



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5314280150

T-1332

Universidad Complutense de Madrid

Facultad de Ciencias Físicas

Excitaciones de Corta Longitud de Onda

en

Medios Moleculares Desordenados

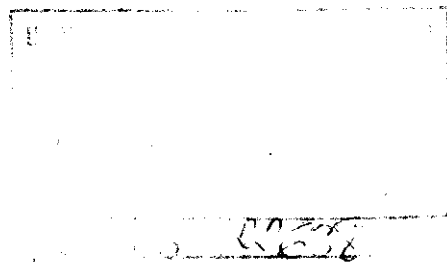
Memoria que para optar al grado
de
Doctor en Ciencias Físicas

presenta

David Martín Marero

director

Francisco Javier Bermejo Barrera



Instituto de Estructura de la Materia

C. S. I. C.

Madrid, 5 de Octubre de 1992

b16136494

i2532049x

Desde aquí deseo agradecer a mi director de tesis, el Dr. Francisco Javier Bermejo Barrera la oportunidad concedida para la realización de esta tesis doctoral y simultáneamente pedirle que me explique cómo ha conseguido la extraordinaria paciencia de la que ha hecho gala en algunos momentos.

Pequeños detalles por parte de mis hermanos y de mis compañeros de laboratorio han sido tan importantes, que sin ellos las páginas siguientes seguirían en el mundo de las ideas. Mi más sincero agradecimiento.

Durante los tres años que han transcurrido desde el comienzo de este trabajo he disfrutado de una beca concedida por parte de la D.G.I.C.Y.T. del Ministerio de Educación y Ciencia y de la cual estoy muy agradecido. Sería interesante continuar con el aumento del personal investigador del país haciendo uso de este sistema e ir mejorándolo paulatinamente.

Gracias a Ana G. Santis por haberme sabido dar maravillosos instantes de pasión en el momento oportuno y por ser un remanso de paz cuando más lo necesitaba.

Indice

1	Introducción	5
2	Teoría	11
2.1	Funciones de Correlación Posición-Tiempo	12
2.1.1	Variables Dinámicas	12
2.1.2	Funciones de Correlación	14
2.1.3	Reglas de Suma o Momentos de la Frecuencia	16
2.1.4	Funciones de Correlación Estáticas	16
2.2	Formalismo de Van Hove	17
2.2.1	Función de Distribución Radial	17
2.2.2	Función de Correlación de Van Hove	20
2.3	Teoría de la Dispersión	23
2.3.1	Secciones Eficaces	23

2.3.2	Dispersión de Neutrones	25
2.4	Correlación y Funciones Respuesta	29
2.4.1	Principio de Balance Detallado	29
2.4.2	Función Respuesta	30
2.4.3	Modelos para $\chi''(Q, \omega)$	32
3	Técnica Experimental	39
3.1	Instrumentación	39
3.1.1	Espectrómetro de Tres Ejes	39
3.1.2	Espectrómetro de Tiempo de Vuelo	40
3.2	Tratamiento de Datos	42
3.2.1	Dispersión Múltiple	42
3.2.2	Celda y Autoapantallamiento	43
3.2.3	Función Resolución Experimental	43
3.3	Vidrio Molecular	44
3.3.1	Medidas a Baja Resolución o Energía Incidente Alta	45
3.3.2	Medidas a Alta Resolución o Energía Incidente Baja	46
3.3.3	Medidas a Transferencia de Energía Constante	47
3.4	Líquido Polar	48

	3
3.4.1	48
3.5	49
3.5.1	49
3.5.2	50
4 Resultados y Discusión: Vidrio Molecular	57
4.1	58
4.1.1	58
4.1.2	62
4.1.3	64
4.2	65
5 Resultados y Discusión: Líquido Polar	75
5.1	76
5.1.1	76
5.2	81
6 Resultados y Discusión: Líquido con Aspectos Cuánticos	89
6.1	90
6.1.1	90
6.1.2	95

6.2	Discusión	99
7	Conclusiones	113
A	Parámetros para el $CD_3OD/6\%D_2O$	117
B	Parámetros para el SO_2	121
C	Parámetros para el D_2	127
D	Publicaciones	133
D.1	Artículos	133
D.2	Capítulos de Libros	134
	Bibliografía	135

Capítulo 1

Introducción

El estudio de las excitaciones colectivas en medios desordenados constituye uno de los campos de investigación que mas interés ha despertado durante las dos últimas décadas. Esto es debido a tres factores básicamente: la aparición de nuevas familias de tratamientos teóricos, el aumento de la velocidad de proceso de los nuevos ordenadores, y la mejora de los datos experimentales gracias al avance en los detectores y las fuentes de neutrones. El uso conjunto de estos tres métodos: teórico, simulación por ordenador y medidas experimentales se ha mostrado como el mas fructífero y es el responsable de los rápidos avances que se están percibiendo en este campo.

Las excitaciones objeto de estudio en este trabajo se conocen como *colectivas* ya que en cualquier medida que realicemos está involucrado el movimiento coordinado de dos o más de las moléculas que constituyen el sistema, siendo un caso particular aquel en el cual los centros de masas también experimentan este movimiento. El ejemplo mas familiar de este último caso es el del sonido, que consiste en fluctuaciones de la densidad del medio. En estos casos la longitud de onda de la excitación es mucho mayor que el espaciado medio que hay entre las partículas que constituyen el sistema y éste puede ser considerado como un continuo aplicándose al fenómeno teorías sólidamente establecidas como lo es la Hidrodinámica.

Sin embargo, a medida que la frecuencia de la excitación aumenta y su longitud de onda se hace del orden del espaciado intermolecular, las teorías basadas en la hipótesis de la materia como un continuo predicen la imposibilidad de propagación de las excitaciones debido a la entrada en un régimen sobreamortiguado. Son estas excitaciones cuya longitud es comparable al espaciado intermolecular, las que consideraremos de corta longitud y en las cuales se centrará este trabajo.

Hubo que esperar hasta 1957 y 1958 con los trabajos ya clásicos de Palevsky [1], Yarnell [2] [3] y Henshaw [4] para detectar la presencia de excitaciones colectivas propagativas de corta longitud de onda en el ^1He superfluido, para que quedase establecida experimentalmente la posibilidad de estas excitaciones. Debido a la naturaleza particular de este líquido se atribuyó la existencia de las excitaciones a su carácter cuántico. La observación del mismo fenómeno por parte de Carneiro *et al* [5] en el H_2 líquido, fue asimismo atribuida a los aspectos cuánticos que también posee este fluido y a la posibilidad de que los modos observados no estuviesen térmicamente poblados. No es hasta 1974 en que Copley y Rowe [6] detectaron la presencia de excitaciones longitudinales de corta longitud de onda en el Rb líquido hasta una transferencia de momento de 1 \AA^{-1} a 320 K cuando quedó claramente establecida la capacidad de un líquido para mantener excitaciones colectivas propagativas de la densidad sin tener que recurrir a explicaciones de naturaleza cuántica. Hasta el día de hoy no existe una explicación satisfactoria que permita determinar cuando un líquido será capaz de soportar excitaciones colectivas del orden de su propio espaciado intermolecular. Estas excitaciones son observables habitualmente como máximos en el factor de estructura dinámico, pero a diferencia del régimen hidrodinámico en que su explicación física está bastante clara (la posición de los máximos corresponde a la frecuencia del sonido en el medio) en el régimen cinético no existe ninguna teoría capaz de asignar de manera concluyente un significado a las frecuencias en que se observan los máximos [7]. Se han planteado numerosas hipótesis, algunas de las cuales incluían nuevos fenómenos físicos, pero todo parece señalar que se trata de una extensión al régimen cinético del sonido observado en el régimen hidrodinámico.

Uno de los propósitos de esta tesis es el estudio y caracterización de las excitaciones colectivas cuya longitud de onda sea del orden de la distancia entre moléculas, es decir de unos pocos Å. Esto se llevará a cabo en tres sistemas con potenciales intermoleculares distintos: un vidrio molecular, un líquido polar y un líquido con aspectos cuánticos intentando arrojar cierta luz sobre distintos aspectos de los tres sistemas.

En el caso de un líquido polar las propiedades dinámicas deberían ser sustancialmente distintas a las presentes en los líquidos susceptibles de ser descritos por potenciales de corto alcance. En estos líquidos la presencia de las interacciones electrostáticas de largo alcance y el carácter anisótropo de estas, deberían dar lugar a sustanciales variaciones de la dinámica de las excitaciones colectivas. Los experimentos que se describen en este trabajo así lo prueban, a la vez que contribuyen al esclarecimiento de la posible existencia y condiciones ideales de detección de las excitaciones colectivas de la función polarización, dipolarones, ya que aunque estas excitaciones no son directamente observables mediante técnicas de neutrones, su presencia puede afectar la dispersión de las frecuencias de excitación.

A pesar del gran interés que tienen el H_2 y sus isótopos en su fase líquida, pocos intentos se han realizado con el fin de estudiar su dinámica a transferencias de momento comparables al espaciado intermolecular. Este trabajo pretende proporcionar la relación de dispersión para uno de los líquidos moleculares más sencillos, el cual debido a su baja viscosidad debería mostrar excitaciones colectivas muy bien definidas hasta valores bastante elevados de transferencia de momento. Simultáneamente se pretende poner de manifiesto los aspectos cuánticos de la dinámica colectiva de líquidos moleculares, ya que el caso escogido es intermedio entre un líquido puramente clásico y uno cuántico. No hay que olvidar el reciente interés de la dinámica colectiva de los líquidos cuánticos debido a la consecución de fases sobreenfriadas del hidrógeno líquido [8] y “clusters” de H_2 superfluido en simulaciones por ordenador [9].

Desde los trabajos de Zeller y Pohl [10] a principios de los años setenta se constató la existencia de fenómenos anómalos en las propiedades térmicas de los vidrios a bajas temperaturas, independientemente de la composición química del vidrio. Estas propiedades

anómalas en comparación con la fase cristalina de la misma sustancia, están determinadas por excitaciones de baja frecuencia hasta $1 THz$ [11] (recordemos que una frecuencia de $1 THz$ equivale a una energía de $4.1357 meV$ o una temperatura de $48.02 K$). Las que están por debajo de los $100 GHz$ son debidas a estados con doble pozo de potencial, por lo que un átomo o grupo de éstos puede pasar de un mínimo al adyacente, aunque se desconoce el mecanismo físico del proceso, manifestándose a una temperatura aproximada de $1 K$. Por encima de los $100 GHz$ se trata de excitaciones que probablemente sean las responsables del crecimiento de la capacidad calorífica proporcionalmente al cubo de la temperatura, así como de la zona de conductividad térmica constante entre los 10 y los $20 K$, cuyo origen no se conoce [12]. Relacionado con estas últimas excitaciones están los trabajos en 1983 de Suck *et al* [13], en el cual confirmaron la existencia de fluctuaciones colectivas de la densidad de carácter propagativo hasta transferencias de momento cerca del máximo del factor de estructura estático Q_p en un vidrio metálico, concretamente el $Mg_{70}Zn_{30}$. Posteriormente, en 1985 Buchenau [12] dió una posible explicación teórica que involucraba ambos tipos de excitaciones en el SiO_2 y en 1986 mediante medidas de dispersión inelástica de neutrones y de capacidad calorífica en el mismo óxido, pudo proporcionar por vez primera un indicio experimental de la naturaleza estructural de estas excitaciones [14].

Sin embargo todo este esfuerzo en la zona de bajas frecuencias ($\leq 1 THz$), no se ha visto compensado a mayores frecuencias, ya que poco se ha investigado en la región de excitaciones colectivas armónicas tipo fonones, en la zona por encima de $1 - 2 THz$ así como su acoplo a los modos de baja frecuencia antes mencionados. En esta tesis se pone de manifiesto la existencia y características de las excitaciones de alta frecuencia y su acoplo a las excitaciones anarmónicas de baja frecuencia para un vidrio molecular que se manifiestan como máximos inelásticos de baja frecuencia con un comportamiento dispersivo análogo al observado en los vidrios metálicos. De hecho es la primera vez que se observa este comportamiento en un vidrio molecular, contribuyendo a la idea de que se trata de un fenómeno universal a los vidrios.

En los tres casos el método experimental utilizado es la dispersión de neutrones. El

neutrón se presenta como la partícula ideal para este estudio, tanto por su longitud de onda como por su energía. La primera es del mismo orden de magnitud que las distancias intermoleculares y la segunda está muy cercana a las energías de excitación que nos interesan. Cabría preguntarse porque no se han elegido los rayos x ya que su longitud de onda también es la ideal. Un primer motivo es su energía que es del orden de los KeV , y que al ser tan alta comparada con los fenómenos a estudiar, con energías del orden del meV , proporciona una pésima resolución para el estudio de la dinámica, de ahí que habitualmente se utilicen para la medida de las propiedades estáticas. Otro motivo no menos importante es la posibilidad de expresar la interacción neutrón-núcleo de una forma sencilla mediante la utilización del *pseudopotencial de Fermi* con lo cual es aplicable la aproximación de Born [15].

La organización de este trabajo es como sigue: en el Capítulo 2 se procede a una breve introducción teórica de los conceptos de mecánica estadística necesarios para la introducción en el Formalismo de Van Hove. En el Capítulo 3 se abordan los detalles de la técnica experimental así como las condiciones en que fueron realizadas cada una de las medidas. A continuación, en el Capítulo 4 se procede a la descripción de los resultados obtenidos para el vidrio molecular junto a una discusión e interpretación de estos, seguido de dos capítulos también dedicados a resultados y discusión: el Capítulo 5 para el líquido polar y el Capítulo 6 para el líquido con aspectos cuánticos. Finalmente el Capítulo 7 contiene las conclusiones obtenidas.

Capítulo 2

Teoría

El método teórico que está proporcionando los mejores resultados tanto desde un punto de vista predictivo como de interpretación de las medidas experimentales realizadas en las fases desordenadas de la materia condensada, consiste en la utilización del Teorema de Fluctuación-Disipación en base al formalismo de las Funciones de Correlación de Van Hove. Es así como se puede llegar a conocer las fluctuaciones de una variable del sistema, ya que estas son proporcionales a la respuesta del sistema ante una perturbación externa que se acople a esa variable. En este capítulo se realiza una breve incursión en el Formalismo de las Funciones de Correlación de Van Hove siempre desde el punto de vista clásico, salvo que se indique lo contrario. El Teorema de Fluctuación-Disipación únicamente se enunciará para justificar la utilización de los modelos en base a los cuales se interpretan los resultados experimentales obtenidos mediante la interacción neutrón-materia.

2.1 Funciones de Correlación Posición-Tiempo

2.1.1 Variables Dinámicas

Dado un sistema de “N” partículas puntuales, se define una variable dinámica local como [16, 17]:

$$A(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N a_i(t) \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)] \quad (2.1)$$

donde a_i es cualquier magnitud física. Las componentes de su transformada de Fourier espacial vienen dadas por:

$$\begin{aligned} A_{\mathbf{k}}(t) &= \int A(\mathbf{r}, t) \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)] d\mathbf{r} \\ &= \sum_{i=1}^N a_i(t) \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(t)] \end{aligned} \quad (2.2)$$

Entre estas variables dinámicas destacan la densidad de número:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)] \quad (2.3)$$

y la densidad de corriente de partículas:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t) \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)] \quad (2.4)$$

donde $\mathbf{v}_i(t)$ es la velocidad de la i -ésima partícula. Análogamente a estas variables se definen las correspondientes de partícula-única:

$$\rho_1(\mathbf{r}, t) = \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_1(t)] \quad (2.5)$$

y su velocidad asociada \mathbf{v}_1 .

La dependencia temporal de una variable dinámica arbitraria $A(\mathbf{r}, t)$ verifica:

$$\partial_t A = [\hat{H}_N, A]_P \quad (2.6)$$

donde $[A, B]_P$ es el Corchete de Poisson:

$$[A, B]_P \equiv \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial B}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial B}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \quad (2.7)$$

y \hat{H} es el Operador Hamiltoniano del sistema. La solución formal de 2.6 es:

$$A(\mathbf{r}, t) = \exp [i\hat{L}t] A(\mathbf{r}, 0) \quad (2.8)$$

con lo cual se conoce $A(\mathbf{r}, t)$ una vez que se conoce $A(\mathbf{r}, 0)$ y el Hamiltoniano del sistema.

El promedio sobre la colectividad canónica de una variable dinámica viene dado por:

$$\langle A(\mathbf{r}, t) \rangle = \int \int f_0^{(N)} A(\mathbf{r}, t) d\Gamma^{(N)} \quad (2.9)$$

donde la integral abarca todo el espacio fásico del sistema de N partículas:

$$\Gamma^{(N)} \equiv \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N \quad (2.10)$$

y la función densidad de probabilidad en el equilibrio para la colectividad canónica verifica:

$$f_0^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{h^{-3N} \exp [-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)]}{N! Q_N(V, T)} \quad (2.11)$$

siendo $\mathbf{r}^N = \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ y $\mathbf{p}^N = \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$. Se ha particularizado para el caso de N partículas idénticas y esféricas y al suponer las partículas indistinguibles se ha dividido entre $N!$

Con un hamiltoniano susceptible de ser separado en un término de energía cinética y otro potencial V_N , la función densidad de probabilidad está normalizada mediante la función de partición canónica dada por:

$$Q_N(V, T) = \frac{\Lambda^{-3N}}{N!} Z_N(V, T) \quad (2.12)$$

donde la *longitud de onda de de Broglie* Λ viene especificada por:

$$\Lambda = \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m} \right)^{1/2} \quad (2.13)$$

y la integral de configuración viene definida mediante:

$$Z_N(V, T) = \int \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N \quad (2.14)$$

siendo h la constante de Planck y $\beta = 1/k_B T$ donde k_B representa la constante de Boltzmann. La densidad de probabilidad $f_0^{(N)}$ indica como están distribuidos los puntos de la colectividad en el espacio fásico $\Gamma^{(N)}$ para una situación de equilibrio. Consecuentemente $f_0^{(N)} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ da la probabilidad de que en un instante determinado t , el sistema se encuentre en un estado microscópico representado por un punto situado dentro del elemento de espacio fásico $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$.

Recordemos que la colectividad canónica está formada por una colección de sistemas caracterizados por el mismo valor del número de partículas N , el mismo volumen V y la misma temperatura T .

2.1.2 Funciones de Correlación

En Mecánica Estadística Clásica, la función de correlación de dos variables dinámicas $A(\mathbf{r}, t)$ se define como:

$$C_{AB}(\mathbf{r}', \mathbf{r}''; t', t'') = \langle A(\mathbf{r}', t') B(\mathbf{r}'', t'') \rangle \quad (2.15)$$

y $\langle \dots \rangle$ viene dado por 2.9. A su vez, la función de correlación se puede definir en el espacio de momentos en base a las componentes de la transformada de Fourier espacial:

$$\begin{aligned} C_{AB}(\mathbf{k}', \mathbf{k}''; t', t'') &= \langle A_{\mathbf{k}'}(t') B_{\mathbf{k}''}^*(t'') \rangle \\ &= \langle A_{\mathbf{k}'}(t') B_{-\mathbf{k}''}(t'') \rangle \end{aligned} \quad (2.16)$$

Al ser la densidad de probabilidad en el equilibrio $f_0^{(N)}$ independiente del tiempo, el promedio estadístico dado por 2.9 es invariante bajo traslación temporal con lo cual se tiene:

$$\begin{aligned} C_{AB}(\mathbf{k}', \mathbf{k}''; t', t'') &= \langle A_{\mathbf{k}'}(t') B_{\mathbf{k}''}(t'') \rangle \\ &= \langle A_{\mathbf{k}'}(t) B_{\mathbf{k}''}(0) \rangle \\ &= \langle A_{\mathbf{k}'}(t) B_{\mathbf{k}''} \rangle \end{aligned} \quad (2.17)$$

donde se ha utilizado la variable t que verifica: $t = t' - t''$. Si el sistema es homogéneo existe invarianza traslacional con lo cual la función de correlación es función de la diferencia entre los vectores de onda, $\mathbf{Q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}''$ y no de los valores particulares de \mathbf{k}' y \mathbf{k}'' . Si además existe isotropía, la dependencia se reduce a Q , el módulo de \mathbf{Q} :

$$C_{AB}(Q, t) = \int C_{AB}(\mathbf{r}, t) \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \quad (2.18)$$

donde $r = |\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|$. De ahora en adelante, excepto que se especifique lo contrario, se supondrá un sistema homogéneo, con lo cual las funciones de correlación sólo dependerán de Q .

Se denominan *funciones de autocorrelación* a las funciones de correlación de una variable dinámica consigo misma, definidas usualmente como:

$$C_{AA}(Q, t) = \langle A(Q, t), A^* \rangle \quad (2.19)$$

Las funciones de autocorrelación son funciones pares de la coordenada temporal y para todos los valores de t la función $C_{AA}(Q, t)$ es una función real con la importante propiedad de estar acotada por su valor inicial:

$$|C_{AA}(Q, t)| \leq C_{AA}(Q, 0) \quad (2.20)$$

Otra forma usual de definir las funciones de correlación se realiza en base a las fluctuaciones de la variable dinámica respecto de su valor medio:

$$\Delta A(Q, t) = A(Q, t) - \langle A(Q, t) \rangle \quad (2.21)$$

con lo cual la función de correlación $C_{AB}(Q, t)$ se puede expresar como:

$$C_{AB}(Q, t) = \langle \Delta A(Q, t) \Delta B(Q, t) \rangle \quad (2.22)$$

Si se utiliza la definición 2.22 siempre se puede definir la transformada de Fourier temporal de $C_{AB}(Q, t)$:

$$C_{AB}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C_{AB}(Q, t) \exp[i\omega t] dt \quad (2.23)$$

que al igual que su expresión en el espacio de tiempos verifica ser una función real y par de la ω . De la misma manera que $C_{A.A}(Q, t)$ está acotada superiormente por su valor inicial $C_{A.A}(Q, 0)$, su expresión en el espacio de frecuencias verifica la importante propiedad de estar acotada inferiormente:

$$C_{A.A}(Q, \omega) \geq 0 \quad (2.24)$$

es decir, una función de correlación $C_{A.A}(Q, \omega)$ nunca toma valores negativos.

2.1.3 Reglas de Suma o Momentos de la Frecuencia

Dada una función de autocorrelación $C_{A.A}(Q, t)$, por el hecho de ser par respecto al tiempo es susceptible de ser expresada mediante una serie de Taylor de la forma:

$$C_{A.A}(Q, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^{2n}}{(2n)!} C_{A.A}^{(2n)}(Q, 0) \quad (2.25)$$

verificándose:

$$C_{A.A}^{(2n)}(Q, 0) = (-1)^n \int_{-\infty}^{\infty} \omega^{2n} C_{A.A}(Q, \omega) d\omega \quad (2.26)$$

Las relaciones 2.26 se conocen como *reglas de suma* de la función $C_{A.A}(Q, \omega)$.

Se conoce como *momento de la frecuencia de orden $2n$* de la función de correlación $C_{A.A}(Q, \omega)$ a la magnitud $\omega_{A.A}^{2n}(Q)$ definida por:

$$\omega_{A.A}^{2n}(Q) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \omega^{2n} C_{A.A}(Q, \omega) d\omega \quad (2.27)$$

2.1.4 Funciones de Correlación Estáticas

La función de correlación definida en 2.16 está calculada para instantes distintos de tiempo de cada variable. Si el instante de tiempo en que se calculan es el mismo $t' = t''$, se obtienen las *funciones de correlación estáticas*:

$$\begin{aligned}
C_{AB}(\mathbf{Q}; 0) &= \langle A_{\mathbf{Q}}(t)B_{-\mathbf{Q}}(t) \rangle \\
&= \langle A_{\mathbf{Q}}(0)B_{-\mathbf{Q}}(0) \rangle \\
&= \langle A_{\mathbf{Q}}B_{-\mathbf{Q}} \rangle
\end{aligned} \tag{2.28}$$

que es una propiedad intrínseca del sistema en equilibrio y cuya información más relevante son las distribuciones en el equilibrio de las partículas, así como el potencial intermolecular y sus derivadas. Utilizando 2.20 y 2.28, se comprueba que las funciones de autocorrelación tienen su valor máximo precisamente en su contraparte estática, que para un sistema homogéneo e isótropo llamaremos $C_{AA}(Q)$. Haciendo uso de 2.26 y de 2.27 se llega a la conclusión de que la función de correlación estática $C_{AA}(Q)$ es precisamente el momento de orden cero de la función de correlación $C_{AA}(Q, \omega)$:

$$C_{AA}(Q) = \int_{-\infty}^{\infty} C_{AA}(Q, \omega) d\omega \tag{2.29}$$

2.2 Formalismo de Van Hove

La enorme capacidad de cálculo de las funciones de correlación definidas en la sección anterior se pusieron de manifiesto a partir de los trabajos ya clásicos de Léon Van Hove [15] en 1954. Su método consistió en una generalización de la función de distribución de pares $g(\mathbf{r})$ de tal forma que pudiese incluir la dependencia temporal.

2.2.1 Función de Distribución Radial

Cuando estamos interesados en el comportamiento de cualquier par de partículas de las N que constituyen el sistema definimos una *densidad de pares de partículas*:

$$\rho_i^{(2)}(\mathbf{r}^2) = N(N-1) \frac{\int \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^{N-2}}{Z_N(V, T)} \tag{2.30}$$

tal que $\rho_i^{(2)} d\mathbf{r}^2$ es $N(N - 1)$ veces la probabilidad de hallar dos partículas del sistema en equilibrio, tal que sus coordenadas se encuentren dentro del elemento $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ del espacio de configuraciones, independientemente de la posición de las otras $N - 2$ partículas e independientemente del momento de todas las partículas.

A partir de 2.30 podemos calcular la *función de distribución de pares*:

$$\begin{aligned} g^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{\rho^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho^2} \\ &= g(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.31)$$

representando ρ la densidad de número del sistema en consideración. Si este sistema es homogéneo e isótropo, la función de distribución de pares es función de la separación $r = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ y se conoce como *función de distribución radial* usualmente representada por $g(r)$. Dada una partícula, $g(r)$ proporciona la probabilidad de hallar a una distancia r una segunda partícula.

A partir de 2.1 la densidad local de partículas en un punto \mathbf{r} particularizada a la dependencia únicamente espacial se define como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.32)$$

y de 2.2 sus componentes de Fourier:

$$\begin{aligned} \rho_{\mathbf{Q}} &= \int \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{i=1}^N \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i) \end{aligned} \quad (2.33)$$

De esta forma la correlación entre dos puntos separados por \mathbf{r} viene dada por la *función de autocorrelación estática de densidades* [16]:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}) &= \frac{1}{N} \int \langle \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \rangle d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{N} \int \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r}' + \mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle d\mathbf{r}' \\ &= \rho g(\mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.34)$$

donde $g(\mathbf{r})$ viene dado por 2.31 y representa la contribución debida a partículas distintas $i \neq j$, mientras que $\delta(\mathbf{r})$ es la contribución debida a los casos $i = j$. Para el caso de un sistema homogéneo, la función de autocorrelación en el espacio de transferencias de momento es entonces:

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{Q}} \rho_{-\mathbf{Q}} \rangle \quad (2.35)$$

y se denomina *Factor de Estructura Estático*. Si se trata de un sistema homogéneo $S(\mathbf{Q})$ es la transformada de Fourier de $g(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} S(\mathbf{Q}) &= 1 + \rho \int \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= F(\mathbf{Q}, 0) \end{aligned} \quad (2.36)$$

siendo $F(\mathbf{Q}, 0)$ la particularización de $C_{AB}(\mathbf{Q}, 0)$, ver 2.28, al caso $A = B$ con $A = \rho(\mathbf{r})$. Obviamente para un sistema isótropo obtendríamos:

$$\begin{aligned} S(Q) &= 1 + \rho \int \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) g(r) d^3r \\ &= 1 + 4\pi\rho \int r^2 g(r) \frac{\text{sen}(Qr)}{Qr} dr \end{aligned} \quad (2.37)$$

El factor de estructura estático nos describe la distribución promedio de las separaciones intermoleculares en el sistema y es la magnitud que podemos medir mediante los distintos métodos espectroscópicos. Usando 2.37 podemos calcular la $g(r)$ mediante la transformada de Fourier inversa. Así por ejemplo, en el caso de un líquido cuando la función $g(r)$ presenta máximos pronunciados, es señal de la existencia de fuertes correlaciones espaciales entre las moléculas del sistema [17]. El primer máximo, en la mayoría de los casos situado entre 3 y 4 Å representa entonces la esfera en que están situados los primeros vecinos, el segundo máximo los segundos vecinos y así sucesivamente. A partir de valores de r del orden de un par de decenas de Å, $g(r)$ toma un valor asintótico, señal de la ausencia de correlación entre los pares de moléculas. El comportamiento de $S(Q)$ tiene un parecido formal, pero como es lógico su significado no es el mismo. También toma un valor asintótico para Q grandes, del orden de una decena de Å⁻¹, implicando la extinción de las correlaciones entre pares

a longitudes de onda cortas. El primer máximo en $S(Q)$ se conoce como *primer máximo de difracción* y en los líquidos suele estar comprendido entre 1.5 y 2.5 \AA^{-1} , proporcionando la distancia a la cual los efectos de correlación son máximos. Resumiendo, vemos que los máximos de $S(Q)$ y $g(r)$ no tienen el mismo significado: el primero representando aquella distancia en que la correlación entre las partículas es mayor y el segundo dando la distancia a la cual están situados los primeros vecinos, siendo la distancia de mayores efectos de correlación menor en general que la distancia de los primeros vecinos. Un ejemplo de ambas funciones se puede apreciar en la figura 2.1.

2.2.2 Función de Correlación de Van Hove

Generalizando la expresión 2.34 para incluir la dependencia temporal se obtiene la *Función de Correlación Densidad-Densidad* o *Función de Correlación de Van Hove*:

$$\begin{aligned}
 G(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{N} \int \langle \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}', 0) \rangle d\mathbf{r}' \\
 &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_i(t)] \right\rangle \\
 &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_i(t)] \right\rangle + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_i(t)] \right\rangle \\
 &= G_s(\mathbf{r}, t) + G_d(\mathbf{r}, t) \tag{2.38}
 \end{aligned}$$

donde los subíndices s y d provienen de las palabras inglesas *self* y *distinct* respectivamente. Esta división en parte *self* o de “partícula-única” y *distinct* o de “partículas distintas”, corresponden a los casos $i = j$ e $i \neq j$ respectivamente [16, 15]. De esta forma $G_d(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r}$ es proporcional a la probabilidad de hallar una partícula i dentro del elemento de volumen $d\mathbf{r}$ centrado en \mathbf{r} en el instante t , si una partícula distinta j estaba en el origen en el instante $t = 0$. De la misma manera, a partir de $G_s(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r}$ se obtiene la probabilidad de hallar una partícula i dentro del elemento de volumen $d\mathbf{r}$ centrado en \mathbf{r} en el instante t , si esa misma partícula estaba en el origen en el instante $t = 0$.

De acuerdo con la expresión 2.2 y con 2.18, si buscamos la expresión de la función de

autocorrelación de densidades en el espacio de transferencias de momento obtendríamos:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{Q}, t) &= \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{Q}}(t) \rho_{-\mathbf{Q}} \rangle \\ &= \int G(\mathbf{r}, t) \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.39)$$

que se conoce habitualmente como *Función de Dispersión Intermedia*. Su transformada de Fourier temporal es:

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{Q}, t) \exp(i\omega t) dt \quad (2.40)$$

y se conoce en la literatura como *Factor de Estructura Dinámico*. Nótese que $S(\mathbf{Q}, \omega)$ es la doble transformada de Fourier de $G(\mathbf{r}, t)$, es decir, incluye la contribuciones debida a la correlación de una partícula consigo misma, así como la debida a distintas partículas. De acuerdo con 2.36 y 2.29 tenemos la relación entre la correlación dinámica y la estática:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} S(\mathbf{Q}, \omega) d\omega &= F(\mathbf{Q}, 0) \\ &= S(\mathbf{Q}) \end{aligned} \quad (2.41)$$

para la variable dinámica *densidad de partículas*.

A partir de $G_s(\mathbf{r}, t)$ se define el *Factor de Estructura Dinámico de Partícula-única*:

$$S_s(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) \int G_s(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.42)$$

el cual trae consigo información de la correlación de una partícula consigo misma y por lo tanto está incluido en $S(\mathbf{Q}, \omega)$.

Particularizando la expresión 2.27 al caso del factor de estructura dinámico $S(Q, \omega)$ o *coherente* y al caso del factor de estructura dinámico de partícula-única $S_s(Q, \omega)$ o *incoherente*, se obtienen los siguientes resultados para los momentos de la frecuencia:

$$\begin{aligned} \omega_s^{(0)} &= 1 \\ \omega^{(0)} &= S(Q) \end{aligned} \quad (2.43)$$

resultado exacto en el caso de orden cero;

$$\omega_s^{(1)} = \omega^{(1)} = \frac{\hbar^2 Q^2}{2M} \quad (2.44)$$

resultado también exacto en el caso de orden 1 y

$$\omega_s^{(2)} = \omega^{(2)} = \frac{\hbar^2 Q^2}{\beta M} \quad (2.45)$$

resultado obtenido para un sistema clásico en el cual las fuerzas son independientes de la velocidad y como es habitual M representa la masa de la molécula y $\beta = 1/k_B T$.

