cortos ($\sim 10\text{ms}$) están asociados a los átomos de cloro en la fase amorfa. Estos tiempos son considerablemente más cortos que los correspondientes a la fase cristalina a la misma temperatura, indicando un mecanismo de relajación más eficiente que la vibración de la red. Para la forma I se pueden distinguir dos regiones bien diferenciadas, debajo de los 200 K, T_1 se comporta normalmente, indicando que el mecanismo de relajación dominante es el debido a los modos libracionales.

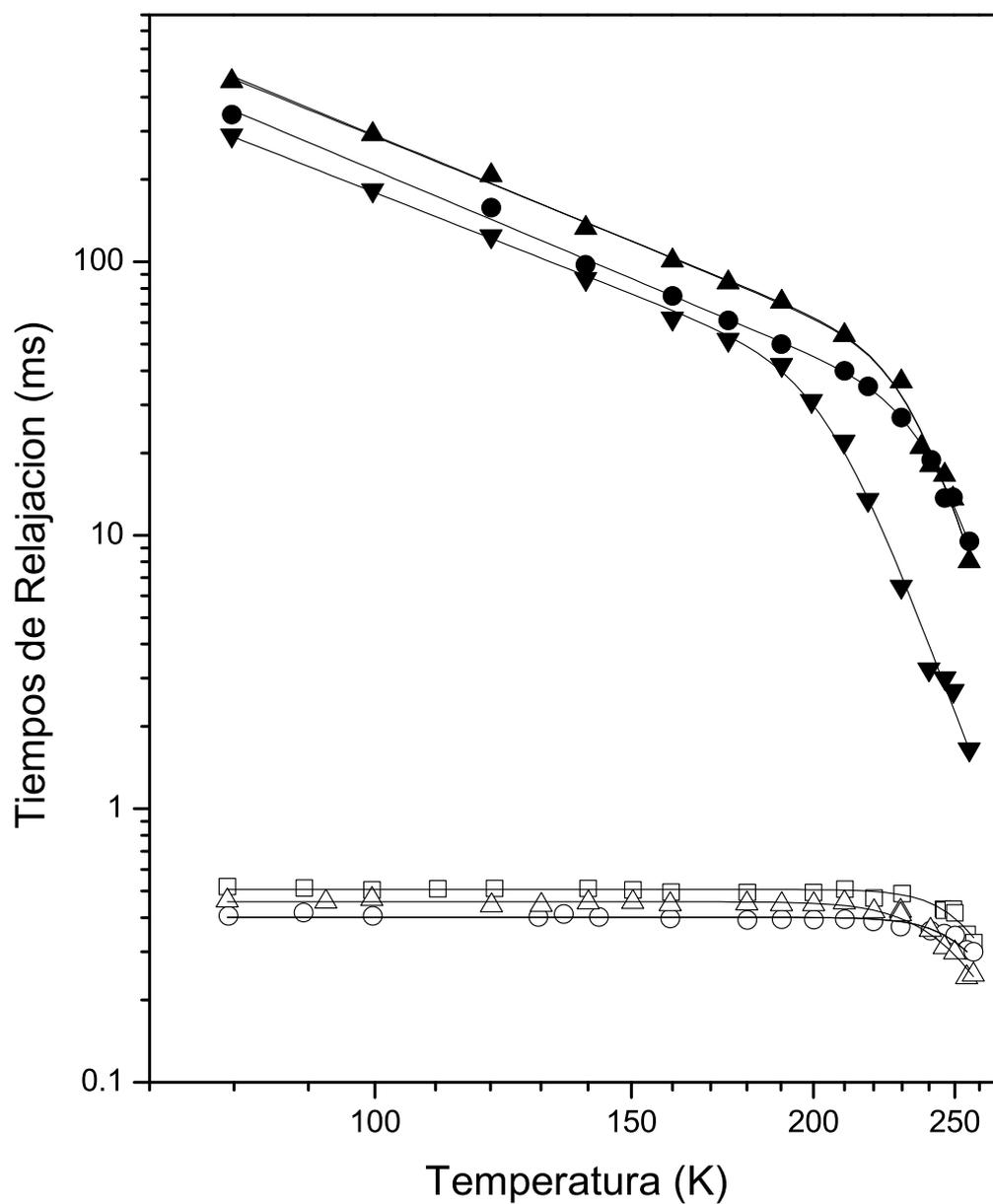


Figura 5.23: Dependencia con la temperatura de los tiempos de relajación para TCP en su fase de enfriado lento. T_1 (símbolos vacíos) y T_2 (símbolos llenos). Círculo, triángulo hacia arriba y triángulo hacia abajo corresponden a las frecuencias α , β y γ respectivamente.

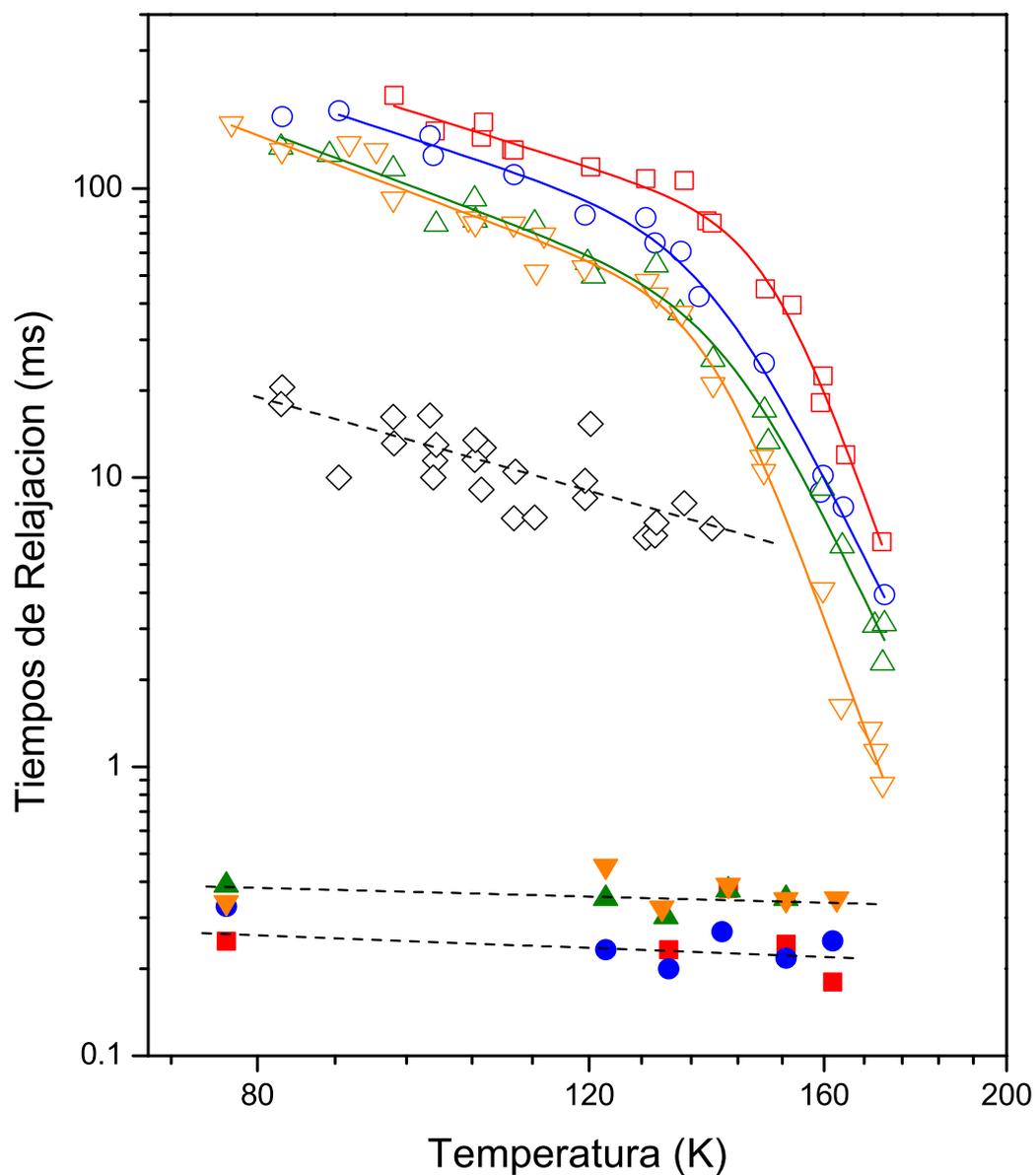


Figura 5.24: Dependencia con la temperatura de los tiempos de relajación para TCP en su fase de enfriado brusco. T_1 (símbolos vacíos) y T_2 (símbolos llenos). Cuadrados, círculos, triángulos hacia arriba y triángulos hacia abajo corresponden a las frecuencias de transición 1,2,3 y 4 mostradas en la figura 5.22 respectivamente. \diamond : tiempo de relajación T_1 correspondiente a la fase amorfa.

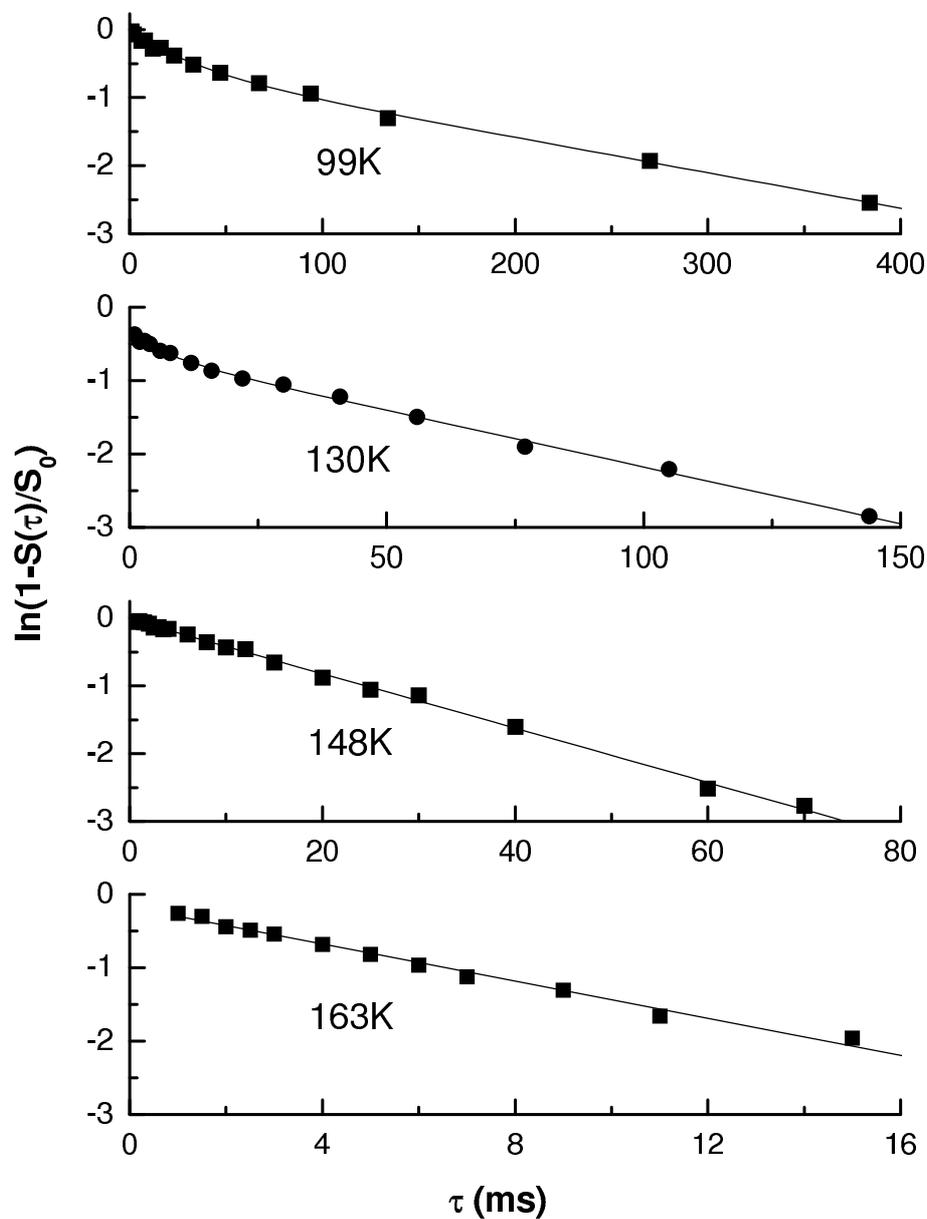


Figura 5.25: Dependencia temporal biexponencial de la magnetización, a temperaturas menores que T_g , para la muestra TCP enfriada de manera brusca. Esto es consistente con la suposición que para $T < T_g$ el estado amorfo coexiste con la forma II. El tiempo de relajación corto (~ 10 ms) lo asociamos a los átomos de cloro en la fase amorfa.

Por encima de esta temperatura, T_1 decae rápidamente, indicando el comienzo de un proceso térmicamente activado muy eficiente. Mientras tanto, T_2 se mantiene constante por debajo de los 230 K, y por encima de esta temperatura el acortamiento de T_1 domina el comportamiento de T_2 . En la forma II encontramos un comportamiento similar de T_1 para las cuatro líneas, mientras que T_2 permanece constante en todo el rango de temperaturas.

Por lo dicho arriba, y teniendo en cuenta lo explicado en cap 2, sección 2.3.1, el tiempo de relajación T_1 puede ser descrito por

$$\frac{1}{T_1} = aT^\lambda + be^{-E_a/RT} \quad (5.1)$$

El primer término en el lado derecho de la ecuación 5.1 representa la contribución de las vibraciones de la red, el segundo corresponde a los procesos térmicamente activados, los cuales son debidos en el presente caso, a reorientaciones de la molécula o de fragmentos de molécula (grupo CH_2Cl) y E_a corresponde a la energía de activación del proceso.

Los ajustes fueron realizados usando el método de mínimos cuadrados no lineales, los resultados se hallan en la tabla 5.3. Los valores de λ son muy similares para todas las líneas en ambas formas, esto es esperable de un mecanismo de relajación producido por vibraciones de la red.

Tabla 5.3: Valores de los parámetros obtenidos de ajustar los datos de T_1 vs. T, utilizando la ec. 5.1.

Parámetro	λ	b^{-1} (10^{-10})	E_a (kCal mol $^{-1}$)
TCP forma I			
ν_α	2.1±0.1	10	7.9 ± 0.5
ν_β	2.1±0.1	0.3	10 ± 1
ν_γ	2.2±0.1	0.7	10 ± 1
TCP forma II			
ν_1	2.0±0.4	0.2	7 ± 1
ν_2	2.1±0.5	40	4.8 ± 0.5
ν_3	2.4±0.3	12	5.0 ± 0.5
ν_4	2.4±0.2	0.1	6.2 ± 0.5

El TCP tiene fragmentos moleculares tetraédricos de la forma MXY_2 . Las reorientaciones de dicho grupo tienen lugar entre sitios correspondientes a mínimos inequivalentes de energía potencial molecular. La forma de la función potencial de las reorientaciones, usada para describir la dinámica de fragmentos $-\text{CH}_2\text{Cl}$ y varios parámetros característicos se muestran en la figura 5.26

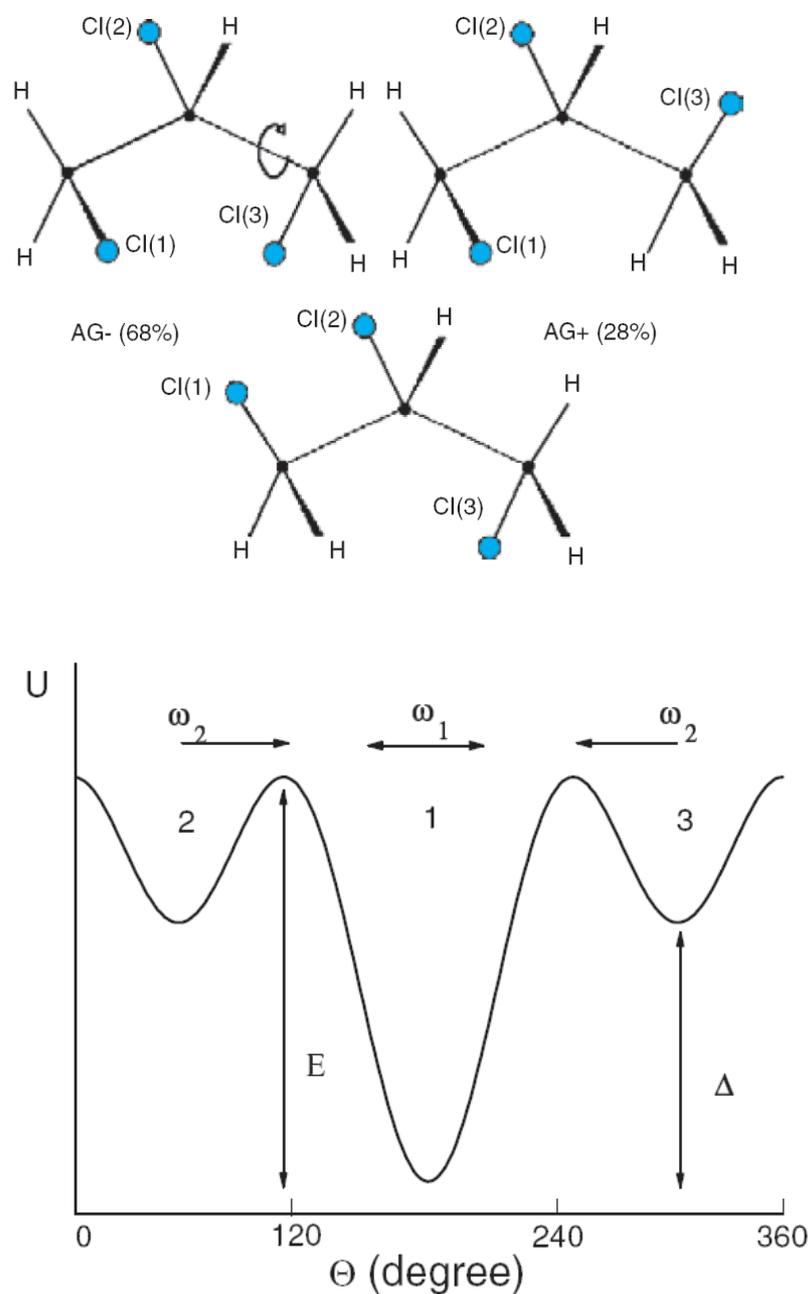


Figura 5.26: El gráfico superior muestra la molécula de TCP en diferentes configuraciones. Gráfico inferior: potencial correspondiente a las reorientaciones del grupo $-\text{CH}_2\text{Cl}$ al realizar rotaciones alrededor del eje C-C. ω_1 y ω_2 son los saltos en frecuencia a través de las barreras de altura E y $E - \Delta$ respectivamente.

Ainbinder *et al* [77] han analizado las reorientaciones de un grupo molecular que contiene al núcleo cuadrupolar entre tres pozos como los mostrados en figura 5.26. Ellos concluyeron que la dependencia térmica de T_1 (ec. 5.1), cuando $\Delta \gg RT$, da el valor de la barrera de potencial menor $E - \Delta$. Podemos realizar un nuevo análisis de este modelo bajo condiciones experimentales más realistas, encontrando que el parámetro E_a en la ecuación 5.1 corresponde a la energía de activación E para transiciones de la molécula desde la posición de equilibrio del estado más bajo hacia los otros estados. Los detalles de dicho cálculo se muestran en el Apéndice C. Como hemos dicho, tres de los nueve posibles conformeros se han detectado en la fase de vapor, con concentraciones relativas de 68%, 28% y 4% para GG(ag), GA(ag) y GA(gg), respectivamente, ellos se muestran en la figura 5.26. Para el TCP, una rotación de $2/3\pi$ del grupo $-\text{CH}_2\text{Cl}(3)$ en el conformero GG(ag) alrededor del eje C(2)-C(3) nos lleva al conformero GA(ag), una rotación similar alrededor de C(1)-C(2) nos genera el AG(gg). Dado que la configuración AG(gg) es energéticamente menos favorable que la GA(ag), es razonable esperar que la energía de activación para la reorientación del grupo $\text{CH}_2\text{Cl}(3)$ será menor que la correspondiente al grupo $\text{CH}_2\text{Cl}(1)$. Este análisis está totalmente de acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 5.3 para el caso de la forma cristalina I. Una explicación posible para las observaciones realizadas es la siguiente: la reorientación del grupo $\text{CH}_2\text{Cl}(3)$, con una $E_a = 7.9 \text{ kCal/mol}$, es la primera reorientación detectada que produce un acortamiento de T_1^α ; a temperaturas mayores la molécula se reorienta como un todo, con $E_a = 10 \text{ kCal/mol}$, siendo esta reorientación el mecanismo mas efectivo de relajación.

En el caso de la forma II, las energías de activación se encuentran en el rango de 5-7 kCal/mol. Estos valores son menores que aquellos encontrados en la forma I; este hecho sugiere que la forma II es menos compacta que la I, un hecho que refuerza esta suposición es que estos valores se aproximan al tamaño de las barreras encontradas para la molécula libre (ver fig 5.3).

5.3 1-Clorohexano. Resultados Experimentales

5.3.1 Aspectos Termodinámicos

En la figura 5.27 mostramos las trazas de ATD correspondientes al compuesto 1-Clorohexano, con diferentes historias térmicas (enfriado lento (a) y enfriado brusco (b)). Nuevamente vemos que en el caso de enfriado moderado aparece sólo el pico endotérmico, correspondiente a la fusión (alrededor de los 180 K). Mientras que el caso de enfriado brusco volvemos a encontrar, alrededor de los 115 K, el escalón típico de una transición vítrea. También tenemos en este caso una serie de picos exotérmicos que sugieren la existencia de fases monotrópicas. Podemos definir nuevamente como I a la fase cristalina de alta temperatura (que corresponde a la de enfriado lento), y II a la nueva fase que aparece al enfriar bruscamente.