Densidades de Corriente

En el caso de la variable *densidad de corriente de partículas*, las componentes de Fourier $\mathbf{J}_{\mathbf{Q}}(t)$, se pueden separar en una longitudinal y otra transversal, paralelas y perpendiculares respectivamente al vector de onda \mathbf{Q} . Si se escoge el eje z según \mathbf{Q} , la *Función de Correlación de Corriente Longitudinal* se expresa en un sistema homogéneo e isótropo como:

$$J_l(Q, t) = \frac{Q^2}{N} \langle j_{\mathbf{Q}}^z(t) j_{-\mathbf{Q}}^z \rangle \quad (2.46)$$

y análogamente la *Función de Correlación de Corriente Transversal*:

$$J_t(Q, t) = \frac{Q^2}{N} \langle j_{\mathbf{Q}}^x(t) j_{-\mathbf{Q}}^x \rangle \quad (2.47)$$

verificándose $\mathbf{J}_{\mathbf{Q}}(t) = (j_{\mathbf{Q}}^x(t), j_{\mathbf{Q}}^y(t), j_{\mathbf{Q}}^z(t))$. Tomando las Transformadas de Fourier temporales se tiene su expresión en el espacio (Q, ω) :

$$J_l(Q, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} J_l(Q, t) \exp(i\omega t) dt \quad (2.48)$$

$$J_t(Q, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} J_t(Q, t) \exp(i\omega t) dt \quad (2.49)$$

Una propiedad importante es la estrecha relación entre las fluctuaciones de la densidad de número de un sistema y de la proyección paralela a la transferencia de momento de la densidad de corriente, es decir $J_l(Q, \omega)$:

$$J_l(Q, \omega) = \omega^2 S(Q, \omega) \quad (2.50)$$

Esta interconexión entre ambas magnitudes es consecuencia de las propiedades de las funciones de correlación y de la ecuación de continuidad o conservación del número de

partículas, por lo que será válida siempre y cuando no se crean o absorban partículas en el sistema. Si nos limitamos al caso de partícula única, tenemos la *función de autocorrelación de velocidades*:

$$\psi(t) = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}_1(t) \cdot \mathbf{v}_1 \rangle \quad (2.51)$$

la cual es una medida de la proyección de la velocidad de la partícula en un instante t en la dirección de su valor inicial pero promediada sobre todas las posibles condiciones iniciales. A partir del promedio de $\psi(t)$ obtenemos el *coeficiente de difusión*, magnitud macroscópica que caracteriza los procesos difusivos simples en un fluido:

$$\begin{aligned} D &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \\ &= \int_0^\infty \psi(t) dt. \end{aligned} \quad (2.52)$$

De forma similar a la relación 2.50, la función de correlación de velocidades se puede expresar a partir de la función de autocorrelación de densidad de partícula única:

$$\psi(\omega) = \omega^2 \lim_{Q \rightarrow 0} \frac{S_s(Q, \omega)}{Q^2} \quad (2.53)$$

2.3 Teoría de la Dispersión

Cuando un haz de partículas se dirige contra un blanco, la forma en que éstas son dispersadas proporciona la información necesaria para desentrañar las características de la interacción y del blanco.

2.3.1 Secciones Eficaces

Si un haz homogéneo que viaja según una dirección z incide sobre una muestra, algunas de las partículas serán dispersadas según una dirección (θ, ϕ) respecto de la dirección del haz incidente tal y como se muestra en la figura 2.2. Se supone que un detector situado

suficientemente lejos subtende un ángulo sólido $d\Omega$ y la muestra tiene N átomos iguales. La intensidad de esta dispersión [19, 20], es decir el número de partículas n dispersadas según (θ, ϕ) , será proporcional al flujo incidente Φ (número de partículas por unidad de area y de tiempo), a N y al intervalo de energías dE o de frecuencias asociadas $d\omega$ que mida el detector:

$$n = \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \Phi N d\Omega d\omega \quad (2.54)$$

La constante de proporcionalidad $d^2\sigma/d\Omega d\omega$ se denomina *Doble Sección Eficaz Diferencial* y la podemos definir entonces como: el número de partículas dispersadas por la muestra cada segundo dentro del diferencial de ángulo sólido $d\Omega$ según la dirección (θ, ϕ) y con energía final comprendida entre $\hbar\omega$ y $\hbar\omega + \hbar d\omega$. De 2.54 resulta obvio que sus unidades son de *area/energia*. De la misma forma, si se detectan las partículas según una dirección determinada y para todas las energías, volvemos a tener una relación de proporcionalidad:

$$n = \frac{d\sigma}{d\Omega} \Phi N d\Omega \quad (2.55)$$

conociéndose en esta ocasión la constante de proporcionalidad como *Sección Eficaz Diferencial* y la definimos como: el número de partículas dispersadas por la muestra cada segundo dentro del diferencial de ángulo sólido $d\Omega$ según la dirección (θ, ϕ) . Sus unidades son de *area* y usualmente se expresa en *barns*:

$$1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$$

Por último, el número total de partículas dispersadas por la muestra cada segundo en todas las direcciones y con todas las energías posibles se conoce como: *Sección Eficaz Total* σ_{tot} .

De las definiciones anteriores son obvias las relaciones:

$$\sigma_{tot} = \int_{4\pi} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega \quad (2.56)$$

y

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int_0^\infty \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right) d\omega \quad (2.57)$$

2.3.2 Dispersión de Neutrones

El estudio de las propiedades estructurales y dinámicas de un sistema desordenado como un líquido o un sólido amorfo, se realiza eficazmente mediante la dispersión de neutrones térmicos por parte de la muestra. Un experimento de dispersión de neutrones consiste en el estudio de la distribución angular y energética de éstos, una vez que han interactuado con la muestra.

En el caso de un neutrón, su energía está relacionada con su transferencia de momento mediante la relación:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.58)$$

siendo m la masa del neutrón, de tal forma que en el evento de la dispersión de un neutrón por un núcleo, se verifican las leyes de conservación dinámicas:

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= E_0 - E_1 \\ \hbar\mathbf{Q} &= \hbar\mathbf{k}_0 - \hbar\mathbf{k}_1 \end{aligned} \quad (2.59)$$

siendo $\hbar\omega$ y $\hbar\mathbf{Q}$ las transferencias de energía y momento del neutrón a la muestra. La dispersión del neutrón es básicamente resultado de su interacción a través de la fuerza fuerte con el núcleo atómico. Esta fuerza de muy corto alcance la podemos aproximar con una suma de pseudopotenciales de Fermi:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^N b_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.60)$$

siendo b_i la *longitud de dispersión* del núcleo i situado en la posición \mathbf{r}_i [21]. El problema se simplifica considerablemente si pasamos al sistema de referencia del centro de masas ya que se reduce al estudio de la dispersión de una partícula de masa μ por el potencial $V(\mathbf{r})$ cuyo origen se sitúa en el centro de masas. Esta masa μ es la masa reducida de las partículas que participan en el proceso:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{nu}} + \frac{1}{m} \quad (2.61)$$

representando m_{nu} la masa del núcleo.

La descripción de este proceso de dispersión consiste en la obtención de la evolución temporal del paquete de ondas que representa el estado de la partícula. Cuando se conocen las características del paquete de onda asociado a la partícula y ésta se encuentra lo suficientemente alejada de la zona de influencia del potencial, se tiene que la evolución temporal posterior se puede expresar como una superposición de estados estacionarios. Por definición estos estados estacionarios son soluciones de la ecuación de Schrödinger con valores bien definidos de la energía E y vienen dados por:

$$\psi_0(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}) \exp \left[-\frac{iEt}{\hbar} \right] \quad (2.62)$$

siendo $\varphi(\mathbf{r})$ solución de la ecuación de autovalores:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = E \varphi(\mathbf{r}) \quad (2.63)$$

Para cada valor de la energía existen un número infinito de soluciones, por lo cual se debe escoger aquellas que cumplan las condiciones físicas del problema. Para el caso de dispersión de partículas por un potencial, los autoestados del hamiltoniano que verifican estas condiciones físicas se denominan *estados de dispersión estacionarios*.

Si suponemos que inicialmente la partícula está lo suficientemente alejada del origen del potencial como para ser considerada una partícula libre, la representación de su paquete de ondas es entonces de onda plana:

$$\varphi_0(\mathbf{r}) = \exp [i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}] \quad (2.64)$$

A medida que se acerque al origen del potencial, la estructura de la función de ondas $\varphi(\mathbf{r})$ se complicará y sólo en el límite asintótico $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$ volverá a tener una expresión sencilla: se dividirá en un paquete de ondas transmitido que se propaga en la dirección inicial y otro paquete de ondas dispersado. La onda dispersada según la dirección (θ, ϕ) tiene la forma:

$$\varphi_1(\mathbf{r}) \sim f(\theta) \frac{\exp [ik_1 r]}{r} \quad (2.65)$$

ya que es una onda divergente. El factor $1/r$ surge al tenerse en cuenta las tres dimensiones y asegura que el *flujo de probabilidad* que atraviesa una esfera de radio r , sea independiente de

r . La *amplitud de dispersión* $f(\theta, \phi)$ aparece ya que en general la dispersión no es isótropa, con lo cual la amplitud de la onda dispersada dependerá de la dirección (θ, ϕ) en que se mida, tal y como se aprecia en la figura 2.2. Así, la función de onda de la partícula se comporta asintóticamente como:

$$\varphi(\mathbf{r}) \sim \exp[i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}] + f(\theta) \frac{\exp[i\mathbf{k}_+ \cdot \mathbf{r}]}{r} \quad (2.66)$$

y la intensidad de la componente dispersada coincide con la sección eficaz diferencial $d\sigma/d\Omega$ para la dispersión dentro del ángulo sólido $d\Omega$ según la dirección (θ, ϕ) :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 \quad (2.67)$$

La condición de frontera 2.66 junto a la ecuación 2.63 da lugar a la solución general:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}) - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \frac{\exp(i\mathbf{k}_0|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}')\varphi(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad (2.68)$$

Esta ecuación integral tiene una expresión relativamente sencilla cuando el potencial es débil como es el caso de 2.60 y se realiza la aproximación $\varphi(\mathbf{r}) \approx \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})$ para la función de ondas dentro del signo integral. Esto da lugar a la denominada *primera aproximación de Born* y de la cual se obtiene la amplitud de la componente dispersada y que en el caso de una interacción elástica es:

$$f(\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.69)$$

es decir, coincide con la transformada de Fourier del potencial. Usando el pseudopotencial de Fermi dado por 2.60 y la amplitud de la componente dispersada 2.69 se puede obtener una expresión para la sección eficaz diferencial en función del factor de estructura estático:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_i b_j \exp[-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \right\rangle \\ &= N b_{inc}^2 + N b_{coh}^2 S(\mathbf{Q}) \end{aligned} \quad (2.70)$$

donde b_{coh} es la *longitud de dispersión coherente* y b_{inc} es la *longitud de dispersión incoherente* dadas por:

$$\begin{aligned} b_{coh}^2 &= \langle b \rangle^2 \\ b_{inc}^2 &= \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \end{aligned} \quad (2.71)$$

siendo

$$\begin{aligned}
 \langle b \rangle^2 &= \langle b_i \rangle \langle b_j \rangle \\
 &= \langle b_i b_j \rangle \\
 \langle b^2 \rangle &= \langle b_i^2 \rangle
 \end{aligned} \tag{2.72}$$

El hecho de ser distintos los núcleos, $i \neq j$, incluye no solo distintos elementos, sino también isótopos distintos y estados de espín distintos.

Una generalización de la expresión 2.70 permite abordar el caso inelástico [16] en el cual es necesario hacer el recuento de neutrones para cada transferencia de energía concreta, es decir medir la doble sección eficaz diferencial y obtenerla en función del factor de estructura dinámico:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{coh} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{inc} \tag{2.73}$$

donde las contribuciones coherente e incoherente vienen dadas por:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{coh} &= \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \left(\frac{k_1}{k_0} \right) NS(\mathbf{Q}, \omega) \\
 \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{inc} &= \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \left(\frac{k_1}{k_0} \right) NS_s(\mathbf{Q}, \omega)
 \end{aligned} \tag{2.74}$$

siendo σ_{coh} y σ_{inc} las secciones eficaces totales coherente e incoherente respectivamente dadas por:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{coh} &= 4\pi b_{coh}^2 \\
 \sigma_{inc} &= 4\pi b_{inc}^2
 \end{aligned} \tag{2.75}$$

Resumiendo, se puede decir que la dispersión coherente depende de la correlación entre las posiciones de distintos núcleos en instantes de tiempo distintos, dando lugar a efectos de interferencia. La dispersión incoherente depende única y exclusivamente de las correlaciones de un mismo núcleo en instantes de tiempo distintos, no dando así lugar a efectos de interferencia [21]. Si el sistema estuviese formado sólo por núcleos con la misma longitud de dispersión la sección eficaz a la que daría lugar sería precisamente la coherente.

La dispersión incoherente es aquella que falta para obtener la dispersión del sistema real. Un ejemplo del comportamiento de ambos tipos de dispersión lo podemos apreciar en las figuras 2.3 y 2.4 donde están representados los factores de estructura dinámico coherente e incoherente del argon líquido medidos mediante dispersión inelástica de neutrones.

2.4 Correlación y Funciones Respuesta

De lo explicado en las secciones anteriores de este capítulo, se infiere que la clave para la interpretación de las secciones eficaces observadas experimentalmente equivale a la interpretación de las funciones de correlación $S(\mathbf{Q}, \omega)$ y $S_s(\mathbf{Q}, \omega)$. Nos ceñiremos al caso de sistemas homogéneos e isotrópicos, como lo son los vidrios y los líquidos, por lo tanto analizaremos $S(Q, \omega)$ y $S_s(Q, \omega)$.

2.4.1 Principio de Balance Detallado

Las funciones de correlación tienen propiedades analíticas que son independientes del sistema físico al cual se apliquen, tal y como es el caso de la expresión en el espacio (Q, ω) dada por 2.23. Por lo tanto al ser aplicadas a los sistemas físicos hay que hacer las debidas correcciones para que respondan al comportamiento de éstos.

En el caso de $S(Q, \omega)$, en un sistema físico no se verifica la paridad respecto de la transferencia de energía. Cuando el neutrón interacciona con la muestra ocurren procesos de pérdida o de ganancia de energía por parte de esta última, es decir, la muestra pasará de un estado $|0\rangle$ a un estado $|1\rangle$ de mayor energía cuando absorba energía del neutrón y viceversa cuando se la ceda. Supongamos un proceso de interacción definido dinámicamente por:

$$\begin{aligned}\hbar\omega &= E_0 - E_1 \\ \hbar\mathbf{Q} &= \hbar\mathbf{k}_0 - \hbar\mathbf{k}_1\end{aligned}\tag{2.76}$$

donde $\hbar\omega$ y $\hbar\mathbf{Q}$ son las variaciones de energía y momento respectivamente que experimenta la muestra. Los estados iniciales de energía y momento del neutrón vienen representados por los sendos subíndices 0 y 1. Para que se mantenga el equilibrio térmico, la relación entre los procesos en que la muestra experimenta la transición $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ y la $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$ debe de ser igual a la relación entre los números medios de moléculas en cada estado. Este número medio de moléculas n_i en cada uno de los estados viene dado por la distribución de Boltzmann [25], con lo cual tenemos:

$$\begin{aligned} n_0 &= a e^{E_0/k_B T} \\ n_1 &= a e^{E_1/k_B T} \end{aligned} \quad (2.77)$$

donde a es una constante dependiente de la normalización. De esta forma tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{S(Q, \omega)_{|0\rangle \rightarrow |1\rangle}}{S(Q, \omega)_{|1\rangle \rightarrow |0\rangle}} &= \frac{S(Q, \omega)}{S(Q, -\omega)} \\ &= \frac{n_0}{n_1} \\ &= \exp\left[\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] \end{aligned} \quad (2.78)$$

y obtenemos la relación entre los factores de estructura dinámico para las transferencias de energía positivas y negativas:

$$S(Q, \omega) = \exp\left[\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] S(Q, -\omega). \quad (2.79)$$

La relación 2.79 se conoce como el *Principio de Balance Detallado*. Por lo tanto este principio establece que $S(Q, -\omega)$ es menor que $S(Q, \omega)$ por un factor $\exp[-\hbar\omega/k_B T]$, lo cual es consecuencia de que la probabilidad del sistema de estar en el estado de energía mas elevada es menor por el mismo factor que su probabilidad de estar en el nivel de menor energía.

2.4.2 Función Respuesta

Dado un sistema en equilibrio térmico definido por un Hamiltoniano \hat{H}_0 sobre el cual actúa una perturbación externa dependiente del tiempo, la cual se puede expresar mediante $\hat{H}_1 =$

$-\hat{B}h(t)$. La *teoría de la respuesta lineal* establece que la respuesta del sistema se observa como un cambio en la variable dinámica local A si esta se acopla a la perturbación. Este cambio viene dado por [22]:

$$A(t) - \langle \hat{A} \rangle = \int_{-\infty}^t dt' \phi_{AB}(t-t')h(t') \quad (2.80)$$

siendo $\langle \hat{A} \rangle$ el promedio térmico de la variable A y \hat{A} el operador que la representa. La función $\phi_{AB}(t)$ es la *función respuesta* y mide el cambio en A debido a la perturbación ocurrida en un instante anterior $t = 0$ y su expresión explícita es:

$$\phi_{AB}(t-t') = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \rangle \quad (2.81)$$

que proporciona la relación entre el espectro de las fluctuaciones espontáneas en un sistema y su respuesta lineal ante una perturbación. Pero toda perturbación dependiente del tiempo se puede expresar mediante su transformada de Fourier en la forma $h(t) \propto \exp(i\omega t)$ y para mantener el sistema en equilibrio la perturbación debe representar un proceso adiabático, con lo cual se hace el cambio $\exp(i\omega t) \rightarrow \exp(i\omega t + \epsilon t)$. De esta forma el cambio en la variable se puede expresar como:

$$A(t) - \langle \hat{A} \rangle = -\hbar \Re[\exp(i\omega t) \chi_{AB}(\omega)] \quad (2.82)$$

donde la *función susceptibilidad generalizada* $\chi_{AB}(\omega)$ viene dada por:

$$-\chi_{AB}(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} dt \phi_{AB}(t) \exp(-i\omega t - \epsilon t) \quad (2.83)$$

y la perturbación se ha tomado como $h(t) = h \exp(\epsilon t) \cos(\omega t)$. La susceptibilidad generalizada es una función compleja que engloba las propiedades dinámicas del sistema descrito por \hat{H}_0 ya que cuando $\hbar\omega$ coincide con la energía de una excitación del sistema χ_{AB} tendrá un máximo para ese valor de ω .

Para el caso de la dispersión de neutrones por parte de un sistema homogéneo e isótropo, la función de Van Hove es de la forma:

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \langle \hat{\rho}(Q, t), \hat{\rho}^* \rangle \quad (2.84)$$

y la función respuesta:

$$\phi(Q, t) = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{\rho}^*, \hat{\rho}(Q, t)] \rangle \quad (2.85)$$

obteniéndose al realizar la transformada de Fourier temporal de $\phi(Q, t)$ y haciendo $\beta = 1/k_B T$:

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \phi(Q, t) = -i [1 - \exp(\hbar\omega\beta)] S(Q, \omega) \quad (2.86)$$

que constituye el *Teorema de Fluctuación-Disipación* en el caso de la interacción neutrón-materia. $S(Q, \omega)$ representa entonces el espectro de las fluctuaciones espontáneas de la densidad de número y la integral sobre $\phi(Q, t)$ es la respuesta o disipación por parte de la muestra. Por lo tanto:

$$S(Q, \omega) = [1 + n(\omega)] \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \phi(Q, t) \quad (2.87)$$

siendo:

$$1 + n(\omega) = [1 - \exp(-\hbar\omega\beta)]^{-1} \quad (2.88)$$

el *factor de balance detallado* o *factor de temperatura* que tiene en cuenta la diferencia entre población de niveles. En el caso de tener una función respuesta impar respecto al tiempo, como es el caso de la debida a la densidad de partículas obtenemos el importante resultado:

$$S(Q, \omega) = [1 + n(\omega)] \frac{1}{\pi} \chi''(Q, \omega) \quad (2.89)$$

a partir del cual obtendremos el factor de estructura dinámico mediante el uso de funciones modelo para la parte imaginaria o disipativa $\chi''(Q, \omega)$ de la susceptibilidad generalizada.

2.4.3 Modelos para $\chi''(Q, \omega)$

Los resultados obtenidos en la sección anterior son asimismo válidos para la densidad de partícula-única, existiendo las relaciones análogas para $S_s(Q, \omega)$. De hecho, el proponer modelos para $S(Q, \omega)$ se simplifica partiendo de casos aplicados a $S_s(Q, \omega)$. A continuación se verá la forma de $S_s(Q, \omega)$ para dos casos límites de fácil solución: partícula libre y difusión simple. Posteriormente se considerará modelos aplicables a la contribución total $S(Q, \omega)$.

Partícula Libre

Cuando se considera el movimiento de una partícula en intervalos de tiempo muy pequeños o distancias muy cortas, su movimiento debe de ser lineal ya, que no le ha dado tiempo de interactuar con las otras partículas del sistema. Por lo tanto se la puede considerar como una partícula libre. Esto en el caso de un sistema clásico implica que la distribución de momentos de la partícula es maxweliana, lo cual se traduce en las siguientes expresiones para las funciones de correlación:

$$\begin{aligned} G_s(r, t) &= (\pi v_0^2 t^2)^{-3/2} \exp \left[-(\tau/v_0 t)^2 \right] \\ F_s(Q, t) &= \exp \left[-\frac{1}{2} (Q v_0 t)^2 \right] \\ \chi_s''(Q, \omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi} Q v_0} \exp \left[-\frac{1}{2} (\omega/Q v_0)^2 \right] \end{aligned} \quad (2.90)$$

donde $v_0 = (1/\beta M)^{1/2}$ es la velocidad térmica. De esta forma la función de correlación en el espacio (Q, ω) es expresable a partir de 2.89 como:

$$S_s(Q, \omega) = [1 + n(\omega)] \frac{1}{\sqrt{2\pi} Q v_0} \exp \left[-\frac{1}{2} (\omega/Q v_0)^2 \right] \quad (2.91)$$

y es el valor al cual debe tender la correlación de partícula-única para valores altos de Q o de ω .

Difusión Simple

Si se estudia el comportamiento de una de las partículas pasado un intervalo largo de tiempo, esta habrá tenido la oportunidad de realizar el número suficiente de colisiones con las otras partículas del sistema como para que su movimiento sea considerado de tipo difusivo. Esto implica límite hidrodinámico, con lo cual $G_s(r, t)$ verifica la ecuación de difusión:

$$\partial_t G_s(r, t) = -D \nabla^2 G_s(r, t) \quad (2.92)$$

cuya solución y posteriores transformadas de Fourier son:

$$G_s(r, t) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp \left[(-r^2/2Dt) \right]$$

$$\begin{aligned}
 F_s(Q, t) &= \exp(-DQ^2 t) \\
 \chi_s''(Q, \omega) &= \frac{1}{\pi} \frac{DQ^2}{\omega^2 + (DQ^2)^2}
 \end{aligned}
 \tag{2.93}$$

siendo D el coeficiente de difusión. Estos resultados nos dan un modelo inicial para trabajar en el límite de bajas frecuencias y bajos Q , es decir el límite hidrodinámico en donde el factor de estructura dinámico de partícula-única, lo podemos expresar como:

$$S_s(Q, \omega) = [1 + n(\omega)] \frac{1}{\pi} \frac{DQ^2}{\omega^2 + (DQ^2)^2}
 \tag{2.94}$$

Esto implica el poder conocer la función de correlación a partir de medidas macroscópicas o la posibilidad de comprobar el modelo utilizado.

Comportamiento Colectivo

El comportamiento colectivo contenido en $S(Q, \omega)$ no es tan fácil de determinar, existiendo infinidad de modelos para explicarlo. Este comportamiento colectivo lo podemos dividir en dos partes importantes: el cuasielástico y el inelástico. Esta división no es exacta, pero se puede aproximar diciendo que el cuasielástico es el máximo central y el inelástico las alas laterales del espectro observado.

Cuasielástico Los modelos que se utilizan en este trabajo, dan una interpretación de la parte cuasielástica de $S(Q, \omega)$ en base al modelo de Sköld [18], dado por:

$$S(Q, \omega) = S_s(Q [S(Q)]^{-1/2}, \omega) S(Q)
 \tag{2.95}$$

con lo cual si se utiliza la expresión 2.94, se tiene:

$$S(Q, \omega) = [1 + n(\omega)] \frac{1}{\pi} \frac{DQ^2/S(Q)}{\omega^2 + (DQ^2/S(Q))^2}
 \tag{2.96}$$

El cambio $Q \rightarrow Q [S(Q)]^{-1/2}$ además de implicar un proceso de dispersión cuya transferencia de momento viene dada por $Q [S(Q)]^{-1/2}$, equivale a considerar al sistema formado por partículas de masa $MS(Q)$ en vez de M . Esta sustitución se puede interpretar aduciendo

que la componente coherente tiene su origen en la dispersión de varios átomos, con lo cual $S(Q)$ sería una medida del número efectivo de átomos que contribuyen a la intensidad dispersada para el vector de onda Q .

Inelástico Por lo general la suposición de que se está en presencia de un movimiento oscilatorio amortiguado suele explicar en buena aproximación la parte inelástica del espectro observado. En este caso la función respuesta para $t > 0$ se expresa como [22]:

$$\phi(Q, t) = \frac{2}{M\epsilon(Q)} \exp\left[-\frac{1}{2}\Gamma(Q)t\right] \text{sen}\left[\frac{1}{2}\epsilon(Q)t\right] \quad (2.97)$$

donde:

$$\epsilon^2 = 4\omega_0^2(Q) - \Gamma^2(Q) \quad (2.98)$$

representando $\omega_0(Q)$ la frecuencia natural de la oscilación y $\Gamma(Q)$ el amortiguamiento. $\phi(Q, t)$ realiza por lo tanto un comportamiento oscilatorio en el tiempo con frecuencia $\omega_0(Q)$ siempre y cuando $\epsilon^2 > 0$, es decir que el amortiguamiento no sea excesivamente alto; en caso contrario se entra en el denominado *régimen sobreamortiguado*. De esta función respuesta se obtiene la componente disipativa de la susceptibilidad:

$$\chi''(Q, \omega) = \frac{1}{M} \frac{\Gamma\omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\Gamma\omega)^2} \quad (2.99)$$

con lo cual el factor de estructura dinámico debido a la contribución inelástica colectiva quedaría expresado como:

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{[1 - \exp(-\hbar\omega\beta)]} \frac{\Gamma(Q)\omega}{[\omega^2 - \omega_0^2(Q)]^2 + (\Gamma(Q)\omega)^2} \quad (2.100)$$

el cual se empleará en la interpretación de los resultados del vidrio molecular. Esta forma de obtener la función respuesta para el oscilador armónico se basa en el razonamiento clásico del movimiento de una partícula de masa M sujeta a una fuerza restauradora armónica de intensidad $M\omega_0$ y un amortiguamiento con origen en la fricción, el cual es proporcional a la velocidad.

La utilización de un método basado en la teoría de fonones en sólidos [62] nos proporciona un resultado parecido formalmente, pero con implicaciones físicas muy profundas en

la asignación de una frecuencia con verdadero significado al sistema. Aunque los resultados son válidos para fonones en sólidos, el parecido formal entre las funciones de dispersión de neutrones por parte de fonones armónicos en un sólido y un líquido, sugieren el mismo tratamiento para el caso de fonones anarmónicos. Así por ejemplo, en un cristal el factor de estructura dinámico debido a un fonón armónico de frecuencia ω_0 , viene dado por:

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = Z(\mathbf{Q}) \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right]} [\delta(\omega - \omega_0) - \delta(\omega + \omega_0)] \quad (2.101)$$

Las excitaciones en un líquido, como es el caso del ${}^4\text{He}$ se pueden expresar como:

$$S(Q, \omega) = Z_Q \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right]} [\delta(\omega - \omega_Q) - \delta(\omega + \omega_Q)] \quad (2.102)$$

que como se puede observar es una expresión análoga a 2.101.

La expresión para los fonones anarmónicos se puede obtener al introducir la función de Green para el caso de no interacción en la ecuación de Dyson, con lo cual se obtiene:

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = Z_Q \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right]} \frac{1}{\pi} \frac{4\omega\omega_Q\Gamma_Q}{(\omega^2 - \omega_Q^2)^2 + 4\omega^2\Gamma_Q^2} \quad (2.103)$$

donde la frecuencia Ω_Q viene dada por:

$$\Omega_Q^2 = \omega_Q^2 + \Gamma_Q^2 \quad (2.104)$$

Este resultado es consecuencia de la relación entre el factor de estructura dinámico con la parte imaginaria de la función de Green $G''(\mathbf{Q}, \omega)$:

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right]} Z(\mathbf{Q}) G''(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.105)$$

siendo $Z(\mathbf{Q})$ un factor de normalización. La expresión 2.103 es la que se utiliza para la interpretación de los resultados experimentales del deuterio líquido. La consideración de la frecuencia Ω_Q como la que verdaderamente tiene significado físico, está motivada por el respaldo teórico en que se fundamenta, así como los resultados experimentales de transiciones de fase estructurales y ablandamiento de modos en estas transiciones, ya que en estos casos es la frecuencia que permanece con sentido, mientras que la frecuencia clásica ω_0 da lugar a resultados carentes de significado físico.

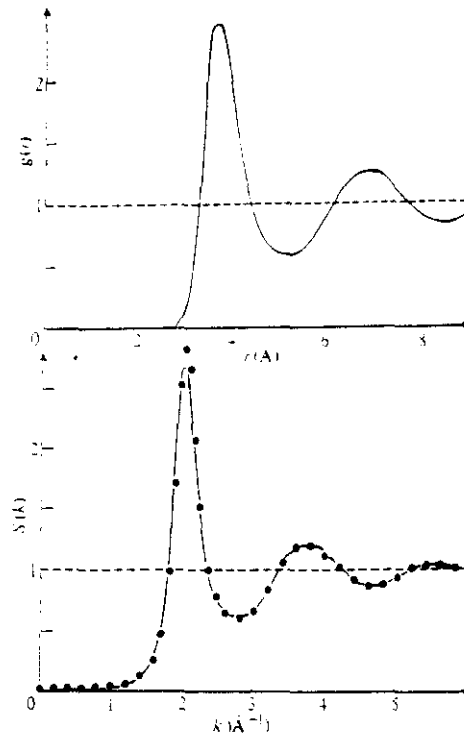


Figura 2.1: Función de distribución de pares $g(r)$ y factor de estructura estático del sodio líquido. Figura tomada de la referencia [22].

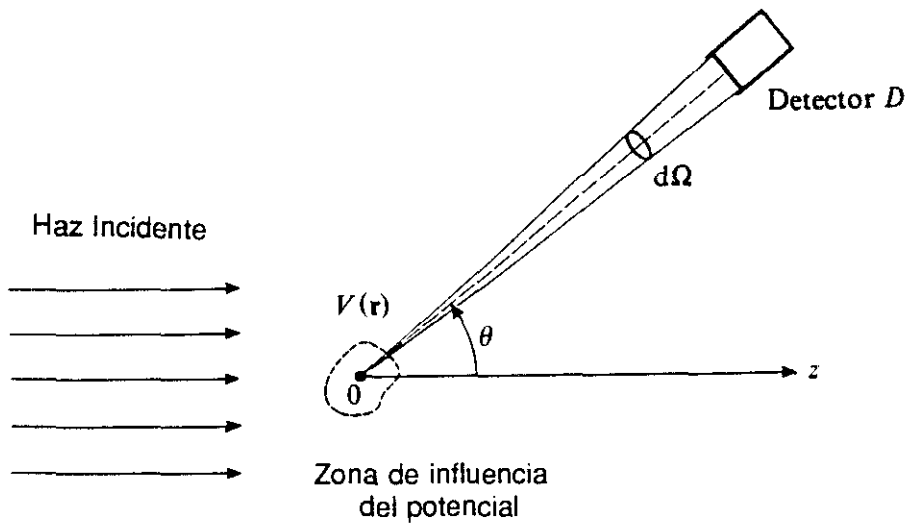


Figura 2.2: El flujo de partículas Φ del haz incidente está dirigido según la dirección Oz ; su extensión espacial es mucho mayor que la zona de influencia del potencial $V(\mathbf{r})$, el cual tiene su origen en O . A suficiente distancia, un D mide el número n de partículas dispersadas por unidad de tiempo dentro del ángulo sólido $d\Omega$ según la dirección (θ, ϕ) . Este número de partículas n es proporcional a Φ . El coeficiente de proporcionalidad es la sección eficaz diferencial $d\sigma/d\Omega$. Figura tomada de la referencia [20].

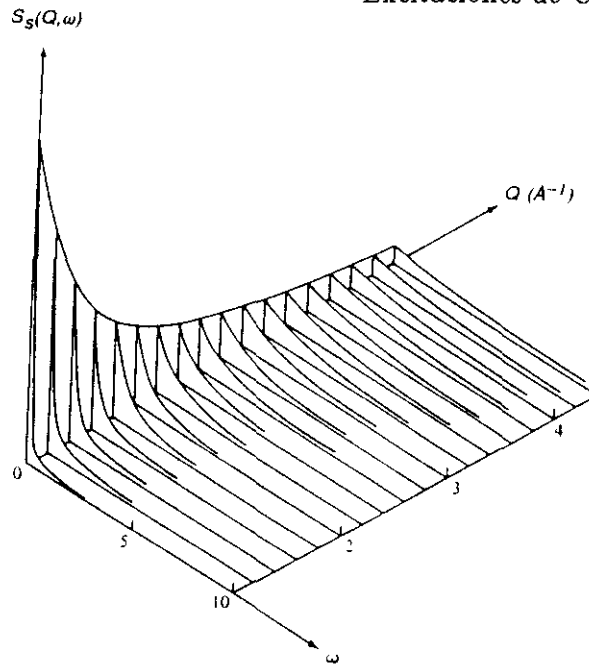


Figura 2.3: Distribución espectral de la función de correlación de Van Hove de partícula única obtenida a partir de las medidas de dispersión inelástica de neutrones. Las unidades de la frecuencia son de $1.6 \cdot 10^{-12} s^{-1}$. Figura tomada de la referencia [17].