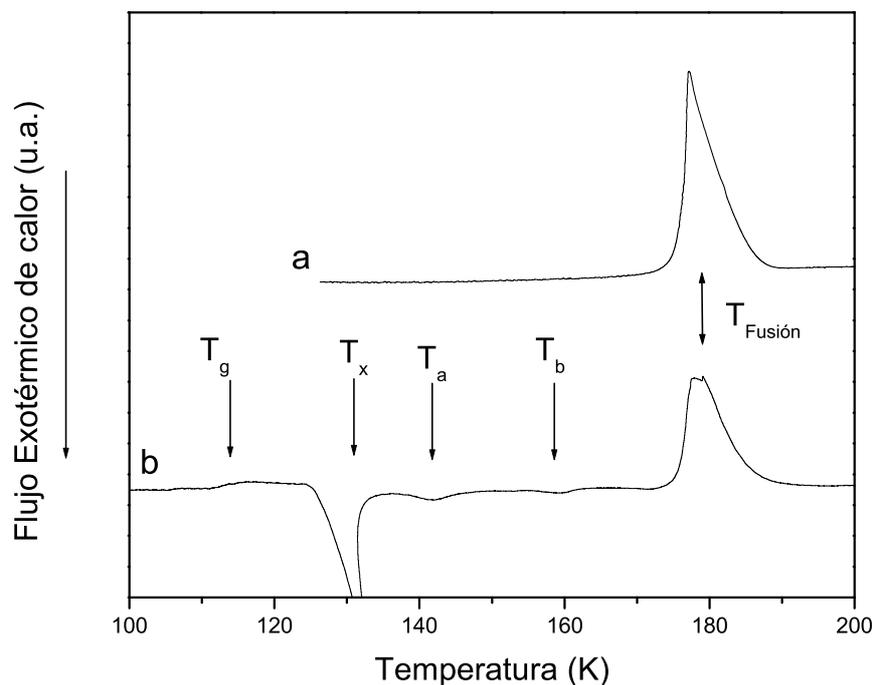


Figura 5.27: Corridas de DTA para CH. Las trazas a y b han sido obtenidas enfriando la muestra lentamente y de forma brusca respectivamente.

5.3.2 Aspectos Estructurales

Mediciones de RCN

El 1-Clorohexano, al igual que el compuesto TCP, alcanza un estado diferente dependiente de la historia térmica. En el caso de enfriado lento, las trazas de ATD nos dicen que estamos frente a una fase ordenada, y el espectro de RCN correspondiente a este caso muestra sólo un pico con ancho del orden de los 20kHz. En la figura 5.28 mostramos la forma de línea correspondiente a la fase cristalina del CH para distintas temperaturas. Dado que la molécula tiene solamente un cloro, la existencia de un solo pico nos dice que todas las moléculas en la celda unidad se encuentran en sitios equivalentes.

Si el compuesto es enfriado en forma brusca, encontramos que por debajo de los 124 K, es decir, por debajo de la temperatura correspondiente al primer pico exotérmico en las trazas de ATD (ver fig. 5.27), fue imposible ver señal de RCN. Este hecho se explica si suponemos que al enfriar bruscamente el compuesto, hemos alcanzado una fase amorfa.

Al aumentar la temperatura por encima de los 124 K nos encontramos con un espectro compuesto por dos líneas que evolucionan con la temperatura de la forma mostrada en la figura 5.29. Llamaremos ν_1 a la línea de menor frecuencia y ν_2 a la otra. La aparición de

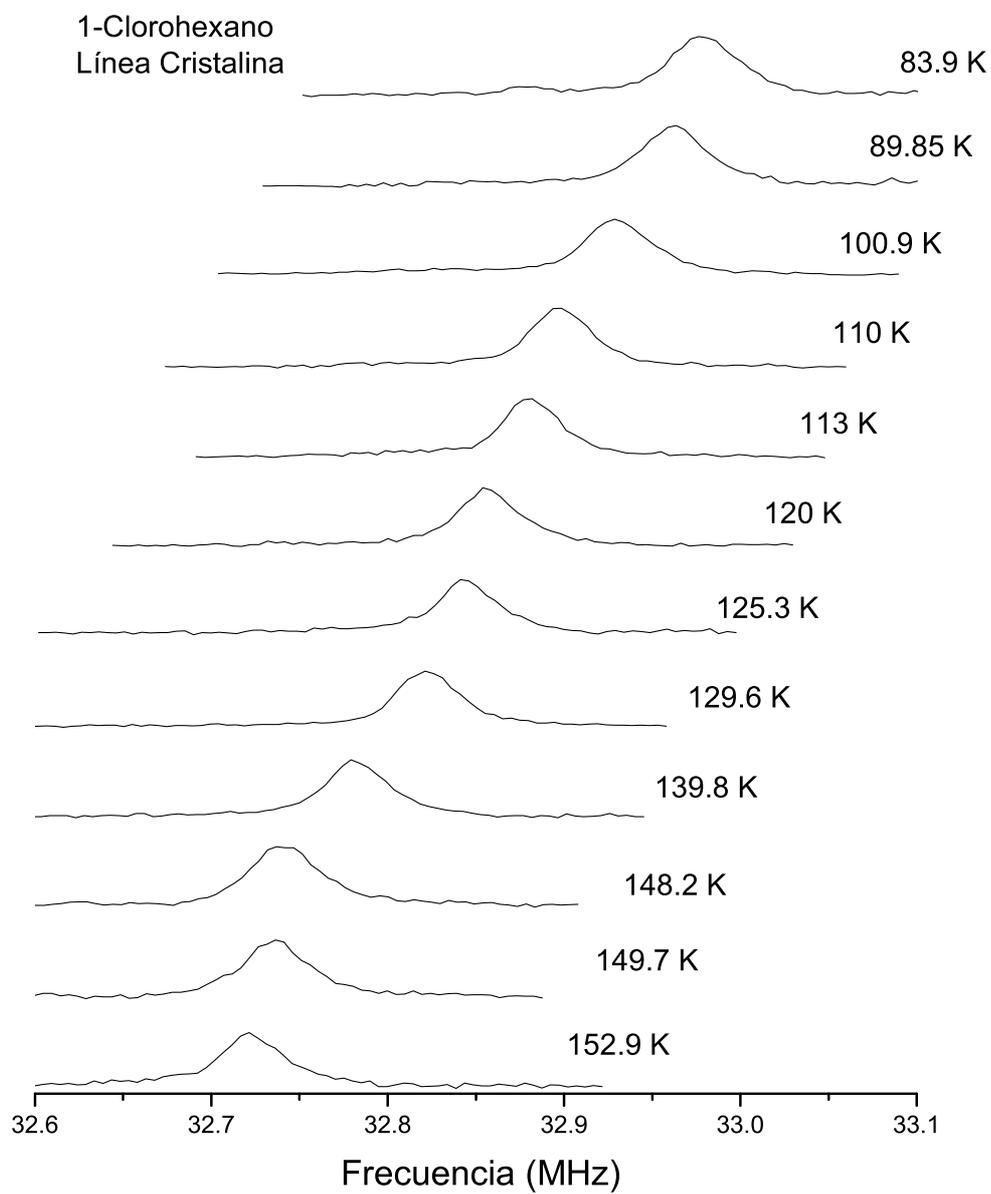


Figura 5.28: Evolución con la temperatura de la línea de RCN correspondiente a la fase cristalina del CH.

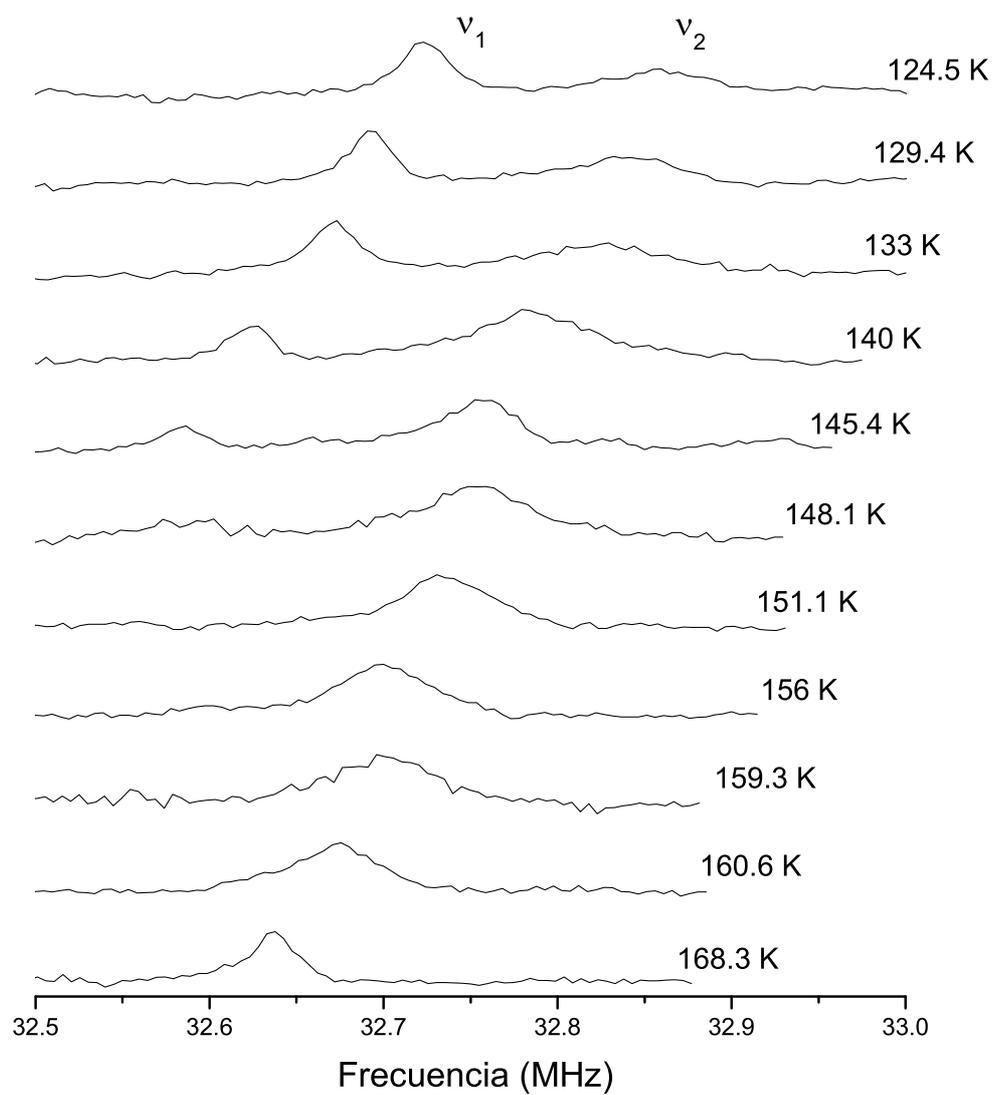


Figura 5.29: Evolución térmica de la línea de RCN del compuesto CH cuando es enfriado de manera brusca

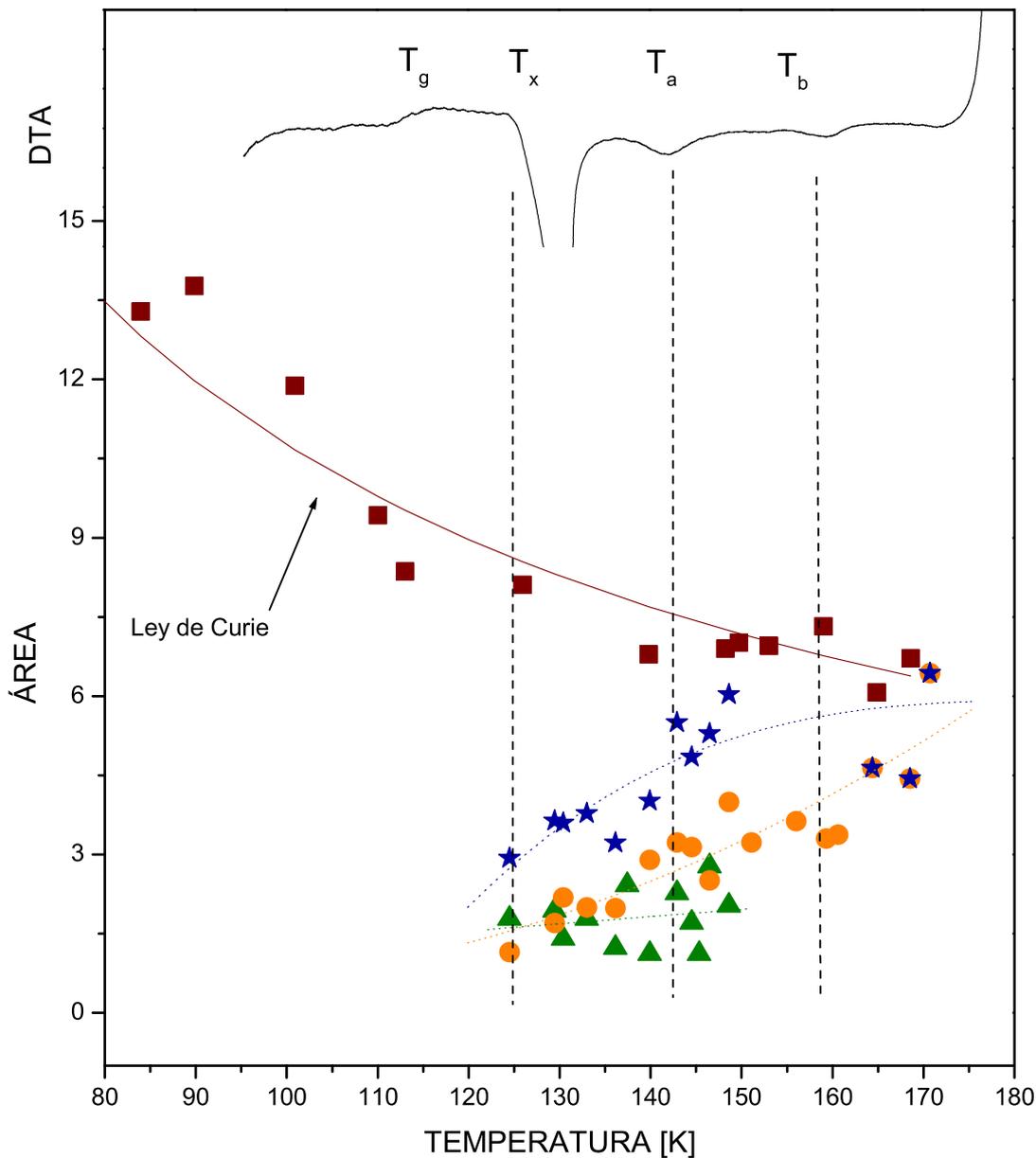


Figura 5.30: Dependencia con la temperatura del área de las líneas de RCN correspondientes al compuesto CH. ■: Línea de enfriado lento. ▲: Línea de baja frecuencia (ν_1). ●: Línea de alta frecuencia (ν_2). ★: Área total ($\nu_1 + \nu_2$). Las líneas de puntos son guías para los ojos, la línea sólida corresponde al comportamiento $1/T$ (ley de Curie). Se muestra además una corrida de DTA para comparación

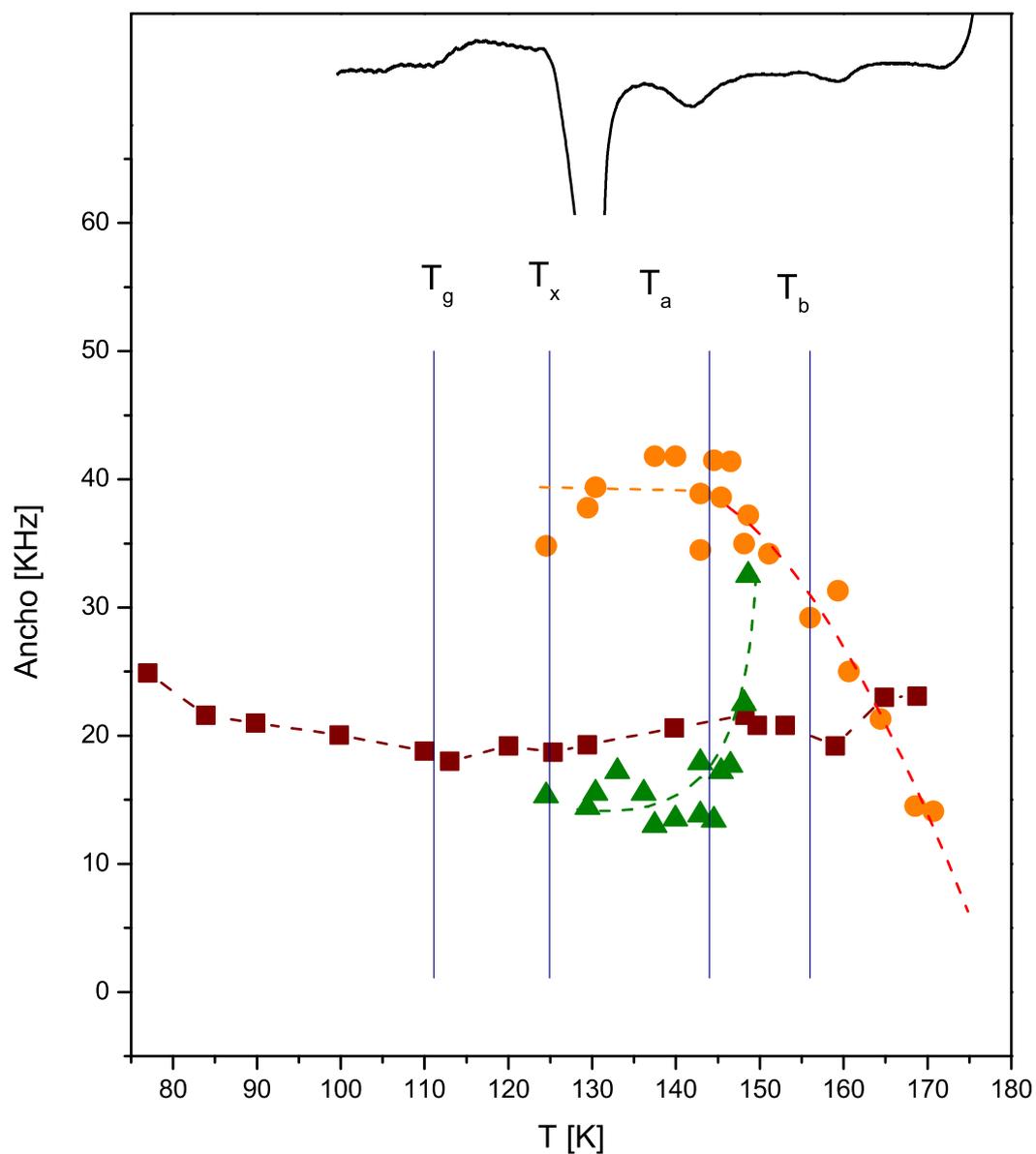


Figura 5.31: Dependencia con la temperatura del ancho de las líneas de RCN correspondientes al compuesto CH. ■: Línea de enfriado lento. ▲: Línea de baja frecuencia (ν_1). ●: Línea de alta frecuencia (ν_2). Las líneas de puntos son guías para los ojos. Se muestra además una corrida de DTA para comparación

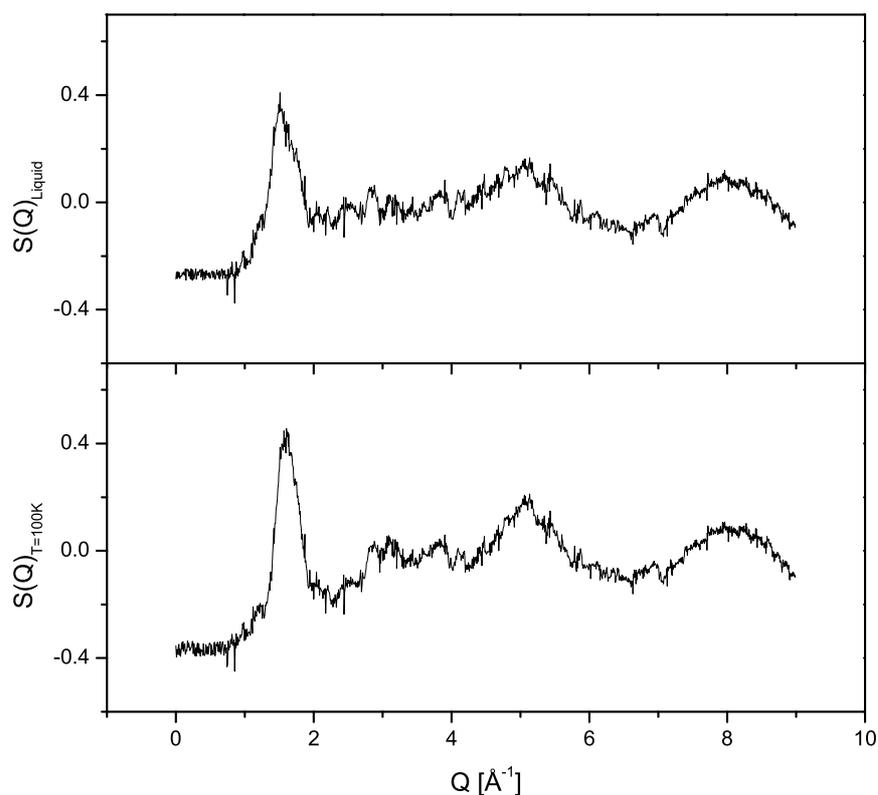


Figura 5.32: Factores de estructura $S(Q)$ correspondientes al compuesto CH en su fase líquida (gráfico superior) y su fase desordenada de baja temperatura (gráfico inferior) .

un nuevo pico nos llevaría a pensar en la existencia de un nuevo sitio, no equivalente, para la posición de las moléculas. Sin embargo, la evolución del área (fig. 5.30) y ancho (fig. 5.31) de cada pico en función de la temperatura nos sugiere un escenario conceptualmente distinto.

El área de cada pico tiene un comportamiento diferente. Mientras el área del pico de menor frecuencia (ν_1) permanece constante la correspondiente al otro pico (ν_2) crece monótonamente. A partir de los 150 K el ancho de la línea ν_1 crece significativamente, de manera que la detección de dicha línea más allá de dicha temperatura no es posible.

Entre T_x y T_a el área total correspondiente al enfriado brusco resulta ser menor que el área de la muestra enfriada lentamente, esto nos sugiere que parte de la muestra se encuentra en un estado altamente desordenado y no es posible detectarlo con RCN. Alrededor de los 145 K se recupera toda la señal. Entre los 150 K y los 160 K no es posible detectar la línea ν_1 , lo que influye directamente en los valores del área total.