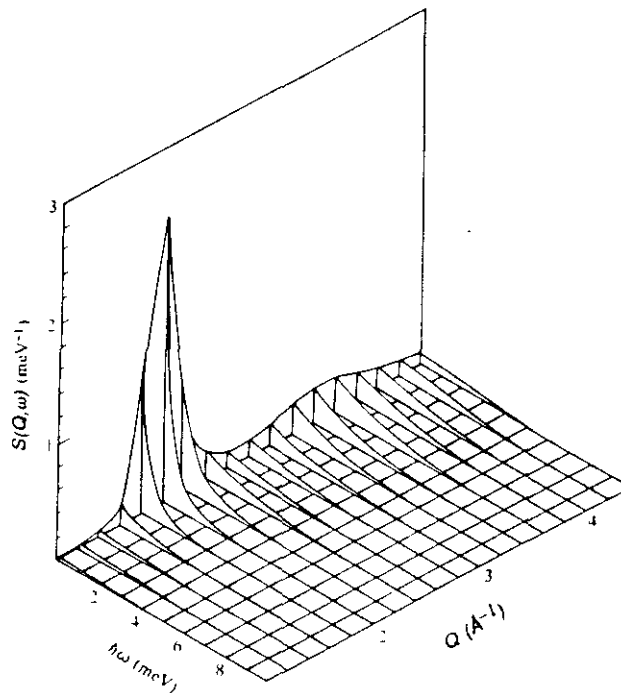


Figura 2.4: Factor de estructura dinámico $S(Q, \omega)$ del argón líquido a $85.2 K$ obtenido mediante dispersión inelástica coherente de neutrones una vez que se han realizado las correcciones de resolución instrumental y de dispersión múltiple. Figura tomada de la referencia [17].

Capítulo 3

Técnica Experimental

En este capítulo se explican las condiciones experimentales en que fueron realizados cada uno de los experimentos, así como una breve introducción a los instrumentos utilizados y su funcionamiento.

3.1 Instrumentación

3.1.1 Espectrómetro de Tres Ejes

El principio de funcionamiento del espectrómetro de tres ejes consiste en crear la mayor cantidad posible de grados de libertad de forma que se pueda explorar una amplia zona del espacio (Q, ω) . Su nombre proviene de los tres ejes sobre los cuales se puede girar: uno para el monocromador, otro para la muestra y por último uno para el cristal analizador. Así se puede observar un punto del espacio (Q, ω) y seguir teniendo un grado de libertad mas como por ejemplo la energía incidente [29]. El monocromador consiste en un monocristal que se encarga de seleccionar neutrones con una longitud de onda determinada, de acuerdo

a la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d_M \sin \theta_M \quad (3.1)$$

donde $2\theta_M$ es el ángulo de dispersión, d_M es el espaciado entre los planos reflectores del cristal y λ la longitud de onda media reflejada. La resolución en longitud de onda del neutrón incidente, depende de la colimación antes del monocromador α_0 , después del mismo α_1 y la mosaicidad del cristal monocromador η_M , de acuerdo a la relación [19]:

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \left[\frac{\alpha_0^2 \eta_M^2 + \alpha_1^2 \eta_M^2 + \alpha_0^2 \alpha_1^2}{\alpha_0^2 + \alpha_1^2 + 4\eta_M^2} \right]^{1/2} \cot \theta_M \quad (3.2)$$

Observando la ecuación 3.2 resulta obvio que en el caso de retrodispersión, cuando $\cot \theta_M$ se aproxima a cero, se obtendrá una buena resolución aún cuando la colimación del haz no sea buena. Sin embargo para dispersión a bajo ángulo, la obtención de una buena resolución está condicionada a obtener una buena colimación pues $\delta\lambda/\lambda = \delta\theta/\theta$, relación obtenida al diferenciar la ley de Bragg. Una vez que los neutrones han sido dispersados por la muestra, tendremos un conjunto con distintas velocidades o energías, dependiendo de si han ganado o perdido energía en su interacción con la muestra; sin embargo, si nos interesa el número de neutrones dispersados en función de la transferencia de energía, es necesario el grado de libertad de los cristales analizadores. Estos se encargan de reflejar los neutrones con una longitud de onda concreta de acuerdo a la ley de Bragg. De este modo los detectores contarán neutrones con una λ determinada, es decir con una energía conocida.

Este instrumento se utiliza preferentemente para el estudio de la dispersión inelástica, como es el caso de modos en cristales o excitaciones colectivas en amorfos y líquidos. Para estos estudios lo ideal es ver el comportamiento a Q cte. Un esquema lo tenemos en la figura 3.1.

3.1.2 Espectrómetro de Tiempo de Vuelo

En un espectrómetro de tiempo de vuelo se realiza una medida directa de la velocidad de los neutrones. Como ejemplo para explicar el funcionamiento de este tipo de espectrómetro

usaremos el IN6. Este espectrómetro se basa en el llamado *principio de focalización temporal*, ya que al pasar por un monocromador inicial las longitudes de onda, y por lo tanto las velocidades de los neutrones son distintas, dando lugar a una diferencia en el tiempo de vuelo, por lo cual se coloca un *chopper* de Fermi girando a una velocidad tal que el retraso en los neutrones mas lentos se vea compensado por una salida del *chopper* un instante de tiempo anterior de tal forma que los tiempos de vuelo se igualen.

Al igual que todos los instrumentos de tiempo de vuelo, el IN6 está compuesto por un espectrómetro primario que produce un haz pulsado monocromático y un segundo espectrómetro que contiene el portamuestra, el camino de vuelo y los detectores. El primario es el encargado de seleccionar la longitud de onda del neutrón incidente y puede ser una serie de cristales monocromadores o un conjunto de *choppers*. El espectrómetro secundario se encarga de medir las transferencias en momento y energía.

El haz que proviene de la guía de ondas se ve obligado a pasar por el cristal monocromador, con lo cual su λ se puede seleccionar simplemente con girar este cristal, aunque en el caso del IN6 hay que hablar de los cristales monocromadores ya que son 21 agrupados en tres conjuntos de siete cristales de grafito pirolítico. Las distintas orientaciones dan lugar a cuatro longitudes de onda posibles para el haz incidente, con valores de 4.1, 4.6, 5.1, y 5.9 Å.

Después de pasar por el monocromador el haz sigue su camino hacia un diafragma ajustable para posteriormente atravesar un filtro de berilio a 80 K. El propósito de este filtro es la eliminación de los armónicos de orden alto en el haz de neutrones, en especial la reflexión de segundo orden del grafito. Posteriormente el haz ha de pasar por un colimador para luego seguir su camino hasta un *chopper* encargado de evitar la superposición de pulsos que ocurre cuando el haz pase luego por el *chopper* de Fermi. Este *chopper* gira en fase con el de Fermi pero a menor velocidad. El *chopper* de Fermi está colocado para conseguir una buena resolución en energías, ya que el monocromador primario también se encarga de focalizar el haz en la muestra a costa de la resolución en energía. Este *chopper* también se utiliza para aumentar la resolución en la parte inelástica del espectro, la cual es muy pobre fuera del cuasielástico, $\hbar\omega > 2\text{ meV}$. Para conseguir el aumento en resolución basta con

aumentar la velocidad angular del *chopper*.

Después de este recorrido el haz pasa directamente a incidir sobre la muestra, con lo cual es dispersado y luego contados los neutrones por detectores fijos de ^3He situados en un semicírculo centrado en la muestra. La muestra se encuentra en un entorno en el que se ha practicado el vacío, un criostato o un horno según el experimento [27, 26]. Un esquema detallado lo podemos ver en la figura 3.2.

3.2 Tratamiento de Datos

3.2.1 Dispersión Múltiple

Como se menciona en el Capítulo 2, la teoría de dispersión de neutrones tiene en cuenta la energía y el momento transferido al neutrón después de su interacción con las moléculas de la muestra. En un proceso real, esta información se ve alterada debido a la probabilidad no nula de sucesivos eventos de interacción con lo cual ha de llevarse a cabo una corrección en los datos debido a esta dispersión múltiple. En este trabajo esta corrección se ciñó exclusivamente a los eventos de doble dispersión ya que los de tres o más se hacen despreciables debido a las geometrías elegidas para las celdas.

El flujo ideal J_i que se usa para modelar la $S(\mathbf{Q}, \omega)$ difiere del flujo real detectado J_D . Si suponemos que J_1^* es el flujo que se obtendría si no hubiese ninguna absorción de neutrones por parte de la muestra y el neutrón no tuviese más de una dispersión, J_1 el flujo debido a una sola dispersión y J_2 el flujo debido a doble dispersión, se tiene para J_i [30]:

$$J_i = J_D \frac{J_1^*}{J_1 + J_2}. \quad (3.3)$$

Los valores de J_1^* , J_1 y J_2 se pueden calcular suponiendo que verifican las condiciones de su definición y luego asignando una distribución de probabilidad a cada condición. Así para J_1^* y J_1 se tienen en cuenta pesos estadísticos que compensen el que el neutrón esté dentro de la muestra (peso que depende de la forma de la celda), la restricción a una sola dispersión

y a que ésta sea en la dirección y con la transferencia de energía adecuada y la condición frontera de no ocurrencia de eventos al atravesar las paredes de la celda. Para J_2 como es obvio el proceso es parecido pero se tiene en cuenta doble dispersión. La corrección se reduce entonces a la utilización del programa DISCUS [30] basado en este proceso.

3.2.2 Celda y Autoapantallamiento

La contribución de la celda a la dispersión se estima a partir de medidas realizadas tomando la celda en solitario y a las mismas temperaturas a las cuales se midió la dispersión por la muestra. En la mayoría de los casos esta contribución fue de un 2 % del total de la intensidad dispersada.

El efecto de autoapantallamiento consiste en la disminución de neutrones que llegan a unas partes de la muestra después de haber atravesado elementos de volumen anteriores. Para corregir ambos efectos se procedió a la utilización del programa SLAB [32].

3.2.3 Función Resolución Experimental

Para conseguir un análisis de los datos que no sea erróneo, se hace necesario un estudio detallado de la resolución del aparato de medida. Esto cobra gran importancia en la dispersión inelástica de neutrones debido al aumento de la anchura de los picos de dispersión, así como el desplazamiento en frecuencias de estos picos.

Limitándonos al caso de los instrumentos de dispersión de neutrones, la *función resolución* nos da en esencia la probabilidad de detectar los neutrones para valores de transferencias de energía y momentos alrededor de las transferencias deseadas ω_0 y \mathbf{Q}_0 . Las funciones resolución utilizadas se basan en la aproximación gaussiana en donde se considera que tanto los colimadores como la mosaicidad del cristal, que son los factores principales que determinan la resolución poseen una distribución gaussiana. Esto da lugar a la expresión

[35]:

$$R(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0, \omega - \omega_0) = R_0(\mathbf{Q}_0, \omega_0) \exp\left(-\frac{1}{2}p\right) \quad (3.4)$$

donde \mathbf{Q} y ω tienen su definición habitual, $\hbar\mathbf{Q}_0$ y $\hbar\omega_0$ son los valores de transferencia de energía y momento que deberían obtenerse según la configuración del instrumento y p viene dado por:

$$p = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 M_{kl}(\mathbf{Q}_0, \omega_0) X_k X_l \quad (3.5)$$

con lo cual se deduce que elipsoides en el espacio (\mathbf{Q}, ω) dan lugar al mismo valor de la función resolución, pues la matriz M_{kl} representa elipsoides y las X_k son las tres componentes de $(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0)$ y la $(\omega - \omega_0)$. $R_0(\mathbf{Q}_0, \omega_0)$ es la resolución para la transferencia de energía y momento más probable. Ejemplos de estos elipsoides y secciones en planos distintos se aprecian en la figura 3.3. De esta forma los neutrones detectados vienen dados por el flujo J [36]:

$$J(\mathbf{Q}_0, \omega_0) = A \int S(\mathbf{Q}, \omega) R(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0, \omega - \omega_0) d^3Q d\omega \quad (3.6)$$

donde A es un factor que tiene en cuenta el area de la muestra, su espesor, el flujo de neutrones del reactor y la temperatura efectiva del moderador. En la deducción del flujo la fórmula deducida por Dorner ya incluye el flujo de neutrones incidentes sobre la muestra y los neutrones dispersados por ésta.

El proceso seguido entonces ha consistido en la asignación de un modelo para $S(Q, \omega)$ y como se deduce de la expresión para el flujo, se convoluciona con la función resolución mediante el procedimiento numérico habitual [38]. La función resolución se obtiene a partir de la implementación de R y R_0 , implementación realizada en el ILL, programa Rescal [34].

3.3 Vidrio Molecular

Como representante de un vidrio molecular la sustancia objeto de estudio fue metanol deuterado, con un ligero porcentaje de agua pesada $CD_3OD/6\%D_2O$.

3.3.1 Medidas a Baja Resolución o Energía Incidente Alta

Las medidas experimentales se llevaron a cabo con el espectrómetro de triple eje (TAS: triple-axis spectrometer) IN8 del ILL (Institut Laue-Langevin), sito en Grenoble, Francia. La configuración utilizada fue la de Q constante manteniendo fijo el vector de onda incidente a un valor de 6.2 \AA^{-1} lo cual equivale a una energía de 80 meV , o lo que es lo mismo, una longitud de onda de los neutrones de 1.01 \AA . El rango de transferencias de momentos cubierto fue $0.35 \text{ \AA}^{-1} \leq Q \leq 1.9 \text{ \AA}^{-1}$, con lo cual quedaba incluido el primer pico de difracción del líquido, pico cercano a los 1.8 \AA^{-1} . Tanto el lado de pérdida como de ganancia de energía por parte de la muestra fueron abarcados, de tal forma tal que se cubrió todo el rango cinemático permitido.

Con el objeto de aprovechar al máximo el flujo de neutrones y resolver la estructura del espectro para valores bajos de Q las medidas se hicieron lo mas cerca posible del haz directo, lo cual a su vez exigió una colimación muy restrictiva. Esto se consiguió utilizando como monocromador el Cu(220) y como analizador el GP(004) (Grafito Pirolítico), siendo la colimación la siguiente:

pila:	30'
monocromador a muestra:	20'
muestra a analizador:	10'
analizador a detector:	40'

La medida de la resolución experimental obtenida con esta configuración se llevó a cabo mediante el vanadio, encontrándose un valor de 0.7 THz de FWHM (full width at half maximum: anchura total a mitad del máximo).

Esta fase vítrea se obtuvo por la inmersión de la fase líquida en un baño de nitrógeno líquido. La temperatura de transición de líquido a vidrio se situó alrededor de 120 K . En

este proceso siempre cabe la posibilidad de cristalización de la muestra, formación de un policristal concretamente; para verificar que esto no ocurri3, entre cada medida se verific3 el factor de estructura a transferencia de energ3a nula $S(Q, 0)$, obteni3ndose un buen resultado en cada caso.

Las temperaturas a las cuales se realizaron las medidas fueron $60 \pm 0.3 K$ y $110 \pm 0.3 K$, temperaturas que fueron controladas mediante la utilizaci3n del criostato est3ndar en el entorno del ILL. Cabe se3alar que tambi3n se hicieron medidas en la fase l3quida para efectos de comparaci3n de los resultados. Se realiz3 un intento a $130 K$, que constituye el l3quido sobreenfriado, pero fue un fracaso debido a que la estabilidad de la muestra era de solo dos horas, tiempo insuficiente para la obtenci3n de una buena estadística.

Para minimizar en lo posible la dispersi3n difusa del aire se hizo el vac3o alrededor del criostato, mediante la colocaci3n de un tanque cil3ndrico de un metro de diámetro aproximadamente. El vac3o conseguido de esta manera fue del orden de $10^{-5} Torr$.

El dise3o de la celda ten3a como principal objetivo la reducci3n de la dispersi3n m3ltiple, y est3 basado en una geometr3a debida a S3derstr3m *et al* [31]. La celda consistió en una peque3a caja con las siguientes dimensiones: altura $55 mm$, anchura $33 mm$ y espesor $6 mm$. Perpendicular a la direcci3n mayor, se colocaron 50 hojas de $0.1 mm$ de espesor, con una separaci3n de $1 mm$ entre ellas. Estas hojas estaban constitu3das de aluminio recubiertas de cadmio para la absorci3n de la mayor parte de los neutrones que sufrieran eventos m3ltiples, tal como se muestra en la figura 3.4. Para conocer con exactitud el efecto de la celda se hicieron las mismas medidas de la celda vac3a y se pudo observar que dispersaba solamente un 2 % del total.

3.3.2 Medidas a Alta Resoluci3n o Energ3a Incidente Baja

Las experiencias se llevaron a cabo en el espectr3metro de tiempo de vuelo (TOF: time of flight) IN6, del ILL. De esta forma, los resultados iniciales vienen dados en funci3n del

ángulo y no en función de la transferencia de momento, es decir se obtiene $S(\Theta, \omega)$. Sin embargo, al observarse claramente picos inelásticos, se decidió hacer una interpolación para tener los resultados en la forma $S(Q, \omega)$, de forma que se pudiese estudiar con facilidad el comportamiento dispersivo. Esta interpolación se realizó utilizando el programa INGRID [33].

El vector de onda incidente fue $k_I = 1.28 \text{ \AA}^{-1}$ y las medidas se realizaron a ocho temperaturas distintas: 5, 10, 35, 60, 85, 110, 135 y 200 K. En el penúltimo caso la muestra estaba en fase policristalina y líquida en el último. Se utilizó la misma celda que en el caso de excitaciones a alta frecuencia para poder comparar los resultados con mayor fiabilidad.

3.3.3 Medidas a Transferencia de Energía Constante

Las medidas experimentales fueron realizadas en el espectrómetro de triple eje IN8 del ILL a tres temperaturas distintas: 10, 35 y 110 K. La disposición adoptada fue a transferencia de energía constante, manteniendo fijo el vector de onda incidente tal que $k_I = 4.1 \text{ \AA}^{-1}$, con el espectrómetro en la configuración $W(1, -1, 1)$. Ver figura 3.1 El rango de transferencia de momento cubierto estuvo comprendido en la región $0.35 \leq Q \leq 4.4 \text{ \AA}^{-1}$.

Se utilizaron como monocromador y analizador las reflexiones (002) del grafito pirolítico. Para evitar los armónicos del monocromador se colocó un filtro del mismo material. Con esta configuración se llegó a obtener una resolución en energías de 1.6 meV, media anchura a mitad del máximo (*HWHM*, half width at half maximum).

La sección eficaz medida se normalizó a una escala común tomando como referencia los valores del factor de estructura a transferencia de energía nula $S(Q, 0)$, medido previamente como la respuesta puramente elástica en el experimento a altas frecuencias. Nuevamente, para permitir una comparación directa con los resultados a alta frecuencia, la celda utilizada fue la misma que la descrita en esa sección. El cálculo de la dispersión múltiple se pudo estimar bastante bien teniendo en cuenta uno de los elementos de volumen entre dos láminas

como unidad dispersadora, y aplicando una versión modificada del programa Discus [30].

3.4 Líquido Polar

El dióxido de azufre líquido SO_2 , es el representante escogido de un líquido polar.

3.4.1 Medidas a Baja Resolución o Energía Incidente Alta

Para el SO_2 las medidas fueron realizadas utilizando el espectrómetro de triple eje IN8 del ILL. Las medidas fueron realizadas a dos temperaturas distintas: 210 K y 266 K, cercanas al punto de fusión y al de ebullición respectivamente.

La región cinemática necesaria para la investigación realizada involucra altas energías y bajas transferencias de momento lo cual implica estar cerca del haz directo por lo tanto nuevamente la colimación es elevada:

pila:	30'
monocromador a muestra:	20'
muestra a analizador:	10'
analizador a detector:	40'

La mayor parte de las medidas se realizaron en el modo de Q constante, con vector de onda incidente fijo, $k_I = 4.1 \text{ \AA}^{-1}$ y el espectrómetro en la configuración $W(1, -1, 1)$, configuración esquematizada en la figura 3.1.

Tanto monocromador como analizador utilizaban la reflexión (200) del grafito pirolítico. El rango de transferencias de momento cubierto fue $0.35 \leq Q \leq 2.0 \text{ \AA}^{-1}$. Respecto a la energía, tanto el lado de ganancia por parte de la muestra como el de pérdidas fueron

medidos en todos los casos.

El diseño de la celda es el mismo que el utilizado para las medidas del metanol vítreo, es decir, poniendo énfasis en la disminución de la dispersión múltiple, aunque con una pequeña variación para permitir la condensación del gas dentro de la celda. Este diseño permitió la reducción a un mínimo de la dispersión múltiple, la cual fue calculada posteriormente dando lugar a un valor del 1% de la intensidad total. Para corregir la absorción debida a la celda, se hicieron varias medidas con ella vacía y luego se usó el programa *SLAB* [32].

La resolución experimental se midió utilizando el estándar de vanadio lo cual dió lugar a una semianchura a mitad del máximo de $0.40 THz$, (HWHM: half width at half maximum). La función de resolución fue calculada para cada valor de transferencia de energía, mediante el programa *Rescal* [34, 35, 36], basado en la formulación de Cooper-Nathans y Dorner.

3.5 Líquido con Aspectos Cuánticos

El líquido con cierto carácter cuántico elegido fue el Deuterio Líquido D_2 .

3.5.1 Medidas a Baja Resolución o Energía Incidente Alta

El experimento fue llevado a cabo en una de las líneas de neutrones térmicos del ILL., concretamente en el espectrómetro de triple eje IN8. Al ser alta la energía incidente, la resolución obtenida era baja, pero suficiente para los propósitos de la experiencia.

La muestra, deuterio en fase gaseosa con una pureza del 99.99 %, fue condensada directamente en la celda utilizada, de la cual se darán más detalles con posterioridad. Se utilizó la configuración de transferencia de momento constante, manteniendo fijo el vector de onda incidente, $k_f = 4.1 \text{ \AA}^{-1}$. La colimación fue lo suficientemente restrictiva como para obtener una resolución en energías de $0.7 THz$, anchura total a mitad del máximo, (FWHM: full

width at half maximum) con el fin de poder resolver cualquier pico fuera de la componente central. Esta resolución se midió con el uso de una hoja de platino enrollada alrededor de la celda. La celda consistió en un cilindro de 10 mm de diámetro y 50 mm de altura.

Para reducir en lo posible la contribución de la dispersión múltiple se colocaron cinco espaciadores de cadmio con forma de “mesa camilla”, cada uno con un grosor de 0.3 mm, como se muestra en la figura 3.5. El volumen entre cada espaciador fue tomado como elemento de volumen que dispersa para ser introducido en el programa Discus [30] y así poder tener en cuenta esta contribución de forma cuantitativa, obteniéndose un valor del 6 % del total de la intensidad.

La temperatura de la muestra fue de $20.14 \pm 0.1 K$ y estuvo sometida a una presión de 2 bar. El control de la temperatura fue llevado a cabo con la ayuda de un criostato “naranja”, normalmente utilizado en el ILL. La temperatura se midió en todo momento con una resistencia de platino en contacto directo con la celda cilíndrica.

3.5.2 Medidas a Alta Resolución o Energía Incidente Baja

Estas medidas son alta resolución se realizaron en el espectrómetro de tiempo de vuelo IN6. En un espectrómetro de tiempo de vuelo los resultados se obtienen en función del ángulo, es decir, obtenemos $S(\Theta, \omega)$, después de hacer pasar los datos de las secciones eficaces por los programas INX [37].

La celda fue la misma que la utilizada para el caso de de energía incidente alta, pero en este caso la contribución de la dispersión múltiple calculada por medio de Discus [30], fue de menos del 5 resultados $S(\Theta, \omega)$ fueron interpolados para obtener la $S(Q, \omega)$ mediante la ayuda del programa Ingrid [33]. La resolución en energías conseguida finalmente fue de $35 \mu eV$ y como es habitual fue medida por medio de del vanadio.

También se realizaron medidas correspondientes al sólido a $T = 10. K$ con el Deuterio cristalizado en hexagonal compacto.

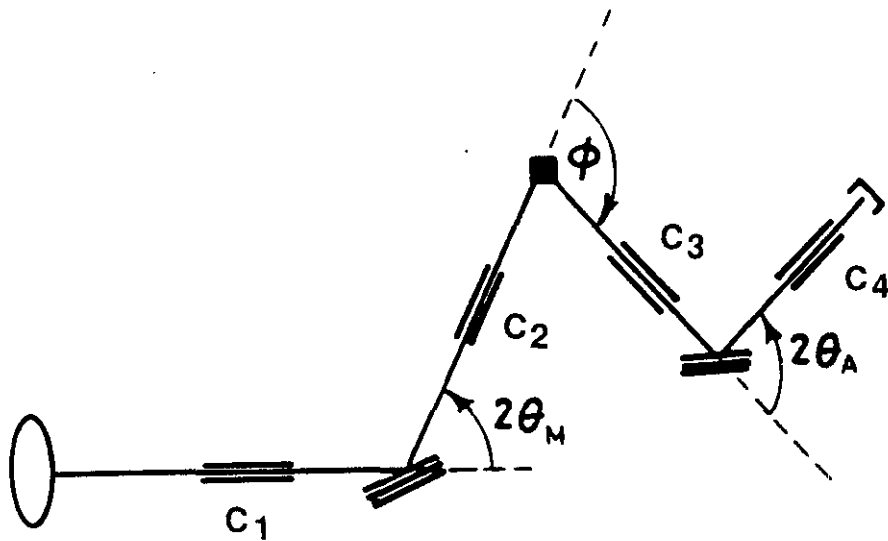


Figura 3.1: Esquema de un espectrómetro de triple eje en la configuración $1, -1, 1$ o W . Los colimadores del haz vienen marcados por C_1 , C_2 , C_3 y C_4 . El vector de onda incidente k_0 se puede seleccionar gracias al ángulo de Bragg θ_M del cristal monocromador. El vector de onda dispersado k_1 se selecciona de la misma forma pero con el cristal analizador. El ángulo entre el haz incidente y el haz dispersado es ϕ . Figura tomada de la referencia [23].

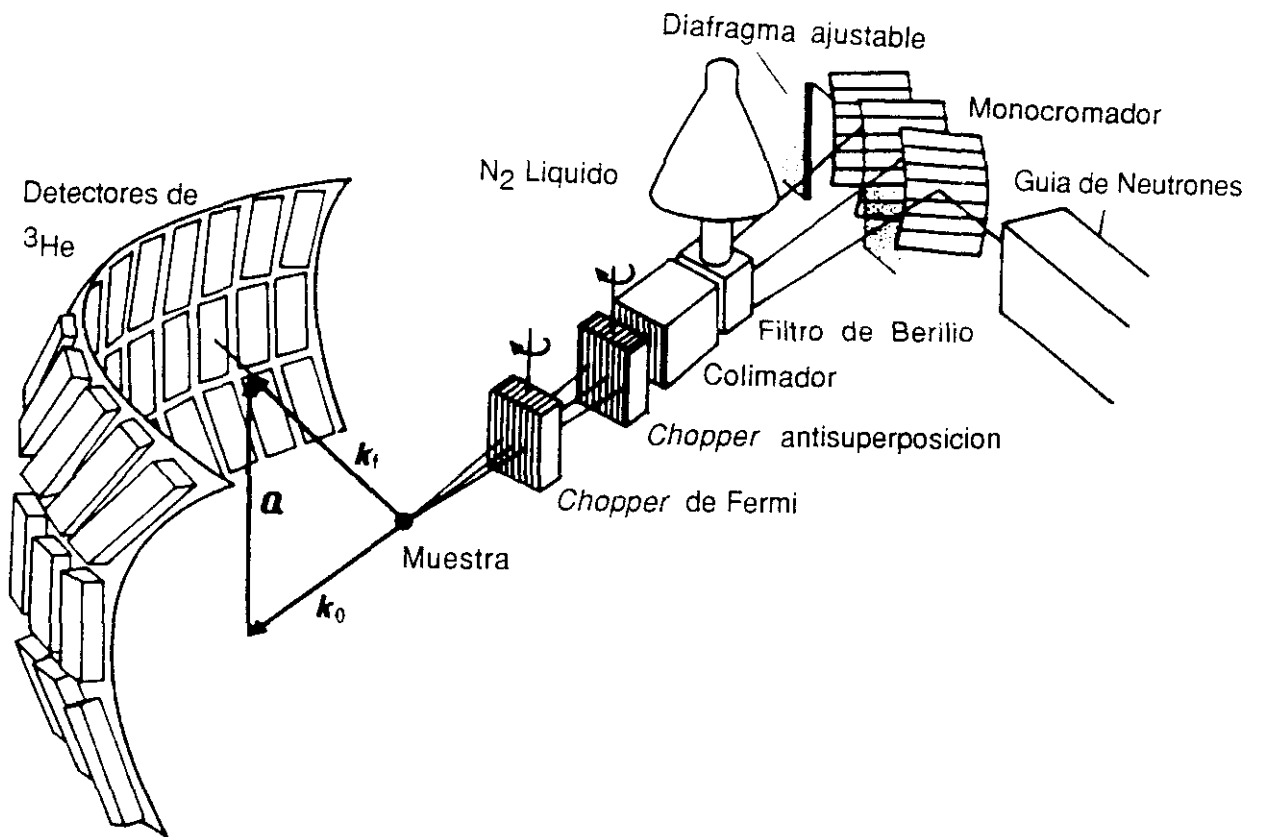


Figura 3.2: Esquema del espectrómetro de tiempo de vuelo IN6 del ILL (Francia). El haz obtenido mediante el triple monocromador pasa sucesivamente por un diafragma ajustable, un filtro de berilio a baja temperatura (80 K), un colimador, un *chopper* antisuperposición y un *chopper* de Fermi para luego incidir sobre la muestra. Después de la superposición por parte de la muestra, los neutrones son detectados por los 337 detectores de ³He situados a 2.466 m . Figura tomada de la referencia [26].

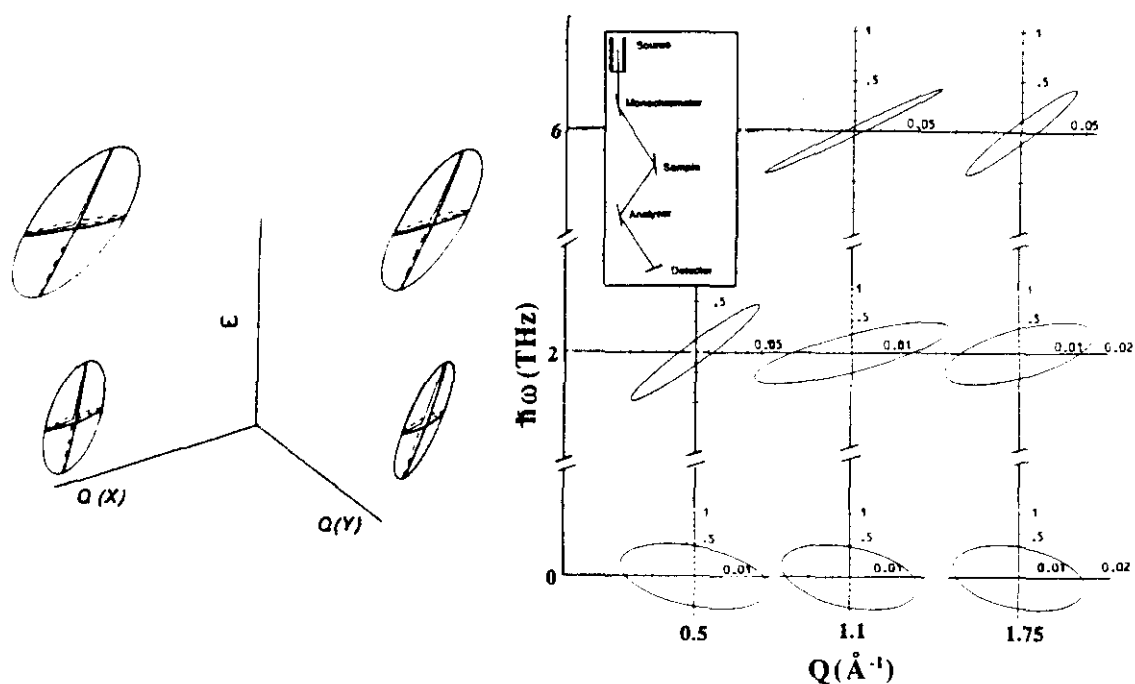


Figura 3.3: a) Elipsoides de resolución para un conjunto de parámetros instrumentales típicos y distintos valores del espaciado de los planos del cristal analizador. b) Elipsoides de la función resolución para varios valores de transferencia de momento y de energía. La figura insertada muestra la configuración experimental 1, -1, 1 de un triple-eje y que fue utilizada en el experimento del vidrio molecular. Figuras tomadas de [35] y [41].

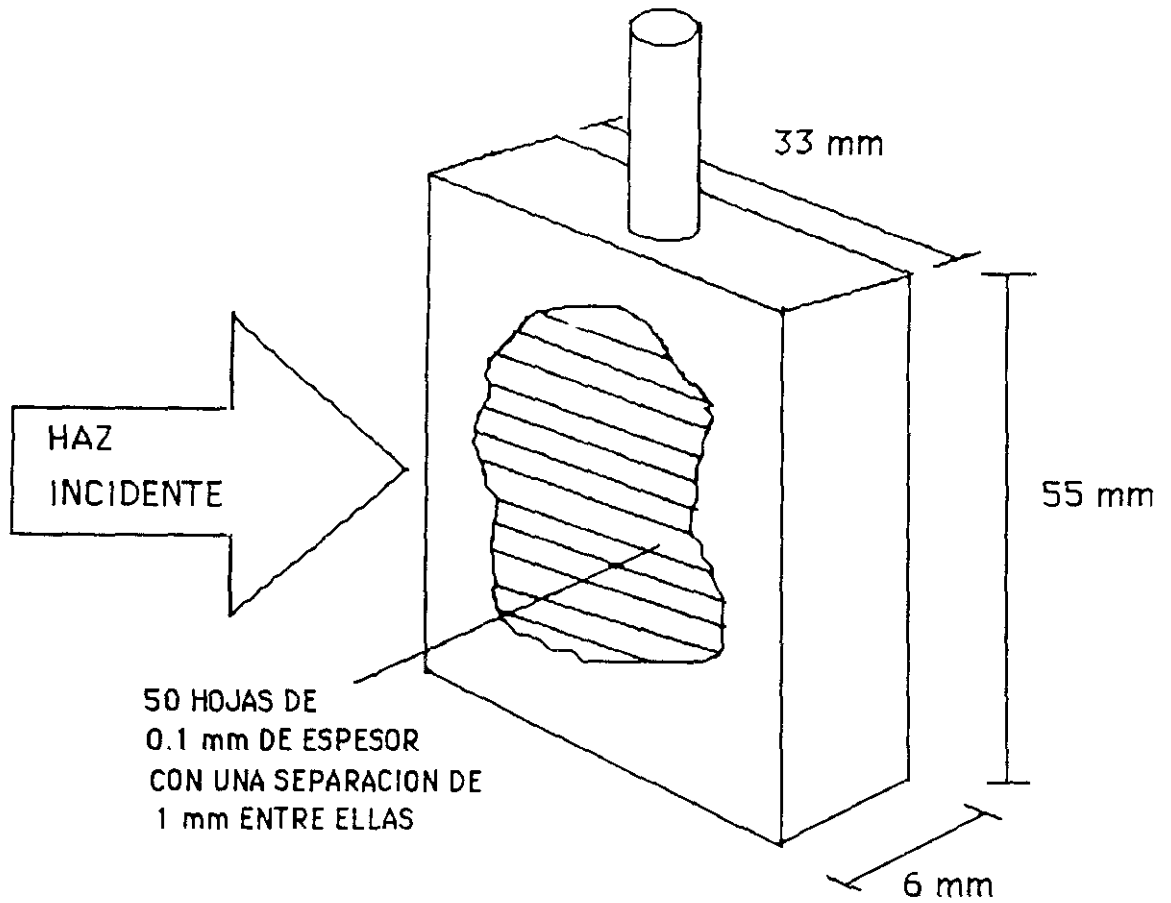


Figura 3.4: Esquema de la celda Söderström en la cual se pueden apreciar las hojas de aluminio recubiertas de cadmio para la disminución de los efectos de la dispersión múltiple.

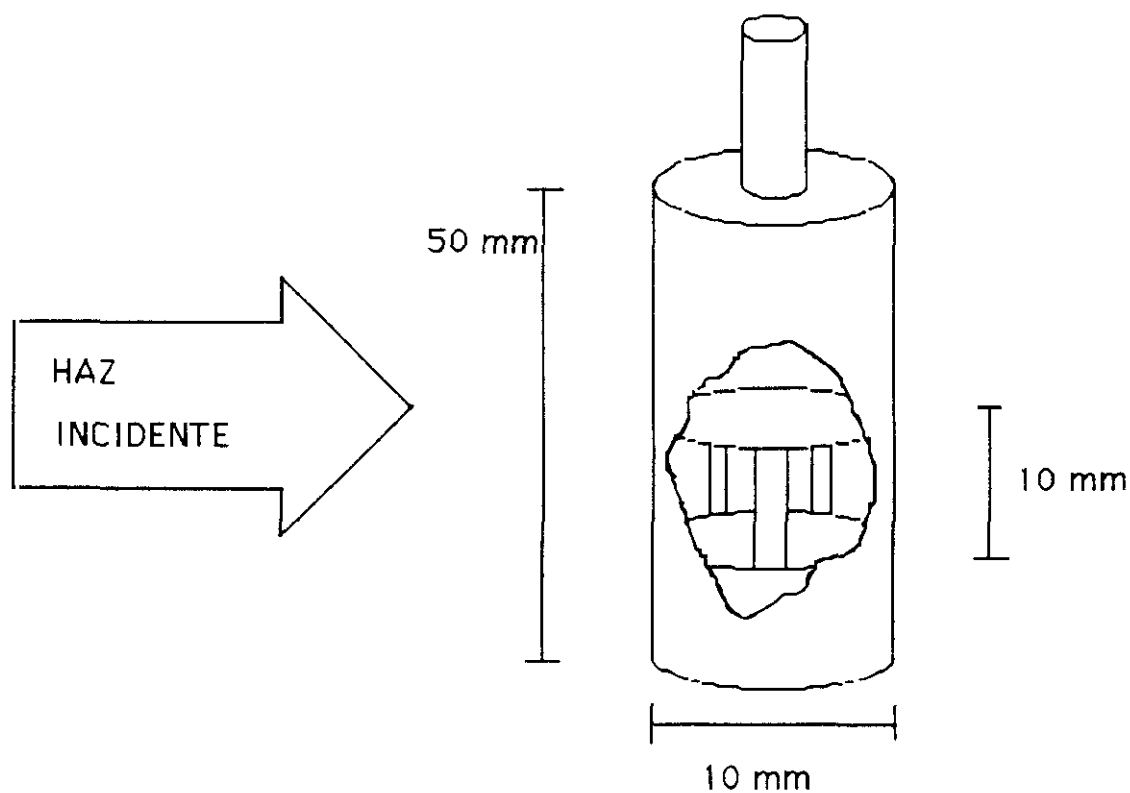


Figura 3.5: Esquema de la celda de mesas camillas. Las láminas separadoras están recubiertas de cadmio para absorber los neutrones que salen del plano de éstas, contribuyendo así a la disminución de la dispersión múltiple. Estas láminas son de 0.3 mm de espesor y son 5 en total.

Capítulo 4

Resultados y Discusión: Vidrio Molecular

Las características termodinámicas y mecánicas del metanol determinaron su elección como modelo de vidrio molecular. Para la medida de excitaciones a transferencias de momento y energía intermedias, como son las que proporcionan los análisis mediante neutrones, se hace necesario la utilización de un material capaz de ser estable todo el tiempo del experimento. El metanol en su fase vítrea cumple este requisito ya que su estabilidad es de varios días. El hecho de que Bermejo *et al* ya hubiesen estudiado su fase líquida [40], así como la existencia de una gran cantidad de datos experimentales sobre sus propiedades macroscópicas proporcionaba un punto de partida ideal para adentrarse en el conocimiento de la fase amorfa.

Para obtener una idea global de las excitaciones, se hizo necesario complementar los rangos de los experimentos entre sí. Inicialmente el estudio a energías altas, proporcionó los datos para comprender en buena medida la dinámica colectiva de carácter armónico del sistema. El siguiente paso consistió en una profundización en la zona cuasielástica para sondear la posible existencia y carácter de las excitaciones de baja frecuencia que se han

detectado en distintos tipos de vidrios. Por último, un análisis a transferencia de energía constante permitió determinar la contribución de éstas últimas excitaciones de carácter presumiblemente localizado, en comparación con la contribución de los modos armónicos o de tipo fonón.

4.1 Resultados

4.1.1 Medidas a Baja Resolución o Energía Incidente Alta

Los espectros experimentales del metanol en su fase vítrea para el caso de vector de onda 6.2\AA^{-1} o energía 80 meV de los neutrones incidentes, fueron medidos mediante espectroscopía de triple eje y analizados tomando un modelo fenomenológico $S_{mod}(Q, \omega)$ con parámetros a ajustar [39]. Este modelo no tiene en cuenta las contribuciones multifonónicas ya que pudimos comprobar que eran muy pequeñas para esta sustancia a todas las transferencias de energía involucradas. El modelo viene dado por:

$$S_{mod}(Q, \omega) = DW(Q) \cdot S_{CM}(Q) \cdot F(\omega, T) \cdot [S_{qel}(Q, \omega) + S_{inel}(Q, \omega) + S_{loc}(Q, \omega)] \quad (4.1)$$

donde,

$$DW(Q) = e^{-\nu Q^2} \quad (4.2)$$

es el Factor de Debye-Waller, el cual tiene en cuenta las vibraciones atómicas alrededor de las posiciones de equilibrio, siendo ν la amplitud de esta vibración y lo calculamos a partir de la dependencia con Q del máximo elástico;

$$S_{CM}(Q) = S(Q, 0) \quad (4.3)$$

es el Factor de Estructura de los centros de masa, obteniéndose $S(Q, 0)$ de esta misma serie de medidas;

$$F(\omega, T) = \omega\beta[1 + n(\omega, T)] \quad (4.4)$$

con

$$n(\omega, T) = [e^{(\hbar\omega\beta)} - 1]^{-1} \quad (4.5)$$

y

$$\beta = 1/k_B T \quad (4.6)$$

es el Factor de Balance Detallado, el cual da cuenta de la asimetría en $S(Q, \omega)$ debido a la distinta ocupación de los niveles de energía a bajas temperaturas efecto que desaparece en el Límite Clásico;

$$S_{qel}(Q, \omega) = x_{qel}(Q) \frac{\Upsilon_{qel}(Q)}{\omega^2 + \Upsilon_{qel}^2(Q)} \quad (4.7)$$

es la componente central cuasielástica, dada por una Lorentziana que tiene en cuenta los movimientos individuales de las moléculas y cuya media anchura a mitad del máximo es $\Upsilon_{qel}(Q)$ siendo del orden de $10^{-3} THz$ [41] y su amplitud es $x_{qel}(Q)$;

$$S_{incl}(Q, \omega) = x_{osc}(Q) \frac{\Gamma_{osc}(Q)}{[\omega^2 - \omega_{osc}^2(Q)]^2 + [\omega \Gamma_{osc}(Q)]^2} \quad (4.8)$$

es la contribución inelástica representada por un oscilador armónico amortiguado de frecuencia armónica $\omega_{osc}(Q)$ y coeficiente de amortiguamiento $\Gamma_{osc}(Q)$ que representa excitaciones colectivas propagativas. La amplitud de este oscilador viene dada por x_{osc} ;

$$S_{loc}(Q, \omega) = x_{loc}(Q) \frac{\Upsilon_{loc}(Q)}{\omega^2 + \Upsilon_{loc}^2(Q)} \quad (4.9)$$

es una Lorentziana centrada en transferencia de energía nula, de amplitud $x_{loc}(Q)$ y media anchura $\Upsilon_{loc}(Q)$ del orden de pocos THz , que ha debido introducirse debido a la imposibilidad de ajustar los datos experimentales en su ausencia, presumiéndose su origen en excitaciones colectivas de carácter localizado. De esta forma la expresión final $I(Q, \omega)$ que fue comparada con los datos experimentales viene dada por:

$$I(Q, \omega) = S_{mod}(Q, \omega) \otimes R(Q, \omega) \quad (4.10)$$

donde \otimes significa convolución y $R(Q, \omega)$ es la función resolución experimental medida por medio del vanadio.

Estas medidas a 60 y 110 K fueron completadas con otras a 200 K , ya en la fase líquida con objeto de establecer comparaciones. En ésta última fase se utilizó el mismo modelo con la salvedad de no ser necesaria la utilización de la componente $S_{loc}(Q, \omega)$. Los parámetros

ajustados fueron: $\Gamma_{osc}(Q)$, $\omega_{osc}(Q)$ y $x_{osc}(Q)$ para el caso de $S_{incl}(Q, \omega)$, $x_{qcl}(Q)$ y $\Upsilon_{qcl}(Q)$ para $S_{qcl}(Q, \omega)$ y $x_{loc}(Q)$ y $\Upsilon_{loc}(Q)$ para $S_{loc}(Q, \omega)$ en el caso del vidrio. La amplitud ν del término de Debye-Waller se había hallado anteriormente en base al decaimiento con Q de $S(Q, 0)$ para medidas realizadas de dispersión cuasielástica [42]. En la figura 4.1 se observa la comparación entre los datos experimentales y el modelo utilizado.

A partir de los valores obtenidos de $\omega_{osc}(Q)$ se encontró la “relación de dispersión”, cuyo límite cuando $Q \rightarrow 0$ nos da la velocidad del sonido en el régimen hidrodinámico. Estos valores vienen dados en la Tabla 4.1. La curva de dispersión obtenida así como el amortiguamiento de la componente inelástica vienen representados en la figura 4.2. En ella podemos apreciar los menores valores de las energías de excitación a medida que la temperatura aumenta y el corrimiento hacia transferencias de momento mayores del máximo de esta curva.

Los parámetros obtenidos al ajustar la $I(Q, \omega)$ a los datos experimentales vienen dados en la Tablas A.1 a A.6.

El comportamiento encontrado para $\Gamma_{osc}(Q)$ llama la atención por la presencia de un máximo cuya posición en Q varía para cada temperatura en el caso vítreo como se puede apreciar en la figura 4.2 y es prácticamente lineal en el líquido.

Debido a la capacidad de un vidrio para mantener ondas transversales, la curva de dispersión ω_{osc} vs Q , se analizó en base a dos contribuciones transversales y una longitudinal usando el modelo de Bhatia y Singh [48]. Un líquido es incapaz de mantener tensiones de cizalla debido a la disipación de las fluctuaciones de la corriente transversal. Sin embargo una de las predicciones de la Hidrodinámica Generalizada establece que cuando la longitud de onda de las fluctuaciones decrece hasta hacerse comparable a las distancias intermoleculares, esta disipación es lo suficientemente lenta como para que el líquido pueda mantener corrientes transversales propagativas. De hecho la existencia de estas corrientes se ha puesto de manifiesto en los cuasiexperimentos de Dinámica Molecular. Es por este motivo que se realizó una extensión del tratamiento de Bhatia y Singh al caso de 200 K cuando el metanol

ya es un líquido. El modelo de Bhatia y Singh presupone que el potencial entre los átomos es central y sólo actúa entre primeros vecinos. Para un sistema desordenado caso de un líquido o un amorfo, los vecinos más próximos alrededor de cada átomo se encuentran distribuidos uniformemente en una esfera de radio a . Al no ser un vidrio metálico si despreciamos la contribución de los electrones y añadimos un factor de forma $F_m(Q)$ dado por [49]:

$$F_m(Q) = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n_a} b_i j_0(Q r_i)}{\sum_{i=1}^{n_a} b_i} \right]^2 \quad (4.11)$$

que tiene en cuenta las distribuciones de las distancias intramoleculares con n_a representando el número de átomos en la molécula y r_i la distancia de cada uno de los átomos al centro de masas de la molécula, dato fue obtenido mediante experimentos de difracción, (ver las referencias [40, 41]) las frecuencias de los modos transverso ω_t y longitudinal ω_l se pueden expresar como:

$$\omega_l = \left[\frac{2\mu}{a^2 \rho} (\beta F_0 + \delta F_2) \right]^{1/2} \quad (4.12)$$

$$\omega_t = \left[\frac{2\nu}{a^2 \rho} \left[\beta F_0 + \frac{1}{2} \delta (F_0 - F_2) \right] \right]^{1/2} \quad (4.13)$$

donde:

$$F_0 = 1 - j_0(x) F_m(Q) \quad (4.14)$$

$$F_2 = \frac{1}{3} - \left[\text{sen} x \left(\frac{1}{x} - \frac{2}{x^3} \right) - \frac{2 \cos x}{x^2} \right] F_m(Q) \quad (4.15)$$

y

$$x = Qa \quad (4.16)$$

$$j_0(x) = \frac{\text{sen} x}{x} \quad (4.17)$$

donde a es la distancia de contacto, μ es el número de primeros vecinos, ρ es la densidad de número y tanto β como δ son parámetros a ajustar, al igual que a y μ , y tienen su origen en el potencial intermolecular:

$$\beta = \frac{\rho a^2}{2M_{mol}} \left[\frac{1}{r} \frac{dW}{dr} \right]_{r=a} \quad (4.18)$$

$$\delta = \frac{\rho a^3}{2M_{mol}} \left[\frac{d}{dr} \left[\frac{1}{r} \frac{dW}{dr} \right] \right]_{r=a} \quad (4.19)$$

representando M_{mol} la masa de la molécula. Estas componentes dan lugar a una frecuencia efectiva ω_{ef} dada por:

$$\omega_{ef}^{-3}(Q) = \frac{1}{3}[\omega_l^{-3}(Q) + 2\omega_t^{-3}(Q)] \quad (4.20)$$

y que constituyó el modelo a comparar con ω_{osc} . Una vez hallados los mejores valores para β y δ se pudieron conocer las velocidades transversales y longitudinales en el límite hidrodinámico a través de las relaciones [48]:

$$v_t(0) = \left[\frac{\mu}{\rho} \left(\frac{1}{3}\beta + \frac{1}{5}\delta \right) \right]^{1/2} \quad (4.21)$$

$$v_l(0) = \left[\frac{\mu}{\rho} \left(\frac{1}{3}\beta + \frac{1}{15}\delta \right) \right]^{1/2} \quad (4.22)$$

y de ahí los coeficientes elásticos de volumen B y de cizalla G dados por:

$$\rho v_t^2 = B + \frac{4}{3}G \quad (4.23)$$

$$\rho v_l^2 = G. \quad (4.24)$$

Los resultados obtenidos de los valores a ajustar vienen dados en la Tabla 4.2 y los valores de las velocidades y los módulos elásticos en la Tabla 4.3.

La segunda componente central que hemos supuesto su origen en excitaciones localizadas, posee un comportamiento que es lineal con la transferencia de momento y con sistemáticos valores mayores para la temperatura alta, que como se recordará es de $T = 110 K$ frente a los menores valores a $T = 60 K$. La variación de la anchura de esta componente se puede apreciar en la figura 4.3.

4.1.2 Medidas a Alta Resolución o Energía Incidente Baja

Las datos experimentales a $k_0 = 1.28 \text{ \AA}^{-1}$ o energía incidente de los neutrones 3.4 meV , se escalaron a los resultados de IN8 para así encontrar una explicación a las excitaciones de baja frecuencia encontradas a energía incidente alta.

Al no tener un conocimiento claro de la procedencia de las excitaciones objeto de estudio, estudiamos el perfil de la $S(Q, \omega)$ y determinamos la situación en ω de los máximos de los

picos inelásticos que observamos a cada transferencia de momento, por lo tanto en esta ocasión no usamos un modelo concreto para el estudio de la dispersión.

Estos máximos que llamaremos ω_m los observamos desde temperaturas tan bajas como $35 K$ y aparecieron tanto en la fase vítrea como policristalina. La fase policristalina se estudió a $T = 135 K$ y las frecuencias ω_m para esta fase son mayores que en la fase vítrea, como se puede comprobar en la figura 4.4. En todos los casos ω_m tiene inicialmente un valor alto en lo que sería la frontera de zona, para decrecer monótonamente llegando a su valor mínimo en Q_p o máximo del factor de estructura elástico [43]. De hecho sólo en la fase policristalina se mantiene muy por encima de cero. La definición e intensidad de estas contribuciones para distintas temperaturas están ejemplificadas en la figura 4.5.

Llama la atención el comportamiento dispersivo de estos máximos, ya que es análogo al caso de los vidrios metálicos [13, 44] con la aparición de un mínimo reminiscente de los rotones del 4He en las proximidades del primer máximo de $S(Q)$.

Un cálculo de la contribución de los modos sónicos al factor de estructura dinámico debido a un fonón $S^1(Q, \omega)$, lo realizamos usando la aproximación debida a Buchenau [65]:

$$S^1(Q, \omega) = \frac{\hbar Q^2}{2M_{prom}} n(\omega) \frac{Z_D(\omega)}{\omega} I^0(Q), \quad (4.25)$$

donde M_{prom} es la masa atómica promedio, $n(\omega)$ el factor de ocupación de Bose, $Z_D(\omega)$ la Densidad de Estados de Debye que calculamos a partir de los resultados de IN8 e $I^0(Q)$ es la intensidad elástica. Apoyándonos en los resultados a transferencia de energía constante, si se compara la dependencia con Q de la intensidad inelástica experimental para dos transferencias de energía, con la dependencia obtenida a partir de la ecuación 4.25 en donde sólo intervienen los modos sónicos vemos que éstos por sí solos no pueden explicar la dependencia experimental observada tal y como se puede apreciar en la figura 4.6.

Para la Densidad Total de Estados realizamos un cálculo similar. A partir del espectro experimental y nuevamente con la aproximación debida a Buchenau:

$$Z(\omega) = \frac{4\pi M_{prom}}{\hbar Q^2} \frac{\omega}{n(\omega)} \frac{S^1(Q, \omega)}{I^0(Q)} \quad (4.26)$$

donde

$$I^1(Q) = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} S(Q + q_\omega z) dz, \quad (4.27)$$

q_ω es un vector de onda promedio que abarca el rango cubierto y el resto de los símbolos tienen los mismos significados que en la ecuación 4.25. Estos resultados para todas las temperaturas están representados en la figura 4.7 en donde se observa un ensanchamiento de la Densidad de Total de Estados por debajo de la región de los 20 meV en todas las temperaturas por encima de 10 K . A $T = 5$ y 10 K esta Densidad de Estados experimenta un pequeño máximo local centrado a 2 meV sobrepuesto a una curva monótona creciente. Esta curva es proporcional a ω^4 , coincidiendo con el crecimiento observado en las excitaciones a baja frecuencia de una gran cantidad de vidrios.

Al no ser concluyentes estas medidas sobre la naturaleza de las excitaciones de baja frecuencia procedimos a un estudio a transferencias de energía constante como se reseña a continuación.

4.1.3 Medidas a Transferencia de Energía Constante

En esta nueva serie de medidas con vector de onda incidente 4.1 \AA^{-1} o energía equivalente de 34.9 meV pudimos comprobar que en las tres temperaturas a las cuales se midió $10.$, $35.$ y $110. \text{ K}$ existe un máximo intenso para transferencia de momento $Q = 3.0 \text{ \AA}^{-1}$ el cual constituye la estructura más importante a partir de $\hbar\omega = 9. \text{ meV}$ y a su vez el máximo correspondiente al factor de estructura elástico ha desaparecido por completo como se puede apreciar en la figura 4.6. En esta misma figura apreciamos la desaparición total de los modos no sónicos a la temperatura más baja, $T = 10 \text{ K}$.

4.2 Discusión

Como hemos mencionado en la sección referida a energía de 80 meV de los neutrones incidentes, el amortiguamiento que encontramos en la fase vítrea y que se aprecia en la figura 4.2 experimenta un valor máximo que prácticamente coincide con el máximo de la curva de dispersión, excepto en el caso del líquido que carece de este máximo. Este máximo lo podemos correlacionar con el comportamiento anómalo de la Densidad de Estados $Z(\omega)$ en los vidrios y que consiste en una desviación respecto del comportamiento proporcional a ω^2 , por lo que podemos decir que se trata del cambio de un comportamiento de propagación libre en un medio isótropo, fonones, a uno correspondiente a excitaciones localizadas [45] cuya naturaleza intentamos desentrañar. Estas excitaciones localizadas podrían ser las que se manifiestan en $S_{loc}(Q, \omega)$, la segunda componente central. Esta segunda componente central cuasielástica ha sido encontrada tanto experimental como teóricamente en el espectro de muchos vidrios cuando son analizados a baja resolución, sin que se haya podido llegar a un acuerdo sobre su origen microscópico. Esta componente cuya anchura aumenta linealmente con Q y que disminuye con la temperatura, hace pensar que se trata de reestructuraciones de tipo orientacional o de un mecanismo de saltos entre distintas configuraciones estables, mecanismo que podría estar impulsado mediante el acoplo con los fonones y que al no ser observada en la fase líquida podríamos concluir que es específico de la estructura vítrea.

Existen modelos fenomenológicos que pueden dar cuenta de nuestros resultados experimentales explicando la aparición de la segunda componente central relacionándola con transiciones de fase estructurales, pero necesitan usar magnitudes físicas como el tiempo de vida medio de los fonones y las constantes de acoplo, que posean una fuerte dependencia con la transferencia de momento para que puedan ajustar los modelos a los datos experimentales, lo cual no tendría sentido en el caso objeto de estudio. Simultáneamente, al ser tan débil la intensidad observada de $S_{loc}(Q, \omega)$ a $T = 110 \text{ K}$ y lo difícil que resulta separarla de las excitaciones acústicas evitaron que pudiésemos realizar un análisis más detallado de la forma de curva sin recurrir a los resultados de IN6 [39]. Las excitaciones encontradas al realizar las medidas con neutrones de energía incidente de 3.4 meV poseen frecuencias de

excitación ω_m sistemáticamente inferiores a las excitaciones de alta frecuencia observadas con energía incidente de 80 meV , por lo que se excluye la posibilidad de que se trate del mismo fenómeno. Sin embargo es razonable correlacionarlas con la componente $S_{loc}(Q, \omega)$ y como causa suplementaria de las anomalías observadas en el amortiguamiento $\Gamma_{osc}(Q, \omega)$ de los modos sónicos. Llegamos a la conclusión de que el carácter central y el comportamiento de la anchura de $S_{loc}(Q, \omega)$ se debe a la baja resolución de IN8 y que su verdadera naturaleza ha quedado reflejada en los experimentos de IN6.

Podemos resumir diciendo que las excitaciones inelásticas de baja frecuencia observadas en el amorfo siguen un comportamiento análogo al observado en los vidrios metálicos, siendo ésta la primera vez que se encuentra en un material molecular y apoyando la idea de ser un comportamiento universal en los vidrios. Los valores de ω_m indican que no se trata de modos acústicos puros, ya que éstos ocurren a velocidades muy por encima de las correspondientes a ω_m como se deduce de los resultados obtenidos a energía de 80 meV .

La dependencia con la temperatura de la Densidad Total de Estados muestra un cambio drástico por encima de los 10 K que coincide con la presencia de los máximos inelásticos en $S(Q, \omega)$. Este cambio lo asignamos al menos de forma cualitativa al acoplamiento entre los modos sónicos y las excitaciones localizadas que incluso llegan a producir el ablandamiento de los modos a temperaturas alrededor de los 35 K [43]. De hecho estas excitaciones son las que dan lugar al comportamiento anómalo en la capacidad calorífica del vidrio en comparación con el policristal a 135 K [47].

Respecto al líquido, el amortiguamiento que en el caso del alcohol puro tiene un comportamiento proporcional al cuadrado de Q , en este caso es prácticamente lineal con Q lo cual podemos correlacionar con las propiedades altamente anómalas de la atenuación sónica a esa temperatura que se vió en un experimento a $T = 200 \text{ K}$ para esta misma mezcla. En ese experimento de dispersión Mandelstam-Brillouin, realizado en el rango $190 - 300 \text{ K}$ comenzó a hacerse patente que la dispersión positiva y la atenuación sónica en esta mezcla, no se podían atribuir a mecanismos térmicos como es el caso de otros líquidos moleculares, sino que tienen su origen en efectos de relajación estructural, ya que se pudo comprobar

la presencia de al menos un mecanismo de relajación viscosa. Al calcular el tiempo de relajación de este mecanismo, se vio que no seguía un comportamiento de Arrhenius, de lo cual se deduce la presencia de un segundo mecanismo de relajación [46].

Temperatura (K)	Velocidad del Sonido ($m s^{-1}$)
60	2250
110	1913
200	1579

Tabla 4.1: $CD_3OD/6\%D_2O$ Velocidad del sonido en el límite Hidrodinámico

T (K)	a (nm)	μ (unid.)	β ($dyn cm^{-2}$)	δ ($m s^{-1}$)
60	$0.527 \pm .03$	55 ± 2	1.09	3.71
110	$0.454 \pm .04$	45 ± 3	0.37	3.97
200	$0.401 \pm .04$	19 ± 2	0.36	5.38

Tabla 4.2: $CD_3OD/6\%D_2O$, Distancia de contacto a , número de primeros vecinos μ y derivadas del potencial intermolecular β y δ en el modelo modificado de Bhatia y Singh.

T (K)	$v_l(0)$ (ms^{-1})	$v_t(0)$ ($m s^{-1}$)	$v_l(0)/v_t(0)$	$B + \frac{1}{3}G$ ($dyn cm^{-2}$)	G ($dyn cm^{-2}$)
60	$2482. \pm 30.$	$2140. \pm 30.$	1.12	$8.62 \cdot 10^9$	$8.62 \cdot 10^9$
110	$2251. \pm 50.$	$1816. \pm 50.$	1.24	$6.08 \cdot 10^9$	$3.63 \cdot 10^9$
200	$1808. \pm 30.$	$1435. \pm 30.$	1.26	$4.12 \cdot 10^9$	$2.60 \cdot 10^9$

Tabla 4.3: $CD_3OD/6\%D_2O$, Velocidades longitudinal $v_l(0)$ y transversa $v_t(0)$ en el límite Hidrodinámico y módulos elásticos $c_{11} = B + \frac{1}{3}G$ y $c_{44} = G$ en el modelo modificado de Bhatia y Singh.

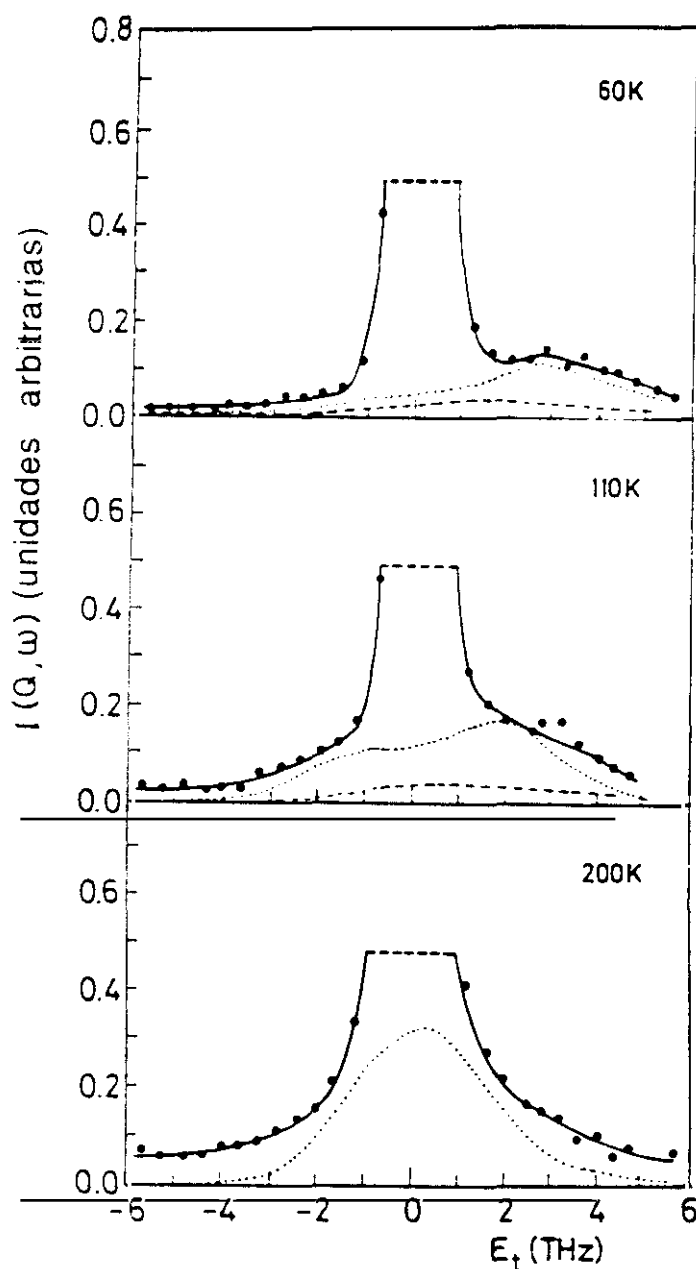


Figura 4.1: Factor de estructura dinámico experimental y su comparación con el modelo utilizado para las tres temperaturas a las cuales se hicieron las mediciones. En los tres casos el corte en la superficie $S(Q, \omega)$ ha sido realizado a $Q = 0.9 \text{ \AA}^{-1}$. Los puntos son los datos experimentales y la línea continua es el modelo utilizado. La componente colectiva, el oscilador armónico amortiguado viene representado por la línea punteada y la línea de trazos representa la componente central mencionada en el texto. La contribución elástica central no está representada en la figura.

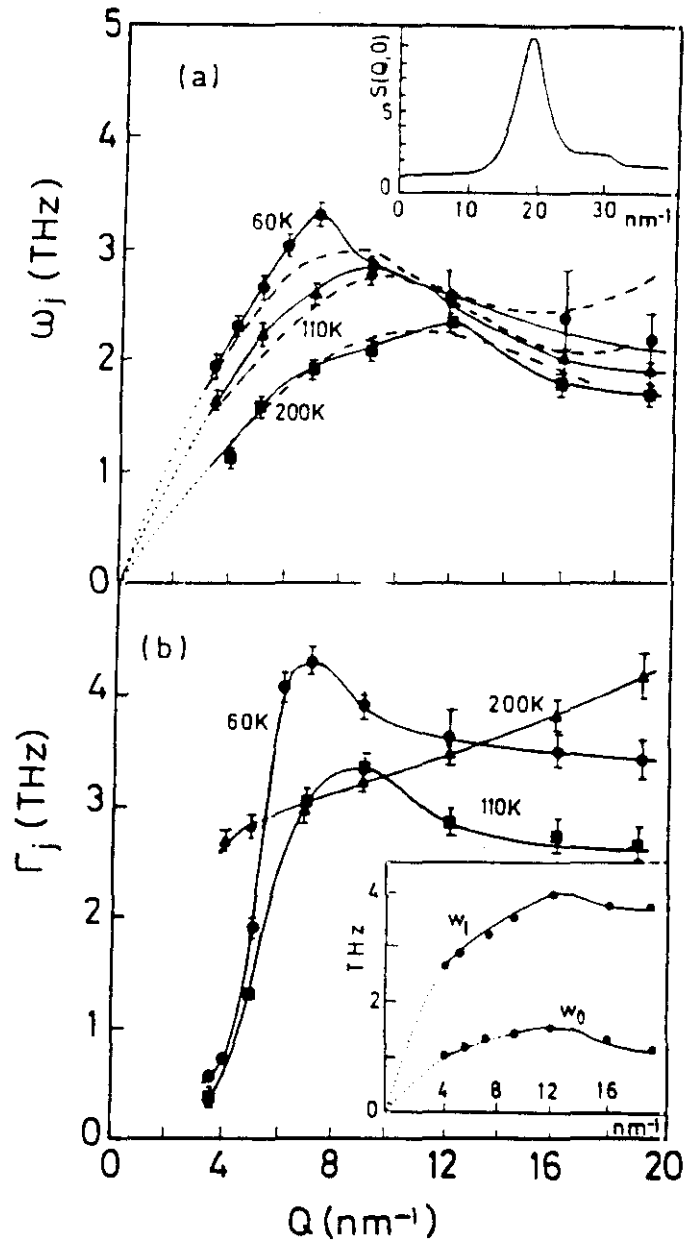


Figura 4.2: a) Frecuencias armónicas *vs* transferencia de momento para las tres temperaturas a las cuales se ha realizado el experimento. Se han representado mediante líneas a trazos las curvas resultantes de usar el modelo de Bathia y Singh. El dibujo en recuadro es el factor de estructura a transferencia de energía nula para la temperatura más baja. b) Representación del amortiguamiento $\Gamma_{osc}(Q)$ utilizado en la componente colectiva para las tres temperaturas.