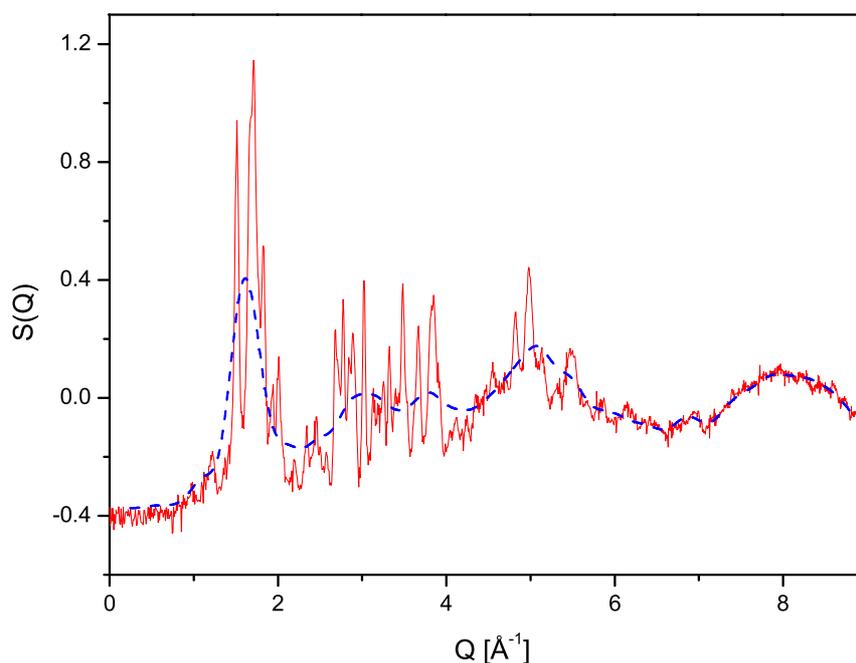


Figura 5.33: Espectro de neutrones del CH a 150K, corresponde al proceso de enfriado brusco. La línea punteada corresponde al espectro obtenido a 100K

Mediciones con Scattering de neutrones

Cuando mostramos los resultados de RCN para el compuesto CH, notamos la inexistencia de señal para bajas temperaturas al ser enfriado bruscamente. Explicamos este hecho suponiendo que al ser enfriado de esa manera el compuesto alcanza una fase de alto desorden que promedia a cero el GCE en cada sitio. En la figura 5.32 mostramos un espectro del compuesto CH enfriado rápidamente hasta los 100K; en la misma figura mostramos además el correspondiente a la fase líquida para su comparación. La similitud en ambos espectros nos ratifica la suposición de haber alcanzado un estado desordenado. Queda claro que la estructura de baja temperatura es idéntica a la correspondiente de la fase líquida, esto es, no existe orden de largo alcance.

A 150K, esto es, por encima del primer pico exotérmico hemos obtenido un nuevo espectro, lo mostramos en la figura 5.33. Aparecen claramente picos de Bragg revelando la existencia de orden de largo alcance, es decir el sólido se ha ordenado. Este orden no es total ya que el scattering difuso (la señal observada debajo de los picos de Bragg), causado por la desviación en espacio y/o tiempo de una estructura con estricto orden de largo alcance [73], es relativamente importante.

Las correlaciones de corto alcance pueden ser vislumbradas a través de las funciones de distribución radial $G(r)$. En la figura 5.34 se encuentran graficadas tales funciones para

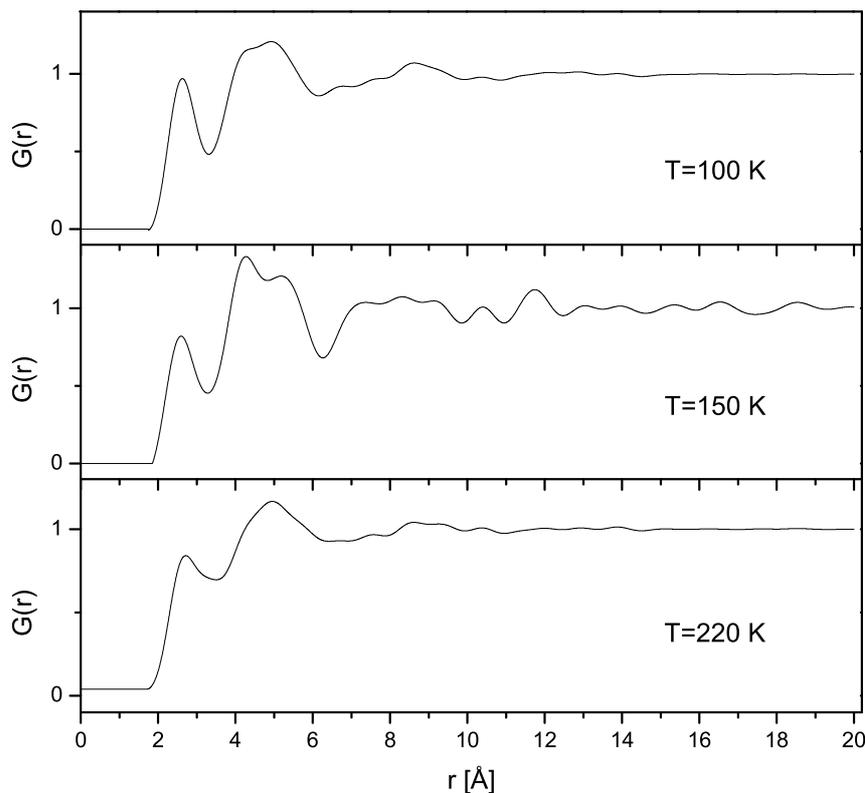


Figura 5.34: Funciones de correlacion totales para el compuesto CH en distintas fases de enfriado brusco y en su fase líquida.

las tres fases encontradas en este sistema, la fase amorfa a $T=100\text{K}$, la fase con orden a largo alcance medida a 150K y por último la fase líquida a $T=220\text{K}$.

Comparando las estructuras de estas gráficas encontramos como primer punto que la función a $T=150\text{K}$ presenta oscilaciones bien definidas hasta grandes valores de r ; éstas provienen de los picos de Bragg, es decir, nos dan una medida del orden de larga distancia. Las correlaciones de corto alcance quedan de alguna forma ocultas por la presencia de dichas oscilaciones. Como veremos en el caso de los Clorometanos este hecho puede ser evitado realizando un estudio del scattering difuso. En este caso la complejidad de los picos de Bragg hacen que dicho estudio sea poco viable.

Como decimos más arriba, las fases de baja temperatura y líquida comparten características similares, y esta similitud se aprecia también en las funciones $G(r)$. A 100K los picos son más definidos sugiriendo una correlación angular de corto alcance más fuerte que la correspondiente al estado líquido. Esta diferencia en la intensidad de las correlaciones aparece como esperable si tenemos en cuenta la diferencia en las dinámicas de cada fase. Es de esperar que en líquido los movimientos de las moléculas promedien de alguna forma

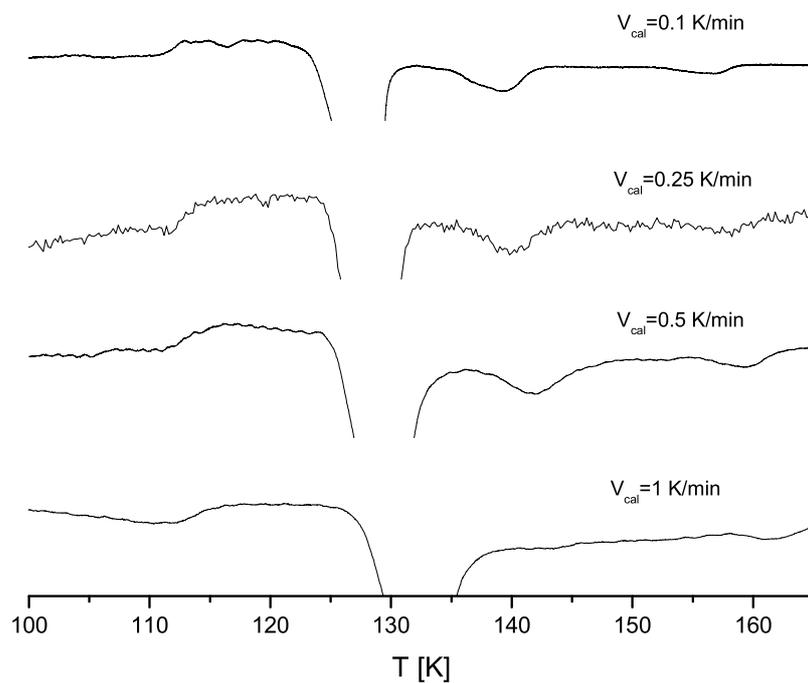


Figura 5.35: Trazas de DTA para la fase de enfriado brusco del CH, a diferentes velocidades de calentamiento.

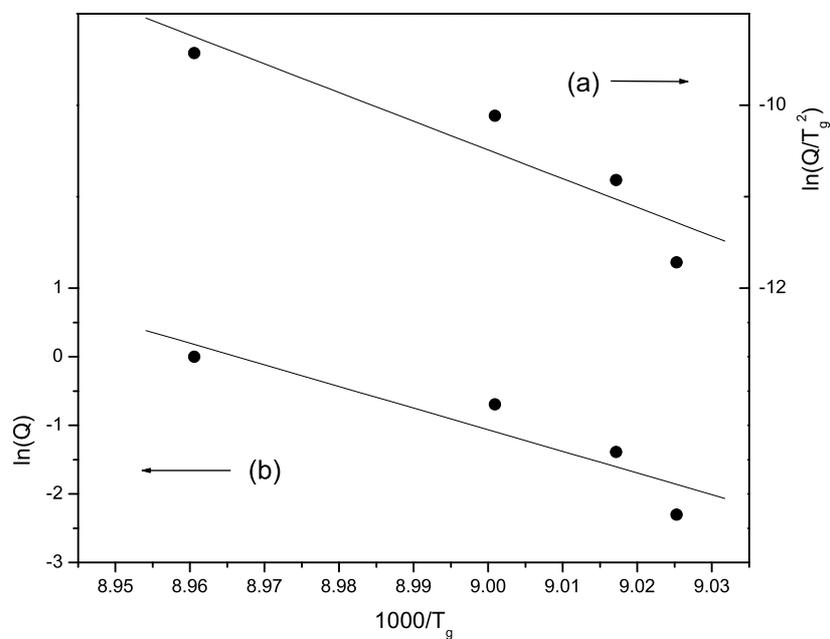


Figura 5.36: Método de Kissinger para la determinación de la energía de activación correspondiente a la transición vítrea del compuesto CH.

las posibles configuraciones, suavizando las correlaciones de corto alcance.

5.3.3 Cinética de las Transiciones

En la figura 5.35 mostramos la evolución de las trazas de ATD para distintas velocidades de calentamiento correspondiente al 1-Clorohexano. Al igual que en el caso del TCP, las transiciones se mueven hacia temperaturas mayores al aumentar la velocidad de calentamiento.

Lamentablemente estas curvas presentan un ruido considerable, lo cual impide un análisis de los parámetros cinéticos como los realizados para el compuesto TCP. De todas maneras podemos tratar de encontrar la energía de activación correspondiente a la transición glassy. Esto lo hemos hecho utilizando el método de Kissinger, tal como lo mostramos en la figura 5.36. De los ajustes allí realizados encontramos $E_a = 62 \pm 20$ kcal/mol, un valor considerablemente mayor que el obtenido para el TCP ($E_a \approx 28$ kcal/mol)

5.3.4 Aspectos Dinámicos

Dependencia térmica de la frecuencia de resonancia

La evolución con la temperatura de la frecuencia de resonancia de las líneas correspondientes a ambos tratamientos térmicos del CH se muestra en la figura 5.37. Incluimos además la traza de ATD para el caso de enfriado brusco, y de esta manera queda explícito el comportamiento de las líneas correspondientes. Podemos notar que por debajo del primer pico exotérmico no hay señal, y además se observa que por encima del último desaparece la línea de baja frecuencia mientras que la de alta frecuencia coincide con la correspondiente al enfriado lento.

Las líneas corresponden al ajuste utilizando la ecuación de Bayer-Kushida. Los valores obtenidos para ω_l^0 y g_l se encuentran en la tabla 5.4. Los valores de las frecuencias de libración son similares a las correspondientes al TCP, mientras que su evolución térmica difiere significativamente.

Medición de los Tiempos de Relajación

La evolución térmica de los tiempos de relajación T_1 y T_2 correspondientes al compuesto CH, para ambos tratamientos térmicos, se muestra en la figura 5.38.

La evolución térmica de los tiempos de relajación correspondientes a este compuesto merece un breve análisis. Dichos tiempos estarán determinados por las oscilaciones debido a vibraciones colectivas y procesos térmicamente activados, según describe la ec. (5.1), pero no son éstos los únicos responsables de las relajaciones. La molécula de CH tiene en uno de sus terminales un grupo CH_3 que puede realizar rotaciones al aumentar la

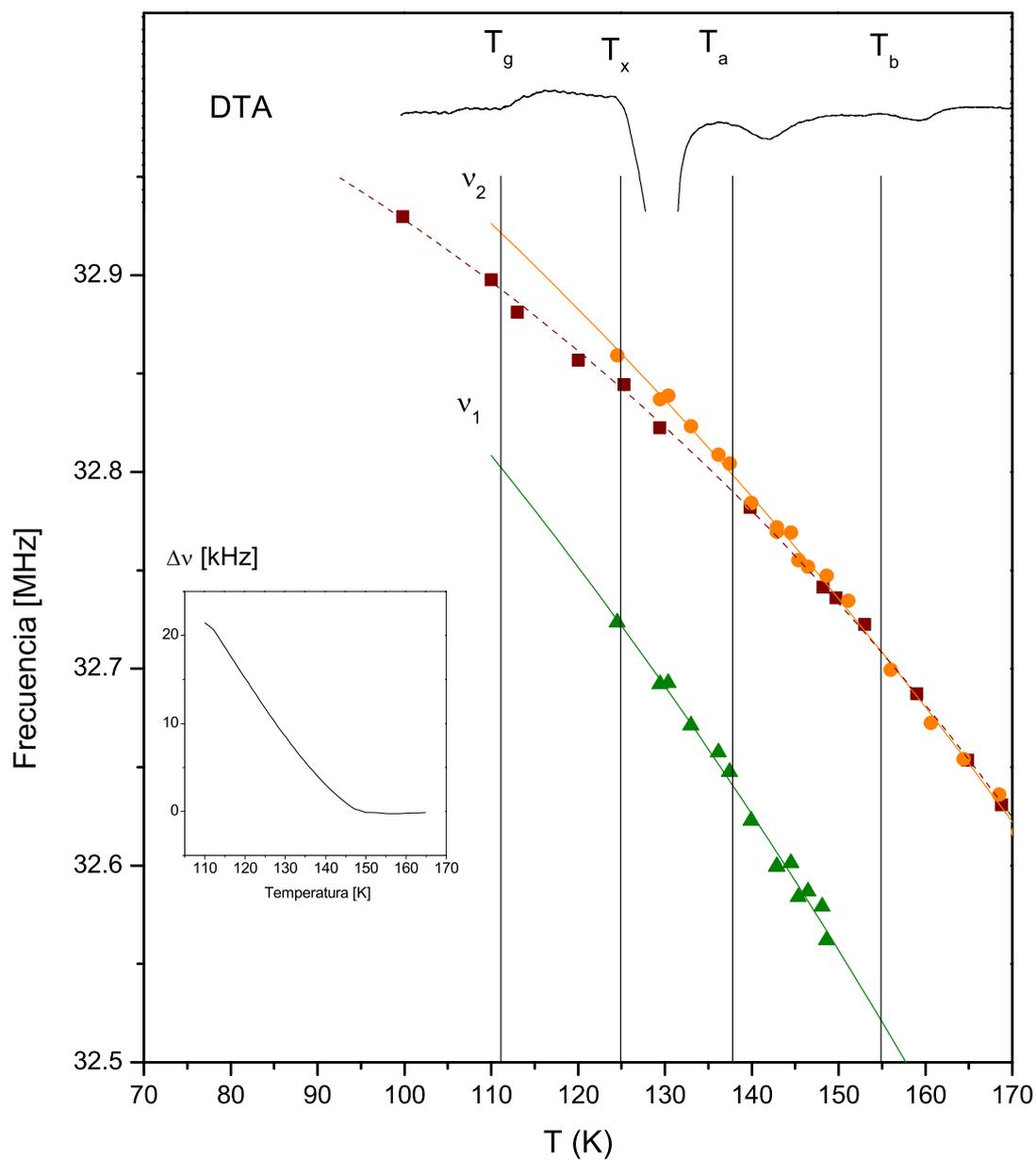


Figura 5.37: Dependencia con la temperatura de las frecuencias de transición de RCN para CH. ■ fase de enfriado suave. ▲ y ● fase de enfriado brusco. Las líneas sólidas y la de trazos representan la descripción para las diferentes transiciones usando la ecuación de Bayer-Kushida. En la parte superior presentamos la traza de ATD para enfriado brusco. El inset corresponde a la diferencia entre la frecuencia ν_2 y la correspondiente al enfriado lento.

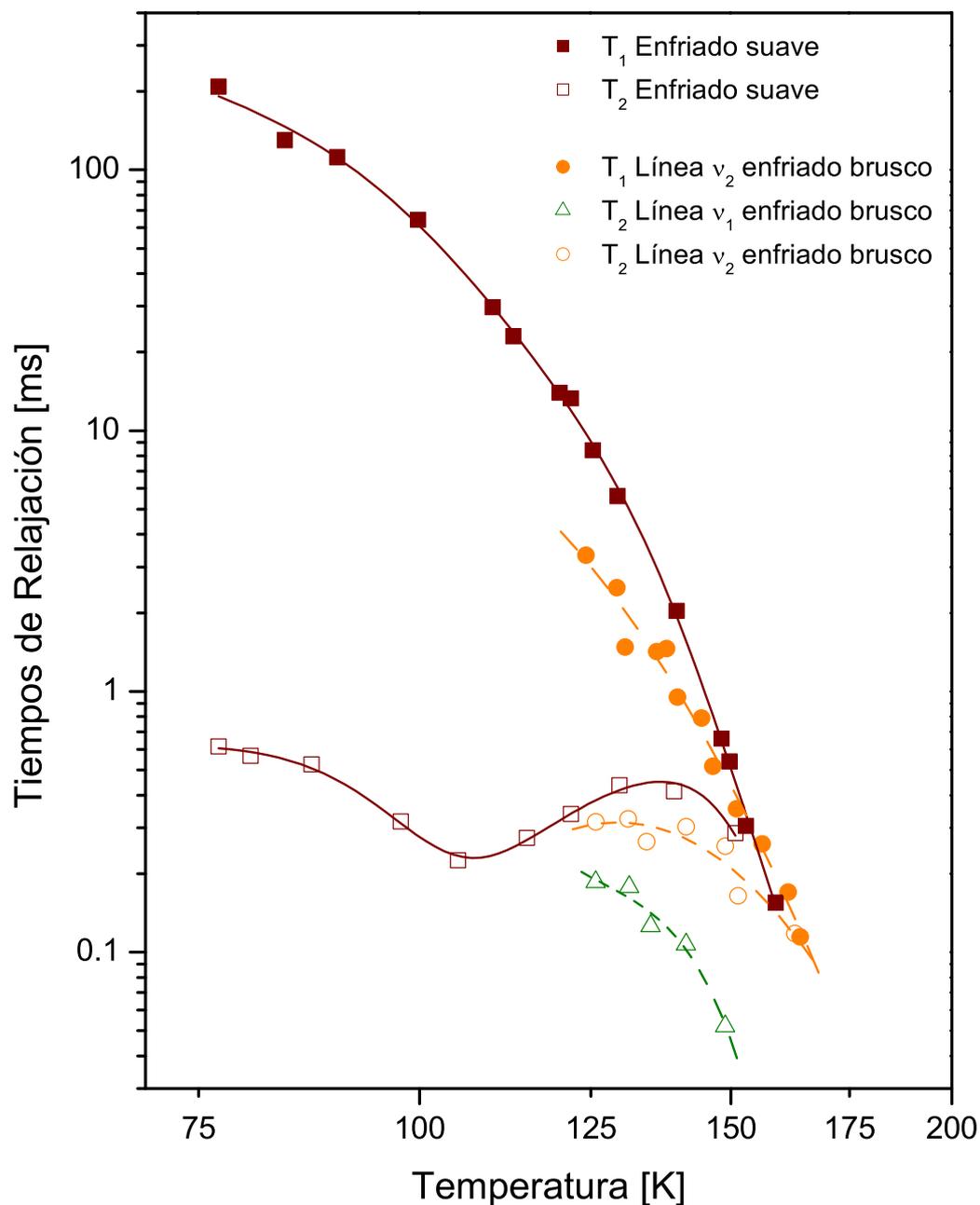


Figura 5.38: Tiempos de relajación del compuesto CH. Las líneas sólidas corresponden a los ajustes realizados con las ecuaciones (5.2) y (5.3) para T_1 y T_2 respectivamente. Las líneas de trazos son sólo guías para los ojos. ν_1 y ν_2 corresponden a las líneas de menor y mayor frecuencia cuando el compuesto es enfriado de manera brusca (ver fig 5.37)

Tabla 5.4: Valores de los parámetros de Bayer-Kushida obtenidos del ajuste de las frecuencias de resonancia en función de la temperatura.

Parámetro	$\omega_{0l}/2\pi$ (cm ⁻¹)	g_l (cm ⁻¹ K ⁻¹ × 10 ⁻⁴)
CH forma I		
ν	109±4	18±1
CH forma II		
ν_1	76±40	10±10
ν_2	83±10	12±3

temperatura, modulando de esta forma al gradiente de campo en el sitio del Cl. La ec (2.30) describe el efecto sobre T_1 de este proceso.

Teniendo en cuenta todos estos procesos, y el hecho de no aparecer un mínimo en T_1 que nos asegura que estamos en el límite $\omega\tau \gg 1$, el tiempo de relajación quedará descrito por:

$$\frac{1}{T_1} = aT^\lambda + be^{-E_{reo}/RT} + \frac{1}{3} \left(\frac{q'}{q} \right)^2 \tau_0^{-1} e^{E_{CH_3}/RT} \quad (5.2)$$

donde E_{CH_3} es la energía asociada a la activación del grupo metilo.

La figura 5.38 muestra además el comportamiento del tiempo de relajación T_2 como función de la temperatura. Podemos observar la existencia de un mínimo alrededor de los 107 K. Proponemos como responsable de tal efecto al acoplamiento magnético entre el núcleo cuadrupolar (³⁵Cl) y los protones del grupo metilo.

Este efecto es bien conocido: Solomon [78] encuentra una expresión para el T_2 de una especie I debido al acoplamiento dipolar con spines S, ambos en un campo magnético externo H_0 . Herzog y Hahn [79] logran incrementar el tiempo de relajación T_2 del ³⁵Cl en p-diclorobenceno de 0.95ms a 1.11 ms, al actuar sobre el sistema de protones; la explicación de este aumento en T_2 reside en la interacción dipolar entre el Cl y los protones.

Usando el formalismo utilizado por Abragam para la determinación de los tiempos de relajación de un sistema de spines I acoplados dipolarmente con otro sistema S , encontramos que el único término relevante será el correspondiente a la interacción Cl-protones, dando una expresión para T_2 [23, 2]

$$\frac{1}{T_2} = a + \frac{1}{2}be^{-E_{reo}/RT} + \gamma_I^2\gamma_S^2\hbar^2 [S(S+1)] f(r_i) \frac{\tau_0 e^{E_{CH_3}/RT}}{1 + \omega_S^2\tau_0^2 e^{2*E_{CH_3}/RT}} \quad (5.3)$$

$f(r_i)$ es una función cuya dependencia con la distancia r_i entre el núcleo cuadrupolar y el spin S , será de la forma $1/r_i^6$. El primer término de la derecha corresponde a la contribución de T_2 a red rígida; el segundo pone en evidencia la influencia de T_1 sobre T_2 .