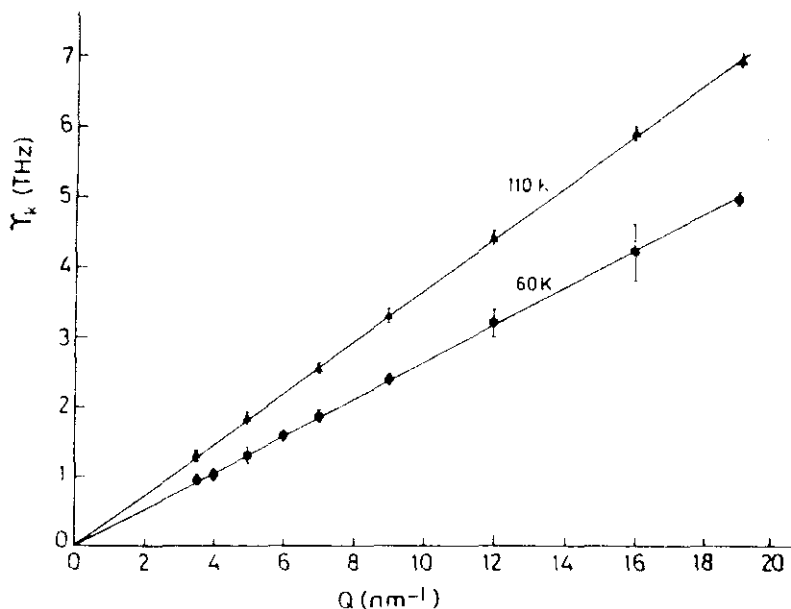


Figura 4.3: Anchura de la segunda componente central utilizada para las dos temperaturas medidas en la fase vítrea.

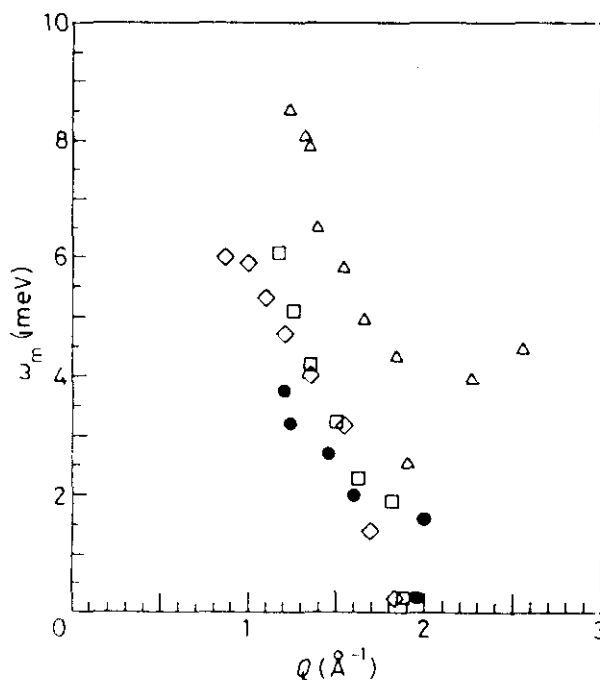


Figura 4.4: A partir de las medidas a ángulo constante se realizó una interpolación obteniéndose los datos a transferencia de momento constante. Se midieron las posiciones en frecuencia de los máximos y se obtuvo esta “curva de dispersión” para cada una de las temperaturas. Aquí están representadas para cuatro de ellas, siendo $T = 135 K$ la fase policristalina. $\bullet T = 35 K$, $\square T = 60 K$, $\diamond T = 110 K$, $\triangle T = 135 K$.

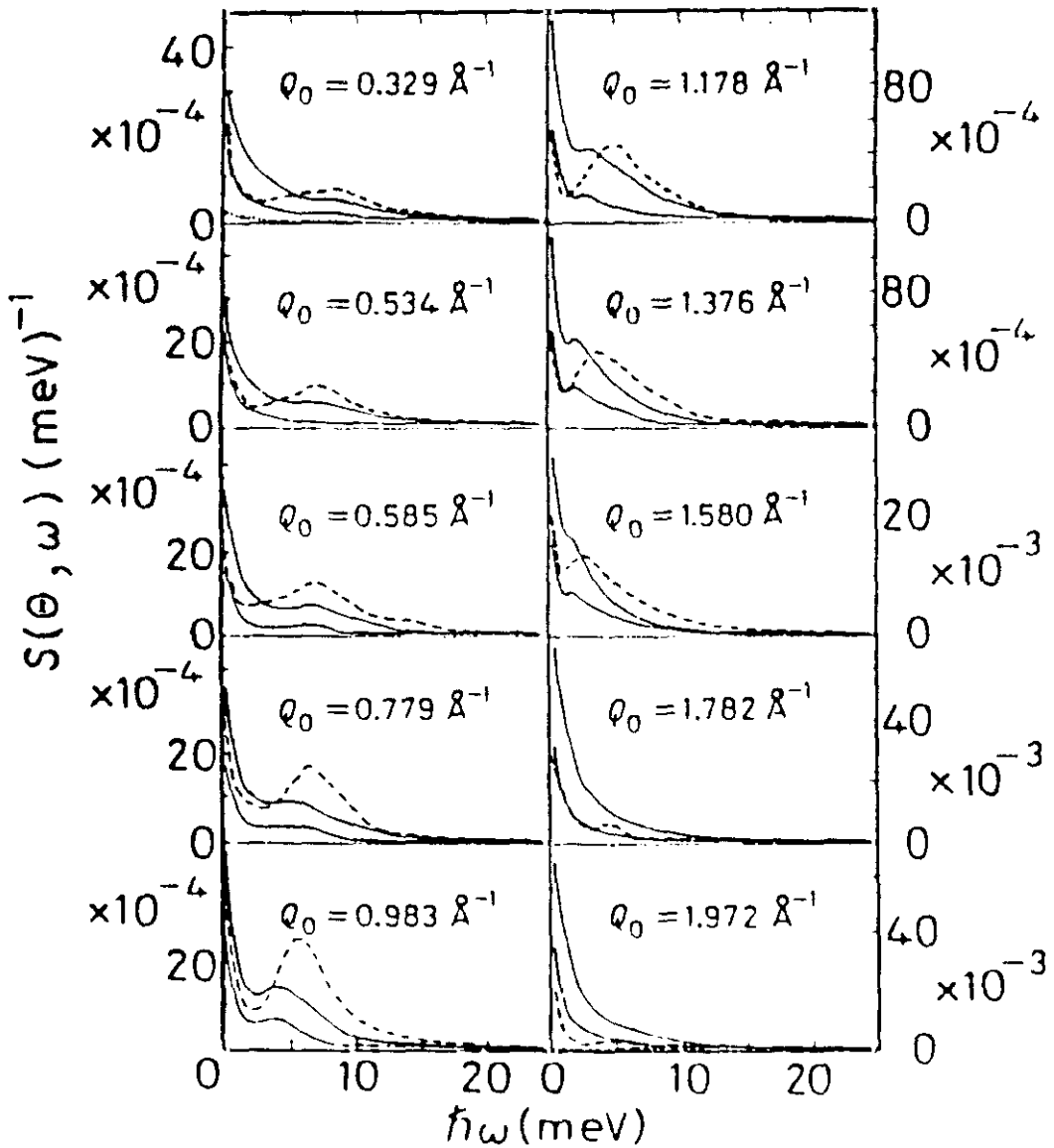


Figura 4.5: Factor de estructura dinámico $S(Q, \omega)$ para tres temperaturas distintas, $T = 60\text{ K}$ (línea inferior), $T = 110\text{ K}$ (línea superior) y $T = 135\text{ K}$ (línea a trazos). Como ejemplo de la contribución de la dispersión múltiple se ha representado mediante la línea punteada a $Q = 0.329\text{ \AA}^{-1}$. El término multifonónico se puede apreciar como una línea punteada de muy poca intensidad a $Q = 1.972\text{ \AA}^{-1}$.

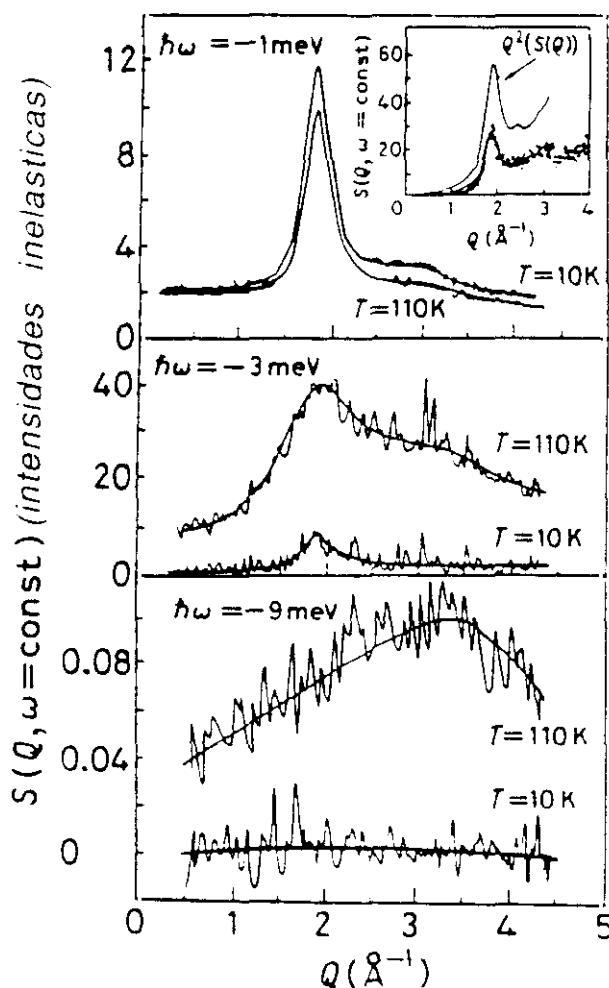


Figura 4.6: Dependencia con el vector de onda de las intensidades inelásticas para dos temperaturas y tres transferencias de energía. El recuadro en la parte superior muestra el factor de estructura para transferencia de energía nula multiplicado por Q^2 y la dependencia con Q de $S^1(Q, \omega)$ calculada a partir de la expresión de Buchenau. Esta $S^1(Q, \omega)$ ha sido representada para dos transferencias de energía: $T = -3 \text{ meV}$ (puntos) y $T = -6 \text{ meV}$ (línea continua). Comparándolas con el caso experimental a $\hbar\omega = -3 \text{ meV}$ es notoria la diferencia, de la cual se deduce que las excitaciones observadas no se pueden asociar únicamente a modos sónicos.

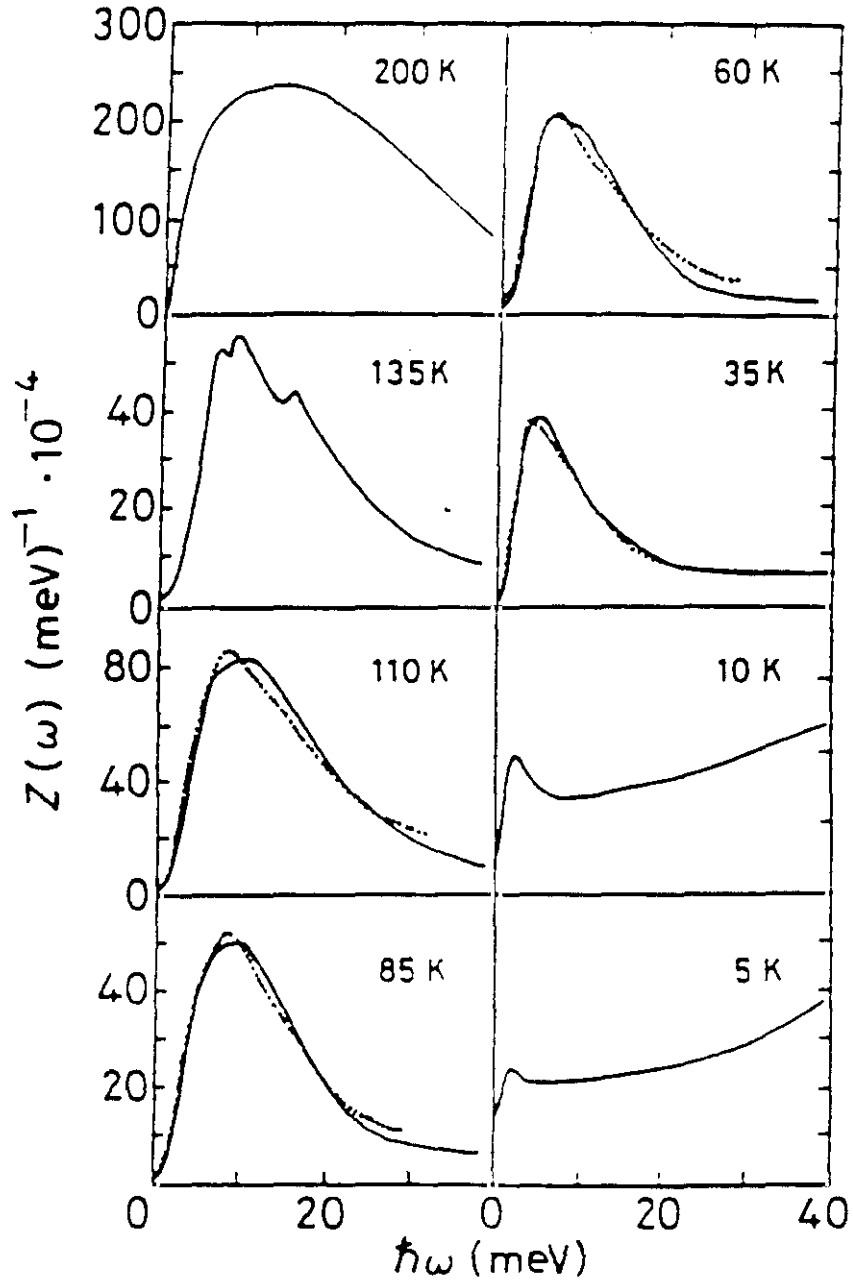


Figura 4.7: Densidad total de estados vibracionales (línea continua). La línea a trazos proviene del modelo debido a Buchenau. Se ha incluido el caso líquido $T = 200 \text{ K}$ a modo de comparación.

Capítulo 5

Resultados y Discusión: Líquido Polar

En un líquido polar encontramos interacciones anisótropas de largo alcance con origen en el potencial electrostático. Estudios teóricos y de simulación por ordenador (MD) predicen la existencia de excitaciones colectivas de la función polarización *dipolarones* en este tipo de sistemas. Aunque este tipo de excitaciones no se acoplan a los neutrones, sí es de esperar que su presencia modifique sustancialmente el espectro medido. El dióxido de azufre en las condiciones termodinámicas a las cuales se ha estudiado es un candidato ideal para la detección experimental de los dipolarones pues cumple con los criterios actualmente existentes para la observación de estas excitaciones. Simultáneamente, el SO_2 es un dispersor casi totalmente coherente para los neutrones, lo cual proporciona una buena estadística de conteo prácticamente libre de contribuciones incoherentes. Otro motivo para la elección del SO_2 son los estudios de naturaleza estática realizados por Alvarez *et al* en 1989 [51]. De estos estudios se obtuvieron los últimos parámetros de la estructura de la molécula de dióxido de azufre, así como la evidencia experimental de fuertes correlaciones orientacionales de corto alcance que dominan la función de distribución de pares en un rango (20 Å) comparable al del caso del metanol cuya dinámica también ha sido objeto de estudio en este trabajo.

5.1 Resultados

5.1.1 Medidas a Baja Resolución o Energía Incidente Alta

Ya que el experimento buscaba básicamente hallar “relaciones de dispersión” para un líquido de naturaleza polar, así como determinar la posible existencia de excitaciones colectivas de la polarización, las medidas tuvieron que realizarse mediante espectroscopía de triple eje a una energía incidente relativamente alta de 34.9 meV . La intensidad comparada con los datos experimentales se expresa como [49]:

$$I(Q, \omega) = S_{mod}(Q, \omega) \otimes R(Q, \omega) \quad (5.1)$$

representando $R(Q, \omega)$ la resolución experimental y $S_{mod}(Q, \omega)$ el factor de estructura dinámico que hemos usado como modelo, el cual viene dado por:

$$S_{mod}(Q, \omega) = A_Q DW(Q) \cdot S_{cm}(Q) \cdot \frac{1}{1 - \exp[-\hbar\omega\beta]} [S_{col}(Q, \omega) + S_{vis}(Q, \omega)] \quad (5.2)$$

donde $\beta = 1/k_B T$, $DW(Q)$ es el factor de Debye-Waller dado por la expresión 4.2 y para el cual hemos tomado la amplitud cuadrática media $\langle u^2 \rangle$ a partir de las medidas realizadas en 1989 por Alvarez *et al*; de esta misma referencia hemos tomado los valores de $S_{cm}(Q)$. A_Q representa un factor de escala global que tiene en cuenta la transferencia de momento y el número de partículas y que tomamos como un parámetro ajustable. Los valores de u^2 para los distintos enlaces son [51]:

T K	u_{S-O}^2 \AA^2	u_{O-O}^2 \AA^2
213.15	$1.66 \cdot 10^3$	$3.92 \cdot 10^3$
243.15	$4.59 \cdot 10^3$	$7.11 \cdot 10^3$
280.80	$4.78 \cdot 10^3$	$7.25 \cdot 10^3$

Promediando u_{S-O}^2 y u_{O-O}^2 para las dos últimas temperaturas obtuvimos un valor aproximado para $T = 266 \text{ K}$. Posteriormente calculamos un valor fijo de $\langle u^2 \rangle$ usando la media

ponderada de todos los enlaces. Esto lo hicimos para cada una de las temperaturas de forma que en los dos casos tomamos la amplitud cuadrática media como una constante en los procedimientos de ajuste. $S_{qel}(Q, \omega)$ representa la contribución cuasielástica y $S_{vis}(Q, \omega)$ contiene parte de la dinámica colectiva del sistema. Esta componente $S_{vis}(Q, \omega)$, involucra modos viscoelásticos de corta longitud de onda y es aplicable a fluidos densos con una forma del mínimo del potencial intermolecular concreta y que básicamente podemos resumir en que se aleje sustancialmente de un potencial tipo Lennard-Jones [22], condición que se cumple en el SO_2 debido a las interacciones electrostáticas de largo alcance. Este modelo viscoelástico lo podemos expresar como:

$$S_{vis}(Q, \omega) = \frac{\omega_0^2(\omega_l^2 - \omega_0^2)\tau}{[\omega\tau(\omega^2 - \omega_l^2)]^2 + (\omega^2 - \omega_0^2)^2} \quad (5.3)$$

representando τ el tiempo de relajación:

$$\tau = 2 \left[\frac{(\omega_l^2 - \omega_0^2)}{\pi} \right]^{-1/2} \quad (5.4)$$

donde ω_0 y ω_l son el segundo y cuarto momento de la frecuencia de la respuesta coherente respectivamente y que tomamos como parámetros ajustables para cada valor de Q .

En la función viscoelástica que usamos los efectos colectivos $S_{vis}(Q, \omega)$, a transferencia de energía nula siempre existe un máximo para todos los valores de Q , siempre y cuando se use 5.4 como es nuestro caso. Este máximo cuasielástico que no tiene relación con el $S_{qel}(Q, \omega)$ que usamos para dar cuenta de las contribuciones de partícula única se relaciona habitualmente con modos no propagativos dentro de la teoría viscoelástica. Al no haberse incluido la conducción térmica en la obtención de la expresión 5.3, el origen de este máximo cuasielástico no está correlacionado con el máximo central o Rayleigh del límite hidrodinámico. De hecho, así como en la región hidrodinámica, la anchura de la contribución cuasielástica sigue la Ley de Fick manteniendo una relación proporcional al cuadrado de la transferencia de momento y es debido a las fluctuaciones no propagativas de la entropía [63], en el caso viscoelástico la anchura de la componente cuasielástica es directamente proporcional a la transferencia de momento, tal y como ocurre en el régimen de partícula libre.

La respuesta cuasielástica incluye tanto la contribución coherente como la incoherente. Esta última tiene en cuenta la difusión debida a los movimientos rotacionales individuales así como la debida a los movimientos traslacionales. De esta forma la podemos expresar como:

$$S_{qel}(Q, \omega) = S_{l=0}(Q, \omega) + S_{l \neq 0}(Q, \omega) \quad (5.5)$$

con

$$S_{l=0}(Q, \omega) = f_{coh}^2(Q) \frac{\Gamma_{coh}(Q)}{\omega^2 + \Gamma_{coh}^2(Q)} \quad (5.6)$$

representando $f_{coh}(Q)$ los factores de forma moleculares coherentes:

$$f_{coh}^2(Q) = [b_S j_0(Q r_S) + 2b_O j_0(Q r_O)]^2 \quad (5.7)$$

definidos a partir de las *longitudes de dispersión* b_S y b_O , del azufre y del oxígeno respectivamente y de las distancias a los centros de masa r_S y r_O . Teniendo en cuenta que la distancia entre cada átomo de oxígeno y el de azufre verifica $r_{S-O} = 1.4307 \text{ \AA}$ y el ángulo $O-S-O$, $\angle_{O-S-O} = 119.19^\circ$ [51], obtenemos $r_S = 0.362 \text{ \AA}$ y $r_O = 1.286 \text{ \AA}$. Las longitudes de dispersión, tomadas de la referencia [22] tienen un valor de $b_S = 0.2847$ y $b_O = 0.5805$ donde ya se ha tenido en cuenta la composición isotópica. Como es habitual $j_0(x)$ representa la función de Bessel de orden cero.

La anchura de la componente coherente $\Gamma_{coh}(Q)$ la hemos calculado en base a la aproximación de Sköld:

$$\Gamma_Q^* = \frac{D_T Q^2}{S(Q)} \quad (5.8)$$

tomando el coeficiente de difusión traslacional D_T de la referencia [52]. Los resultados de Sokolic *et al* son de simulación por ordenador mediante Dinámica Molecular y ha sido necesaria su utilización por carecer de valores experimentales. Este coeficiente de difusión está calculado en base a la expresión:

$$D_T = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sum_i \langle [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \rangle}{6Nt} \quad (5.9)$$

siendo $\langle [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \rangle$ el desplazamiento cuadrático medio de la molécula i y N el número de moléculas en la celda básica que usaron en las dos simulaciones realizadas, $N = 108$ y

256. La utilización de periodos de equilibrio largos aseguraron una precisión aceptable del orden del 10%, con un resultado similar al obtenido mediante la relación de Stokes-Einstein $D = k_B T / 6\pi\eta a$ con un radio de la molécula $a = 2\text{Å}^{-1}$, por lo que podemos confiar en estos valores para la obtención de la anchura $\Gamma_{coh}(Q)$. Haciendo una interpolación de sus valores obtuvimos a $T = 210\text{ K}$, $D_T = 0.075\text{ Å}^2\text{ps}^{-1}$ y a $T = 266\text{ K}$, $D_T = 0.28\text{ Å}^2\text{ps}^{-1}$.

Para la componente incoherente tenemos:

$$S_{l \neq 0}(Q, \omega) = \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) A_l^2(Q) \frac{\Gamma_{inc}}{\omega^2 + \Gamma_{inc}^2} \quad (5.10)$$

donde hemos usado los factores de forma habituales:

$$A_l^2(Q) = \sum_{i,j=1}^3 b_i b_j j_l(Q r_i) j_l(Q r_j) P_l[\cos(\theta_{ij})] \quad (5.11)$$

con la restricción $j < i$. El significado de los otros símbolos son los siguientes: b_i son las longitudes de dispersión, r_i las distancias a los centros de masa y θ_{ij} los ángulos entre los vectores que se dirigen desde el centro de masas hasta los átomos i y j de la molécula. Siguiendo la hipótesis de difusión rotacional simple, la media anchura de la contribución incoherente vendría dada por:

$$\Gamma_{inc}(Q) = l(l+1)D_R + D_T Q^2 \quad (5.12)$$

donde $D_R = 1/6\tau_r$ siendo τ_r el tiempo de correlación rotacional. Este tiempo de correlación rotacional fue interpolado de las medidas de resonancia magnética nuclear realizadas en 1984 por Wasylishen *et al* sobre el ^{33}S . Los valores que usamos son: $\tau_r = 0.95 \pm 0.05\text{ ps}$ y $0.41 \pm 0.03\text{ ps}$ a $T = 210\text{ K}$ y a $T = 266\text{ K}$ respectivamente.

Tres parámetros en total han sido los utilizados: A_Q y los correspondientes a la contribución viscoelástica: ω_0 y ω_l . Los valores de los parámetros se encuentran en las Tablas B.1 y B.2. En la figura 5.1 tenemos una comparación entre los valores experimentales y los producidos por el modelo.

A partir de estos valores de ω_0 y ω_l se obtuvo el tiempo de relajación mediante la ecuación 5.4 y usando este resultado la viscosidad longitudinal dependiente de la transfe-

rencia de momento definida por:

$$\eta_l(Q, 0) = (\omega_l^2 - \omega_0^2)\tau \frac{nM}{Q^2} \quad (5.13)$$

donde nM vendría a ser la densidad másica.

En la figura 5.2 se observa el comportamiento de los parámetros de la función viscoelástica para las dos temperaturas del experimento. En ellas se puede apreciar el comportamiento prácticamente lineal de $\omega_0(Q)$ en la zona de bajas transferencias de momento. De esa zona podemos obtener por extrapolación a $Q = 0 \text{ \AA}^{-1}$ el valor de la velocidad isoterma del sonido v_l . Los valores encontrados fueron $1234 \pm 76 \text{ ms}^{-1}$ y $1142 \pm 89 \text{ ms}^{-1}$ para $T = 210 \text{ K}$ y $T = 266 \text{ K}$ respectivamente. Para ambas temperaturas la curva de ω_0 presenta un máximo a $Q = 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ y un mínimo cuya posición en Q coincide con el primer máximo del factor de estructura estático Q_p , situado a $Q \approx 1.8 \text{ \AA}^{-1}$. En el mismo límite, $Q \rightarrow 0$, la raíz cuadrada del cuarto momento de la frecuencia ω_l , nos da información sobre las constantes elásticas gracias a la relación [22]:

$$\lim_{Q \rightarrow 0} \omega_l^2(Q) = \frac{Q^2}{nM} \left(B + \frac{4}{3}G \right) \quad (5.14)$$

de donde obtenemos el valor de $B + \frac{4}{3}G$ para las dos temperaturas: $0.224 \pm 0.006 \cdot 10^{-1} \text{ N m}^{-2}$ a $T = 210 \text{ K}$ y $0.201 \pm 0.004 \cdot 10^{-1} \text{ N m}^{-2}$ a $T = 266 \text{ K}$.

El tiempo de relajación presenta un comportamiento monótono decreciente aunque experimenta un máximo que coincide con Q_p . Los valores para la temperatura baja son sistemáticamente menores que para la alta, señal del aumento del amortiguamiento con la temperatura. Estos tiempos de relajación se encuentran tabulados en B.3 y B.4 y representados en la figura 5.2.

Para ver la coherencia de nuestros resultados procedimos a un tratamiento en base al modelo de Bhatia y Singh [48] tal y como hicimos en el caso del metanol. Separamos la ω_0 en dos componentes transversales y una longitudinal según la ecuación 4.13 y mediante un procedimiento de ajuste hallamos los valores del número de vecinos más próximo que resultó ser de 29 ± 3 a $T = 210 \text{ K}$ y de 28 ± 1 a $T = 266 \text{ K}$. Del mismo ajuste calculamos la

distancia de contacto obteniendo $3.4 \pm 0.3 \text{Å}^{-1}$ y $3.7 \pm 0.2 \text{Å}^{-1}$ para las temperaturas baja y alta respectivamente. El valor de la distancia de contacto prácticamente coincide con la posición del primer pico en la función de distribución de pares obtenida por Alvarez *et al* [51] reforzando esta parte de nuestro análisis.

5.2 Discusión

Al observar las gráficas resultantes de los mejores ajustes, resulta evidente la existencia de discrepancias en el máximo elástico. Estas discrepancias podían haberse subsanado mediante la introducción de modelos mas refinados que tuviesen en cuenta la interferencia coherente de partícula única o mediante el uso de un número mayor de parámetros. Sin embargo, al ser la resolución instrumental muy baja para discriminar racionalmente entre distintos modelos y debido a la obvia implicación negativa del aumento del número de parámetros, no realizamos ningún intento en este sentido. De hecho los buenos resultados obtenidos al calcular la distancias de contacto, animaron a considerar el modelo utilizado como una buena interpretación de los resultados experimentales obtenidos.

La viscosidad longitudinal dependiente de la transferencia de momento que obtuvimos mediante 5.13 resultó de gran importancia en el análisis ya que proporcionó la información necesaria para comparar el umbral a partir del cual se entraba en un régimen sobreamortiguado mediante dos metodos independientes. Para esto usamos la expresión derivada por Alley *et al* [53]:

$$\eta_l^{-1}(Q, 0) = \eta_l(0)^{-1} + \left(\frac{Q}{Q_u}\right)^2 B \quad (5.15)$$

siendo Q_u el valor umbral de transferencia de momento a un régimen sobreamortiguado, η_l es el valor asintótico de la viscosidad para el límite $Q \rightarrow 0$ y B es el coeficiente elástico de volumen. Estos tres valores son los que determinamos al ajustar la curva 5.13, con el siguiente resultado:

T K	$\eta_l(0)$ $N s, m^{-2}$	B	Q_u \AA^{-1}
210.	$0.94 \pm 0.2 \cdot 10^3$	10.6 ± 1.7	1.2 ± 0.3
266.	$0.89 \pm 0.14 \cdot 10^3$	6.1 ± 1.1	0.9 ± 0.2

El modelo viscoelástico utilizado predice la aparición de máximos inelásticos bien resueltos a partir de la condición:

$$3\omega_0^2 > \omega_l^2. \quad (5.16)$$

Cuando esta condición no se cumple estamos en el régimen sobreamortiguado [22]. Para $T = 210 K$ la condición 5.16 se cumple hasta $Q = 1.0 \text{\AA}^{-1}$ y teniendo en cuenta que no tenemos medidas disponibles a $Q = 1.2 \text{\AA}^{-1}$ podemos deducir que prácticamente coincide con el valor hallado para Q_u mediante el método de Alley *et al* 5.15. En el caso de $T = 266 K$, un análisis de este tipo no ha sido posible, ya que la condición sólo se cumple para $Q = 0.55 \text{\AA}^{-1}$. Sin embargo al tener en cuenta los errores la condición siempre se podía cumplir o dejar de cumplir quitando validez al análisis. El origen de este comportamiento es achacable al alto valor del error tanto en ω_0 como en ω_l el cual llega a ser de hasta un 30 %. Una ilustración de este análisis se puede apreciar en la figura 5.3.

Al analizar la ω_0 en base al modelo de Bhatia y Singh vemos que se adecúa bastante bien hasta transferencias de momento del orden de $Q = 1 \text{\AA}^{-1}$. A partir de ahí el modelo comienza a discrepar. Esto lo hemos atribuido a la presencia de fuertes efectos orientacionales en el SO_2 líquido, las cuales no están incluídas en la frecuencia efectiva dada por 4.13 pues ésta presupone una anisotropía leve.

Respecto a la naturaleza de las excitaciones colectivas observadas, prácticamente podemos asegurar que son de tipo acústico, es decir que tienen su origen en excitaciones colectivas de la densidad de número, descartando de esta forma la presencia de dipolarones, excitaciones colectivas de la función polarización, previstas por Chandra y Bagchi [54]. Según Chandra y Bagchi estos modos tendrían su origen en la interacción de dos efectos opuestos: la fricción debida al campo dipolar de la molécula y el movimiento inercial de ésta, siguiendo las ideas de Nee y Zwanzig. Esto equivale a decir que el comportamiento de los dipolarones

es una manifestación del orden de corto alcance tanto espacial como orientacional presente en los líquidos dipolares densos. Estas excitaciones deberían ser detectables entre el THz y los $10THz$ según los mismos autores, lo que implica que nuestro experimento debería ser capaz de detectarlos al menos en lo que al rango de energías cubierto se refiere. En el desarrollo de su teoría llegan a unas condiciones que deben cumplir los sistemas capaces de mantener dipolarones que se concretan en un alto valor de la constante dieléctrica y un bajo valor para el parámetro B . Este último parámetro que caracteriza el movimiento rotacional surge al resolver las ecuaciones del movimiento de las componentes longitudinal y transversa del vector polarización y viene dado por:

$$B = \frac{\kappa_B T}{ID_R^2} \quad (5.17)$$

donde I es el momento de inercia de la molécula. El análogo que caracteriza el movimiento traslacional se expresa como:

$$p = \frac{D_T}{2D_R\sigma^2} \quad (5.18)$$

siendo σ el diámetro molecular del solvente que en nuestro caso lo hemos asimilado a la distancia de contacto encontrada anteriormente. Para ver la posibilidad de observar los dipolarones en el SO_2 hicimos el cálculo de B a partir de los tres momentos de inercia posibles de la molécula: $I_a = 1.39 \cdot 10^{-39} \text{ g cm}^{-2}$, $I_b = 8.10 \cdot 10^{-39} \text{ g cm}^{-2}$ e $I_c = 9.49 \cdot 10^{-39} \text{ g cm}^{-2}$ tomados de la referencia [51]. Los resultados son los siguientes:

T (K)	B_a s^{-2}	B_b s^{-2}	B_c s^{-2}	p
210 K	677.52	116.28	99.36	0.0044
266 K	159.84	27.36	23.46	0.0379

En un líquido dipolar real los valores de B se encuentran en el rango $10^2 - 10^1 \text{ s}^{-2}$. El valor que la teoría de Chandra y Bagchi predicen para la observación de las excitaciones colectivas de la polarizabilidad es de unas decenas de s^{-2} y efectivamente con estos valores se han llegado a observar dipolarones en los cuasiexperimentos de Dinámica Molecular realizados por Pollock y Alder [54]. Viendo nuestros valores experimentales debemos descartar

la posibilidad de observación de dipolarones a $T = 210 K$ aunque a $T = 266 K$ sí debería ser posible su observación, sobretodo para los dos valores mayores del momento de inercia de la molécula.