Debemos hacer notar que la ec (5.3) es sólo una aproximación, ya que tanto los resultados de Solomon y Herzog y Hahn como el formalismo presentado por Abragam, están dados para un sistema en un campo magnético externo, es decir existe un eje de cuantización común para ambas especies, I y S.

Los resultados del ajuste de T_1 y T_2 con las ecs.(5.2) y (5.3) (representados por línea continuas en la fig. 5.38), están tabulados en la tabla(5.5). Podemos observar que efectivamente $\nu_s \ll \nu_Q$, y el valor de ν_s se encuentra dentro de la estimación realizada por Slichter [19], quien dice que para sólidos, γH_{loc} es del orden de las decenas de kHz. También encontramos que la energía de activación del grupo CH_3 es menor que la correspondiente al CH_2Cl , tal como era de esperar. En el caso de la molécula libre encontramos que la barrera correspondiente a las reorientaciones del grupo CH_3 eran 3 kCal/mol, mientras que para el grupo CH_2Cl , 4 kCal/mol. Si comparamos estas energías con las tabuladas en la tabla 5.5, vemos que las correspondientes al grupo metilo son comparables, mientras que para el grupo CH_2Cl , la molécula libre presenta una energía menor. Esto nos sugiere que el grupo metilo puede girar prácticamente libre, mientras que las rotaciones del grupo CH_2Cl se encuentran limitadas por la presencia de otras moléculas. Woessner y Gutowsky [24] encuentran la energía de activación asociada al grupo metilo para los compuestos 2,2-dichloropropane ($(CH_3)_2CCl_2$) y el t-butyl chloride ($(CH_3)_3CCl$) obteniendo 4.15 kCal/mol y 3.6 kCal/mol respectivamente. Estos valores son mayores que el que hemos obtenido para el CH, revelando la influencia de los átomos de Cl sobre el grupo metilo.

Tabla 5.5: Valores de los parámetros obtenidos de ajustar los datos de T_1 y T_2 correspondientes al compuesto 1-Clorohexano en función de T.

E_{CH_3}	(2.4 ± 0.2) kCal/mol
τ_{0-CH_3}	$(9 \pm 1) \times 10^{-12}$ s
E_{reo}	(7.0 ± 0.6) kCal/mol
τ_{0-reo}	$(3.4 \pm 0.2) \times 10^{-14}$ s
ν_S	(40 ± 30) kHz

El intervalo de temperaturas en que podemos medir el tiempo de relajación spin-red correspondiente al compuesto en su fase de enfriado brusco no es suficiente como para realizar un ajuste adecuado. Sólo podemos decir que alrededor de los 150 K, los tiempos de relajación T_1 y T_2 son indistinguibles con los correspondientes a la fase de enfriado lento (ver fig. 5.38). Esta temperatura se corresponde con la desaparición del pico de menor frecuencia, además, a esta temperatura el pico de mayor frecuencia coincide con el de enfriado lento.

5.4 Discusiones de los Resultados

En esta sección daremos las conclusiones que resultan de la conjunción de resultados obtenidos de los distintos experimentos. El punto más destacable quizás sea la posible existencia, en ambos compuestos, de la llamada fase glacial. La similitud de las trazas de DTA de nuestros compuestos con la del TPP, y la existencia de una fase desordenada por encima del primer pico exotérmico no lleva a concluir que estamos frente a un estado de aparente poliamorfismo.

En las figuras 5.39 y 5.40 mostramos de una manera compacta los resultados de de las mediciones de RCN, para una mayor comodidad en las comparaciones; para una visión más detallada de cada resultado, el lector habrá de remitirse a las secciones correspondientes.

1,2,3-tricloropropano

Utilizando los resultados de DTA, RCN y scattering de neutrones, podemos proponer un comportamiento estructural para el TCP en función de la temperatura: al enfriar bruscamente el compuesto solidifica en dos fases bien diferenciadas: una amorfa, caracterizada por una línea muy ancha de RCN, esta fase probablemente se forma en la superficie del portamuestra, ya que es allí donde la velocidad de enfriamiento es mayor; y otra fase que presenta orden de largo alcance que hemos llamado II. Los espectros de neutrones confirman esta suposición ya que muestran líneas de Bragg sobre una línea de base típica de fases desordenadas. Una nueva confirmación de esta coexistencia la ofrece el tiempo de relajación spin-red, ya que para temperaturas por debajo del primer pico exotérmico estamos frente a decaimientos biexponenciales que nos sugieren la existencia simultánea de dos fases.

Entre las temperaturas T_x y T_a , correspondientes a los dos primeros picos exotérmicos, los espectros de RCN, muestran solamente la existencia de la fase II y la aparición de la fase I, pero los espectros de neutrones siguen presentando un scattering difuso propio de algún tipo de desorden. Un esquema compatible con los resultados obtenidos puede ser el siguiente: la fase ordenada que existe a bajas temperaturas continua sin cambios mientras que la porción desordenada es la responsable del primer pico exotérmico, pasando de un estado de líquido sobreenfriado a una fase glacial (definida en la sección 2.2). Esta fase glacial consta de pequeños cristales, correspondientes a la fase I, dentro de una matriz

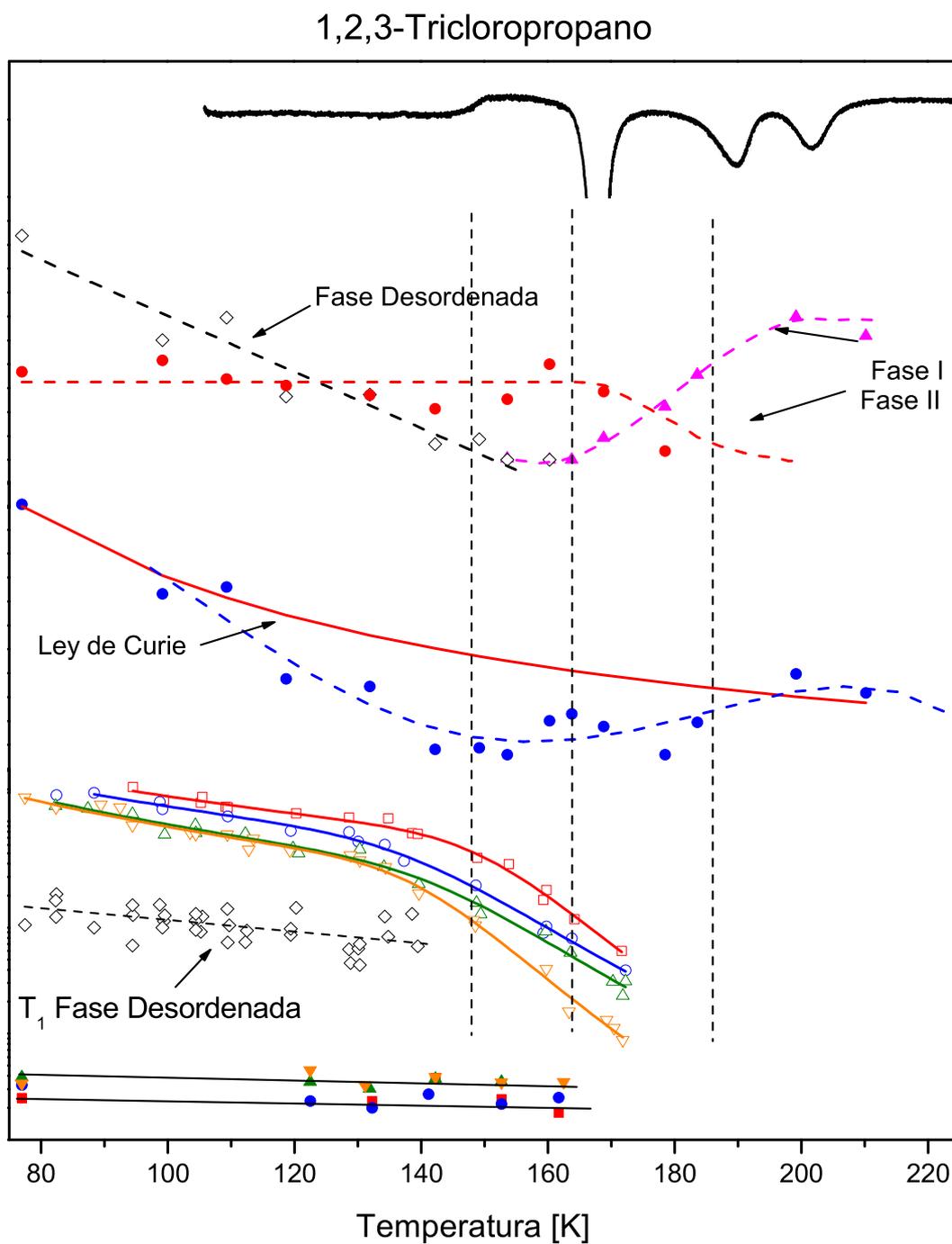


Figura 5.39: En esta gráfica se compendian los resultados de la mediciones de RCN para el TCP. Se agrega además una traza de DTA para comparación.

de líquido sobreenfriado. La aparición de la fase I queda explicitada en la gráfica que muestra el área de cada fase en función de la temperatura.

Por último, alrededor de los 200 K estamos frente a una transición estructural claramente mostrada por los espectros de neutrones. La inspección del área de cada fase nos sugiere que estamos frente a una transición II→I. Además, en esta nueva fase no hay evidencias de la existencia de fase desordenada.

Debemos hacer notar que las temperaturas de transición dependen fuertemente de las velocidades de calentamiento, y dado que para realizar los distintos experimentos de RCN y neutrones no fue posible controlar esa velocidad, por lo que las comparaciones con las trazas de DTA son aproximadas.

1-clorohexano

Al enfriar lentamente este compuesto, estamos frente a una fase ordenada que presenta sólo un pico de RCN, y las trazas de DTA solamente muestran el pico correspondiente a la fusión.

Cuando se enfría de forma brusca presenta, a bajas temperaturas, un estado amorfo, los resultados de RCN y scattering de neutrones coinciden en este hecho: por debajo T_x no se observa línea de RCN, y el espectro de neutrones no presenta líneas de Bragg coincidiendo en forma con el correspondiente al estado líquido.

A partir de los 125 K comenzamos a observar señal de RCN, aparecen dos picos separados una distancia de 140 kHz. El área de cada pico tiene un comportamiento diferente lo que nos induce a pensar que cada pico corresponde a una fase distinta. El área del pico de menor frecuencia (ν_1) se mantiene constante mientras que la correspondiente área del pico ν_2 crece continuamente. Es interesante en este punto estudiar el comportamiento del área total en función de la temperatura: encontramos que para temperaturas entre los 125 y 150 K el área total empieza a aumentar hasta alcanzar el mismo valor que para el caso de enfriado lento. Esto nos dice que existe alguna parte de la muestra que es invisible a la RCN. Proponemos la existencia de una fase glacial en este rango de temperaturas, es decir, la existencia de clusters cristalinos dentro de una matriz de líquido sobreenfriado. Si bien el líquido sobreenfriado, existente en la fase glacial, es invisible para la RCN, es posible observarla por medio de los experimentos de neutrones: nos encontramos con un espectro que presenta picos de Bragg coexistiendo con un scattering difuso importante, signo de un estado desordenado.

A partir de los 150K el ancho de la línea de menor frecuencia (ν_1) aumenta de tal manera que ya no es posible detectarla completamente, esto influye en nuestra cuenta del área total. Alrededor de los 165 K recuperamos completamente la señal, es decir la fase correspondiente a ν_1 transigió completamente al estado de alta temperatura.

El comportamiento de las frecuencias de resonancia y los tiempos de relajación nos refuerzan la hipótesis de que el pico de alta frecuencia (ν_2) corresponde a la estructura cristalina de altas temperaturas, la llamada fase I. La diferencia de frecuencias, entre

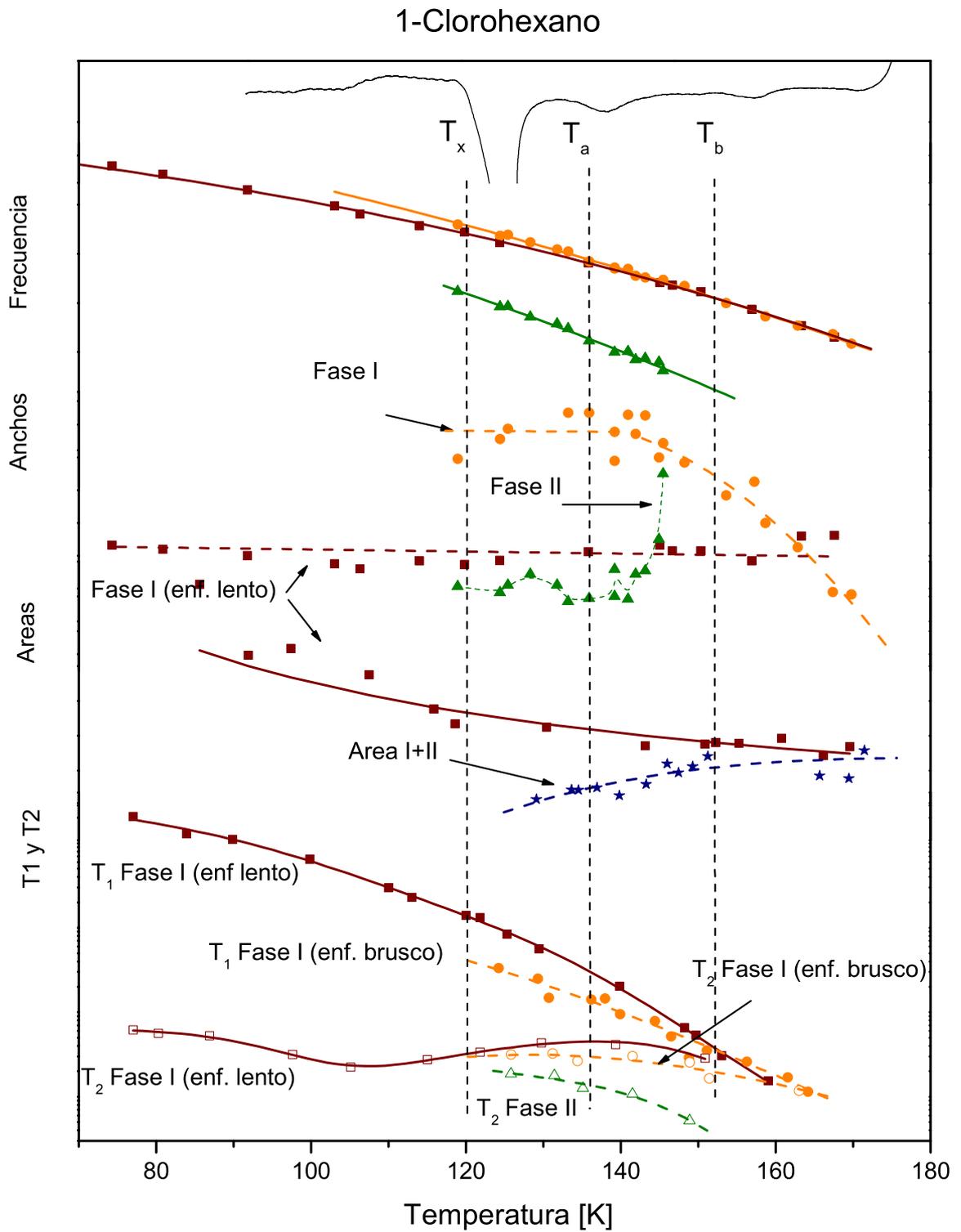


Figura 5.40: En esta gráfica se compendian los resultados de la mediciones de RCN para el CH. Se agrega además una traza de DTA para comparación.

la línea que hemos denominado ν_2 y la correspondiente a la fase de alta temperatura, decrece desde unos 20 kHz, a 125 K, hasta anularse a los 150 K. Igualmente los tiempos de relajación de esta línea coinciden con los correspondientes a la de enfriado lento a esa temperatura. Diferencias en las frecuencias y tiempos de relajación debido a la existencia de clusters han sido observadas previamente, por ejemplo en el trabajo de C. Martín sobre Transiciones de fase estructural en Hexacloroosmato de Potasio [80], en ese trabajo el autor propone que la alta concentración de imperfecciones es la responsable del cambio en el comportamiento del tiempo de relajación spin-red, y las diferencias, respecto del sistema cristalino, observadas en las frecuencias de resonancia.

Por último el ancho de la línea de alta frecuencia nos sugiere que a bajas temperaturas, la fase I presenta un leve desorden, tal vez causado por nuclear esta fase alrededor de la impurezas de la muestra.

Algunas consideraciones finales.

Como hemos visto el CH alcanza un estado amorfo al ser enfriado bruscamente, mientras que el TCP llega a una coexistencia entre un estado desordenado y otro con cierto orden (fase II). La pregunta natural que se desprende de este hecho es: hay alguna forma de cuantificar la facilidad con que un compuesto puede convertirse en vidrio?. Mondal y Murty [81] definen un parámetro que nos da idea de la habilidad para formar vidrio de un dado compuesto. Este parámetro se define como $\alpha = T_x/T_g$, ellos encuentran que para valores mayores de dicho parámetro, menor será la velocidad de enfriamiento necesaria para obtener el vidrio. Hemos calculado el parámetro α para ambos compuestos y hemos obtenido 0.63 para el TCP y 0.71 para el CH, esto nos indica que será más fácil lograr un estado amorfo para el CH, que es lo que efectivamente ocurre.

En ambos compuestos encontramos que existe una coexistencia de las fases I y II entre T_x y T_b , esta última transición la asociamos a la transición II→I. La diferencia de energía entre ambas fases puede ser vislumbrada a partir de los datos de ATD. La diferencia de entalpía en una transición será proporcional al área del pico de ATD [2]. Si comparamos el área del pico correspondiente a la transición II→I con la que ocurre a T_x , vemos que la diferencia entre las energías de las fases I y II es muy pequeña, por lo que el líquido sobreenfriado puede, en principio, transigir a cualquiera de ambas formas dando lugar a la coexistencia de fases observada.

Capítulo 6

Metilclorometanos

En los últimos años el estudio de la dinámica y la estructura de los cristales orientacionalmente desordenados ha tenido una renovada atención. La razón subyacente detrás de este esfuerzo reside básicamente, en la similitud que presenta el comportamiento de estos compuestos y aquellos que exhiben desorden estructural. En efecto, algunos estudios encontraron comportamientos dinámicos similares entre los estados líquidos y amorfos con el correspondiente estado orientacionalmente desordenado en ciertos materiales. El conocimiento sobre la estructura microscópica de estos estados orientacionalmente desordenados es bastante más modesta. Haremos un esfuerzo para conocer un poco más sobre este tema a través del estudio de dos materiales compuestos por moléculas de alta simetría como son el Tetracloruro de Carbono y el T-Butyl-Chloride

*Nacerán y volverán a morir y otra vez nacerán.
Y nunca dejarán de nacer,
porque la muerte es mentira.
(Memoria del Fuego - Eduardo Galeano)*

6.1 Introducción

Los cristales compuestos por moléculas de forma globular son interesantes por su rico polimorfismo. Éstos polimorfismos aparecen como una consecuencia de una interacción entre el grupo puntual de simetría molecular y el correspondiente a la simetría de la red. Este hecho generalmente deviene en rotaciones de la molécula para ubicarse a lo largo de diferentes ejes de tal forma que promediando sobre dichas rotaciones, la molécula "copia" la simetría de la red.

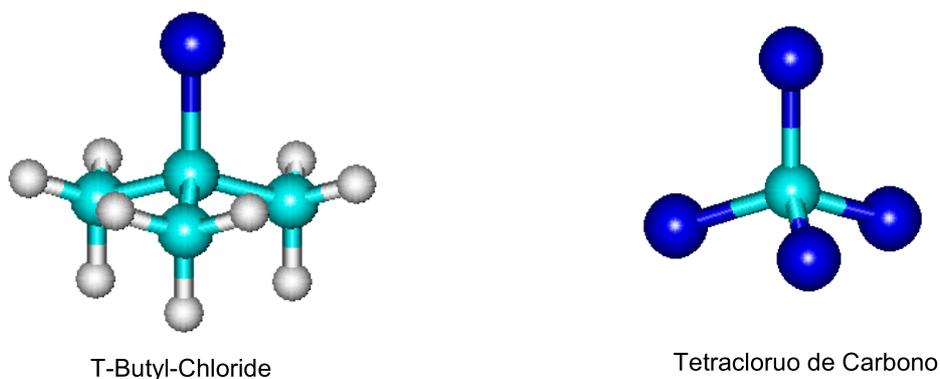


Figura 6.1: En esta figura mostramos las estructuras de las moléculas estudiadas

Los Metilclorometanos ($(CH_3)_{4-n}CCl_n$, Cl_n por comodidad, mostramos en la fig. 6.1 las moléculas estudiadas) consisten en un carbono central, un número n de átomos de cloro, y el correspondiente número $n - 4$ de grupos metilos. Estos compuestos presentan una marcada similitud de sus propiedades estructurales dado que la simetría de la molécula se conserva mayormente al incrementar el número de átomos de Cl. Esto se debe a que los radios de Van der Waals del átomo de Cl y del grupo metil son muy cercanos. La sustitución, eso si, genera diferencias significativas en las energías de interacción resultando diferentes polimorfismos. El compuesto Cl_4 muestra una fase Orientacionalmente Desordenada (OD), con una relación monotrópica con la fase estable [82, 83]. Esto significa que cuando este compuesto es enfriado desde la fase líquida (L), ocurre una primera transición de fase hacia una fase metaestable con desorden orientacional (Ia). Si seguimos

enfriando, el compuesto transige a una nueva fase (Ib). Al calentar desde esta última fase el compuesto funde sin caer a la fase metaestable. La fase metaestable presenta una estructura *fcc*, mientras que la fase estable OD tiene una red romboédrica. A bajas temperaturas, este compuesto presenta una estructura monoclinica con grupo de simetría $C2/c$ [84].

Por otra parte todas las transiciones de fase del segundo compuesto estudiado, el Cl_1 , son reversibles. Más específicamente, el tert-butyl-chloride, tiene una fase monoclinica de baja temperatura con simetría $P2_1/m$, la cual transforma en una tetragonal $P4/nmm$ [85, 86]. En esta última fase las moléculas están ubicadas de tal manera que el eje molecular C-Cl yace a lo largo del eje c [84]. Dinámicamente, esta última fase presenta rotaciones a lo largo del eje C-Cl, y libraciones de baja amplitud de dicho eje. La fase que se obtiene al enfriar el líquido muestra desorden orientacional, siendo su simetría la correspondiente a una red *fcc*.