Para confirmar esta última posibilidad procedimos a un análisis distinto basado en el tratamiento molecular de los fenómenos dieléctricos dado por Madden y Kivelson [55]. Estos autores obtienen un criterio para la existencia de dipolarones:

$$\epsilon(0)\epsilon(\infty) \geq \frac{\omega_s^2 \tau_s \tau_D}{4} \quad (5.19)$$

y un valor para la frecuencia que deben poseer:

$$\omega_d = \omega_s \frac{[2\epsilon(0) + \frac{\epsilon(\infty)}{3g^s}]^{1/2}}{\epsilon(\infty)} \quad (5.20)$$

donde el tiempo de relajación de partícula única dependiente de la frecuencia τ_s , viene dado por:

$$\tau_s = \frac{\tau_D [2\epsilon(0) + \epsilon(\infty)]}{3\epsilon(0)g^s} \quad (5.21)$$

siendo τ_D es el tiempo de correlación de Debye de la difusión rotacional que en nuestro caso es el τ_r hallado anteriormente y cuyo valor para $T = 266 K$ era de $0.41 ps$, $\epsilon(0)$ y $\epsilon(\infty)$ son las permitividades a frecuencia cero e infinita respectivamente, g^s es el factor de Kirkwood calculado a partir de la función de distribución de pares $g(r)$ y ω_s es la frecuencia de rotación libre, el recíproco del tiempo requerido por la función de correlación orientacional de partícula única para cambiar de signo en ausencia de pares de fuerza sobre la molécula. Para el caso de fluidos densos es una función de los pares de las fuerzas intermoleculares. Usamos la constante dieléctrica estática para $\epsilon(0)$ y la raíz cuadrada del índice de refracción óptico para $\epsilon(\infty)$. Con ayuda de la referencia [56] obtuvimos los valores siguientes: $\epsilon(0) = 17.6$, $\epsilon(\infty) = 1.99$, $g^s = 1.4$ y $\omega_s = 0.517 ps^{-1}$ con lo cual la frecuencia de los dipolarones ω_d en el SO_2 a $T = 266 K$ debería ser de $1.52 THz$. Usando el criterio 5.19, tenemos que el miembro izquierdo de la desigualdad da 35.044 y el derecho 0.044, por lo cual el SO_2 debería ser un candidato ideal para la observación experimental de los dipolarones.

El hecho de que no hayamos podido observarlos, aparte de la dificultad intrínseca para conseguirlo pues tienen asociado un amortiguamiento muy alto, puede relacionarse con las diferentes escalas espaciales a la que pueden acceder los neutrones respecto de los fotones. Tampoco podemos olvidarnos de la poca resolución del experimento para este propósito en particular y del comportamiento anómalo de los valores de ω_1 y ω_l a la temperatura a la que precisamente sería factible observar los dipolarones.

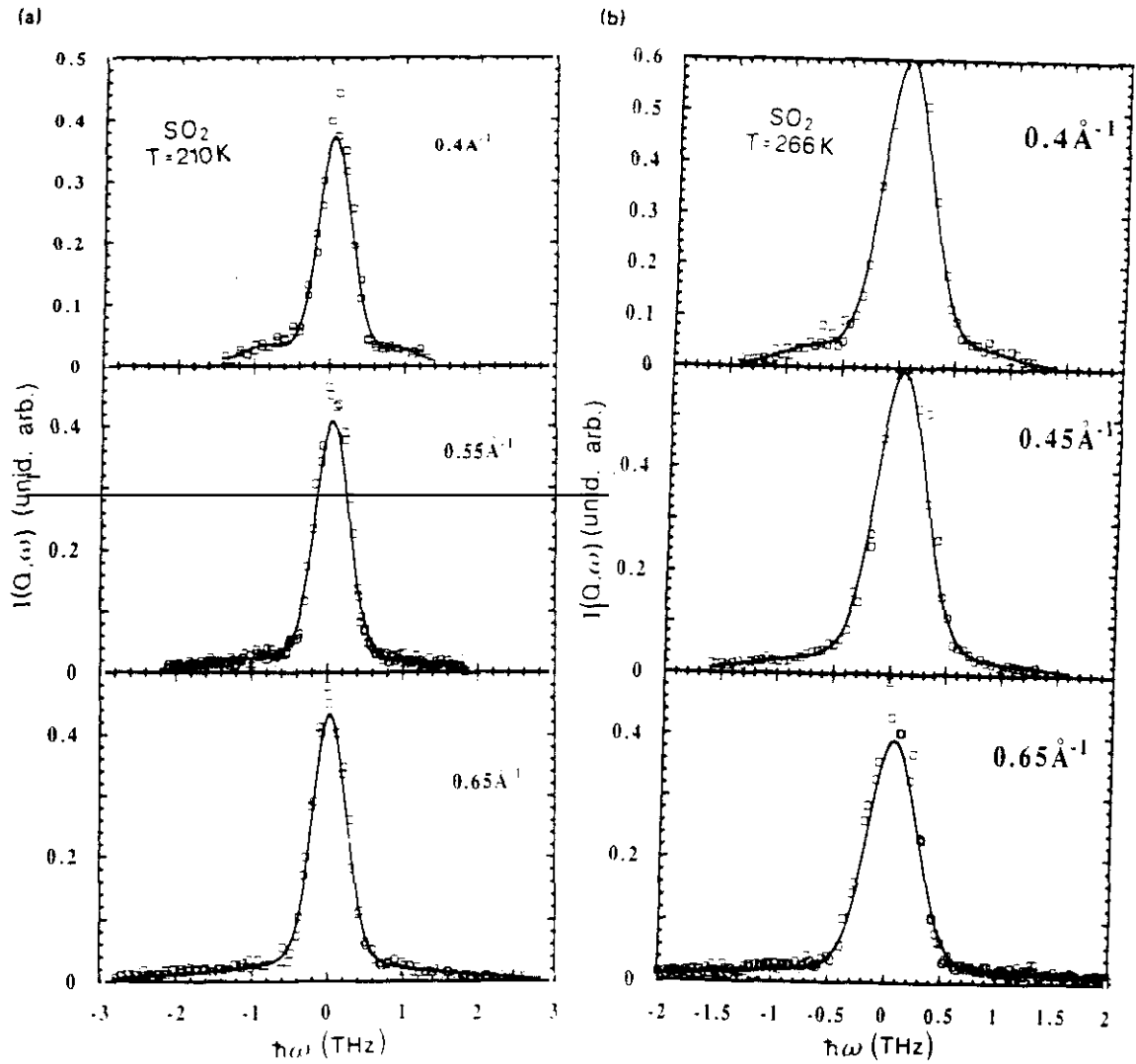


Figura 5.1: Ejemplos del factor de estructura dinámico experimental y la función utilizada para modelarlos para las dos temperaturas del experimento. Los cuadrados son los valores experimentales ya corregidos y la línea continua el modelo.

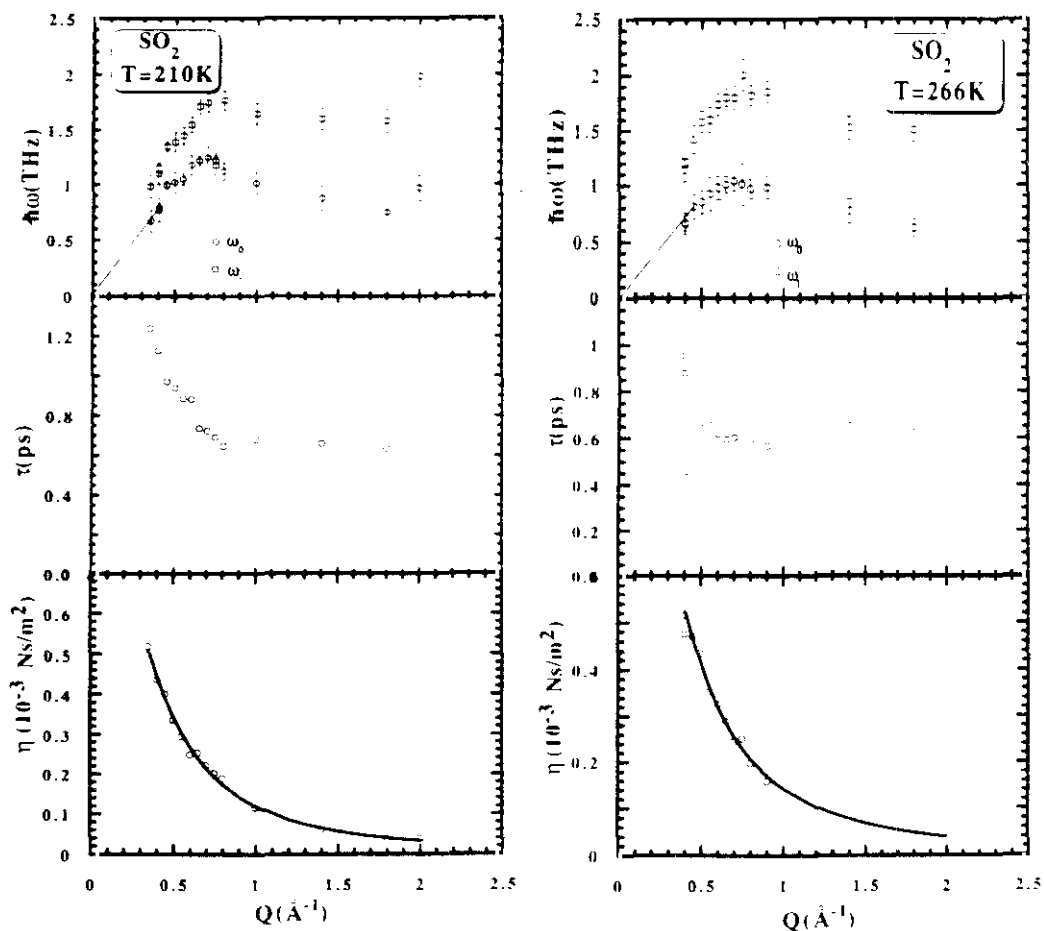


Figura 5.2: Dependencia con el vector de onda de la raíz cuadrada del segundo ω_0 y cuarto ω_4 momento de $S(Q, \omega)$ (gráfica superior), tiempos de relajación obtenidos mediante la expresión de Lovesey (gráfica central) y viscosidad longitudinal (gráfica inferior) para las dos temperaturas del experimento. La línea continua que se aprecia en la gráfica de la viscosidad longitudinal es el resultado de usar la expresión debida a Alley *et al.* La línea que se dirige a $Q = 0 \text{\AA}^{-1}$ en la gráfica superior es la extrapolación al origen con el fin de calcular la velocidad del sonido.

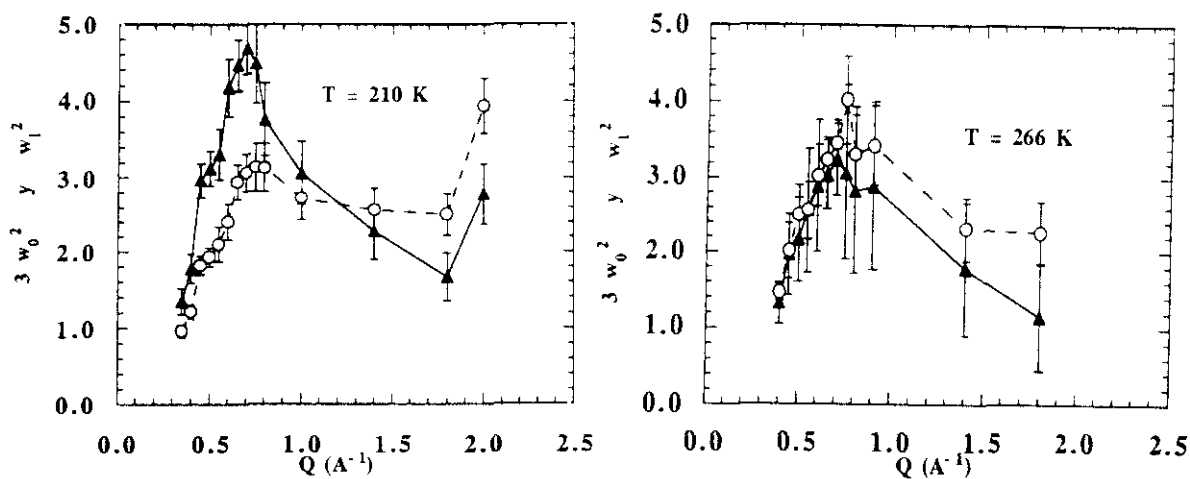


Figura 5.3: Gráfica de $3\omega_0^2$ y ω_1^2 para las dos temperaturas del experimento. A $T = 210$ K se observa claramente el paso al régimen sobreamortiguado, cuando los círculos que representan $3\omega_0^2$ sobrepasan a los triángulos que representan a ω_1^2 . Sin embargo se aprecia como a $T = 266$ K este paso no es fácilmente discernible, jugando el error experimental un importante papel.

Capítulo 6

Resultados y Discusión: Líquido con Aspectos Cuánticos

El carácter cuántico de un líquido lo podemos establecer comparando la distancia intermolecular media d con su *longitud de onda térmica* que podemos expresar como:

$$\lambda_T = \frac{2\pi\hbar}{[3Mk_B T]^{1/2}} \quad (6.1)$$

de tal forma que tenemos asociada a cada molécula una onda con características dependientes de su energía cinética. A medida que λ_T se hace mayor que d , se hacen patentes efectos de interferencia que se manifiestan básicamente en energía del punto cero. Así por ejemplo la λ_T del ${}^3\text{He}$ líquido es de 4.6 \AA a $T = 2.1 \text{ K}$ y la del Ne es de $\lambda_T = 0.6 \text{ \AA}$ a $T = 27 \text{ K}$ siendo $d \approx 3 \text{ \AA}$ en ambos casos. Por lo tanto si se quiere estudiar la manifestación de fenómenos de naturaleza cuántica en un líquido molecular, hay que recurrir a los isótopos del H ya que son los únicos con un valor de la longitud térmica lo suficientemente alto como para que los efectos cuánticos se hagan patentes. El deuterio fue elegido ya que verifica $\lambda_T = 1.3 \text{ \AA}$ y simultáneamente es un dispersor prácticamente coherente de neutrones, a diferencia del H_2 que posee un alto carácter incoherente. Otro motivo a su favor estriba en la ausencia de experimentos referentes al comportamiento colectivo de este fluido.

Para dar cuenta de la dinámica colectiva se realizaron dos series de experimentos a distintas energías y distintas resoluciones. El primero de ellos centrado básicamente en la dinámica colectiva para determinar así las características de una posible curva de dispersión. Para dar cuenta de la dinámica de partícula única se procedió al estudio de la región cuasielástica intentando de esta forma determinar con precisión el comportamiento difusivo y la variación con la transferencia de momento de los parámetros que caracterizan las transiciones rotacionales.

6.1 Resultados

6.1.1 Medidas a Baja Resolución o Energía Incidente Alta

Los resultados experimentales de la dispersión de neutrones con longitud de onda incidente de 1.53 \AA^{-1} o energía aproximada de 34.9 meV , se analizaron siguiendo el modelo:

$$I_{mod}(Q, \omega) = A[S^1(Q, \omega) + S^M(Q, \omega)] \otimes R(Q, \omega) \quad (6.2)$$

siendo A un parámetro de escala, $R(Q, \omega)$ es la función resolución que se convolucionó con el factor de estructura dinámico usado como modelo, el cual a su vez está formado por dos contribuciones: una debida a la dispersión de un solo fonón $S^1(Q, \omega)$, y otra con origen en la dispersión por dos o más fonones $S^M(Q, \omega)$.

La contribución $S^M(Q, \omega)$ se obtiene a partir de la *aproximación incoherente o gaussiana*, en donde se asume que no hay diferencia entre la dispersión incoherente y la coherente, lo cual es válido para transferencias de momento elevadas debido a la desaparición de los efectos de interferencia, con lo cual la sección eficaz total es proporcional a la *densidad de estados* $Z(\omega)$ [22] y viene dada por:

$$S^M(Q, \omega) = \frac{1}{h\Delta} \exp\left[\frac{\omega}{\Delta^2\gamma(0)}\right] F(x, y) \quad (6.3)$$

donde

$$x = \omega/\Delta \quad (6.4)$$

$$y = 2W \exp \left[\frac{-1}{2\Delta^2 \gamma^2(0)} \right] \quad (6.5)$$

y

$$F(x, y) = \sum_{p=2}^{10} \frac{1}{p!(2\pi p)^{1/2}} y^p \exp \left[-\frac{x^2}{2p} \right] \quad (6.6)$$

siendo W la mitad del exponente del Factor de Debye-Waller, p el orden del término multifonónico, que en nuestro análisis se llevó hasta orden 10; Δ viene dado por:

$$\Delta = \left[\frac{4 \langle E_{cin} \rangle}{3 \hbar \gamma(0)} - \frac{1}{\gamma^2(0)} \right]^{1/2} \quad (6.7)$$

representando $\langle E_{cin} \rangle$ la energía cinética media por átomo:

$$\langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{4} \int_0^\infty d\omega Z(\omega) \hbar \omega \coth \left[\frac{1}{2} \hbar \omega \beta \right] \quad (6.8)$$

que en el límite de altas temperaturas vale $\frac{3}{2} k_B T$ y $\gamma(0)$ es el primer término de la expansión para tiempos cortos de $\gamma(t)$, que precisamente representa la integral que incluye el hecho de usar la aproximación incoherente. Esta integral viene dada por:

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{Z(\omega)}{\omega} n(\omega) e^{-i\omega t} \quad (6.9)$$

y la densidad de estados se obtuvo a partir de medidas de alta resolución realizadas en IN6 usando una aproximación debida a Carneiro [57].

La dispersión debida a un solo fonón $S^1(Q, \omega)$ se puede dividir en la contribución incoherente o de partícula única y la coherente o de interferencia:

$$S^1(Q, \omega) = [S_{qel}(Q, \omega) + S_{inel}(Q, \omega)]_{inc} + [S_{qel}(Q, \omega) + S_{inel}(Q, \omega)]_{coh} \quad (6.10)$$

donde $S_{qel}(Q, \omega)$ y $S_{inel}(Q, \omega)$ representan la contribución cuasielástica e inelástica respectivamente.

Pero la parte incoherente pudo ser expresada de una forma más compacta:

$$S_{inc}(Q, \omega) = x_{inc} S_{rot}(Q, \omega) \quad (6.11)$$

que incluye la contribución debida a las transiciones entre niveles rotacionales y los efectos de retroceso. Los niveles rotacionales que más se manifiestan en la $S_{inc}(Q, \omega)$ son los que

ocurren a $\hbar\omega = 0$ es decir: $J = 1 \rightarrow 1$ y $J = 0 \rightarrow 0$ y el que tiene lugar a $\hbar\omega = 7.5 \text{ meV}$ correspondiente a $J = 1 \rightarrow 0$. Utilizamos entonces una adaptación [58] al D_2 de la $S_{inc}(Q, \omega)$ derivada por Lovesey para el H_2 [22], expresándose en el caso del ortodeuterio, $I = 0$ e $I = 2$ como:

$$\begin{aligned}
S_{rot}(Q, \omega) &= \left(\frac{\beta M_{cf}}{\pi \hbar^2 Q^2} \right)^{1/2} \sum_{k=0,2,1} P_k \left[\frac{8}{9} (2b^{(+)} + b^{(-)})^2 + \frac{6}{9} (b^{(+)} - b^{(-)})^2 \right] \\
&\times \sum_{k'=0,2,1} (2k' + 1) \exp \left[-\frac{\beta M_{cf}}{\pi \hbar^2 Q^2} (E_{k'} - E_k + E_R - \hbar\omega)^2 \right] \\
&\times \sum_{l=|k'-k|}^{k'+k} (2l + 1) \begin{pmatrix} k' & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 j_l^2(Qr_c/2) \\
&+ \left(\frac{\beta M_{cf}}{\pi \hbar^2 Q^2} \right)^{1/2} \sum_{k=0,2,4} P_k \left[\frac{10}{9} (b^{(+)} + b^{(-)})^2 \right] \\
&\times \sum_{k'=1,3,5} (2k' + 1) \exp \left[-\frac{\beta M_{cf}}{\pi \hbar^2 Q^2} (E_{k'} - E_k + E_R - \hbar\omega)^2 \right] \\
&\times \sum_{l=|k'-k|}^{k'+k} (2l + 1) \begin{pmatrix} k' & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 j_l^2(Qr_c/2) \tag{6.12}
\end{aligned}$$

y para el paradeuterio, $I = 1$:

$$\begin{aligned}
S_{rot}(Q, \omega) &= \left(\frac{\beta M_{cf}}{\pi \hbar^2 Q^2} \right)^{1/2} \sum_{k=1,3,5} P_k \left[\frac{4}{9} (2b^{(+)} + b^{(-)})^2 + \frac{2}{9} (b^{(+)} - b^{(-)})^2 \right] \\
&\times \sum_{k'=1,3,5} (2k' + 1) \exp \left[-\frac{\beta M_{cf}}{\pi \hbar^2 Q^2} (E_{k'} - E_k + E_R - \hbar\omega)^2 \right] \\
&\times \sum_{l=|k-k'|}^{k+k'} (2l + 1) \begin{pmatrix} k' & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 j_l^2(Qr_c/2) \\
&+ \left(\frac{\beta M_{cf}}{\pi \hbar^2 Q^2} \right)^{1/2} \sum_{k=1,3,5} P_k \left[\frac{6}{9} (b^{(+)} + b^{(-)})^2 \right] \\
&\times \sum_{k'=0,2,4} (2k' + 1) \exp \left[-\frac{\beta M_{cf}}{\pi \hbar^2 Q^2} (E_{k'} - E_k + E_R - \hbar\omega)^2 \right] \\
&\times \sum_{l=|k'-k|}^{k'+k} (2l + 1) \begin{pmatrix} k' & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 j_l^2(Qr_c/2) \tag{6.13}
\end{aligned}$$

siendo E_{Rl} la energía de retroceso de las moléculas:

$$E_{Rl} = \frac{\hbar^2 Q^2}{4M_{ef}} \quad (6.14)$$

y E_k el espaciado entre los niveles rotacionales con la constante rotacional $B = 3.71 \text{ meV}$ [59]. Los elementos matriciales son los habituales coeficientes $3j$ y j_l es la función esférica de Bessel de orden l . P_k es el factor de población de los rotámetros y las longitudes de dispersión para cada uno de los dos posibles estados de espín $b^{(+)}$ y $b^{(-)}$, tienen un valor de [22]:

$$\begin{aligned} b^{(+)} &= 0.95 \times 10^{-12} \text{ cm} \\ b^{(-)} &= 0.10 \times 10^{-12} \text{ cm} \end{aligned} \quad (6.15)$$

La masa efectiva M_{ef} de retroceso de las moléculas de D_2 se obtuvieron a partir del modelo para moléculas diatómicas rígidas homonucleares, propuesto por Rickayzen y Powles [61] y depende de la transferencia de momento. La expresión utilizada es entonces:

$$M_{ef}(Q) = A_{esc}(Q) M_{D_2} \frac{6}{5} \left[1 + \frac{3}{5} \left(\frac{\text{sen}[Qr_e]}{Qr_e} + \frac{2 \cos[Qr_e]}{(Qr_e)^2} - \frac{2 \text{sen}[Qr_e]}{(Qr_e)^3} \right) \right]^{-1}, \quad (6.16)$$

siendo r_e la distancia de equilibrio entre los dos átomos de deuterio que forman la molécula: 0.742 \AA , M_{D_2} la masa de uno de estos átomos: 4.0288 u.m.a. y $A_{esc}(Q)$ es un factor de escala, que se tomó como parámetro libre. Este modelo de masa efectiva fue comparado con los datos experimentales de alta resolución adquiridos en IN6 para la transición rotacional orto-para $J = 1 \rightarrow 0$ del D_2 y de ahí se obtuvo el valor adecuado de $A_{esc}(Q)$ y por lo tanto de la masa efectiva $M_{ef}(Q)$. El otro parámetro ajustado para esta componente de partícula única fue su amplitud total $x_{int}(Q)$, que tiene en cuenta errores en el procedimiento de normalización. Los valores de ambos parámetros vienen reseñados en la Tabla C.1. El comportamiento de la $M_{ef}(Q)$ queda bien reflejado en la figura 6.1.

La contribución coherente se modeló en base a dos componentes: una de baja energía con forma Lorentziana de media anchura $\Gamma_{int}(Q)$ y amplitud $x_{int}(Q)$ y una componente

inelástica constituida por un oscilador armónico amortiguado cuya intensidad es Z_Q , amortiguamiento dado por Γ_Q y frecuencias de resonancia renormalizadas Ω_Q , siguiendo el modelo utilizado anteriormente por Fåk *et al* [60] para un líquido cuántico, quedando al incluir el Factor de Balance Detallado:

$$S(Q, \omega) = \frac{\omega}{\pi[1 - \exp(-\omega/k_B T)]} \left[x_{int}(Q) \frac{\Gamma_{int}(Q)}{\omega^2 + \Gamma_{int}^2(Q)} + Z_Q \frac{4\omega_Q \Omega_Q}{(\omega^2 - \Omega_Q^2)^2 + 4\omega^2 \Gamma_Q^2} \right] \quad (6.17)$$

donde

$$\Omega_Q^2 = \omega_Q^2 + \Gamma_Q^2 \quad (6.18)$$

resaltando los subíndices Q la dependencia con la transferencia de momento.

Argumentos teóricos recientes [62], ponen de manifiesto la naturaleza más fundamental de la frecuencia renormalizada Ω_Q en detrimento de la utilizada durante muchos años ω_Q , que según todos los indicios carece de significado físico. Esta frecuencia renormalizada surge de forma natural para el caso de excitaciones de un fonón en sólidos y verifica las reglas de suma de $S(Q, \omega)$, condición indispensable al buscar una función que modele los datos de dispersión experimentales [17]. La similitud entre las excitaciones de fonones en sólidos y líquidos muy fríos como es el caso del Helio, sugieren un tratamiento análogo. Esto nos animó a su utilización en el caso del D_2 líquido. Para facilitar la comparación con los resultados que habitualmente aparecen en la literatura para el caso del H_2 y del He los valores de Γ_Q y Ω_Q vienen expresados en *Kelvin* en la Tabla C.4.

Los parámetros finalmente ajustados en la contribución coherente son $\Gamma_{int}(Q)$ y $x_{int}(Q)$ para la componente cuasielástica, Z_Q , ω_Q y Γ_Q en el caso de la componente inelástica. En las Tablas C.2 y C.3 se encuentran los valores de los mejores ajustes. Muestra de los resultados de los ajustes entre la función modelo y los datos experimentales se observa en la figura 6.2.

Representando el comportamiento de Ω_Q vs. Q obtuvimos la curva de dispersión del D_2 . Se encuentran dos regiones importantes, en las cuales es mayor el número de excitaciones elementales, aquellas de más baja energía, una al comienzo de la curva cuando $\hbar\Omega_Q \rightarrow 0$ donde predominan los *fonones* y otra cerca del máximo del factor de estructura estático con

predominancia de las otras cuasipartículas más abundantes, los *rotones* [25]. En la región de bajo Q o límite hidrodinámico hasta unos 0.8\AA^{-1} se observa el usual comportamiento casi lineal que pudimos modelar mediante la expresión:

$$\Omega_Q = v_T Q + \frac{B_d Q^2 k_B}{\hbar} \quad (6.19)$$

donde la velocidad isoterma verifica $v_T = 1090 \text{ m s}^{-1}$ y la constante que marca la separación del comportamiento hidrodinámico, la dispersión, verifica $B_d = 47 \text{ K \AA}^2$.

Al igual que en el ^1He la región de los rotones, fue susceptible de ser aproximada por una parábola de ecuación:

$$\hbar\Omega_Q = \frac{\hbar^2(Q - Q_R)^2}{2\mu_{rot}} + \Delta \quad (6.20)$$

donde $Q_R = 2.08\text{\AA}^{-1}$ es la transferencia de momento a la cual ocurre el mínimo de energía de la parábola, la masa de los rotones es $\mu_{rot} = 0.072M_{D_2}$ y la energía mínima que pueden poseer éstos en el deuterio hemos encontrado que es $\Delta = 42.85 \text{ K}$. En la figura 6.3 se observa esta curva de dispersión.

6.1.2 Medidas a Alta Resolución o Energía Incidente Baja

Los datos obtenidos mediante espectroscopía de tiempo de vuelo en IN6 con longitud de onda incidente de 4.12\AA^{-1} o energía 12.9 meV reflejan la existencia de dos contribuciones cuasielásticas, una de origen incoherente y otra coherente, experimentando un solapamiento entre ellas. Cabe destacar además la presencia de una componente inelástica que en el caso del deuterio, debido al fuerte carácter coherente de su dispersión debe achacarse a efectos colectivos junto a otros efectos de partícula única concretamente las transiciones entre niveles rotacionales. Esta contribución incoherente en el caso del hidrógeno y de sus isótopos es notoria debido a que se trata de las pocas sustancias que tanto en su fase sólida como líquida sus moléculas son capaces de experimentar rotaciones prácticamente libres. Picos claramente discernibles en la zona inelástica, los pudimos correlacionar con estas rotaciones.

La molécula de D_2 puede tener los espines de sus átomos constituyentes paralelos, *ortodeuterio*, o antiparalelos *paradeuterio*. Sin embargo la función de onda total de la molécula debe ser antisimétrica, por lo tanto ha de verificarse [63]:

$$\text{Ortodeuterio} \longrightarrow J = 0, 2, 4, \dots$$

$$\text{Paradeuterio} \longrightarrow J = 1, 3, 5, \dots$$

siendo J el número cuántico rotacional. A la temperatura en que se hicieron las medidas la mayoría de las moléculas están en el estado $J = 0$ y $J = 1$, por lo tanto podemos decir que el pico cuasielástico tiene parte de su origen en las transiciones rotacionales con $\Delta J = 0$ y el pico inelástico en las transiciones $J = 1 \rightarrow 0$, es decir, la conversión orto-para. En la fase sólida estos máximos debidos a rotaciones no experimentan una variación de la anchura con Q , debido a su origen en términos de interacción intermoleculares tipo cuadrupolo-cuadrupolo [64]. Sin embargo en el estado líquido sí se manifiestan efectos difusivos, por lo cual la anchura de estos máximos varía con la transferencia de momento.

El modelo teórico comparado con los resultados experimentales se expresa como:

$$I_{mod}(Q, \omega) = B[S^i(Q, \omega) + S^M(Q, \omega)] \otimes R(Q, \omega) \quad (6.21)$$

donde B es un factor de escala, $S^M(Q, \omega)$ es la contribución debida a términos multifonónicos dada por la ecuación 6.3 y $S^i(Q, \omega)$ es la contribución debida a un solo fonón:

$$S^i(Q, \omega) = S_{inc}(Q, \omega) + S_{coh}(Q, \omega) + S_{exc}(Q, \omega) \quad (6.22)$$

compuesta de tres contribuciones que abarcan la dispersión incoherente $S_{inc}(Q, \omega)$, la coherente $S_{coh}(Q, \omega)$ y otra para dar cuenta de las excitaciones de fonones y rotones encontradas en las medidas de IN8, que como es lógico en este caso son de mucha menor intensidad y las hemos representado mediante $S_{exc}(Q, \omega)$. Así,

$$S_{inc}(Q, \omega) = S_{rot}(Q, \omega) \otimes S_{dif}(Q, \omega) \quad (6.23)$$

donde $S_{rot}(Q, \omega)$ representa la contribución debido a retroceso libre y transiciones rotacionales dada por las ecuaciones 6.12 y 6.13. Para dar cuenta de los procesos difusivos

que tienen lugar en un líquido y que son responsables de la variación de la anchura con Q de $S_{inc}(Q, \omega)$, hemos introducido una función Lorentziana representada por $S_{dif}(Q, \omega)$. El símbolo \otimes tiene su significado habitual de convolución y el factor de Bose ya está incluido en la expresión de $S_{rot}(Q, \omega)$. $S_{dif}(Q, \omega)$ viene dado por:

$$S_{dif}(Q, \omega) = x_{dif}(Q) \frac{\Gamma_{dif}(Q)}{\omega^2 + \Gamma_{dif}^2(Q)} \quad (6.24)$$

representando $x_{dif}(Q)$ la intensidad y $\Gamma_{dif}(Q)$ la anchura de esta Lorentziana respectivamente. El comportamiento de $\Gamma_{dif}(Q)$ se puede apreciar en la figura 6.4.

El término rotacional supone rotación libre, lo cual no es exacto en el caso de fases condensadas, de ahí que hayamos utilizado para las moléculas de deuterio la masa efectiva del modelo de Rickayzen y Powles [61] como en la sección anterior, de forma que tengamos en cuenta la perturbación de las rotaciones debido a la interacción con otras moléculas. La ecuación 6.16 nos da una expresión explícita de esta masa efectiva.

La contribución coherente o de interferencia la modelamos mediante una Lorentziana de anchura $\Gamma_{int}(Q)$ e intensidad $x_{int}(Q)$. Esta contribución es una interpolación de los valores obtenidos de la contribución coherente al cuasielástico, y el Factor de Bose es el término $n(\omega)$, quedando:

$$S_{coh}(Q, \omega) = \frac{\omega}{[n(\omega) + 1]} x_{int} \frac{\Gamma_{int}(Q)}{\omega^2 + \Gamma_{int}^2(Q)}. \quad (6.25)$$

El comportamiento de Γ_{int} respecto de Q se aprecia en la figura 6.4.

Por último, para $S_{exc}(Q, \omega)$ tomamos los valores de IN8, realizamos una interpolación para las transferencias de momento elásticas correspondientes a IN6 y se escalan los valores.