Hemos utilizado la técnica de Scattering de Neutrones, conjuntamente con Reverse Monte Carlo para caracterizar las correlaciones orientacionales que puedan existir en estos compuestos, ya sea en su fase líquida como en su fase OD.

6.2 Resultados Experimentales y Análisis de Datos

Las mediciones las hemos realizado en el difractómetro D1B, cuyas características se han explicado en el capítulo 5. Las mediciones para el Cl_4 se realizaron utilizando una longitud de onda $\lambda = 1.28\text{\AA}$ a las temperaturas de 298 K y 240 K correspondientes a las fases líquida y OD. Para el Cl_1 se utilizó la misma longitud de onda a las temperaturas de 298 K y 238 K correspondientes a las fases líquida y OD. Los histogramas de difracción (cuenta de neutrones versus ángulo del detector) fueron corregidos y convertidos a escala absoluta por medio del software standard Correct [41]. En la figura 6.2 mostramos los resultados obtenidos para ambos compuestos en sus diferentes fases. Podemos notar la gran similitud que existe entre la estructura del scattering difuso (esto es, la intensidad debajo de los picos de Bragg) correspondientes a las distintas fases en cada compuesto. La mayor diferencia entre ellos tiene que ver con la existencia de dichos picos de Bragg, los cuales indican un orden de largo alcance bien definido para las fases OD de ambos compuestos.

El scattering difuso en cristales es debido a la desviación en espacio y/o tiempo de una estructura con estricto orden de largo alcance [87]. El desorden térmico o estático, ya sea de origen sustitucional, posicional u orientacional, generan estructura de scattering difuso. En el caso de los cristales orientacionalmente desordenados, el espectro difuso posee información acerca del orden de corto alcance. El factor de estructura estático $S(\mathbf{Q})$, para un policristal desordenado, puede ser representado por una suma de componentes, una correspondiente al scattering de Bragg y otra a la componente difusa [88, 89]

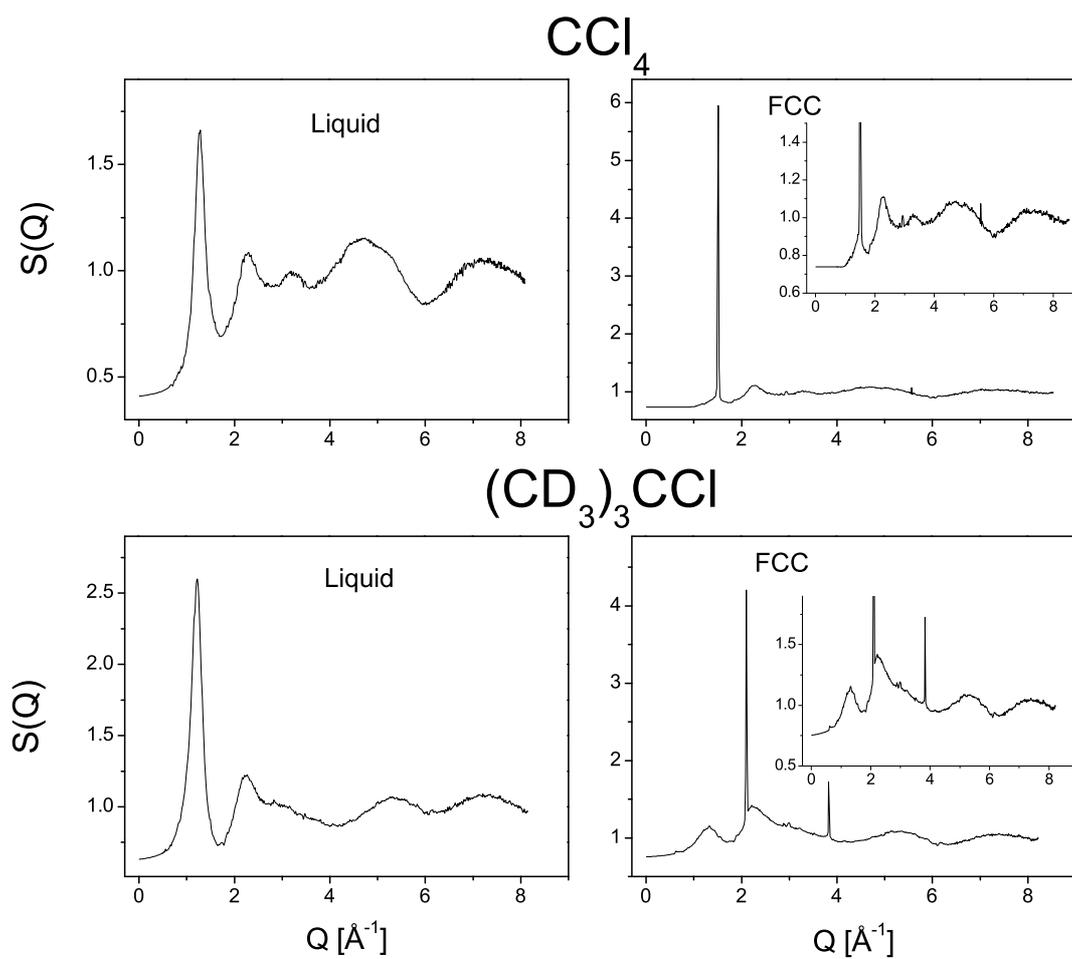


Figura 6.2: El cuadro superior muestra el factor de estructura estático total para CCl_4 a 298K (líquido, izquierda) y 240 K (fase *fcc* OD, derecha). Las gráficas inferiores corresponden al compuesto $(\text{CD}_3)_3\text{CCl}$ a 298 K (líquido) y 238 K (*fcc* OD). Los gráficos insertados en las figuras de la derecha corresponden a ampliaciones para la comparación con los correspondientes gráficos de la fase líquida

$$S(Q) = S_{Bragg}(Q) + S_{diff}(Q) \quad (6.1)$$

El término $S_{Bragg}(Q)$ contiene información sobre la estructura cristalina y se define como [88]

$$S_{Bragg}(Q) = |\langle b_Q \rangle|^2 \quad (6.2)$$

donde $\langle \dots \rangle$ representa un promedio termodinámico; y

$$b_Q = \sum_j b_j \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (6.3)$$

Aquí b_j es la longitud de scattering y \mathbf{r}_j la posición del j -ésimo núcleo, y la suma corre sobre todos los núcleos del sistema.

El término $S_{diff}(Q)$ proviene de las fluctuaciones del equilibrio en b_Q y representa el scattering difuso

$$S_{diff}(Q) = \langle |\delta b_Q|^2 \rangle \quad (6.4)$$

Una contribución para el scattering difuso proviene del factor de forma molecular, esto es, los efectos de interferencia proveniente de pares de núcleos dentro de la molécula, compuesta por M átomos separados una distancia d_{ij} y que ejecutan movimientos vibratorios de amplitud γ_{ij} . Esto da lugar a una estructura oscilatoria que domina la región de Q s grandes y puede ser fácilmente modelado por

$$f(Q) = \left(\frac{1}{\sum_i b_i} \right)^2 \sum_{i \neq j}^M b_i b_j \frac{\sin(Qd_{ij})}{Qd_{ij}} \exp(-\gamma_{ij}Q^2) \quad (6.5)$$

Esta contribución puede ser substraida del espectro total de difracción.

Hemos calculado la función de distribución $g_{orient}(r)$ correspondiente al scattering difuso para la fase *fcc* en ambos compuestos, partiendo del factor de forma $S_{dif} =$

$S(Q) - S_{Bragg}(Q)$ y la función $g_{tot}(r)$

$$g_{tot}(r) = 1 + \frac{\rho}{2\pi^2} \int_0^{Q_{max}} [S(Q) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} Q^2 dQ \quad (6.6)$$

$$g_{orient}(r) = 1 + \frac{\rho}{2\pi^2} \int_0^{Q_{max}} [S_{diff}(Q) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} Q^2 dQ. \quad (6.7)$$

En la figura 6.3 mostramos los datos correspondientes a $g_{tot}(r)$ para el Cl_4 . Vemos que presenta una oscilación con periodo ≈ 4.1 Å, esta oscilación aparece como resultado del intenso pico de Bragg, es decir esta oscilación provee una medida de la distribución de los centros de masa moleculares. También mostramos en la misma figura la curva $g_{orient}(r)$, y como es de esperar, nos encontramos frente a una curva aperiódica que se extiende un poco más allá de los 15 Å. El primer pico angosto que aparece a 3.9 Å indica una fuerte correlación angular a cortas distancias, este hecho resulta un tanto sorprendente debido a la inexistencia de momento dipolar en este compuesto. Mostramos en la fig. 6.3 además las funciones correspondientes al compuesto Cl_1 . Lo primero que resalta a nuestra vista es el comportamiento oscilatorio de $g_{tot}(r)$ debido a los picos de Bragg y una estructura menos marcada para $g_{orient}(r)$. Nuevamente nos encontramos ante un resultado sorprendente, ya que este compuesto presenta un importante momento dipolar.

Las funciones de distribución radial para ambos líquidos las mostramos en la figura 6.4; allí vemos que el compuesto CCl_4 muestra oscilaciones hasta distancias relativamente grandes. Dadas las dimensiones de la molécula, estas oscilaciones nos dicen que las correlaciones en el líquido son intensas y persisten hasta distancias comparables a las correlaciones de la fase *fcc*. Un hecho notable es la coincidencia de los picos a cortas distancias; además, la distribución correspondiente a la fase líquida es menos marcada que la de la fase OD. El caso del Cl_1 muestra nuevamente una disminución en la estructura y es notable también el menor alcance de las oscilaciones correspondiente a la función $g_{liq}(r)$.

De estos hechos resulta clara la necesidad de un estudio más profundo acerca de las correlaciones angulares y espaciales de ambos compuestos en cada fase. Para realizarlo será necesario echar mano a simulaciones numéricas que nos permitan encontrar estructuras que describan nuestro sistema.

6.3 Modelado por medio de Reverse Monte Carlo

Cuando el Reverse Monte Carlo (RMC) se utiliza conjuntamente con el scattering de neutrones se convierte en una herramienta de alta utilidad para la determinación de posibles estructuras. Hemos utilizado el algoritmo standard de RMC [90]. Las simulaciones se realizaron partiendo de diferentes configuraciones iniciales, todas ellas independientes

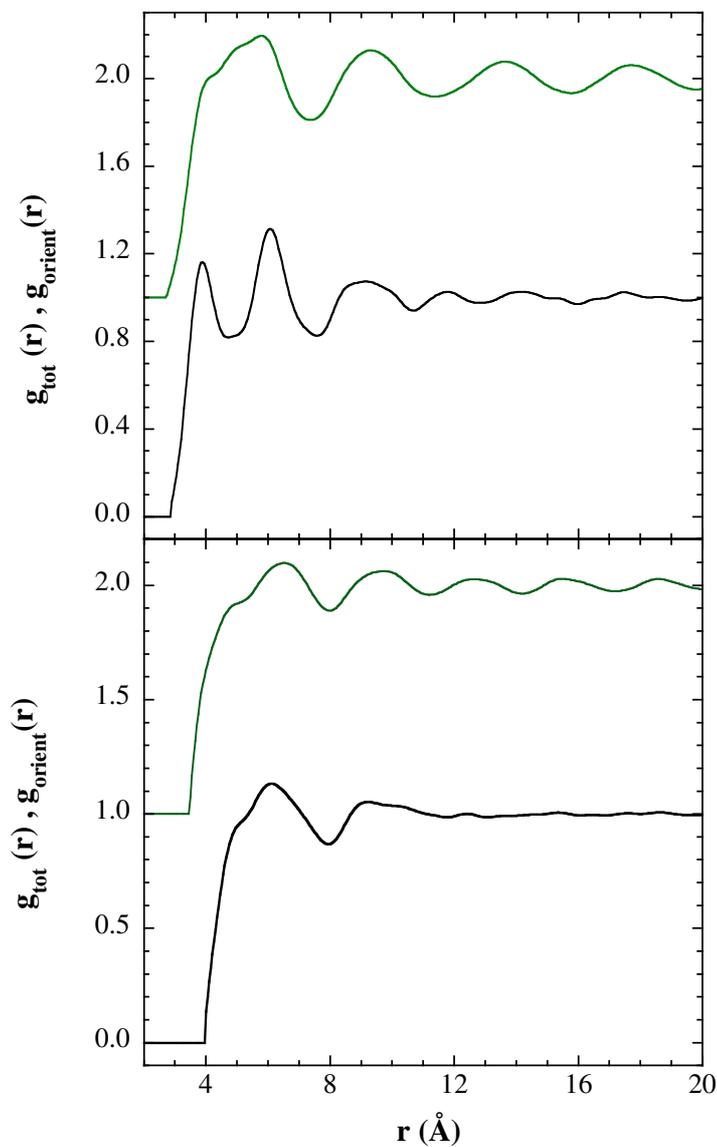


Figura 6.3: El cuadro superior muestra una comparación de $g_{orient}(r)$ (curva inferior, negra) y la función $g_{tot}(r)$ de distribución radial intermolecular (curva superior, verde) para CCl_4 a 240 K en su fase cristalina con desorden orientacional. El cuadro inferior muestra las correspondientes funciones para $(CD_3)_3CCl$ a $T=238$ K (fase OD). Obsérvese que las funciones $g_{tot}(r)$ han sido desplazadas hacia arriba en una unidad.

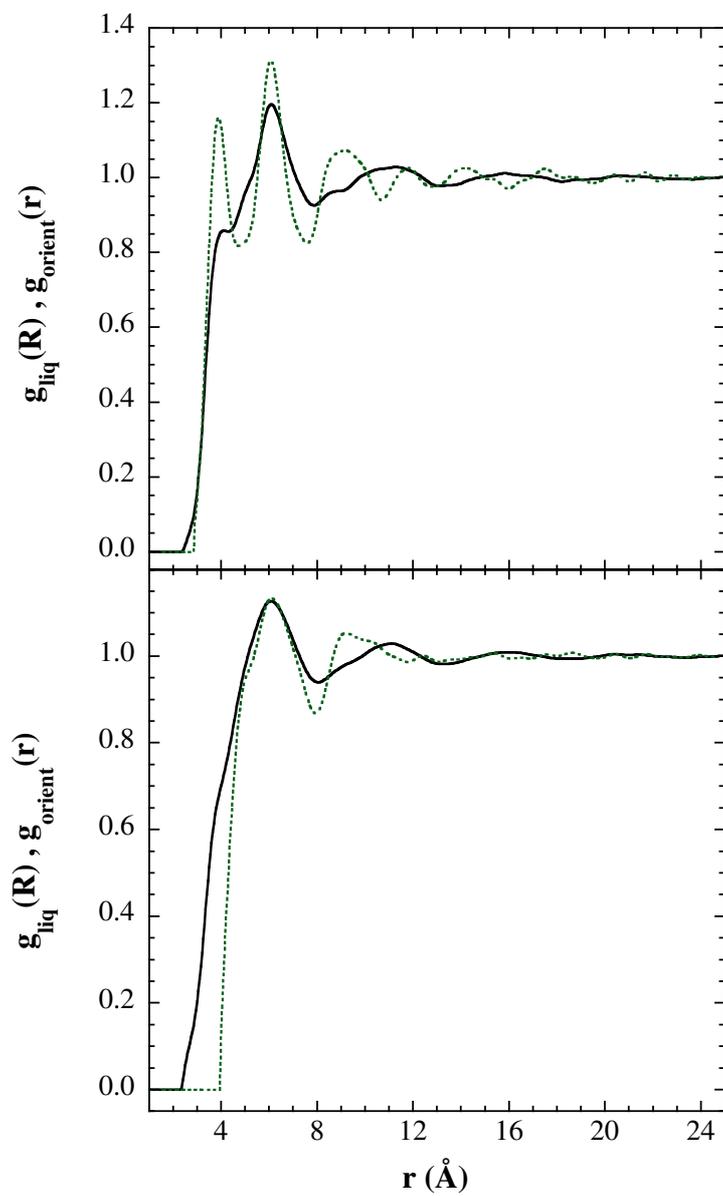


Figura 6.4: El cuadro superior muestra la función $g_{\text{tot}}(r)$ para el Cl_4 líquido (línea sólida). Superpuesta a dicha curva mostramos $g_{\text{orient}}(r)$ para la fase fcc OD (línea punteada). El cuadro inferior muestra las correspondientes funciones para el Cl_1 .

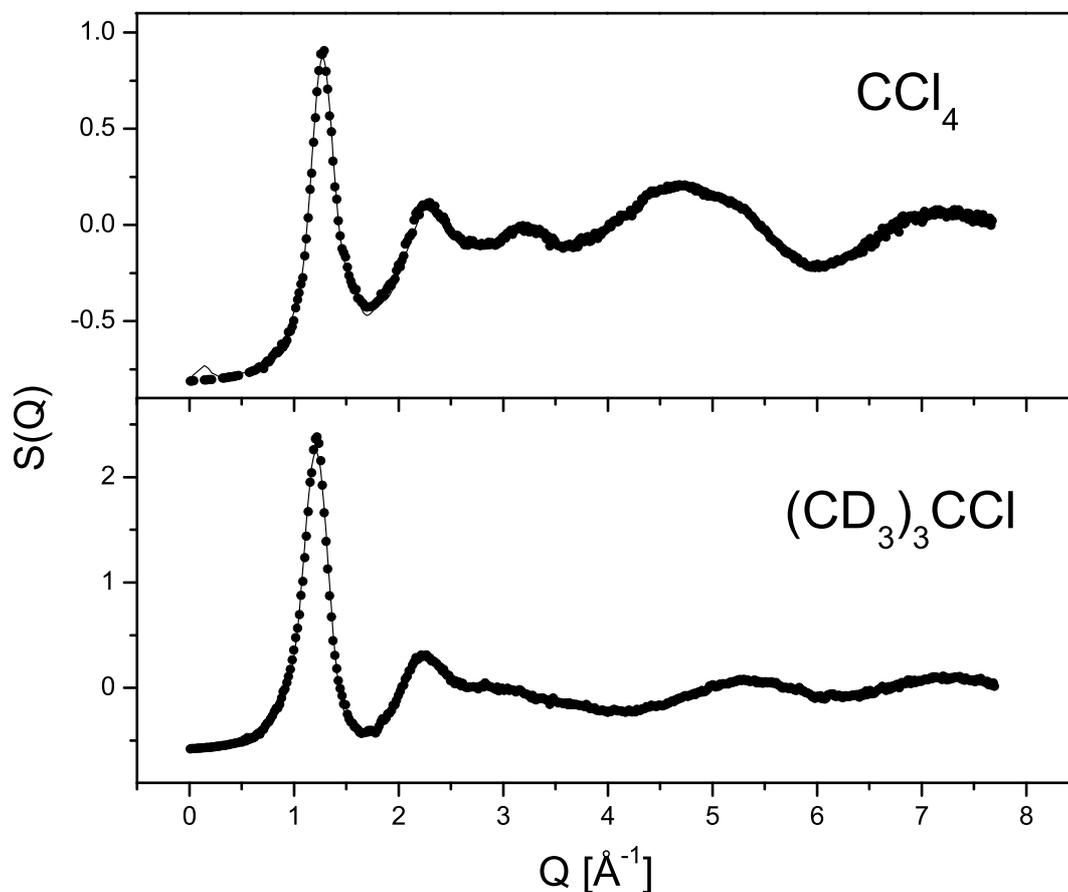


Figura 6.5: Comparación de los factores de forma estáticos correspondientes a los datos experimentales (círculos sólidos) con su ajuste obtenido utilizando RMC (línea sólida), para ambos compuestos.

entre si. Para asegurar resultados realistas hemos mantenido los valores de los ángulos y de las distancias de ligaduras correspondientes a las estructuras moleculares.

Simulación de las fases líquidas

Las configuraciones iniciales para los líquidos Cl_4 y Cl_1 se armaron dentro de cajas de longitudes 54.34 \AA y 55.8 \AA respectivamente, conteniendo cada una 1000 moléculas. Las mínimas distancias de aproximación fueron establecidas en 3.0 \AA para el Cl_1 y 3.3 \AA para el Cl_4 . Se generaron movimientos de los centros de masa y orientación de cada molécula, realizando simulaciones hasta la convergencia del parámetro χ^2 (ver capítulo 4). Mostramos unos resultados típicos para ambos líquidos en la figura 6.5. Podemos ver un buen ajuste entre los puntos experimentales y la línea continua correspondiente a la simulación realizada.

Simulación de las fases fcc (OD)

Para llevar a cabo el análisis de RMC sobre la estructura difusa hemos generado configuraciones de moléculas cuyos centros de masa se ubicaban en las posiciones correspondientes a una red *fcc*, y cuyas orientaciones se generaban de manera aleatoria. El número de moléculas utilizadas fue de 864 para ambos compuestos, lo que corresponde a cajas de simulación de 50 Å para el Cl_4 y 52 Å para el Cl_1 ; estas dimensiones correspondían a cajas conteniendo 6x6x6 celdas unidades. Siguiendo los pasos de Karlsson y McGreevy [91] en su trabajo sobre los cristales moleculares KCN, modelamos con RMC la función derivada $G(r)$ en vez del factor de forma. Aquella función la hemos obtenidos a través de la transformada de Fourier de $S_{dif}(Q)$. Las simulaciones se realizaron manteniendo constantes las posiciones de los centros de masa en los puntos de la red *fcc*.

En las figuras 6.6 y 6.7 mostramos el factor de forma correspondiente al scattering difuso, la función de correlación respectiva con su ajuste obtenido con RMC.

6.3.1 Algunos resultados previos

Antes de adentrarnos al estudio de las correlaciones orientacionales que nos permitirá determinar las posibles configuraciones relativas entre moléculas veremos algunos resultados que nos permitirán, conjuntamente con el estudio de correlaciones angulares, tener una idea más concreta de las estructuras de los líquidos y las fases OD.

La función de distribución parcial carbono-carbono g_{CC} , para el Cl_4 , nos da una buena medida de la distribución $g_{cdm}(r)$ de centros de masa, y la mostramos en la figura 6.8.

De estas funciones podemos inferir detalles acerca de la distribución de densidad

$$\rho(r) = 4\pi\rho_m r^2 g_{cdm}(r) \quad (6.8)$$

donde ρ_m es la densidad número macroscópica.

La información numérica acerca del número de coordinación molecular (NCM) se obtiene de la integral tomada sobre los picos de $\rho(r)$, y la mostramos en la fig. 6.9

Para el caso del Cl_4 , la integración sobre el primer pico, correspondiente a la primera capa de coordinación, nos arroja como resultado un valor de 12 moléculas para ambas fases. Este resultado sugiere que el empaquetamiento de moléculas en la fase líquida comparte características con un fluido atómico, este resultado se condice con aquel presentado en la ref [92], donde la estructura del líquido se describe en términos de un empaquetamiento de esferas duras de diámetro $\sigma = 5.041\text{Å}$. Este valor es comparable a $\sigma = 5.4\text{Å}$ obtenido de la posición del pico máximo de $g_{cdm}(r)$.

Siguiendo los mismos pasos que en el caso del tetracloruro de carbono, podemos pensar a la molécula de Cl_1 como una esfera, ya que los radios de van der Waals de los átomos de cloro y de los grupos metilos son similares. Los datos de la función parcial $g_{CC}(r)$ y del número de coordinación se muestran en las figuras 6.8 y 6.9. Si no tenemos en cuenta la traslación de 0.4 Å de la posición del carbono central respecto de la del centro

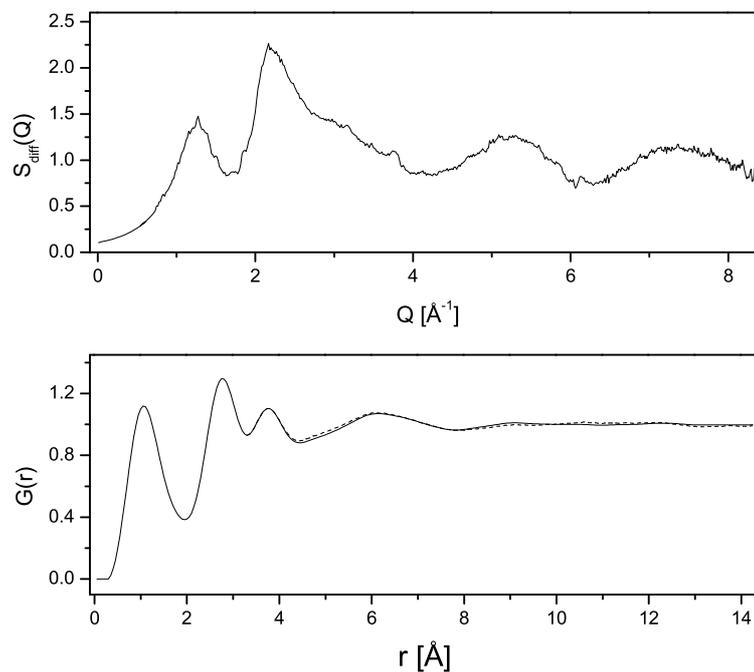


Figura 6.6: Factor de estructura experimental correspondiente al scattering difuso $S_{dif}(Q)$ y la correspondiente función de distribución espacial $G(r)$ para el Cl_1 en su fase fcc ; la línea punteada en el cuadro inferior representa el ajuste logrado con RMC.

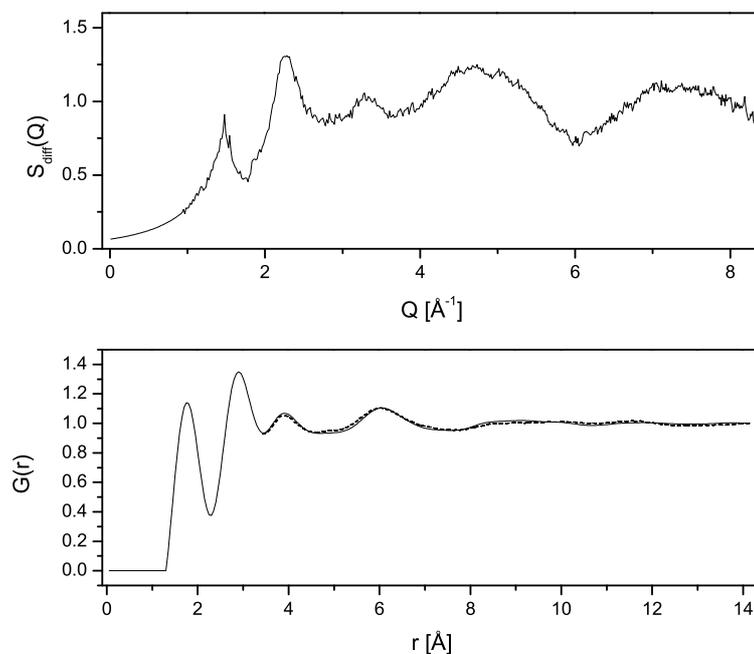


Figura 6.7: Factor de estructura experimental correspondiente al scattering difuso $S_{dif}(Q)$ y la correspondiente función de distribución espacial $G(r)$ para el Cl_4 en su fase fcc ; la línea punteada en el cuadro inferior representa el ajuste logrado con RMC.

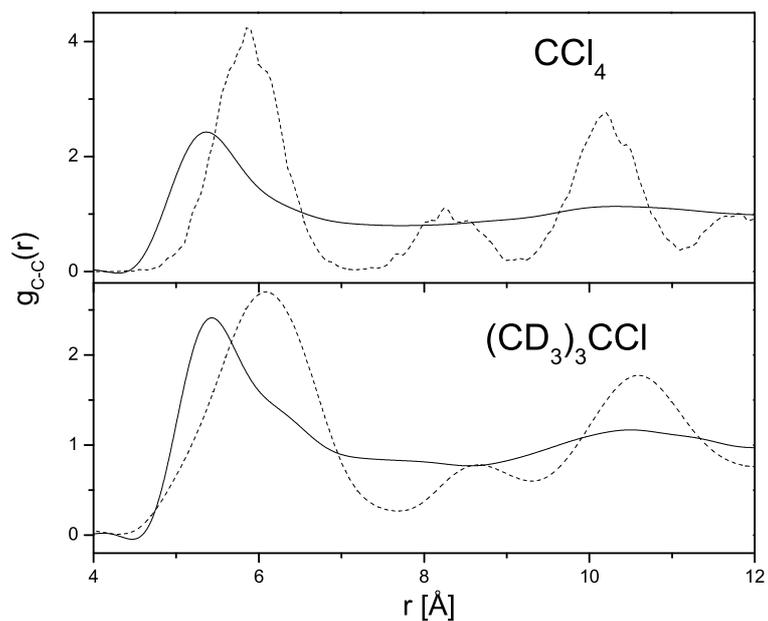


Figura 6.8: Función de correlación de pares C-C para ambos compuestos. Las líneas sólidas corresponden a las fases líquidas, las punteadas a las fases cristalinas OD.

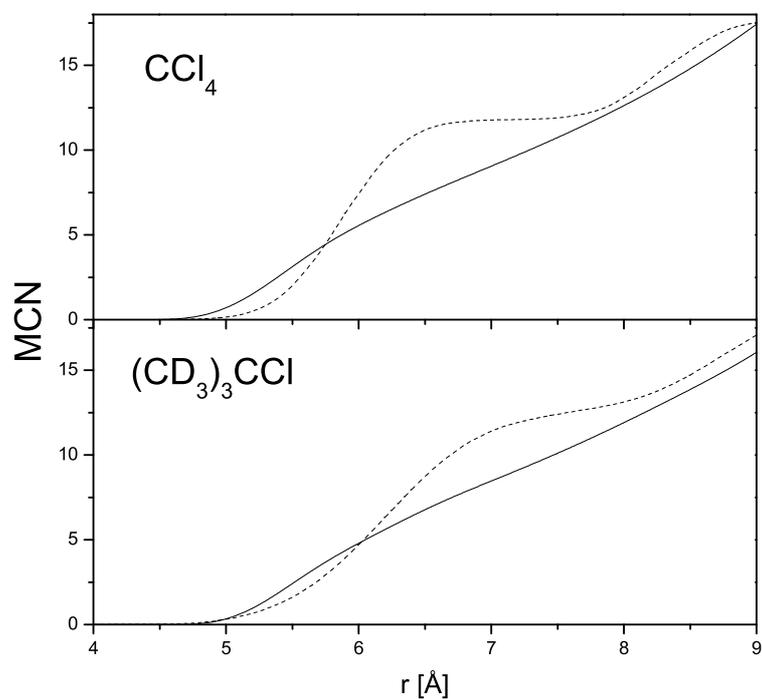


Figura 6.9: Integrales tomadas sobre las distribuciones de densidades moleculares pesadas para ambos compuestos. Las líneas representan las fases líquidas, las punteadas las *fcc*.

de masa y usamos la función $g_{CC}(r)$ como una medida de $g_{cdm}(r)$, encontramos nuevamente $\sigma \approx 5.4 \text{ \AA}$ para el diámetro molecular. El número de coordinación ahora es de 11 moléculas. Esta diferencia respecto del valor para el Cl_4 líquido nos sugiere una estructura menos empaquetada que se correlaciona con el menor valor de la densidad macroscópica ($\delta_{Cl_4} = 1.59g/cm^3$; $\delta_{Cl_1} = 0.886g/cm^3$).

Si comparamos los datos de los líquidos con los correspondientes a las fases *fcc* mostrados en las figuras 6.8 y 6.9, vemos que para distancias comparables a los valores de diámetros estimados, ambos líquidos son significativamente más densos que sus correspondiente cristales, aún cuando las densidades macroscópicas de éstos sean mayores que las de aquellos. Esta situación se revierte a distancia mayores, como podemos ver en la fig 6.8, los cristales presentan un pico en la posición correspondiente a un valle del líquido, lo que indica un empaquetamiento más eficiente que determina una mayor densidad macroscópica.

6.3.2 Tetracloruro de Carbono (Correlaciones Angulares)

Fase Líquida

La naturaleza y tamaño del orden de corto alcance en Cl_4 ha sido extensamente estudiado en los últimos años [93, 94, 95]. El modelo Apollo para un dímero de moléculas Cl_4 fue propuesto por Egelstaff *et al.*[95]. En este modelo el vector definido por la ligadura C-Cl de dos moléculas son paralelos y colineales (configuración A en figura 6.10), este modelo parece explicar los espectros de rayos-X y scattering de neutrones para la fase líquida[94, 96]

Una variación del modelo Apollo lleva a una nueva configuración llamada "interlocked" donde los bordes de la molécula, formada por dos átomos de cloro, son perpendiculares a los bordes de las moléculas vecinas, y esto permite una interpenetración de los tetraedros (ver configuración C en la fig. 6.10). Otro tipo de arreglo de dímeros es la configuración "face-to-face", donde los vectores definido por la ligadura C-Cl son antiparalelos, fig. 6.10 B, estos vectores pueden ser colineales o estar desplazados levemente, generando la configuración propuesta por Lowden [97], a la que llamaremos "Lowden-Chandler interlocked".

Para obtener una medida cuantitativa del orden orientacional a corto alcance hemos estudiado la orientación y posición de las moléculas vecinas en términos de una distribución \mathbf{P} de ángulos α definidos por los vectores \mathbf{r}_{CCl} de moléculas diferentes (fig. 6.11), teniendo cada molécula de Cl_4 cuatro vectores \mathbf{r}_{CCl} equivalentes.

Esta distribución fue calculada para pares de moléculas a una distancia $d < 5.25 \text{ \AA}$, correspondiente a la separación de primeros vecinos. De esta forma la distribución es un promedio tomado sobre los 16 ángulos α posibles como vemos en la fig. 6.12. Hemos repetido el procedimiento para distancias cada vez mayores, y la distribución perdía estructura como es de esperar, llegando a una distribución plana para distancias alrededor de los 10 \AA .

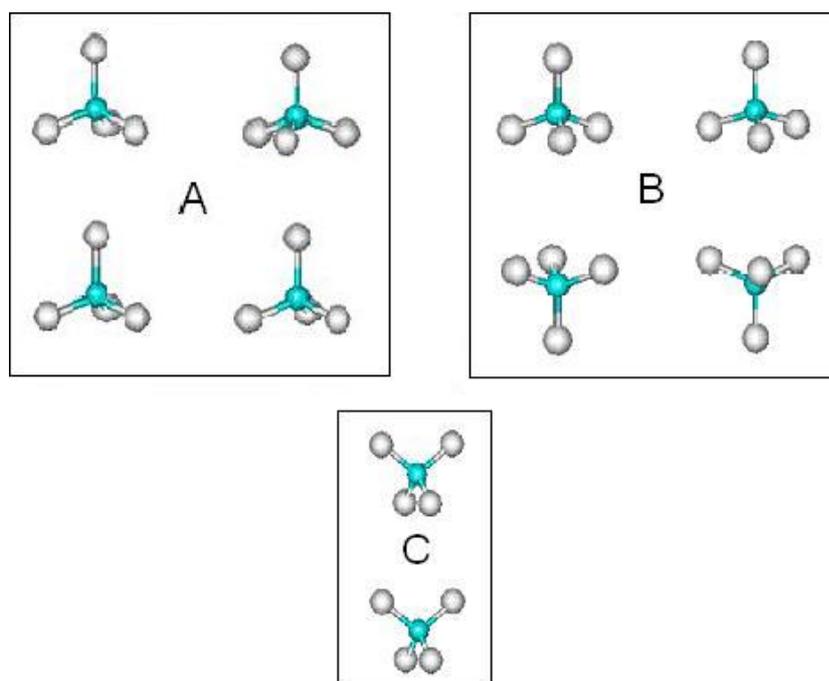


Figura 6.10: Modelos orientacionales que describen los arreglos de primeros vecinos. A: tipo Apollo; B: configuración Face-to-Face; C: arreglo Interlocked

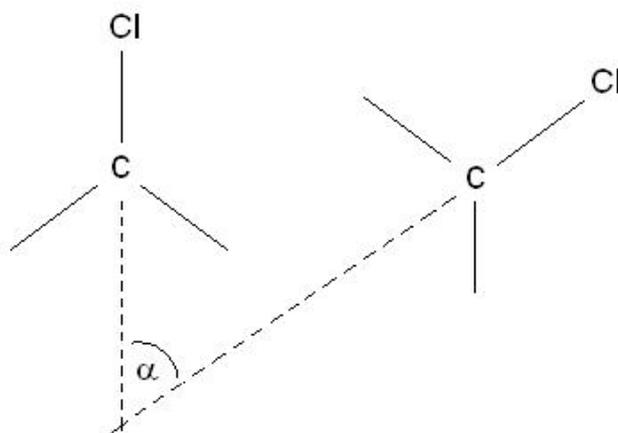


Figura 6.11: Definición del ángulo α , definido por vectores \mathbf{r}_{C-Cl} de diferentes moléculas.

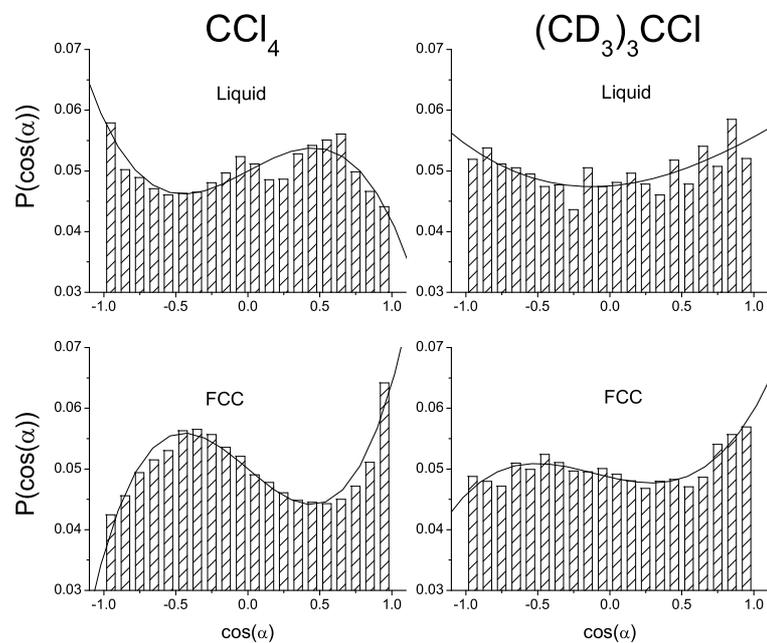


Figura 6.12: Distribución de cosenos del ángulo α para ambos compuestos, con $d < 5.25 \text{ \AA}$ y $d < 7 \text{ \AA}$ para las fases líquidas y *fcc* respectivamente. Las líneas sólidas son guías para los ojos.

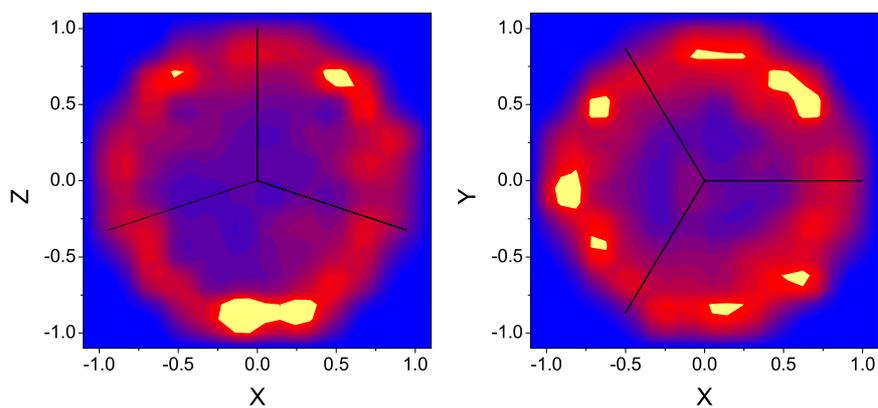


Figura 6.13: Proyecciones de las posiciones de los centros moleculares de primeros vecinos respecto de una molécula de referencia, sobre dos planos ortogonales, correspondiente al compuesto líquido Cl_4

Del gráfico mostrado en la fig. 6.12 podemos deducir que las configuraciones Apollo e Interlocked no son dominantes. Esto es claro porque si lo fueran los valores $\cos(\alpha) = 1$ y $\cos(\alpha) = -0.33$ deberían tener un papel mas relevante. Por otra parte, la configuración Face-to-Face es más abundante dado que ésta presupone una contribución para $\cos(\alpha) = -1$ y $\cos(\alpha) = 0.33$, las cuales están efectivamente presentes en la distribución. Otra vista del orden de corto alcance que complementa los resultados obtenidos arriba, es la provista por la proyección de las coordenadas del centro de masa de las moléculas vecinas sobre un sistema de referencia fijo en una dada molécula central. El átomo de C correspondiente a la molécula central, se ubica en el origen del sistema de referencia, uno de los vectores $\mathbf{r}_{C\text{Cl}}$ define al eje Z, siendo la coordenada Z de este átomo de Cl positiva. El plano XZ está definido por el eje Z y un vector adicional $\mathbf{r}_{C\text{Cl}}$, siendo positiva la coordenada X de este segundo átomo de Cl. Para graficar esta distribución espacial, hemos normalizado a uno las distancias, ya que sólo estamos interesados en los ángulos. Mostramos en la fig. 6.13 la distribución de moléculas a distancias menores que 5.25 Å (correspondiente a vecinos cercanos).

Podemos observar que las moléculas tienden a localizarse en posiciones opuestas a los átomos de Cl, lo cual provee una nueva evidencia que los dímeros moleculares tienden a las configuraciones Face-to-Face o Lowden-Chandler.

La fase FCC

El orden de corto alcance dentro de la fase OD lo determinamos siguiendo los mismos pasos que usamos para la fase líquida, calculando las correlaciones angulares y posicionales entre moléculas vecinas.

El valor del parámetro de red para la fase *fcc* a temperatura $T=240$ K [83] ($a=8.335$ Å) lleva a que las distancias de primeros y segundos vecinos sea de $d \approx 5.9$ Å y $d=a$ respectivamente.

En la fig. 6.14 mostramos la distribución de $\cos(\alpha)$ correspondiente a correlaciones entre primeros vecinos ($d < 7$ Å) y segundos vecinos ($7 < d < 9$ Å). Vemos que una sorprendente diferencia existe entre las correlaciones de primeros y segundos vecinos; para $7 < d < 9$ Å, la distribución angular se comporta como en la fase líquida, mientras que para $d < 7$ Å existe un orden de corto alcance significativamente diferente. Como dijimos arriba, la configuración Apollo debería presentar, para la distribución de cosenos, máximos para $\cos(\alpha) = 1$ y $\cos(\alpha) = -0.33$ como sucede en este caso.

Comparando las correlaciones angulares de esta fase OD con la correspondiente al líquido vemos que existe una clara diferencia en el orden de corto alcance. Mientras que el líquido muestra un dominio de la configuración Face-to-Face, la configuración Apollo parece describir mejor la orientación relativa de las moléculas en la fase *fcc*.

En la fig. 6.15 mostramos las proyecciones de la estructura tridimensional correspondiente a los primeros vecinos. Vemos aquí, a diferencia de la fase líquida, que las moléculas tienden a concentrarse en la dirección de las Z positivas. Esta distribución espacial, corro-

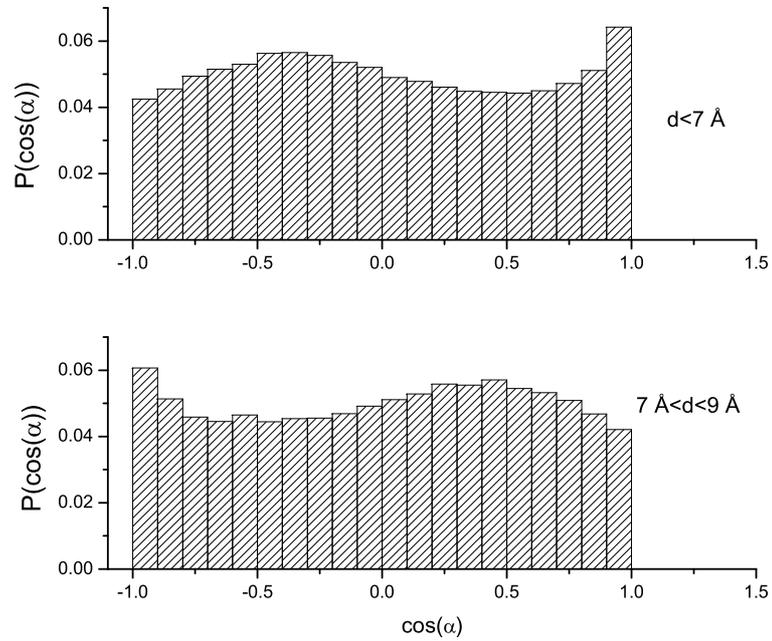


Figura 6.14: Correlación angular para el Cl_4 en su fase líquida. Las distancias $d < 7 \text{ \AA}$ y $7 < d < 9 \text{ \AA}$ corresponden a primeros y segundos vecinos respecto de una molécula de referencia.