Una vez determinado el modelo a comparar con los datos experimentales procedimos a la búsqueda de los parámetros adecuados. Estos parámetros ajustados fueron para la parte incoherente: M_{ef} , que se utilizó también para los resultados de energía incidente alta, $x_{dif}(Q)$ y $\Gamma_{dif}(Q)$. Para la parte coherente: $x_{int}(Q)$ y $\Gamma_{int}(Q)$. Los valores usados vienen en las Tablas C.5, y C.2 para ambas Lorentzianas y la masa efectiva en la Tabla C.1 y están

representados en las figuras mencionadas anteriormente.

El resultado de usar este modelo con los parámetros listados da lugar a una excelente aproximación a los resultados experimentales que se puede observar en la figura 6.5.

Densidad de Estados $Z(\omega)$

La Densidad de Estados la calculamos a partir de los resultados obtenidos en estas medidas de IN6 y aparte de su importancia intrínseca, fue necesaria para el cálculo de la contribución debida a los multifonones como se puede apreciar en la ecuación 6.9.

Para hallar $Z(\omega)$ se utilizó un tratamiento debido a Buchenau [65] que permite determinar la densidad de estados vibracionales a partir de medidas de dispersión de neutrones sin necesidad de separar las contribuciones coherente e incoherente con lo cual la $Z(\omega)$ la expresamos como:

$$Z(\omega) = e^{2W} [n(\omega) + 1]^{-1} \frac{4M_{cf}}{\hbar Q^2} \frac{\omega}{\Delta\omega} \frac{I(Q, \omega)}{\int_{-1}^{+1} dz I(Q + q_\omega z)} \quad (6.26)$$

donde $\Delta\omega$ es el intervalo de frecuencias al que tuvimos acceso en el experimento y q_ω es el módulo de un vector de onda promedio que abarca todos los modos dentro de $\Delta\omega$.

Pero la función de autocorrelación de velocidades $\psi(\omega)$ de un líquido debe ser constante cuando $Q \rightarrow 0$ y $\omega \rightarrow 0$. Recordando la ecuación 2.53 y suponiendo que toda la contribución es incoherente, suposición válida al estar a bajos Q , la forma de $S_{inc}(Q, \omega)$ la podemos tomar como en la ecuación 2.94 y así basta con dividir entre $\omega^2 / [\omega^2 + (DQ^2)^2]$ para asegurarnos $\psi(0)$ independiente de Q y ω siguiendo el método ideado por Carneiro [57]. Es entonces $I(Q, \omega) = S(Q, \omega) [\omega^2 + (DQ^2)^2] / \omega^2$ la función que utilizamos para hallar la $Z(\omega)$, siendo D_T el Coeficiente de Difusión Traslacional que lo evaluamos al medir las anchuras de la contribución incoherente a bajos Q obteniendo un valor de $0.28 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}$.

6.2 Discusión

El comportamiento en función de Q del máximo del $S_{rot}(Q, \omega)$ inelástico, a pesar de la dificultad para situarlo adecuadamente debido a la presencia de la componente coherente con la cual se solapa en gran medida, hemos podido comprobar que varía linealmente con Q , y haciendo una extrapolación al límite $Q \rightarrow 0$ encontramos un valor para la separación entre los niveles energéticos orto-para de $1.83 \pm 0.03 THz$. La masa efectiva que se utilizó en el cálculo de la contribución rotacional que como se recordará fue modelada a partir de una modificación de los trabajos de Rickayzen y Powles [61], nos dió un valor mínimo de 10.8 y uno máximo de 57.4 *u.m.a.* frente a las 4.0 *u.m.a.* de la molécula libre de deuterio. Esto es señal de la importancia de los efectos colectivos en esta sustancia, que incluso supera al valor que se obtendría del modelo de Rickayzen y Powles sin modificar [66]. La anchura intrínseca de esta componente rotacional, obtenida cuando no se tiene en cuenta los efectos difusivos, es de $0.15 \pm 0.02 THz$ y la hemos hallado a partir de la extrapolación del comportamiento de esta anchura al límite $Q \rightarrow 0$.

La energía cinética media por molécula, la podemos obtener a partir de la emf aproximación de impulso. La aproximación de impulso parte de una distribución gaussiana para los momentos, obteniéndose para $S(Q, \omega)$ la expresión [67]:

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{(2\pi\sigma_s^2)^{1/2}} \exp \left[-\frac{(E - E_R)^2}{2\sigma_s^2} \right], \quad (6.27)$$

que es una gaussiana centrada en la energía de retroceso y con desviación dada por $\sigma_s = \hbar Q \sigma_k / M$ donde σ_k es la desviación en la distribución de momentos. Aunque este resultado es válido para sistemas clásicos de boltzones se ha observado que también se cumple en muchos otros casos como líquidos cuánticos y sólidos. A partir de 6.27 tenemos:

$$\langle E_{cin} \rangle = \frac{3M\sigma_s}{2\hbar^2 Q^2} \quad (6.28)$$

siendo σ_s la desviación observada, que se reduce a la medida de la anchura de la gaussiana experimental y M es la masa de la molécula como es habitual. Utilizando este método Langel *et al* encontraron una energía cinética media $\langle E_{cin} \rangle = 63 K$ para el H_2 líquido a

17. K y nosotros para el deuterio una $\langle E_{cin} \rangle = 58 K$ a $20.14 K$. Cabe destacar que una molécula libre de H_2 a $17. K$ posee una energía cinética que es 1.44 veces mayor que una de D_2 a $20. K$ y sin embargo hemos encontrado que la misma comparación en la fase líquida da lugar a una $\langle E_{cin} \rangle$ para el H_2 que es sólo 1.09 veces mayor que la del D_2 . Queda todavía por establecer el origen de esta diferencia, aunque presumiblemente se encuentre en el alto valor que hemos encontrado para la masa efectiva de retroceso de las moléculas de deuterio, lo cual confirmaría el papel preponderante de los efectos colectivos en este líquido con cierto carácter cuántico.

Una vez analizada la componente rotacional de $S_{inc}(Q, \omega)$ la contribución que nos queda es una Lorentziana que hemos supuesto de origen difusivo. De tener un origen difusivo su comportamiento debería obedecer una ecuación de la forma 2.94 de donde se podría obtener una estimación del valor del coeficiente de difusión macroscópico y compararlo con el obtenido por otros métodos. Viendo la figura 6.4 se observa este comportamiento de *difusión libre* hasta $Q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ obteniéndose un coeficiente de difusión traslacional $D_T = 0.28 \pm 0.06 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}$. La componente difusiva también la analizamos en base al formalismo de la *teoría de acoplo de modos* y a la extensión de la ley de Fick predicha por ésta. Los resultados de la teoría de acoplo de modos introducen términos correctivos para regiones alejadas del límite hidrodinámico y sugieren que la misma ley de Fick es un resultado exacto, es decir no existen Coeficientes de Difusión de un orden mayor que el macroscópico D , el cual es el coeficiente de la ecuación diferencial [68]:

$$\partial_t G_{inc}(\mathbf{r}, t) \simeq D \nabla^2 G_{inc}(\mathbf{r}, t) \quad (6.29)$$

siendo $G_{inc}(\mathbf{r}, t)$ la Función de Correlación de van Hove o de partícula única. Siguiendo el método que Verkerk *et al* utilizaron para el H_2 [69] pudimos así obtener nuevamente el D_T mediante un camino independiente al anterior (medida de la semianchura de $S_{dif}(Q, \omega)$) y comprobar la validez de nuestras aproximaciones. La teoría de acoplo de modos predice que en el límite $Q \rightarrow 0$, $S_{inc}(Q, \omega)$ viene dado por [69]:

$$S_{inc}(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{D_T Q^2}{\omega^2 + (D_T Q^2)^2}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{\pi} \frac{1}{D_T Q Q^*} \operatorname{Re} \left\{ G \left[(i\omega + D_T Q^2) / \delta D_T Q^2 \right] \right\} \\
& + O \left[\frac{f(\omega/Q^2)}{Q^{1/2}} \right]
\end{aligned} \tag{6.30}$$

donde el primer término es precisamente la expresión de la Ley de Fick y que como se recordará coincide con $S_{dif}(Q, \omega)$ utilizada por nosotros para dar cuenta de la difusión traslacional de una partícula en un primer acercamiento. El segundo término es la principal corrección que introduce la teoría de acoplo de modos, donde la función compleja $G(z)$ viene dada por:

$$G(z) = \arctan[(z-1)^{-1/2}] - (z-2)(z-1)^{1/2} z^2 \tag{6.31}$$

y $Q^* = 16\pi\beta MnD_T^2$ es el número de onda asociado a una partícula de masa M inmersa en un fluido de densidad de número n a una temperatura $T = 1/(k_B\beta)$, $\delta = D_T/(D_T + \nu)$ siendo $\nu = \eta/(Mn)$ la viscosidad cinemática y η la viscosidad de cizalla. La importancia de comparar con la ecuación 6.30 se pone de manifiesto al recordar la relación 2.53 entre $\psi(\omega)$ y $S_{inc}(Q, \omega)$ ya que obteniendo $\psi(\omega)$ a partir de 6.30 surge de forma natural el término a tiempos largos proporcional a $t^{-3/2}$ en $\psi(t)$ el cual ha aparecido en los cuasiexperimentos de Dinámica Molecular por ordenador y según todos los indicios tiene su origen en el flujo de vórtices a nivel molecular, efecto de arrastre de las moléculas circundantes por parte de la molécula objeto de estudio, implicando una correlación entre el estado dinámico de una molécula en un instante dado con su estado en instantes de tiempo anteriores independientemente del intervalo de tiempo transcurrido [17].

La ecuación 6.30 la particularizamos a la intensidad elástica calculando $S_{dif}(Q, 0)$, la media anchura $\Gamma_{dif}(Q)$ y el producto de ambas [69]:

$$\begin{aligned}
\Gamma_{dif}(Q) &= Q^2 \left[D_T - \frac{D_T H(\delta) Q}{Q^*} + O(Q^{3/2}) \right] \\
S_{dif}(Q, 0) &= \frac{1}{\pi Q^2} \left[D_T^{-1} + \frac{D_T^{-1} G(\delta^{-1}) Q}{Q^*} + O(Q^{3/2}) \right] \\
\Gamma_{dif}(Q) S_{dif}(Q, 0) &= \frac{1}{\pi} \left[1 + \frac{A(\delta) Q}{Q^*} + O(Q^{3/2}) \right]
\end{aligned} \tag{6.32}$$

donde:

$$\begin{aligned} H(\delta) &= 1.4531 \delta^{3/2} \left[1 - 0.7276 \delta - 0.1523 \delta^2 + O(\delta^3) \right] \\ A(\delta) &= 1.2136 \delta^{3/2} \left[1 + 0.212 \delta + 0.065 \delta^2 + O(\delta^3) \right] \end{aligned} \quad (6.33)$$

con el resultado de $D_T = 0.28 \pm 0.06 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}$ y $\nu = 19.64 \pm 0.09 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}$ al ajustar a los datos experimentales.

Este valor del coeficiente de difusión lo comparamos con el obtenido mediante un modelo fenomenológico que tiene en cuenta los efectos de amortiguamiento o perturbación del movimiento libre de las moléculas debido a Elliot y Hartmann [64] pero incluyendo la propia ecuación 6.30 y volviendo a dejar libre D_T :

$$I_{\text{ita}}(Q) = A \left[4j_0^2 \left(\frac{Qr_{\text{eq}}}{2} \right) + \frac{4}{3} j_2^2 \left(\frac{Qr_{\text{eq}}}{2} \right) \right] S_{\text{dif}}(Q, 0) \quad (6.34)$$

obteniendo $D_T = 0.32 \pm 0.04 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}$ en concordancia con el resultado anterior. Hemos encontrado así otro caso en que el factor de estructura dinámico incoherente experimental es consistente con las predicciones de la teoría de acoplo de modos hasta unos 1.5 \AA^{-1} . De esta forma, aunque el movimiento rotacional sea una característica bien conocida del D_2 , en general de todos los líquidos cuánticos, el comportamiento difusivo puede explicarse bastante bien en términos clásicos.

En general vemos que la dinámica a bajas energías hemos conseguido interpretarla razonablemente bien en base al modelo utilizado. Hay que mencionar sin embargo, la presencia de algunas irregularidades en el lado de ganancia de energía por parte de la muestra para valores de Q cercanos al máximo del factor de estructura estático $S(Q)$. Esta irregularidad consiste en un montículo cerca de 0.58 THz al cual no le hemos podido encontrar ninguna dependencia medible con Q . Los fonones de más baja energía están situados cerca de 1.16 THz , así que no se los podemos asignar. La única posibilidad que se nos ha ocurrido para la interpretación de estos montículos son los librones u ondas de momento angular aunque con mucha precaución ya que cada una de las moléculas en el estado $J = 0$ constituye una fuerte perturbación para los librones aparte de su mínimo

acoplo a los neutrones. Sin embargo, no hay que olvidar que máximos correspondientes a los librones en la $S(Q, \omega)$ ocurren a 0.36 y 0.51 THz con lo cual el primero quedaría fuera de nuestra posibilidad de observación debido a la presencia del cuasielástico, pero el segundo sí sería susceptible de ser detectado [70]. Haría falta la realización de medidas a mayor resolución y con deuterio con la componente de ortodeuterio enriquecida.

El comportamiento de la anchura $\Gamma_{int}(Q)$ de la contribución coherente $S_{coh}(Q, \omega)$, así como su intensidad x_{int} vienen reflejados en la figura 6.4 destacándose el comportamiento de $\Gamma_{int}(Q)$ ya que experimenta un estrechamiento que coincide con el máximo de $S(Q)$ o con el mínimo de la curva Ω_Q vs Q correspondiente a los rotones. La existencia de estas excitaciones, fonones y rotones, se pusieron de manifiesto al realizar el estudio del D_2 en el espectrómetro IN8 como se mencionó anteriormente, analizando la contribución inelástica observada en la zona de ganancia de energía por parte de la muestra ($\hbar\omega > 0$). Sin embargo esta respuesta cuasielástica coherente sólo la podemos comprender cualitativamente debido a la no existencia de un modelo para las reorientaciones colectivas a estas dimensiones.

El análisis de la curva de dispersión dió lugar a un resultado sorprendente en relación a la velocidad de fase de los fonones $c(Q) = \Omega_{Q_{cor}}/Q$ ya que pudimos comprobar que experimentan una dispersión positiva de hasta un 25 % a $Q \approx 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ corroborado por los resultados teóricos del formalismo de la matriz densidad como se verá posteriormente. Para dar una idea de la magnitud de esta dispersión, basta con mencionar el caso del ${}^4\text{He}$ superfluido cuya dispersión positiva es del orden de un 5 % [71] o el Cs líquido con 15 % [72]. Esta dispersión positiva se puede apreciar en la figura 6.6.

La curva de energía de las excitaciones elementales la podemos dividir en dos regiones:

- a) $\Gamma_Q^2 < \hbar^2 \Omega_Q^2 / 2$, región de bajo amortiguamiento, en donde se aprecian claramente los picos inelásticos del espectro. Esta región abarca desde los primeros valores experimentales hasta $Q \approx 1.1 \text{ \AA}^{-1}$.
- b) $\hbar^2 \Omega_Q^2 / 2 < \Gamma_Q^2 < \hbar^2 \Omega_Q^2$, región intermedia en que la contribución inelástica es apreciable pero sin que se puedan llegar a ver máximos bien resueltos. Estos

máximos se aprecian a veces como mesetas en el espectro, lo cual corresponde a movimientos fuertemente amortiguados en los que la Función de Dispersión Intermedia $F(Q, t)$ experimenta oscilaciones que decrecen rápidamente con t .

Si a partir de algún valor de Q hubiésemos tenido $\Gamma_Q^2 > \hbar^2 \Omega_Q^2$ hubiésemos observado el régimen sobreamortiguado, pero no ha sido posible en las actuales series de medida.

Las medidas de las energías de excitación $\hbar\Omega_Q$, su velocidad de fase $c(Q)$ y la dispersión las comparamos con los resultados teóricos obtenidos dentro del contexto del *formalismo de la matriz densidad* [74, 75]. Las energías de excitación teóricas $\hbar\Omega_{Q_{teor}}$ se obtuvieron al resolver numéricamente una ecuación generalizada de Bijl-Feynman [79]:

$$\hbar\Omega_{Q_{teor}}(Q) \tanh \left[\frac{\beta}{2} \Omega_{Q_{teor}}(Q) \right] = \left[\frac{\hbar\omega_{cin}(Q)}{S_{CM_{teor}}(Q)} \right], \quad (6.35)$$

acoplada a la condición de fonones apareados:

$$\frac{1}{2} \hbar\omega_{cin}(Q) [1 - S_{CM_{teor}}(Q)] = \dot{S}_{CM_{teor}}(Q) \quad (6.36)$$

siendo $\beta = 1/k_B T$, $\hbar\omega_{cin}(Q)$ la energía cinética de una molécula de deuterio, $S_{CM_{teor}}(Q)$ el factor de estructura estático óptimo hallado al resolver las ecuaciones 6.35 y 6.36 y $\dot{S}_{CM_{teor}}(Q)$ es la derivada respecto de ω cuando $\omega = 0$ de un factor de estructura generalizado dado por:

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{N} \int d\mathbf{R} \rho_{\mathbf{Q}} \rho_{-\mathbf{Q}} W(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \omega) \quad (6.37)$$

siendo N el número de moléculas de deuterio, $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$,

$$\rho_{\mathbf{Q}} = \sum_{j=1}^N \exp [i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j] \quad (6.38)$$

es el operador fluctuación densidad y

$$W(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \omega) = |\Psi(\mathbf{R}, \omega)|^2 \quad (6.39)$$

donde $\Psi(\mathbf{R}, \omega)$ es la función de onda del sistema, la cual verifica:

$$|\Psi(\mathbf{R}, \omega)|^2 = \frac{1}{N} \prod_{i,j=1}^N \exp \left[\frac{u[r_{ij}] + \omega(v^*[r_{ij}] + w^*[r_{ij}])}{2} \right] \quad (6.40)$$

siendo $u[r_{ij}]$, $v^+[r_{ij}]$ y $v^-[r_{ij}]$ los potenciales usados para la interacción entre las moléculas y que son función del potencial $v(r)$ escogido como dato microscópico [74].

Este proceso asume que no existe amortiguamiento, equivalente a no haber tenido en cuenta los efectos de retroceso. El $v(r)$ introducido fue del tipo Lennard-Jones:

$$v(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (6.41)$$

con los parámetros $\epsilon = 35.24K$ y $\sigma = 2.958\text{\AA}$ tomados de la referencia [76].

A las ecuaciones 6.35 y 6.36 se les aplicó el mismo método iterativo que para los casos del 1He y el H_2 descritos en las referencias [73] y [74] respectivamente. La temperatura y la presión coincidieron con la del experimento y la densidad de número de moléculas fue $\rho = 0.027\text{\AA}^{-3}$. El resultado fue una coincidencia notable entre Ω_Q y $\Omega_{Q_{teor}}$ en líneas generales, especialmente la posición en Q de los maxones y los rotones. Sin embargo, no ocurre lo mismo respecto a los valores de las energías de los fonones y los maxones que experimentan una fuerte variación respecto de los valores experimentales lo cual no deja de ser sorprendente ya que las diferencias deberían surgir en los rotones, pues no se ha tenido en cuenta el amortiguamiento. Los valores de la dispersión positiva concuerdan bastante bien, una vez que se ha llevado a cabo un escalado de las curvas, resaltando la separación del comportamiento hidrodinámico que aparece en este líquido. Estas comparaciones se aprecian en la figura 6.3.

Buscando un correlato con los datos experimentales que existen sobre la curva de dispersión de otro líquido cuántico, comparamos nuestros resultados experimentales con los obtenidos por Pedersen y Carneiro [77] para el 1He en su fase normal líquida a $T = 3.1K$. Los valores de Q en que se sitúan los maxones y los rotones, $Q \approx 1.2$ y $Q \approx 2.0\text{\AA}^{-1}$ respectivamente, prácticamente coinciden con los nuestros. Las energías de excitación para el 1He son mucho menores que en el D_2 como cabía esperar: 25.4 para el maxón en el 1He frente a 83.0 K en el D_2 y 21.0 para el rotón en el 1He frente a los 45.0 K en el D_2 . Esta comparación se pudo llevar a cabo después de tener en cuenta los distintos significados de las energías de excitación en el Helio. Aquí cabría destacar que la importancia relativa del

amortiguamiento Γ_Q frente a la frecuencia matemática del oscilador ω_Q , es superior en el 1He que en el D_2 . La explicación la daría el mayor grado de anarmonicidad existente en el primero, información obtenida del valor del parámetro de Grüneisen $\gamma_G[{}^1He] = 3.1$ frente a $\gamma_G[D_2] = 1.6$ que hemos estimado a partir de medidas en el sólido [78], ya que a pesar de que el amortiguamiento es función creciente de la temperatura reducida $T^* = k_B T / \epsilon_0$ donde $\epsilon_0/k_B = 36.7 K$ y ésta temperatura reducida es mayor para el D_2 0.55 frente a 0.31 del 1He , el amortiguamiento también aumenta con la anarmonicidad. Por lo tanto la poca anarmonicidad del deuterio frente al helio es la responsable de que el deuterio pueda tener excitaciones colectivas tan poco amortiguadas.

Una comparación con las medidas llevadas a cabo por Carneiro, Nielsen y McTague vuelve a mostrar características comunes, esta vez con el H_2 [5]. Tanto el H_2 como el D_2 experimentan excitaciones colectivas bien definidas con la particularidad de tener un grado de amortiguamiento que es menor que el del 1He . En efecto, los máximos del 1He están muy bien definidos por debajo del punto λ pero un poco por encima de éste se produce un considerable aumento del ensanchamiento de los máximos, no ocurriendo lo mismo en el hidrógeno y su isótopo.

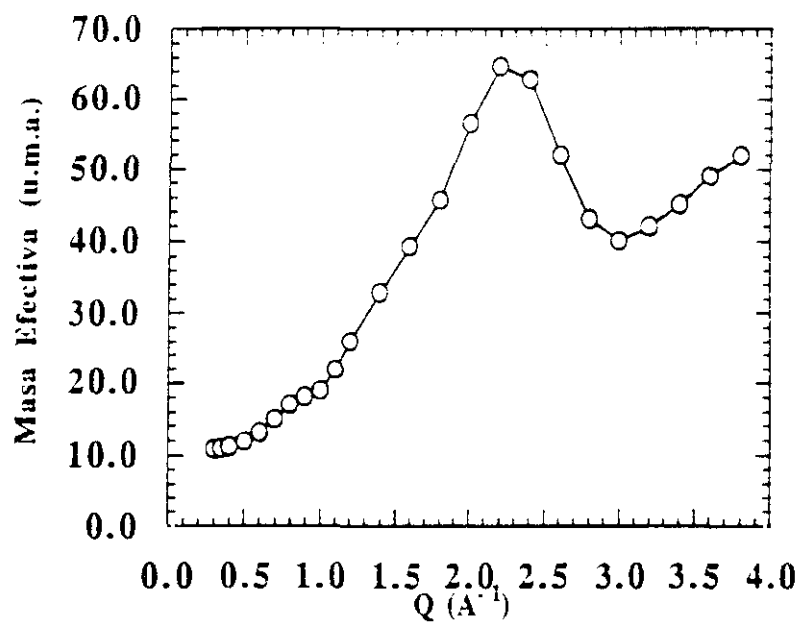


Figura 6.1: Masa efectiva de retroceso de las moléculas de D_2 calculadas a partir del modelo de Rickayzen y Powles hasta 2.4\AA^{-1} y usando resultados de alta resolución. De 2.4\AA^{-1} a 3.8\AA^{-1} se ha realizado una aproximación en base a los resultados de menor resolución de IN8.

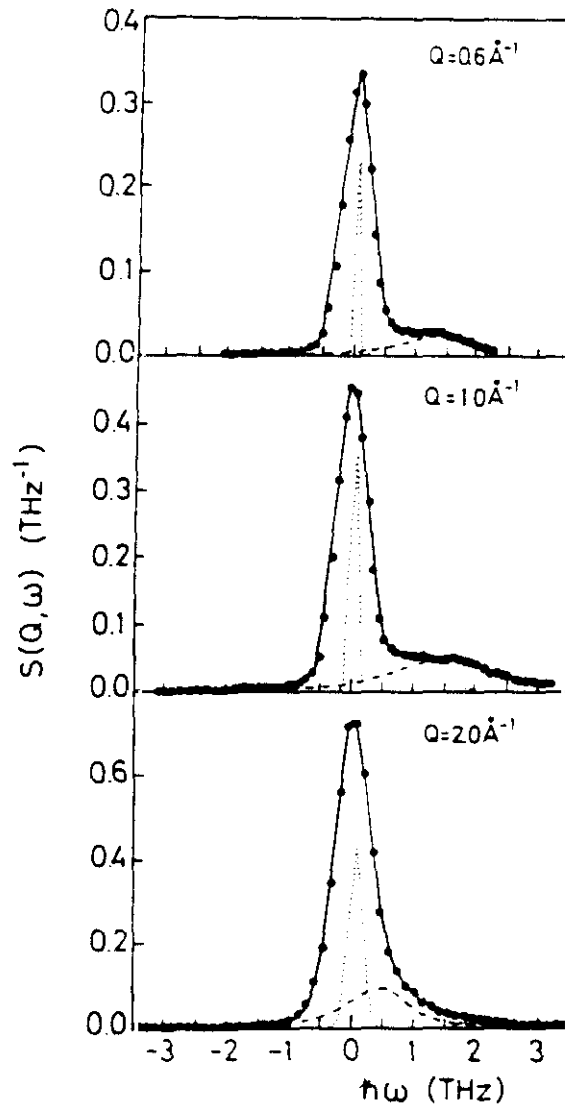


Figura 6.2: Factor de estructura dinámico para el deuterio líquido a tres transferencias de momento. Los puntos representan las intensidades experimentales ya corregidas, la línea continua el modelo utilizado, la línea a trazos corresponde a la contribución inelástica coherente: oscilador armónico amortiguado, y la línea de puntos es la contribución de partícula única.

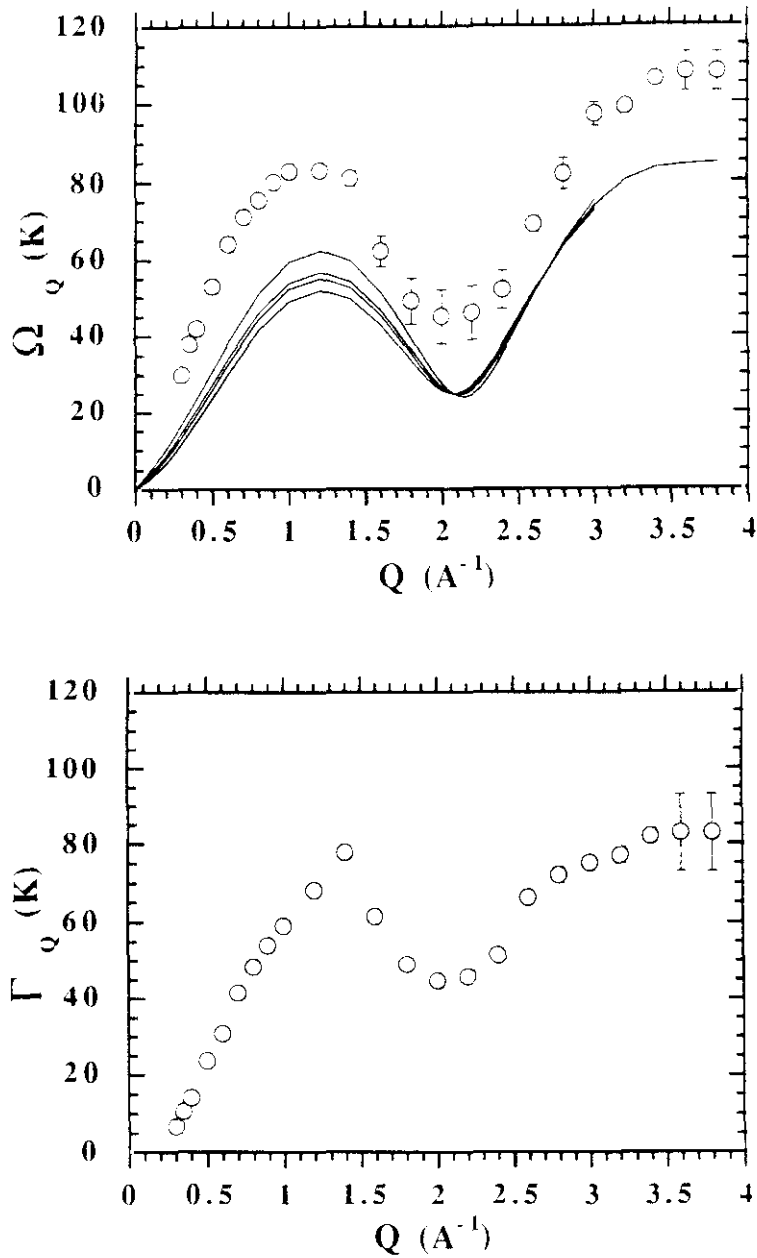


Figura 6.3: a) Frecuencia renormalizada de las excitaciones colectivas detectadas en este experimento. Las curvas continuas son los resultados teóricos obtenidos por Ristig y Senger usando el formalismo de la matriz densa a la misma temperatura que nuestro experimento y a cuatro densidades distintas: 0.024, 0.025, 0.0256 y 0.027 \AA^{-3} , aumentando los valores de las energías de excitación del maxón con la densidad. Estos resultados teóricos no incluyen el efecto del amortiguamiento. b) Curva de los valores del amortiguamiento obtenido para las excitaciones colectivas.

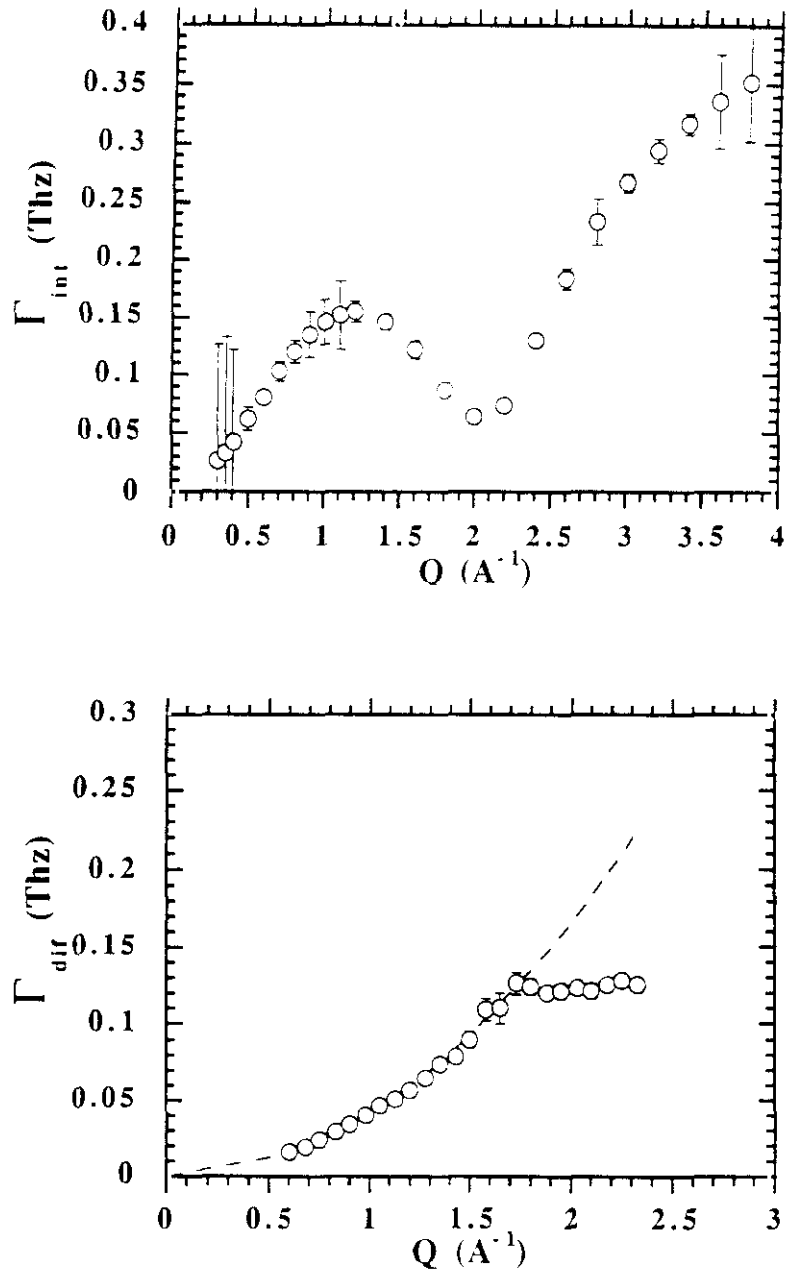


Figura 6.4: Gráfica de las anchuras que caracterizan la contribución cuasielástica. En la gráfica superior se aprecia la componente interferencial o coherente utilizada en las medidas de alta energía. Los valores usados para los resultados a baja energía, son una interpolación de éstos adecuadamente escalados. La figura inferior representa la contribución del término difusivo. La línea a trazos es la parábola que sigue la Ley de Fick $\Gamma = D_T Q^2$.