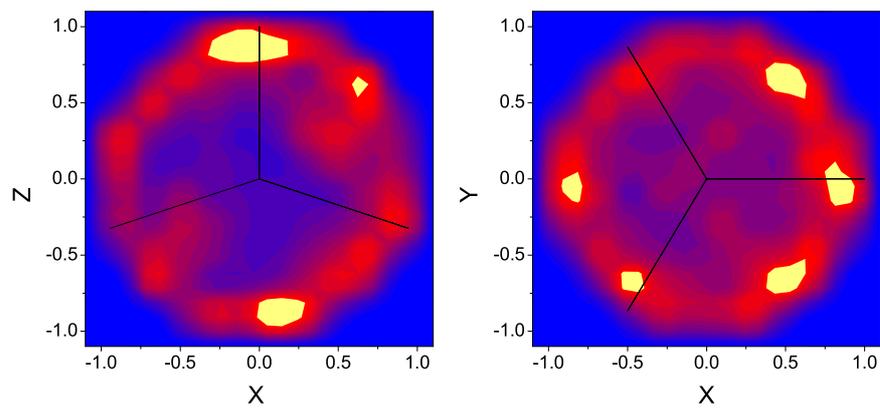


Figura 6.15: Mapa de densidad de la proyección de átomos de C a primeros vecinos para la fase *fcc* del Cl_4 .

bora nuevamente que la configuración Apollo es la más probable para describir el orden de corto alcance en la fase *fcc*.

6.3.3 T-Butyl-Chloride (Correlaciones Angulares)

Fase Líquida

A diferencia de la molécula no polar $C\text{Cl}_4$, el $C(\text{CD}_3)_3\text{Cl}$ tiene una dirección privilegiada definida por el vector $\mathbf{r}_{\text{C}\text{Cl}}$, el cual es paralelo al momento dipolar. Esto implica que existe sólo un ángulo α perteneciente a dos moléculas separadas por una distancia d . Mostramos la correlación angular en la fig. 6.12. Hemos de notar que la estadística en este caso es menor que la correspondiente al Cl_4 ya que ahora los promedios se toman para una ligadura C-Cl, y no 4 como en el tetracloruro de carbono. La figura muestra que las orientaciones relativas preferidas corresponden a $\cos(\alpha) \simeq -1$ y $\cos(\alpha) \simeq 1$, y esto sugiere que no existe una configuración "pura" sino que existe una competencia entre las configuraciones Apollo y Face-to-Face.

Una clave para entender el origen de tal comportamiento se puede encontrar tomando en cuenta el momento dipolar de la molécula (2.16 Debyes) que tiende a orientar las moléculas ferroeléctricamente. Entonces esta correlación angular resulta de un compromiso entre las fuerzas electrostáticas que tienden a orientar las moléculas en configuración Apollo, y los efectos estéricos (fuerzas de dispersión) que tienden a acercar las moléculas lo máximo posible, como en la configuración Face-to-Face.

Con respecto a la proyección de la posición del carbono central, mostramos en la fig. 6.16 una distribución espacial similar a lo hecho para el Cl_4 , el cual es compatible con una configuración Face-to-Face. Respecto de la ausencia de una mancha brillante en la dirección Z relacionada a una configuración Apollo, puede ser explicado si la ocurrencia de esa orientación fuera bastante pobre.

La fase FCC

Los detalles correspondientes a esta fase se muestran en las figuras 6.12 y 6.16, las cuales muestran las correlaciones angulares y de posición como hemos hecho en los casos anteriores. Ambas figuras muestran que la orientación relativa preferida es la correspondiente a una configuración Apollo. En la fase *fcc* no aparece una contribución en $\cos\alpha = -1$, es decir que la configuración Face-to-Face no contribuye en orden de corto alcance.

Es importante remarcar aquí, que las diferencias en el orden de corto alcance entre Cl_4 y Cl_1 pueden tener la clave para explicar la diferencia en polimorfismos de ambos compuestos. A diferencia del caso del Cl_4 , donde los segundos vecinos tenían una orientación relativa Face-to-Face, el Cl_1 muestra para dichos vecinos una configuración Apollo dominante (ver fig. 6.17), esto es, las orientaciones relativas a corto alcance corresponden a un arreglo ferroeléctrico. Tal arreglo de dipolos moleculares es solamente de corto alcance, y

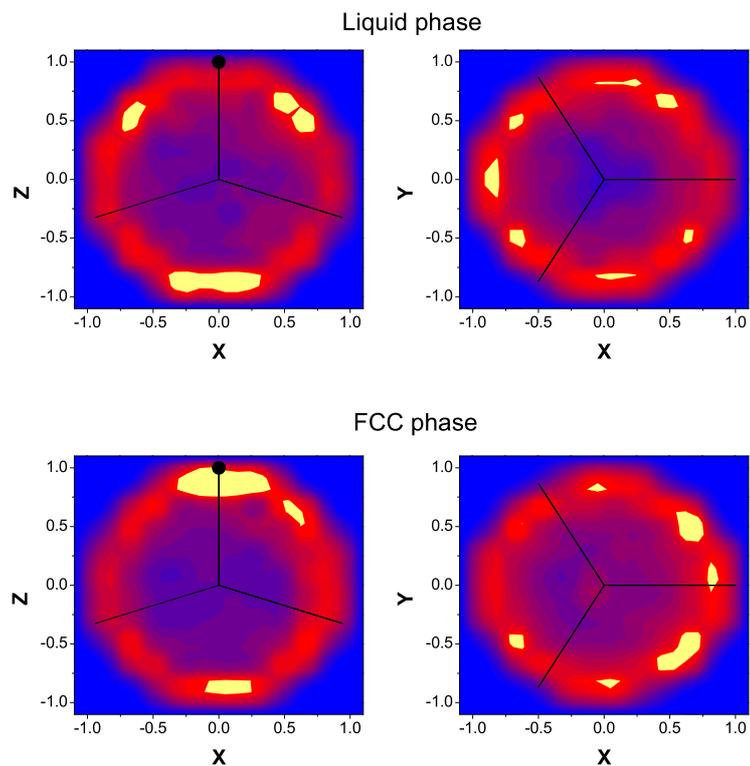


Figura 6.16: Mapas de densidad de primeros vecinos correspondientes a las fases líquida y *fcc* del compuesto Cl_1 . Los círculos sólidos representan al átomo de cloro.

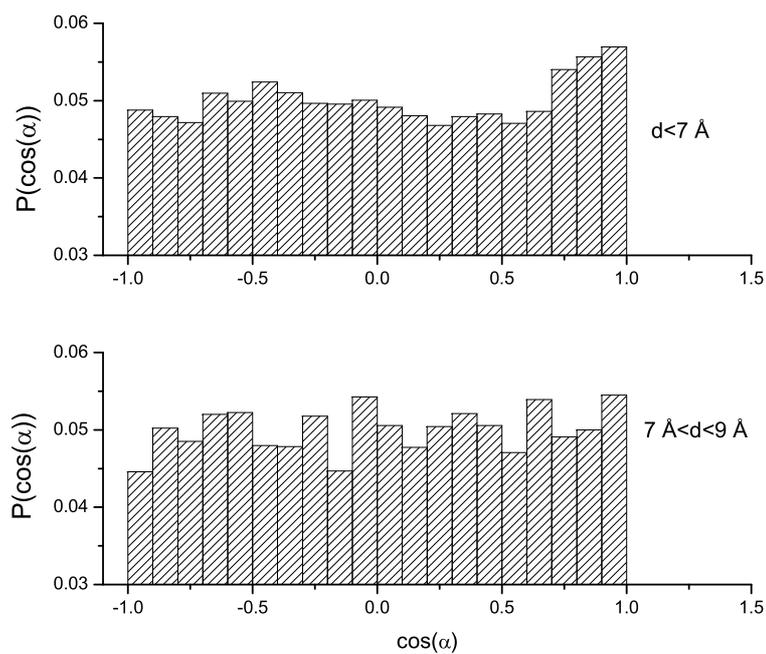


Figura 6.17: Funciones de correlación angular correspondiente a la fase *fcc* del compuesto $(CD_3)_3CCl$.

no dura mas allá de las capas de primeros vecinos. El hecho de que tal orden está ausente en la fase OD del Cl_4 devala claramente la acción de las fuerzas dipolares.

Capítulo 7

Conclusiones

En este capítulo concentramos las conclusiones a las que hemos arribado a partir de los resultados experimentales.

*Demasiado ocupados en las palabras
para poner a salvo de ellas las cosas
(Tordos y Caracoles - Joan Manuel Serrat)*

En el desarrollo de este trabajo hemos analizado dos tipos de compuestos diferentes, los n-alcanos ($n=3,6$) y dos metil clorometanos (Cl_1 y Cl_4). Hemos combinado distintas técnicas experimentales para lograr una caracterización relativamente completa, estas técnicas fueron el Análisis Térmico Diferencial que nos permitió determinar la existencia de diferentes fases y su correspondiente temperatura de transición; la Resonancia Cuadrupolar Nuclear que nos dio información acerca de la estructura y la dinámica de los compuestos; Scattering de Neutrones que nos proporcionó una visión clara sobre la estructura a nivel microscópico, y los métodos numéricos útiles a la hora de realizar los análisis correspondientes.

Hemos encontrado que los estados desordenados pueden ser alcanzados de maneras diferentes, dependiendo del compuesto en cuestión; además tales estados difieren en su grado de desorden, teniendo de esta manera ejemplos de distintas posibilidades: cristales con desorden orientacional y amorfo.

Para el compuesto 1,2,3-Tricloropropano, hemos encontrado que al ser enfriado lentamente alcanza su estado cristalino, esto lo demuestran los resultados de ATD y RCN: los termogramas sólo presentan un pico endotérmico correspondiente a la fusión del compuesto, mientras que los espectros de RCN consisten en tres líneas angostas, propias de un sistema cristalino.

En cambio al enfriar bruscamente el compuesto, nos encontramos con una coexistencia de fases, una con orden de largo alcance y la otra altamente desordenada, esto lo deducimos de las mediciones de ATD, RCN y Scattering de neutrones. Las trazas de análisis térmico nos muestran la existencia de un escalón propio de una transición glassy seguida de un juego de picos exotérmicos que nos sugieren una cristalización en etapas. El espectro de RCN, a bajas temperaturas, puede ser descrito por una superposición de una línea muy ancha con un sistema de líneas más angostas, esto nos revela la existencia de una fase, que posee un alto grado de desorden, y otra fase que tiene algún tipo de orden bien definido aunque no completo. Este hecho se corrobora con los datos de scattering de neutrones, a bajas temperaturas hemos observado picos de Bragg, esto es, existe un orden de largo alcance.

Partiendo de este estado desordenado y aumentando la temperatura del compuesto, aparece una fase glacial donde coexisten la fase ordenada de baja temperatura, la cristalina de alta temperatura junto al líquido sobreenfriado. Si seguimos aumentando la temperatura, se recupera la estructura cristalina que hemos definido como estado I (estado de enfriado lento). El estudio de la cinética correspondiente a la transición hacia la fase I, nos dice que la nucleación se realiza en borde de grano, luego de una saturación de sitios, con una energía de activación del orden de las decenas de Kcal/mol, mientras que la energía de activación asociada a la transición vítrea resulta ser de unos 26 Kcal/mol.

Hemos explorado la dinámica del sistema estudiando la evolución térmica de las líneas de resonancia y los tiempos de relajación spin-red. Aquellas nos dan información acerca de frecuencias libracionales de los núcleos según el modelo de Bayer; los valores

que encontramos fueron de $\nu_{1,2} = 107 \pm 9\text{cm}^{-1}$ para las líneas de menor frecuencia que hemos asignado a vibraciones del cloro central, y una segunda frecuencia de libración $\nu_{3,4} = 68 \pm 5\text{cm}^{-1}$ correspondiente a las líneas de mayor frecuencia.

Las mediciones de los tiempos de relajación spin-red en función de la temperatura nos permitió deducir que la dinámica del sistema se encuentra dominado a bajas temperaturas por vibraciones de la red, mientras que para temperaturas mayores son los procesos térmicamente activados correspondientes a reorientaciones del grupo $-CH_2Cl$ quienes dominan la relajación. Las energías de activación correspondientes a la fase desordenada (II) resultan ser un 40% menor que la de la fase cristalina (I), lo cual sugiere que la fase II es menos compacta que la I.

Para el compuesto 1-Clorohexano, hemos procedido de una manera similar al compuesto anterior. Por medio de experimentos de Análisis Térmico Diferencial hemos sido capaces de determinar la existencia de una transición glassy alrededor de los 115K, si se enfriaba el líquido de manera brusca a partir de la temperatura ambiente. Nuevamente encontramos, al aumentar la temperatura, una serie de picos exotérmicos que llevan al sistema a su fase cristalina de enfriado lento.

Los espectros de RCN consisten, para el caso de enfriado lento en una única línea con un ancho del orden de 20kHz. Dado que la molécula tiene solamente un cloro, la existencia de un solo pico nos dice que todas las moléculas en la celda unidad se encuentran en sitios equivalentes. La evolución de la frecuencia de resonancia con la temperatura fue analizada mediante la ecuación de Bayer-Kushida, arrojando una frecuencia de libración de $\nu = 109 \pm 4\text{cm}^{-1}$.

En cambio, al ser enfriado de manera brusca, no existe señal por debajo de los 125K, lo que nos induce a pensar que este compuesto ha alcanzado una fase amorfa, esta suposición está además sustentada por los datos provenientes de las mediciones de scattering de neutrones, los correspondientes espectros de baja temperatura son similares a los de la fase líquida, lo cual nos asegura que no existe orden de largo alcance. Al aumentar la temperatura, aparecen dos picos de RCN cuyas evoluciones térmicas nos permiten obtener frecuencias de libración del orden de 80cm^{-1} , nuevamente, al igual que el caso del TCP, las frecuencias de libración de la fase desordenada son menores que las correspondientes a la fase ordenada. En este compuesto, al igual que el TCP, hemos encontrado evidencia de la existencia de una fase glacial entre los dos primeros picos exotérmicos.

Del análisis de los tiempos T_1 y T_2 podemos determinar los movimientos responsables de los mecanismos de relajación. Tal como en el caso del TCP, para bajas temperaturas dominan las vibraciones de la red; al aumentar la temperatura aparecen dos procesos térmicamente activados, el primero consiste en las reorientaciones del grupo metilo y el segundo proceso está asociado al movimiento del grupo $-CH_2Cl$. Las reorientaciones del grupo metilo también pueden ser observadas en el comportamiento del tiempo de relajación spin-spin (T_2).

Para la segunda familia de compuestos, los Metilclorometanos, hemos estudiado la estructura microscópica (las correlaciones de corto alcance) de las fases cristalina con desorden orientacional (OD) y líquida; utilizando para ello la técnica de scattering de neutrones conjuntamente con el método numérico Reverse Monte Carlo. De esta forma hemos podido determinar que la estructura de primeros vecinos en el líquido difiere significativamente de aquella correspondiente a la fase de desorden orientacional. En el líquido Cl_4 , las moléculas vecinas tienden a posicionarse en una configuración *Face-to-Face*; mientras en el caso del compuesto Cl_1 , la interacción dipolar establece una competencia con los efectos estéricos de tal forma que la estructura de corto alcance resulta de una combinación de las configuraciones *Face-to-Face* y *Apollo*. En la fase OD la configuración preferida para ambos compuestos es la *Apollo* independientemente de la existencia de un momento dipolar. Un hecho remarcable en esta fase, es la diferencia de configuración correspondiente a primeros y segundos vecinos para el compuesto Cl_4 ; mientras que los primeros vecinos se ubican en una configuración *Apollo* los segundos vecinos tienden a formar una estructura *Face-to-Face*. Esta discrepancia con el compuesto Cl_1 puede tener la clave para explicar la diferencia en polimorfismos de ambos compuestos.

El estudio realizado con los metilclorometanos, no sólo nos permitió establecer las correlaciones de corto y largo alcance, sino que además nos sirve para familiarizarnos con el método de análisis RMC. Si bien las moléculas TCP y CH son más complejas que las correspondientes a los compuestos Cl_4 y Cl_1 , en principio podríamos tratar de determinar las correlaciones de corto alcance para las fases líquidas y la fase amorfa del CH. Este análisis es una continuación natural del trabajo presentado en esta tesis.

Otra propuesta, para una mejor caracterización de los N-Alcanos, que hemos realizado en el transcurso de este trabajo, consiste en la determinación de las estructuras cristalinas a partir del conocimiento de la estructura molecular. Hemos presentado los resultados de simulaciones numéricas para un compuesto más simple, el $ClCH_3$. Para este compuesto hemos sido capaces de encontrar su estructura cristalina minimizando la energía configuracional, encontrando de esta manera parámetros de interacción que, via argumento de transferibilidad, servirán para la determinación de la energía de configuración de los compuestos TCP y CH.

Como un subproducto de este trabajo, hemos implementado un nuevo método para la reconstrucción de líneas anchas de RCN y RMN. Este método, variante del conocido como "nuclear spin-echo Fourier-transform mapping spectroscopy", permite obtener el espectro total con muchas menos mediciones que las necesarias para la reconstrucción punto por punto. Además, a diferencia del NSEFTMS donde es imprescindible corregir la fase de cada medición parcial, en nuestra variante sólo es necesaria una transformada de Fourier final, lo cual evita errores en las determinaciones de las fases de cada sumando.

Resumiendo, hemos caracterizado ampliamente los estados desordenados de los compuestos N-Alcanos determinando aspectos de su estructura y dinámica para diferentes

temperaturas. Hemos marcado dos caminos a seguir para obtener un completo conocimiento de la estructura de tales compuestos, el Reverse Monte Carlo y las simulaciones numéricas basadas en la minimización de energía. Respecto de los Metilclorometanos, mostramos las microestructuras para sus diferentes fases, encontrando además el rol que juega el momento dipolar en la formación de tales configuraciones.

Cabe destacar que hemos desarrollado el software necesario para el control y adquisición de datos del equipo de RCN y para su posterior análisis, además de la modernización del controlador de temperatura del mismo equipo. También hemos modificado el software de RMC e implementado los programas numéricos para el posterior análisis.

FIN



Apéndice A

Cálculo de la componente independiente del tiempo del Hamiltoniano de radio frecuencia en la representación interacción

El Hamiltoniano de radio frecuencia (3.3) transformado a la representación de interacción será

$$\mathcal{H}_{rf}^*(t) = \mathcal{H}_{rfx}^*(t) + \mathcal{H}_{rfy}^*(t) + \mathcal{H}_{rfz}^*(t)$$

El primer término está dado por

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{rfx}^*(t) &= \omega_1 \sum_i I_{xi}^* \sin \theta_i \cos \phi_i \cos(\omega_{rf} t + \varphi) \\ &= \omega_1 \cos \varphi \sum_i I_{xi}^* \sin \theta_i \cos \phi_i \cos(\omega_{rf} t) + \omega_1 \sin \varphi \sum_i I_{xi}^* \sin \theta_i \cos \phi_i \sin(\omega_{rf} t)\end{aligned}$$

donde

$$I_{xi}^* = \mathcal{U} I_{xi} \mathcal{U}^{-1} = \mathbf{R}_i + \beta \mathbf{A}_i \cos(\omega_{rf} t) + \beta \mathbf{B}_i \sin(\omega_{rf} t)$$

Las matrices \mathbf{R}_i , \mathbf{A}_i y \mathbf{B}_i fueron definidas por Pratt [46] como

$$\mathbf{R}_i = \begin{bmatrix} 0 & \kappa & 0 & 0 \\ \kappa & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \nu \\ 0 & 0 & \nu & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{A}_i = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{B}_i = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

y las constantes β , κ y ν están dadas por

$$\beta = -\frac{(3 + \eta)}{2\sqrt{3}a}; \quad \kappa = \frac{(\eta + a - 1)}{2a}; \quad \nu = \frac{(-\eta + a + 1)}{2a}$$

y $a = \sqrt{(1 + \eta^2/3)}$.

De esta forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{r_{fx}}^*(t) &= \omega_1 \cos \varphi \sum_i \sin \theta_i \cos \phi_i \\ &\times \left[\mathbf{R}_i \cos(\omega_r f t) + \beta \mathbf{A}_i \left(\frac{1 + \cos 2\omega_r f t}{2} \right) + \frac{1}{2} \beta \mathbf{B}_i \sin 2\omega_r f t \right] + \\ &+ \omega_1 \sin \varphi \sum_i \sin \theta_i \cos \phi_i \\ &\times \left[\mathbf{R}_i \sin(\omega_r f t) + \beta \mathbf{A}_i \frac{1}{2} \sin 2\omega_r f t + \beta \mathbf{B}_i \left(\frac{1 - \cos 2\omega_r f t}{2} \right) \right] \end{aligned}$$

La parte independiente del tiempo es

$$\mathcal{H}_{r_{fx}}^*(t) = \frac{\omega_1}{2} \cos \varphi \sum_i \lambda_{xi} \mathbf{A}_i + \frac{\omega_1}{2} \sin \varphi \sum_i \lambda_{xi} \mathbf{B}_i$$

donde

$$\lambda_{xi} = \beta \sin \theta_i \cos \phi_i$$

De la misma manera, las componentes y y z del operador de spin transformado, serán

$$\begin{aligned} I_{yi}^* &= \mathbf{S}_i + \delta \mathbf{M}_i \cos \omega_{rf} t + \delta \mathbf{L}_i \sin \omega_{rf} t \\ I_{zi}^* &= \mathbf{T}_i + \mu \mathbf{W}_i \cos \omega_{rf} t + \mu \mathbf{J}_i \sin \omega_{rf} t \end{aligned}$$

La parte independiente del tiempo de las componentes y y z del Hamiltoniano de radio frecuencia queda

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{rfy}^*(t) &= \frac{\omega_1}{2} \cos \varphi \sum_i \lambda_{yi} \mathbf{M}_i + \frac{\omega_1}{2} \sin \varphi \sum_i \lambda_{yi} \mathbf{L}_i \\ \mathcal{H}_{rfz}^*(t) &= \frac{\omega_1}{2} \cos \varphi \sum_i \lambda_{zi} \mathbf{W}_i + \frac{\omega_1}{2} \sin \varphi \sum_i \lambda_{zi} \mathbf{J}_i \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} \lambda_{yi} &= \delta \sin \theta_i \sin \phi_i \\ \lambda_{zi} &= \mu \cos \theta_i \end{aligned}$$

Las matrices y constantes están dadas por [46]

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_i &= \begin{bmatrix} 0 & -i\tau & 0 & 0 \\ i\tau & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i\chi \\ 0 & 0 & -i\chi & 0 \end{bmatrix}, & \mathbf{M}_i &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ \mathbf{L}_i &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, & \mathbf{T}_i &= \begin{bmatrix} \zeta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\zeta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \xi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\xi \end{bmatrix} \end{aligned}$$

$$\mathbf{W}_i = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{J}_i = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\tau = \frac{(\eta - a + 1)}{2a}, \quad \delta = \frac{3\eta}{2\sqrt{3}a}, \quad \chi = \frac{(\eta + a + 1)}{2a}$$

$$\zeta = \frac{a + 2}{2a}, \quad \xi = \frac{a - 2}{2a}, \quad \mu = \frac{\eta}{\sqrt{3}a}$$

Finalmente, la parte independiente del tiempo del Hamiltoniano de radio frecuencia $\tilde{\mathcal{H}}_{rf}$ puede ser escrito como

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}_{rf} &= \frac{\omega_1}{2} \cos \varphi \sum_i (\lambda_{xi} \mathbf{A}_i + \lambda_{yi} \mathbf{M}_i + \lambda_{zi} \mathbf{W}_i) + \\ &+ \frac{\omega_1}{2} \sin \varphi \sum_i (\lambda_{xi} \mathbf{B}_i + \lambda_{yi} \mathbf{L}_i + \lambda_{zi} \mathbf{J}_i) + \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \omega_1 (\mathcal{A}_i \cos(\varphi) + \mathcal{B}_i \sin(\varphi)) \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_i &= (\lambda_{xi} \mathbf{A}_i + \lambda_{yi} \mathbf{M}_i + \lambda_{zi} \mathbf{W}_i) \\ \mathcal{B}_i &= (\lambda_{xi} \mathbf{B}_i + \lambda_{yi} \mathbf{L}_i + \lambda_{zi} \mathbf{J}_i) \end{aligned}$$

Apéndice B

Respuesta de un sistema de spines en la representación interacción.

La respuesta del sistema de spines a lo largo del eje de la bobina de RF debido a los dos pulsos, viene dada por [48]

$$\mathcal{S}(t) = \langle \mathbf{I}_T^* \rangle = Tr\{\rho^*(t)\mathbf{I}_T^*\}$$

donde

$$\mathbf{I}_T = \sum_i I_{xi} \sin \theta_i \cos \phi_i + I_{yi} \sin \theta_i \sin \phi_i + I_{zi} \cos \theta_i$$

En la representación interacción I_T^* puede ser escrito

$$\begin{aligned} I_T^* &= \sum_i \{(\beta \sin \theta_i \cos \phi_i \mathbf{A}_i + \delta \sin \theta_i \sin \phi_i \mathbf{M}_i + \mu \cos \theta_i \mathbf{W}_i) \cos \omega_{rf} t \\ &\quad + (\beta \sin \theta_i \cos \phi_i \mathbf{B}_i + \delta \sin \theta_i \sin \phi_i \mathbf{L}_i + \mu \cos \theta_i \mathbf{J}_i) \sin \omega_{rf} t \\ &\quad + (\mathbf{R}_i \sin \theta_i \cos \phi_i + \mathbf{S}_i \sin \theta_i \sin \phi_i + \mathbf{T}_i \cos \theta_i)\} \\ &= \sum_i \mathcal{A}_i \cos \omega_{rf} t + \mathcal{B}_i \sin \omega_{rf} t + \mathcal{C}_i \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned}\mathcal{A}_i &= \lambda_{xi}\mathbf{A}_i + \lambda_{yi}\mathbf{M}_i + \lambda_{zi}\mathbf{W}_i \\ \mathcal{B}_i &= \lambda_{xi}\mathbf{B}_i + \lambda_{yi}\mathbf{L}_i + \lambda_{zi}\mathbf{J}_i \\ \mathcal{C}_i &= \frac{\lambda_{xi}}{\beta}\mathbf{R}_i + \frac{\lambda_{yi}}{\delta}\mathbf{S}_i + \frac{\lambda_{zi}}{\mu}\mathbf{T}_i\end{aligned}$$

Las constantes y matrices están definidas en Apéndice A

Apéndice C

Cálculo de la Energía de activación para reorientaciones moleculares

Analizamos aquí las reorientaciones del grupo molecular CH_2Cl entre los tres pozos de potencial mostrados en la figura 5.1. La evolución del número de ocupación del autoestado m del Hamiltoniano cuadrupolar en el sitio ν, n_m^ν , está dado por [98]

$$\frac{\partial n_m^\nu}{\partial t} = \sum_{\nu'} \sum_n \left(p_{mn}^{\nu\nu'} n_n^{\nu'} - p_{nm}^{\nu'\nu} n_m^\nu \right)$$

donde $p_{mn}^{\nu\nu'}$ son las probabilidades de transición del estado n en el sitio ν' , al estado m en el sitio ν .

Para spines $I = 3/2$, la polarización en el sitio ν puede ser escrita como

$$P^\nu = n_{3/2}^\nu + n_{-3/2}^\nu - n_{1/2}^\nu - n_{-1/2}^\nu \quad (\text{C.1})$$

Para un fragmento molecular de la forma MX_2 en un potencial como el mostrado en la figura 5.26, la evolución de la ecuación para la polarización nuclear (ec. C.1) puede ser escrita como [98, 77]

$$\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} = \mathbb{R} \vec{P} \quad (\text{C.2})$$

con

$$\vec{\mathbf{P}} = \begin{pmatrix} P^1 - P_0^1 \\ P^2 - P_0^2 \\ P^3 - P_0^3 \end{pmatrix} \quad \text{and} \quad \mathbb{R} = \begin{pmatrix} -2\omega_1 & -\frac{1}{3}\omega_2 & -\frac{1}{3}\omega_2 \\ -\frac{1}{3}\omega_1 & -2\omega_2 & -\frac{1}{3}\omega_2 \\ -\frac{1}{3}\omega_1 & -\frac{1}{3}\omega_2 & -2\omega_2 \end{pmatrix}$$

donde $\nu = 1, 2, 3$ representan los tres mínimos de potencial. P_0^ν es la polarización correspondiente al equilibrio térmico, \mathbb{R} es la matriz de relajación, $\omega_1 = \omega_0 \exp(-E/RT)$ y $\omega_2 = \omega_0 \exp[-(E - \Delta)/RT]$ son las frecuencias de salto, tal como se muestran en la figura 5.26.

En un trabajo previo [77] se asumía que la señal de RCN es la suma de las polarizaciones nucleares en cada sitio, i.e. $P = P^1 + P^2 + P^3$. Esto es válido si todos los sitios son equivalentes, pero, si no lo son, entonces la señal de RCN será diferente [99, 100]. En el presente caso, los tres sitios de equilibrio no son equivalentes. Para cada grupo (CH_2Cl) se observa sólo una ñal. La señal observada proviene de los átomos de cloro que se encuentran en el mínimo más bajo, $\nu = 1$, y debido al hecho de que el cociente entre poblaciones correspondientes a pozos no equivalentes es $Población_1/Población_{2,3} = \exp(\Delta/RT)$, tenemos entonces $\Delta/RT \gg 1$. Entonces necesitamos resolver la ecuación C.2 con adecuadas condiciones iniciales.

Los autovalores, λ , y los autovectores, \vec{A}_i , de la matriz de relajación son

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{5}{3}\omega_2 \\ \lambda_2 &= \omega_1 + \frac{7}{6}\omega_2 + \sqrt{(\omega_1 - \frac{7}{6}\omega_2)^2 + \frac{2}{9}\omega_1\omega_2} \\ \lambda &= \omega_1 + \frac{7}{6}\omega_2 - \sqrt{(\omega_1 - \frac{7}{6}\omega_2)^2 + \frac{2}{9}\omega_1\omega_2} \\ \vec{A}_1 &= \{0, -1, 1\} \\ \vec{A}_2 &= \left\{ \frac{\omega_1 + \frac{7}{6}\omega_2 + \sqrt{(\omega_1 - \frac{7}{6}\omega_2)^2 + \frac{2}{9}\omega_1\omega_2}}{\frac{1}{3}\omega_1}, 1, 1 \right\} \\ \vec{A}_3 &= \left\{ \frac{\omega_1 + \frac{7}{6}\omega_2 - \sqrt{(\omega_1 - \frac{7}{6}\omega_2)^2 + \frac{2}{9}\omega_1\omega_2}}{\frac{1}{3}\omega_1}, 1, 1 \right\} \end{aligned}$$

La solución de la ecuación C.2 es

$$\vec{P} = \sum_i c_i \hat{\epsilon}_i \exp(-\lambda_i t)$$

donde c_i es el coeficiente que depende de las condiciones iniciales, y $\hat{\epsilon}_i$ es el autovector normalizado.

Suponiendo que después del pulso de radiofrecuencia hemos saturado la polarización nuclear solamente en el sitio $\nu = 1$, mientras que los sitios 2 y 3 permanecen sin cambios, las condiciones iniciales son

$$P^1(t=0) = 0, \quad P^2(t=0) = P_0^2, \quad P^3(t=0) = P_0^3 \quad (\text{C.3})$$

La evolución temporal de la polarización nuclear en el sitio $\nu = 1$ es

$$P^1(t) - P_0^1 = -\frac{P_0^1}{2}(B_2 e^{-\lambda_2 t} + B_3 e^{-\lambda_3 t}) \quad (\text{C.4})$$

donde

$$B_{2,3} = 1 \pm \left(1 - \frac{7}{6}e^\alpha \left[\left(1 - \frac{7}{6}e^\alpha\right)^2 + \frac{2}{9}e^\alpha \right]^{-1/2}\right) \quad (\text{C.5})$$

con $\alpha = \Delta/RT$.

En la figura C.1 se muestra el comportamiento de B_i y λ_i ($i = 2, 3$) como función de α . Para $\alpha > 1$ el coeficiente B_2 decrece exponencialmente, mientras que el valor de B_3 permanece aproximadamente constante con α . Es claro de la figura C.1 que para $\Delta > RT$ la relajación de la polarización nuclear puede ser descrita con un decaimiento exponencial con un tiempo de relajación

$$\frac{1}{T_1} = \lambda_3 = \frac{40}{21}\omega_l \quad (\text{C.6})$$

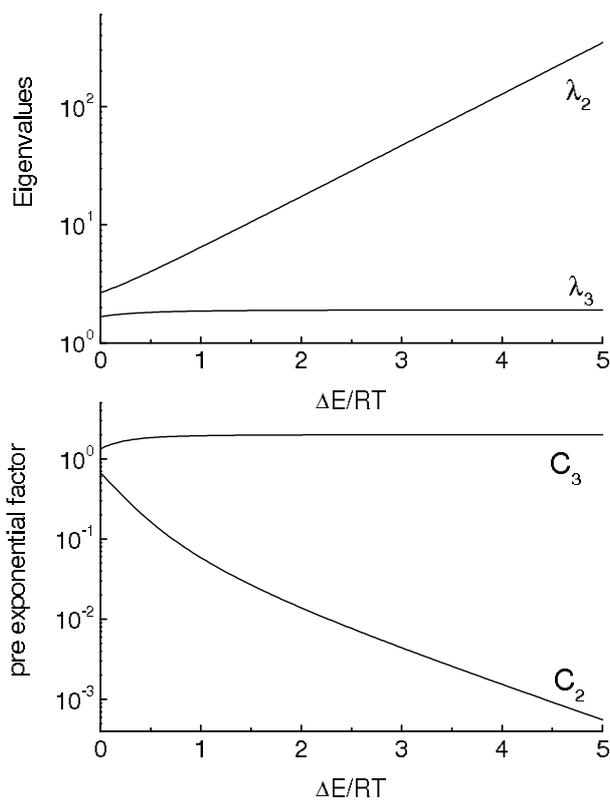


Figura C.1: Dependencia de los tiempos de relajación $T_1^1 = (\lambda_2)^{-1}$ y $T_1^2 = (\lambda_3)^{-1}$ con el parámetro $\alpha = \Delta/RT$.

De acuerdo a este análisis, el parámetro E_a , obtenido del ajuste de los datos experimentales con la ecuación 5.1, corresponde a la barrera de potencial del menor mínimo de energía.

Bibliografía

- [1] *Enciclopedia Universal europeo-americana, Tomo LXVIII* (Espasa-Calpe, Madrid - España, 1929).
- [2] G. Monti, *Estudio de compuestos moleculares tipo cadena empleando la Resonancia Cuadrupolar Nuclear y el Análisis Térmico Diferencial* (Tesis Doctoral, FaMAF - UNC, 1995).
- [3] F. Affouard, J.F. Willart, and M. Descamps, *J. Non-Cryst. Solids* **307**, 9 (2002).
- [4] S.S.N. Murthy, *Thermochim. Acta* **359**, 143 (2000).
- [5] H. Szwarc and C. Bessada, *Thermochim. Acta* **266**, 1 (1995).
- [6] M. Descamps and C. Caucheteux, *J. Phys.: Solid State Phys.* **20**, 5073 (1987).
- [7] A. Criado *et al.*, *Phys. Rev. B* **61**, 12082 (2000).
- [8] R. Brand, P. Lunkheimer, and A. Loidl, *Phys. Rev. B* **56**, R5713 (1997).
- [9] C.A. Angell, K.L. Ngai, G.B. McKenna, P.F. McMillan, and S.W. Martin, *J. App. Phys.* **88**, 3113 (2000).
- [10] H. Tanaka, *J. Phys.:Condens. Matter* **10**, L207 (1998).
- [11] N.March, R. Street, and M. Tosi, *Amorphous Solids and the Liquid State* (Plenum Press, New York and London).
- [12] S.A. Kivelson, Xiaolin Zhao, D. Kivelson, T. Fischer, and C. Knobler, *J. Chem. Phys.* **101**, (3) 2391 (1994).
- [13] D. Kivelson and G. Tarjus, *J. Non-Crystalline Solids* **307-310**, 630 (2002).

- [14] P. Derollez, O. Hernandez, A. Hedoux, Y. Guinet, O. Masson, J. Lefevre, and M. Descamps, *J. Mol. Struct.* **694**, 131 (2004).
- [15] A. Hedoux, T. Denicourt, Y. Guinet, L. Carpentier, and M. Descamps, *Sol. Stat. Comm.* **122**, 373 (2002).
- [16] A. Hedoux *et. al.*, *J. Non-Crystalline Solids* **307-310**, 637 (2002).
- [17] B.G. Demirjian *et. al.*, *J. Phys. Chem B* **105**, 2107 (2001).
- [18] Brunetti Aldo, *J. Mol. Struct.* **690**, 83 (2004).
- [19] C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 3rd ed. (Springer-Verlag, London, 1989).
- [20] H. Bayer, *Z. Phys.* **130**, 227 (1951).
- [21] H. Chihara and N. Nakamura, *Advances in Nuclear Quadrupolar Resonance, Vol 4* (Heyden, London - Philadelphia - Rheine, 1980).
- [22] R.J.C. Brown, *J. Chem. Phys.* **32**, 116 (1960).
- [23] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism* (Clarendon Press, London, Oxford, 1961).
- [24] D.E. Woessner and H.S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **39**, 440 (1963).
- [25] R. Zamar and C.E. González, *Phys. Rev. B* **51**, 932 (1995).
- [26] Masaki M. and Takuro I., *J. Phys. Chem. Solids* **49**, 35 (1988).
- [27] Johnson W.A. and Mehl K.F., *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engns.* **135**, 315 (1981).
- [28] Avrami M., *J. Chem. Phys.* **7**, 1103 (1939).
- [29] Avrami M., *J. Chem. Phys.* **8**, 212 (1940).
- [30] Avrami M., *J. Chem. Phys.* **9**, 177 (1941).
- [31] Yinnon H. and Uhlmann D.R., *J. Non-cryst. Solids* **54**, 253 (1983).
- [32] Ozawa T., *Polymer* **12**, 150 (1971).
- [33] Ozawa T., *Chem. Soc. Japan* **38**, 1881 (1965).
- [34] Chen H.S., *J. Non-Crystalline Solids* **27**, 257 (1978).
- [35] Kissinger H., *Analytical Chemistry* **29**, 1702 (1957).

- [36] M. Abu El-Oyoun, *J. Phys. Chem. of Solids* **61**, 1653 (2000).
- [37] Pérez-Maqueda L.A., Criado J.M., and Málek J., *J. Non-Crystalline Solids* **320**, 84 (2003).
- [38] G.L. Squires, *Introduction to the theory of thermal neutron scattering* (Cambridge University Press, Cambridge, 1978).
- [39] *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter* (Clarendon Press, Oxford, 1986).
- [40] Sears V.F, *Neutron News* **3**, 26 (1992).
- [41] Programa obtenido en el sitio <http://www.studsvik.uu.se>.
- [42] Y. Tong, *J. Magn. Reson. A* **119**, 22 (1996).
- [43] A. Bussandri and M. Zuriaga, *J. Magn. Reson.* **131**, 224 (1998).
- [44] Stoneham A.M., *Rev. Mod. Phys.* **41**, 82 (1969).
- [45] N. Sunitha Bai, N. Reddy, and R. Ramachadran, *J. Magn. Reson. A* **102**, 137 (1993).
- [46] J. C. Pratt, *Mol. Phys.* **34**, 539 (1977).
- [47] M.A. Singh and R.L. Armstrong, *Phys. Rev. B* **38**, 50 (1988).
- [48] S. Su and R.L. Armstrong, *J. Magn. Reson. A* **101**, 265 (1993).
- [49] R L McGreevy and L Pusztai, *Mol. Simulation* **1**, 359 (1988).
- [50] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller, *J. Phys. Chem.* **21**, 1087 .
- [51] M.G. Munowitz, G.L. Wheeler, and S.D. Colson, *Mol. Phys.* **34**, 1727 (1977).
- [52] J.B. Bates and R. Busing, *J. Chem. Phys.* **60**, 2414 (1974).
- [53] K. Mirsky and M.D. Cohen, *Chem. Phys.* **28**, 193 (1978).
- [54] D.E. Williams, *J. Chem. Phys.* **47**, 4680 (1967).
- [55] A. Warshel and S. Lifson, *J. Chem. Phys.* **53**, 582 (1970).
- [56] E.B. Halac, E.M. Burgos, H. Bonadeo, and E.A. D'Alessio, *Acta Cryst.* **A33**, 86 (1977).
- [57] P. Serra, A. Stanton, and S. Kais, *Phys. Rev. E* **55**, 1162 (1997).

- [58] P. Serra, A. Stanton, and S. Kais, *J. Chem. Phys.* **106**, 7170 (1997).
- [59] P. Serra and S. Kais, *Chem. Phys. Lett.* **275**, 211 (1997).
- [60] R.D. Burbank, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1211 (1953).
- [61] J. Thorbjornsrud, O.H. Ellestad, P. Klæboe, and T. Torggrimsen, *J. Mol. Struct.* **17**, 5 (1973).
- [62] Gustavsen J. E., Klæboe P., and Stlevik R., *J. Mol. Struct.* **50**, 285 (1978).
- [63] Farup P. E. and Stlevik R., *Acta Chem. Scand. A* **28**, 871 (1974).
- [64] Allinger N. L., *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8127 (1977).
- [65] B.M. Bishui, *Indian J. Phys.* **27**, 90 (1953).
- [66] Kushner L., Crowe R., and Smyth C., *J. Chem. Phys.* **72**, 1091 (1950).
- [67] Crowe and Smyth, *J. Chem. Phys.* **72**, 1098 (1950).
- [68] Pope M.I. and Judd M.D., *Differential Thermal Analysis* (Heyden, London), p. 49.
- [69] Adam G. and Gibbs J.H., *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
- [70] R. Franco, C. Tambelli, C. Magon, and J. Donoso, *J. Chem. Phys.* **109**, 2432 (1998).
- [71] R. Blinc, *Z. Naturforsch.* **45a**, 313 (1990).
- [72] Pies W. and Weiss A.Z., *Phys. Chem. Neue Folge* **127**, 147 (1981).
- [73] L.Pardo, N. Veglio, F. Bermejo, J.Ll Tamarit, and G. Cuello, *Phys. Rev. B* **72**, 14206 (2005).
- [74] J.W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys* (Pergamon Press, Oxford, 1975).
- [75] Yan Zin Shuang, Wei Hua Wang and Yong Zhang and Ming Xiang Pan, and De Qian Zhao, *App. Phys. Lett.* **75**, 2392 (1999).
- [76] Zuriaga M.J., Monti G.A., and Martin C.A., *J. Phys.: Cond. Matter* **3**, 2287 (1991).
- [77] Ainbinder M.E., Kjuntsel I.A., Mokeeva V.A., Osipenko A.N., Soifer G.B., and Shposnikov I.G., *J. Mol. Struct.* **58**, 349 (1980).
- [78] I. Solomon, *Phys. Rev.* **99**, 559 (1955).
- [79] B. Herzog and E.L. Hahn, *Phys. Rev.* **103**, 148 (1956).

- [80] C.A. Martín, *Experimental investigation of the structural phase transition in Potassium Hexachloroosmate*.
- [81] K. Mondal and B.S. Murty, *J. Non-Crystalline Solids* **351**, 1366 (2005).
- [82] Negrier P., Pardo L.C., Salud J., Tamarit J.Ll., Barrio M., López D., Wurflinger A., and Mondieig D, .
- [83] Pardo L.C. *et al*, *Chem. Phys. Lett.* **308**, 204 (1999).
- [84] L.C. Pardo, *Cristales mixtos entre metilclorometanos* (Tesis Doctoral, Departament de Física i Enginyeria Nuclear - Universitat Politècnica de Catalunya - Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, 2002).
- [85] Tamarit J.Ll., López D., Alcobé X, Barrio M., Salud J., and Pardo L.C., *Chem. Mater.* **12**, 555 (2000).
- [86] Rudman R., *J. Mol. Struct.* **485**, .
- [87] Frey F., *Acta Cryst.* **B51**, 592 (1995).
- [88] G. Dolling, B.M. Powell, and V.F. Sears, *Mol. Phys.* **37**, 1859 (1979).
- [89] F.J. Bermejo, A. Criado, R. Fayos, R. Fernández-Perea, H.E. Fischer, E. Suard, A. Guelylah, and J. Zurniga, *Phys. Rev. B* **56**, 11536 (1997).
- [90] Programa obtenido en el sitio <http://www.studsvik.uu.se>.
- [91] Karlsson L. and McGreevy R.L., *Phys. B* **234-236**, 100 (1997).
- [92] Misawa M., *J. Chem. Phys.* **91**, 5648 (1989).
- [93] F. J. Bermejo, E. Enciso, J. Alonso, N. Garcia, and W. S. Howells, *Mol. Phys.* **64**, 1169 (1988).
- [94] A. H. Narten, M. Danford, and H. A. Levy, *J. Chem. Phys.* **46**, 4875 (1967).
- [95] P. A. Egelstaff, D. I. Page, and J. G. Powles, *Mol. Phys.* **20**, 881 (1971).
- [96] R. Rey, L.C. Pardo, E. Llanta, K. Ando, D. O López, J. Ll. Tamarit, and M. Barrio, *J. Chem. Phys.* **112**, 7505 (2000).
- [97] L.J. Lowden and D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **61**, 5228 (1974).
- [98] Alexander S. and Tzalmona A., *Phys. Rev. A* **138**, 845 (1965).
- [99] M. J. Zuriaga, G. A. Monti, and C. A. Martn, *J. Phys.: Cond. Matter* **3**, 2287 (1991).
- [100] Kiichi T., Nakamura N., and Chihara H., *J. Magn. Reson.* **58**, 349 (1980).