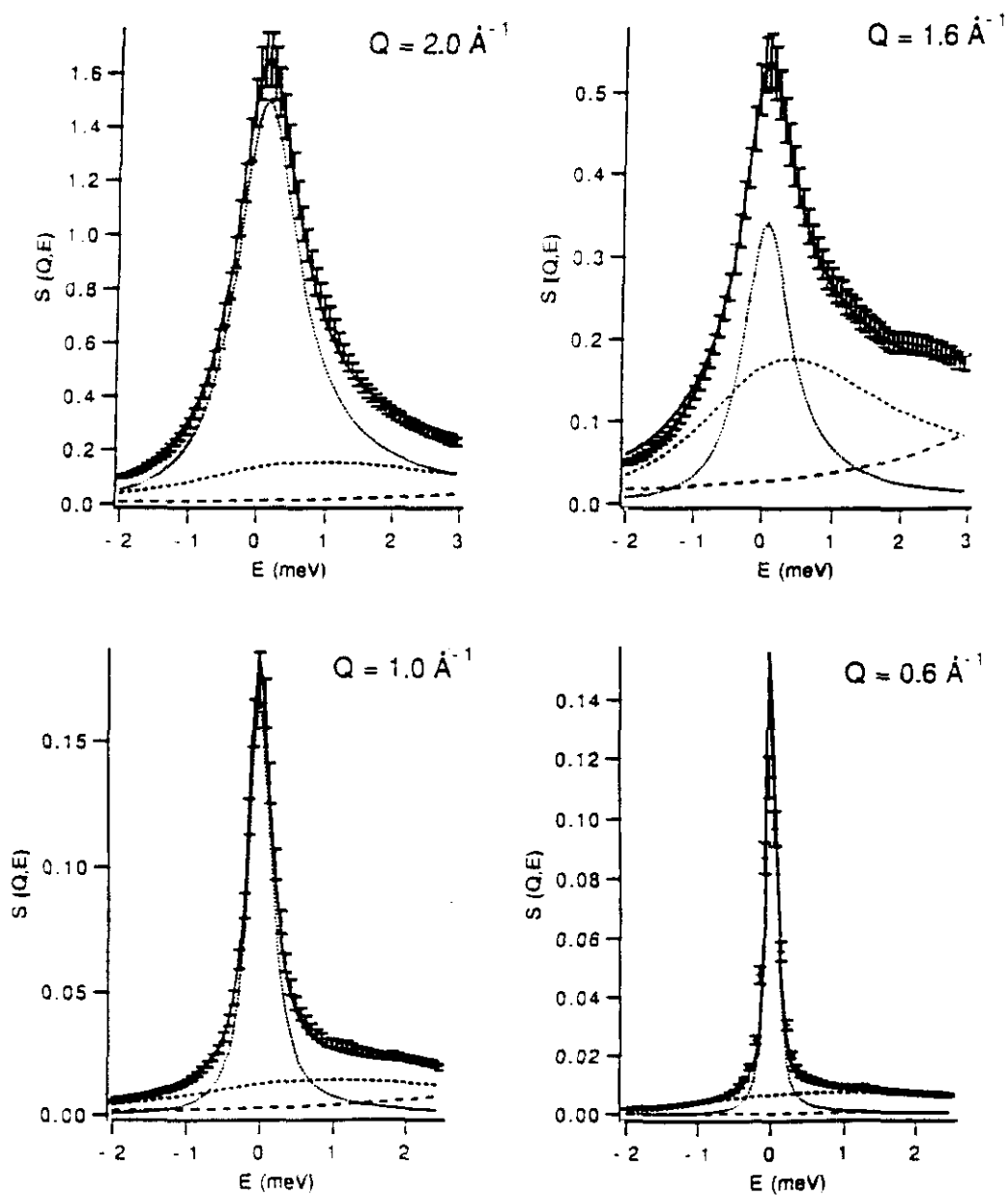


Figura 6.5: Gráfica de los resultados experimentales y el modelo utilizado en el experimento realizado a baja transferencia de energía en IN6.

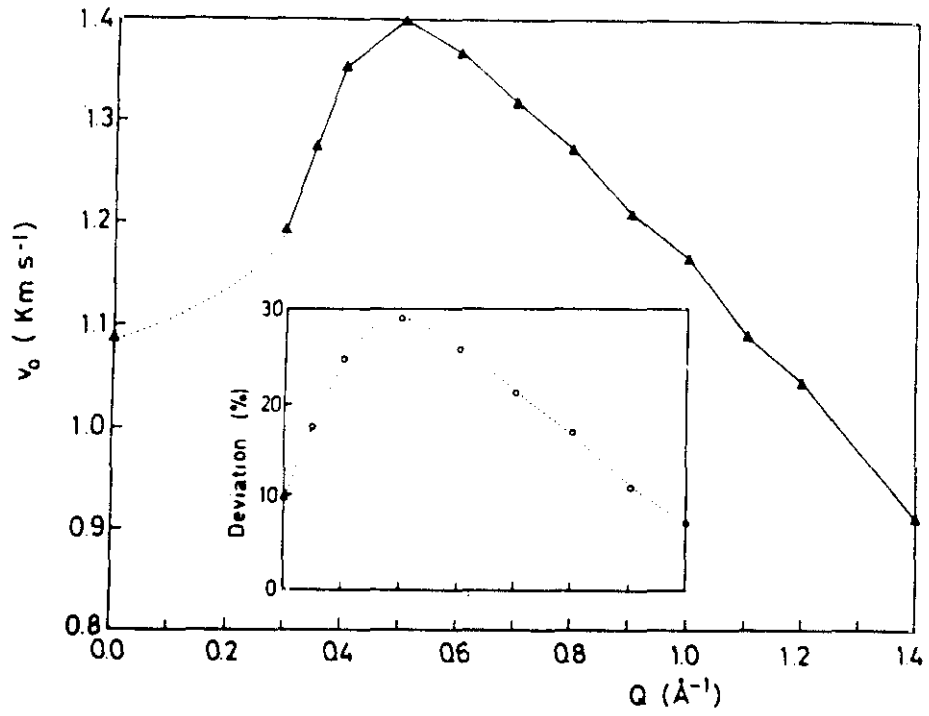


Figura 6.6: Velocidad de fase de los fonones representada por triángulos. El recuadro interior muestra la dispersión porcentual con respecto a la velocidad adiabática.

Capítulo 7

Conclusiones

En este trabajo se ha llevado a cabo el estudio de tres sistemas moleculares, representativos cada uno de ellos de un tipo de potencial intermolecular distinto. Se ha hecho hincapié en la búsqueda y características de las excitaciones colectivas de corta longitud de onda, entendiendo como tales aquellas que son comparables a la distancia media entre partículas y se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1. En el vidrio molecular $CD_3OD/6\%D_2O$ se han detectado excitaciones armónicas colectivas en el rango de los THz . La dispersión y el amortiguamiento de estas excitaciones, presentan un comportamiento característico que fue posible explicarlo en base a la existencia de varias excitaciones cuya contribución al total depende de la transferencia de momento.
2. A menos de $1 THz$, se han encontrado excitaciones inelásticas muy bien definidas que coexisten con las anteriormente citadas. Estas excitaciones presentan un mínimo de origen estructural, ya que su posición coincide con la posición del primer máximo del factor de estructura estático Q_p . Su comportamiento dispersivo es análogo al observado en los vidrios metálicos [39] y el estudio de la densidad de estados permitió distinguirlas claramente de las de alta frecuencia mencionadas en el párrafo anterior.

La observación de esta característica por primera vez en un vidrio molecular hace pensar que se trata de un fenómeno universal de la fase vítrea. A temperaturas iguales o inferiores a los 10 K estas excitaciones serían las responsables del comportamiento anómalo observado en la capacidad calorífica en comparación con su contraparte policristalina [80].

3. En el líquido polar SO_2 se ha comprobado por primera vez la existencia de excitaciones colectivas propagativas en un líquido polar en el régimen cinético. Estas excitaciones entran en la zona de sobreamortiguamiento a distintas transferencias de momento dependiendo de la temperatura: a $T = 210\text{ K}$ lo hacen a $Q = 0.7\text{ \AA}^{-1}$ y a $T = 266\text{ K}$ a $Q = 0.5\text{ \AA}^{-1}$. Este último caso estaría pendiente de un análisis más detallado ya que los resultados no son concluyentes [50]. Las propiedades del potencial intermolecular de este líquido, caracterizado por su orden de largo alcance de naturaleza anisótropa, podrían ser las responsables de que se consigan mantener los modos propagativos [50].
4. La existencia de dipolarones no ha podido ser confirmada desde un punto de vista experimental en este trabajo, ya que aunque los dipolarones no se acoplan al neutrón, era de esperar que se manifestasen como una perturbación importante en la relaciones de dispersión. Esto confirma la dificultad de su observación y la causa parece ser el fuerte amortiguamiento inherente a estas excitaciones colectivas. Sin embargo, hay que resaltar las anomalías observadas precisamente a la temperatura en que sería posible su observación, sugiriendo un estudio mucho mas detallado.
5. Excitaciones colectivas bien definidas, hasta una transferencia de momento de 3.8 \AA^{-1} , han sido encontradas en el líquido con aspectos cuántico D_2 a 0.5 grados del punto de fusión (19.64 K) y una presión aplicada de 2 bar . La curva de dispersión obtenida es muy similar a la observada en el 1He en su fase normal. El rotón se encuentra situado a $Q = 2.08\text{ \AA}^{-1}$, con un mínimo de energías dado por $\Delta = 42.85\text{ K}$ y una masa efectiva que verifica $M_{ef} = 0.072 M_{D_2}$.
6. Destaca el alto valor de la dispersión positiva que se observa a bajas transferencias de momento, coincidiendo los resultados teóricos y experimental. La desviación por-

centual del comportamiento hidrodinámico es de un 29 %, mayor que la observada en el ^4He superfluido que es de un 4 %.

7. Aunque el movimiento rotacional sigue siendo una característica de origen cuántico en este sistema, el comportamiento difusivo y el dispersivo es perfectamente explicable desde un punto de vista clásico.
8. Mediante dispersión cuasielástica e inelástica de neutrones podemos concluir que la dinámica colectiva de los sistemas moleculares desordenados se presenta como altamente sensible a pequeñas diferencias en el potencial intermolecular. Se hace imperativo la continuación de la búsqueda de un marco teórico adecuado que permita una explicación definitiva del carácter de las excitaciones observadas mediante simulación por ordenador y experimentalmente, así como la obtención de un correlato entre las características del potencial intermolecular y estas excitaciones.

Apéndice A

Parámetros para el $CD_3OD/6\%D_2O$

Q (\AA^{-1})	Γ_{osc} (THz)	x_{osc} (THz^{-1})	ω_{osc} (THz)
0.35	0.5 ± 0.1	0.4 ± 0.1	1.9 ± 0.1
0.40	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	2.2 ± 0.1
0.50	1.8 ± 0.2	1.5 ± 0.2	2.6 ± 0.2
0.60	4.0 ± 0.1	1.8 ± 0.1	3.0 ± 0.1
0.70	4.2 ± 0.1	2.5 ± 0.1	3.3 ± 0.1
0.90	3.8 ± 0.1	2.7 ± 0.1	2.9 ± 0.1
1.20	3.6 ± 0.4	2.4 ± 0.4	2.6 ± 0.4
1.60	3.5 ± 0.8	4.0 ± 0.8	2.4 ± 0.7
1.90	3.4 ± 0.2	4.3 ± 0.2	2.2 ± 0.2

Tabla A.1: $CD_3OD/6\%D_2O$, $S_{incl}(Q, \omega)$, parámetros del mejor ajuste para $T = 60 K$.

Q (\AA^{-1})	Υ_{loc} (THz)	x_{loc} (THz^{-1})	Υ_{qel} (THz)	x_{qel} (THz^{-1})
0.35	0.9 ± 0.1	0.04 ± 0.02	$0.70 \cdot 10^{-4} \pm 0.30 \cdot 10^{-4}$	93.5 ± 0.5
0.40	1.06 ± 0.09	0.04 ± 0.01	$0.30 \cdot 10^{-4} \pm 0.10 \cdot 10^{-4}$	3.47 ± 0.09
0.50	1.3 ± 0.2	0.04 ± 0.01	$0.40 \cdot 10^{-5} \pm 0.10 \cdot 10^{-5}$	$1744.8 \pm 20.$
0.60	1.6 ± 0.1	0.04 ± 0.01	$0.13 \cdot 10^{-4} \pm 0.05 \cdot 10^{-4}$	$653.2 \pm 6.$
0.70	1.8 ± 0.1	0.04 ± 0.01	$0.34 \cdot 10^{-6} \pm 0.08 \cdot 10^{-6}$	$1630.6 \pm 10.$
0.90	2.4 ± 0.1	0.04 ± 0.01	$0.38 \cdot 10^{-5} \pm 0.06 \cdot 10^{-5}$	6.7 ± 0.1
1.20	3.2 ± 0.4	0.04 ± 0.02	$0.18 \cdot 10^{-2} \pm 0.05 \cdot 10^{-2}$	13.1 ± 2.0
1.60	4.2 ± 0.2	0.04 ± 0.02	$0.70 \cdot 10^{-5} \pm 0.10 \cdot 10^{-5}$	10.5 ± 0.7
1.90	5.0 ± 0.1	0.04 ± 0.01	$0.60 \cdot 10^{-3} \pm 0.20 \cdot 10^{-3}$	18.6 ± 0.2

Tabla A.2: $CD_3OD/6\%D_2O$, $S_{loc}(Q, \omega)$ y $S_{qel}(Q, \omega)$; parámetros del mejor ajuste para $T = 60 K$

Q (\AA^{-1})	Γ_{osc} (THz)	x_{osc} (THz^{-1})	ω_{osc} (THz)
0.35	0.3 ± 0.1	0.2 ± 0.1	1.6 ± 0.1
0.50	1.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1	2.1 ± 0.1
0.70	2.9 ± 0.1	1.1 ± 0.1	2.6 ± 0.1
0.90	3.3 ± 0.2	2.3 ± 0.2	2.8 ± 0.2
1.20	2.8 ± 0.2	2.5 ± 0.2	2.5 ± 0.2
1.60	2.7 ± 0.2	2.4 ± 0.2	2.0 ± 0.2
1.90	2.6 ± 0.2	2.8 ± 0.2	1.9 ± 0.2

Tabla A.3: $CD_3OD/6\%D_2O$, $S_{incl}(Q, \omega)$, parámetros del mejor ajuste para $T = 110 K$

Q (\AA^{-1})	Υ_{loc} (THz)	x_{loc} (THz^{-1})	Υ_{qel} (THz)	x_{qel} (THz^{-1})
0.35	1.3 ± 0.1	0.05 ± 0.03	$0.2 \cdot 10^{-6} \pm 0.1 \cdot 10^{-6}$	46.8 ± 0.1
0.50	1.83 ± 0.06	0.05 ± 0.01	$0.1 \cdot 10^{-6} \pm 0.05 \cdot 10^{-6}$	499.4 ± 0.1
0.70	2.6 ± 0.1	0.05 ± 0.02	$0.4 \cdot 10^{-2} \pm 0.1 \cdot 10^{-2}$	1.03 ± 0.08
0.90	3.3 ± 0.2	0.05 ± 0.02	$0.3 \cdot 10^{-2} \pm 0.1 \cdot 10^{-2}$	0.2 ± 0.07
1.20	4.4 ± 0.2	0.05 ± 0.01	$0.6 \cdot 10^{-6} \pm 0.1 \cdot 10^{-6}$	1505.6 ± 0.8
1.60	5.9 ± 0.2	0.05 ± 0.01	$0.6 \cdot 10^{-1} \pm 0.2 \cdot 10^{-1}$	433.1 ± 0.8
1.90	6.9 ± 0.2	0.05 ± 0.01	$0.1 \cdot 10^{-1} \pm 0.03 \cdot 10^{-1}$	270.7 ± 0.2

Tabla A.4: $CD_3OD/6\%D_2O$, $S_{loc}(Q, \omega)$ y $S_{qel}(Q, \omega)$; parámetros del mejor ajuste para $T = 110 K$.

Q (\AA^{-1})	Γ_{osc} (THz)	x_{osc} (THz^{-1})	ω_{osc} (THz)
0.40	2.74 ± 0.04	0.24 ± 0.05	1.18 ± 0.04
0.50	2.82 ± 0.06	0.42 ± 0.06	1.54 ± 0.06
0.70	2.90 ± 0.10	0.80 ± 0.20	1.90 ± 0.10
0.90	3.19 ± 0.08	1.19 ± 0.07	2.10 ± 0.07
1.20	3.47 ± 0.08	2.55 ± 0.08	2.33 ± 0.08
1.60	3.77 ± 0.08	3.15 ± 0.10	1.80 ± 0.10
1.90	4.18 ± 0.09	3.94 ± 0.09	1.76 ± 0.09

Tabla A.5: $CD_3OD/6\%D_2O$, $S_{int}(Q, \omega)$, parámetros del mejor ajuste para $T = 200 K$.

Q (\AA^{-1})	Υ_{qel} (THz)	x_{qel} (THz^{-1})
0.40	$0.8 \cdot 10^{-1} \pm 0.2 \cdot 10^{-1}$	019.62 ± 0.05
0.50	$0.4 \cdot 10^{-1} \pm 0.1 \cdot 10^{-1}$	143.85 ± 0.05
0.70	$0.8 \cdot 10^{-2} \pm 0.1 \cdot 10^{-2}$	000.40 ± 0.1
0.90	$0.6 \cdot 10^{-3} \pm 0.1 \cdot 10^{-3}$	004.07 ± 0.07
1.20	$0.7 \cdot 10^{-5} \pm 0.1 \cdot 10^{-5}$	435.00 ± 0.7
1.60	$0.4 \cdot 10^{-1} \pm 0.1 \cdot 10^{-1}$	001.00 ± 0.2
1.90	$0.2 \cdot 10^{-2} \pm 0.1 \cdot 10^{-2}$	001.00 ± 0.1

Tabla A.6: $CD_3OD/6\%D_2O$, $S_{qel}(Q, \omega)$, parámetros del mejor ajuste para $T = 200 K$.

Apéndice B

Parámetros para el SO_2

Q (\AA^{-1})	ω_0 (THz)	ω_l (THz)
0.35	0.67 ± 0.07	0.98 ± 0.08
0.40	0.79 ± 0.07	1.15 ± 0.09
0.45	0.99 ± 0.08	1.35 ± 0.1
0.50	1.02 ± 0.09	1.39 ± 0.1
0.55	1.05 ± 0.1	1.45 ± 0.2
0.60	1.18 ± 0.1	1.55 ± 0.2
0.65	1.22 ± 0.1	1.72 ± 0.2
0.70	1.25 ± 0.1	1.75 ± 0.2
0.75	1.22 ± 0.09	1.77 ± 0.2
0.80	1.12 ± 0.1	1.77 ± 0.1
1.00	1.01 ± 0.07	1.65 ± 0.2
1.40	0.87 ± 0.06	1.60 ± 0.2
1.80	0.74 ± 0.06	1.58 ± 0.2
2.00	0.96 ± 0.08	1.98 ± 0.3

Tabla B.1: SO_2 , Valores de ω_0 y ω_l obtenidos de los mejores ajustes a $T = 210 K$

Q (\AA^{-1})	ω_0 (THz)	ω_l (THz)
0.40	0.66 ± 0.07	1.21 ± 0.1
0.45	0.81 ± 0.08	1.42 ± 0.1
0.50	0.85 ± 0.09	1.58 ± 0.2
0.55	0.92 ± 0.08	1.60 ± 0.2
0.60	0.98 ± 0.1	1.74 ± 0.2
0.65	1.00 ± 0.1	1.80 ± 0.2
0.70	1.04 ± 0.1	1.86 ± 0.2
0.75	1.01 ± 0.1	2.00 ± 0.2
0.80	0.97 ± 0.1	1.82 ± 0.2
0.90	0.98 ± 0.1	1.85 ± 0.1
1.40	0.77 ± 0.08	1.52 ± 0.09
1.80	0.62 ± 0.08	1.50 ± 0.09

Tabla B.2: SO_2 , Valores de ω_0 y ω_l obtenidos de los mejores ajustes a $T = 266 K$

Q (\AA^{-1})	τ (ps)	η_l ($N s m^{-2}$)
0.35	1.24 ± 0.06	0.52 ± 0.07
0.40	1.13 ± 0.08	0.44 ± 0.06
0.45	0.97 ± 0.07	0.40 ± 0.07
0.50	0.94 ± 0.09	0.34 ± 0.08
0.55	0.87 ± 0.08	0.29 ± 0.06
0.60	0.88 ± 0.07	0.25 ± 0.05
0.65	0.74 ± 0.06	0.25 ± 0.04
0.70	0.72 ± 0.06	0.22 ± 0.03
0.75	0.69 ± 0.08	0.20 ± 0.03
0.80	0.65 ± 0.06	0.19 ± 0.02
1.00	0.68 ± 0.06	0.12 ± 0.01
1.40	0.66 ± 0.06	0.06 ± 0.01
1.80	0.64 ± 0.07	0.038 ± 0.006
2.00	0.63 ± 0.06	0.019 ± 0.005

Tabla B.3: SO_2 , Valores del tiempo de relajación τ y del coeficiente de viscosidad longitudinal η obtenido de los valores de ω_l y ω_l para los mejores ajustes a $T = 210 K$

Q (\AA^{-1})	τ (ps)	η_l ($N s m^{-2}$)
0.40	0.88 ± 0.07	0.52 ± 0.05
0.45	0.76 ± 0.07	0.47 ± 0.05
0.50	0.66 ± 0.07	0.44 ± 0.04
0.55	0.68 ± 0.08	0.35 ± 0.02
0.60	0.62 ± 0.06	0.33 ± 0.02
0.65	0.59 ± 0.05	0.29 ± 0.02
0.70	0.58 ± 0.05	0.26 ± 0.02
0.75	0.51 ± 0.04	0.25 ± 0.02
0.80	0.58 ± 0.05	0.20 ± 0.02
0.90	0.56 ± 0.05	0.16 ± 0.01
1.40	0.68 ± 0.06	0.054 ± 0.006
1.80	0.65 ± 0.08	0.034 ± 0.006

Tabla B.4: SO_2 , Valores del tiempo de relajación τ y del coeficiente de viscosidad longitudinal η obtenido de los valores de ω_l y ω_l para los mejores ajustes a $T = 266 K$

Apéndice C

Parámetros para el D_2

Q (\AA^{-1})	M_{ef} (u.m.a.)	x_{inc} (THz^{-1})
0.30	10.83	$0.39 \cdot 10^{-2}$
0.35	10.96	$0.24 \cdot 10^{-2}$
0.40	11.17	$0.17 \cdot 10^{-2}$
0.50	11.92	$0.15 \cdot 10^{-2}$
0.60	13.13	$0.17 \cdot 10^{-2}$
0.70	14.96	$0.11 \cdot 10^{-2}$
0.80	16.97	$0.19 \cdot 10^{-2}$
0.90	18.03	$0.19 \cdot 10^{-2}$
1.00	18.90	$0.19 \cdot 10^{-2}$
1.10	21.90	$0.19 \cdot 10^{-2}$
1.20	25.94	$0.17 \cdot 10^{-2}$
1.40	32.90	$0.10 \cdot 10^{-2}$
1.60	39.26	$0.99 \cdot 10^{-3}$
1.80	45.57	$0.48 \cdot 10^{-3}$
2.00	56.53	$0.10 \cdot 10^{-3}$
2.20	64.79	$0.05 \cdot 10^{-3}$
2.40	62.83	$0.33 \cdot 10^{-3}$
2.60	52.01	$0.13 \cdot 10^{-2}$
2.80	42.98	$0.34 \cdot 10^{-2}$
3.00	40.02	$1.67 \cdot 10^{-2}$
3.20	42.00	$1.32 \cdot 10^{-2}$
3.40	44.99	$0.37 \cdot 10^{-3}$
3.60	49.00	$0.13 \cdot 10^{-2}$
3.80	52.00	$0.15 \cdot 10^{-2}$

Tabla C.1: D_2 , Masa efectiva $M_{ef}(Q)$ obtenida de los mejores ajustes, utilizando el modelo de Rickayzen y Powles y amplitud del término incoherente $x_{inc}(Q)$.

Q (\AA^{-1})	Γ_{int} (THz)	x_{int} (THz^{-1})
0.30	$0.262 \cdot 10^{-1} \pm 0.1$	$0.265 \cdot 10^{-1} \pm 0.1$
0.35	$0.33 \cdot 10^{-1} \pm 0.1$	$0.252 \cdot 10^{-1} \pm 0.9 \cdot 10^{-1}$
0.40	$0.419 \cdot 10^{-1} \pm 0.8 \cdot 10^{-1}$	$0.303 \cdot 10^{-1} \pm 0.4 \cdot 10^{-1}$
0.50	$0.618 \cdot 10^{-1} \pm 0.1 \cdot 10^{-1}$	$0.16 \cdot 10^{-1} \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$
0.60	$0.805 \cdot 10^{-1} \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$	$0.389 \cdot 10^{-1} \pm 0.4 \cdot 10^{-3}$
0.70	$0.103 \pm 0.8 \cdot 10^{-2}$	$0.445 \cdot 10^{-1} \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$
0.80	$0.12 \pm 0.2 \cdot 10^{-1}$	$0.446 \cdot 10^{-1} \pm 0.3 \cdot 10^{-2}$
0.90	$0.135 \pm 0.2 \cdot 10^{-1}$	$0.445 \cdot 10^{-2} \pm 0.4 \cdot 10^{-2}$
1.00	$0.146 \pm 0.2 \cdot 10^{-1}$	$0.680 \cdot 10^{-1} \pm 0.4 \cdot 10^{-2}$
1.10	$0.152 \pm 0.3 \cdot 10^{-1}$	$0.7 \cdot 10^{-1} \pm 0.5 \cdot 10^{-2}$
1.20	$0.155 \pm 0.9 \cdot 10^{-2}$	$0.175 \pm 0.5 \cdot 10^{-2}$
1.40	$0.146 \pm 0.7 \cdot 10^{-2}$	$0.186 \pm 0.4 \cdot 10^{-2}$
1.60	$0.122 \pm 0.8 \cdot 10^{-2}$	$0.20 \pm 0.5 \cdot 10^{-2}$
1.80	$0.87 \cdot 10^{-1} \pm 0.4 \cdot 10^{-2}$	$0.201 \pm 0.4 \cdot 10^{-2}$
2.00	$0.636 \cdot 10^{-1} \pm 0.1 \cdot 10^{-2}$	$0.3 \pm 0.1 \cdot 10^{-2}$
2.20	$0.735 \cdot 10^{-1} \pm 0.1 \cdot 10^{-2}$	$0.376 \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$
2.40	$0.130 \pm 0.3 \cdot 10^{-2}$	$0.40 \pm 0.4 \cdot 10^{-2}$
2.60	$0.184 \pm 0.9 \cdot 10^{-2}$	$0.259 \pm 0.8 \cdot 10^{-2}$
2.80	$0.233 \pm 0.2 \cdot 10^{-1}$	$0.323 \pm 0.2 \cdot 10^{-1}$
3.00	$0.267 \pm 0.8 \cdot 10^{-2}$	$0.66 \pm 0.9 \cdot 10^{-2}$
3.20	$0.294 \pm 0.1 \cdot 10^{-1}$	$0.47 \pm 0.2 \cdot 10^{-1}$
3.40	$0.317 \pm 0.9 \cdot 10^{-2}$	$0.689 \pm 0.2 \cdot 10^{-1}$
3.60	$0.336 \pm 0.4 \cdot 10^{-1}$	$0.392 \pm 0.4 \cdot 10^{-1}$
3.80	$0.352 \pm 0.5 \cdot 10^{-1}$	$0.408 \pm 0.2 \cdot 10^{-1}$

Tabla C.2: D_2 , $S_{int}(Q, \omega)$, parámetros del mejor ajuste.

Q (\AA^{-1})	Z_Q (THz^{-1})	Γ_Q (THz)	ω_Q (THz)
0.30	$0.168 \cdot 10^{-1} \pm 0.6 \cdot 10^{-3}$	$0.140 \pm 0.1 \cdot 10^{-2}$	$0.599 \pm 0.4 \cdot 10^{-2}$
0.35	$0.229 \cdot 10^{-1} \pm 0.4 \cdot 10^{-3}$	$0.226 \pm 0.5 \cdot 10^{-2}$	$0.745 \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$
0.40	$0.318 \cdot 10^{-1} \pm 0.4 \cdot 10^{-3}$	$0.295 \pm 0.5 \cdot 10^{-2}$	$0.818 \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$
0.50	$0.538 \cdot 10^{-1} \pm 0.9 \cdot 10^{-3}$	$0.496 \pm 0.9 \cdot 10^{-2}$	$0.996 \pm 0.3 \cdot 10^{-2}$
0.60	$0.78 \cdot 10^{-1} \pm 0.4 \cdot 10^{-2}$	$0.641 \pm 0.6 \cdot 10^{-2}$	$0.116 \cdot 10^1 \pm 0.6 \cdot 10^{-1}$
0.70	$0.121 \pm 0.1 \cdot 10^{-2}$	$0.864 \pm 0.8 \cdot 10^{-2}$	$0.120 \cdot 10^1 \pm 0.4 \cdot 10^{-2}$
0.80	$0.168 \pm 0.3 \cdot 10^{-2}$	$0.101 \cdot 10^1 \pm 0.1 \cdot 10^{-1}$	$0.120 \cdot 10^1 \pm 0.9 \cdot 10^{-2}$
0.90	$0.204 \pm 0.4 \cdot 10^{-2}$	$0.112 \cdot 10^1 \pm 0.2 \cdot 10^{-1}$	$0.124 \cdot 10^1 \pm 0.1 \cdot 10^{-1}$
1.00	$0.281 \pm 0.5 \cdot 10^{-2}$	$0.123 \cdot 10^1 \pm 0.2 \cdot 10^{-1}$	$0.120 \cdot 10^1 \pm 0.1 \cdot 10^{-1}$
1.10	$0.296 \pm 0.6 \cdot 10^{-2}$	$0.111 \cdot 10^1 \pm 0.2 \cdot 10^{-1}$	$0.124 \cdot 10^1 \pm 0.1 \cdot 10^{-1}$
1.20	$0.58 \pm 0.1 \cdot 10^{-1}$	$0.142 \cdot 10^1 \pm 0.1 \cdot 10^{-1}$	$0.99 \pm 0.2 \cdot 10^{-1}$
1.40	$0.21 \cdot 10^1 \pm 0.2$	$0.162 \cdot 10^1 \pm 0.1 \cdot 10^{-1}$	$0.47 \pm 0.3 \cdot 10^{-1}$
1.60	$0.6 \cdot 10^1 \pm 0.2 \cdot 10^1$	$0.128 \cdot 10^1 \pm 0.1 \cdot 10^{-1}$	$0.16 \pm 0.3 \cdot 10^{-1}$
1.80	$0.13 \cdot 10^2 \pm 0.5 \cdot 10^1$	$0.102 \cdot 10^1 \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$	$0.5 \cdot 10^{-1} \pm 0.4 \cdot 10^{-2}$
2.00	$0.13 \cdot 10^2 \pm 0.9 \cdot 10^1$	$0.930 \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$	$0.2 \cdot 10^{-1} \pm 0.3 \cdot 10^{-2}$
2.20	$0.12 \cdot 10^2 \pm 0.8 \cdot 10^1$	$0.953 \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$	$0.2 \cdot 10^{-1} \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$
2.40	$0.9 \cdot 10^1 \pm 0.2 \cdot 10^1$	$0.107 \cdot 10^1 \pm 0.3 \cdot 10^{-2}$	$0.10 \cdot 10^{-1} \pm 0.4 \cdot 10^{-2}$
2.60	$0.75 \cdot 10^1 \pm 0.5$	$0.138 \cdot 10^1 \pm 0.8 \cdot 10^{-2}$	$0.400 \pm 0.2 \cdot 10^{-1}$
2.80	$0.6 \cdot 10^1 \pm 0.1 \cdot 10^1$	$0.150 \cdot 10^1 \pm 0.5 \cdot 10^{-1}$	$0.82 \pm 0.8 \cdot 10^{-1}$
3.00	$0.4 \cdot 10^1 \pm 0.2$	$0.156 \cdot 10^1 \pm 0.2 \cdot 10^{-1}$	$0.129 \cdot 10^1 \pm 0.2 \cdot 10^{-1}$
3.20	$0.3 \cdot 10^1 \pm 0.4$	$0.160 \cdot 10^1 \pm 0.5 \cdot 10^{-1}$	$0.130 \cdot 10^1 \pm 0.5 \cdot 10^{-1}$
3.40	$0.29 \cdot 10^1 \pm 0.2$	$0.170 \cdot 10^1 \pm 0.4 \cdot 10^{-1}$	$0.140 \cdot 10^1 \pm 0.5 \cdot 10^{-1}$
3.60	$0.15 \cdot 10^1 \pm 0.6$	$0.17 \cdot 10^1 \pm 0.2$	$0.14 \cdot 10^1 \pm 0.2$
3.80	$0.15 \cdot 10^1 \pm 0.7$	$0.17 \cdot 10^1 \pm 0.2$	$0.14 \cdot 10^1 \pm 0.2$

Tabla C.3: $D_2, S_{inc}(Q, \omega)$, valores de Z_Q, Γ_Q y ω_Q para el mejor ajuste.

Q (\AA^{-1})	Γ_Q (K)	Ω_Q (K)
0.30	6.77 ± 0.05	$30. \pm 1.$
0.35	10.8 ± 0.2	$38. \pm 1.$
0.40	14.2 ± 0.2	$42. \pm 1.$
0.50	23.8 ± 0.4	$53. \pm 1.$
0.60	30.8 ± 0.3	$64. \pm 2.$
0.70	41.5 ± 0.4	71.0 ± 0.4
0.80	48.5 ± 0.5	75.3 ± 0.5
0.90	$54. \pm 1.$	$80. \pm 1.$
1.00	$59. \pm 1.$	82.7 ± 0.5
1.10	$53. \pm 1.$	$75. \pm 1.$
1.20	68.2 ± 0.5	$83. \pm 1.$
1.40	77.8 ± 0.5	$81. \pm 2.$
1.60	61.5 ± 0.5	$62. \pm 4.$
1.80	49.0 ± 0.1	$49. \pm 6.$
2.00	44.7 ± 0.1	$45. \pm 7.$
2.20	45.8 ± 0.1	$46. \pm 7.$
2.40	51.4 ± 0.1	$52. \pm 5.$
2.60	66.3 ± 0.4	$69. \pm 2.$
2.80	$72. \pm 2.$	$82. \pm 4.$
3.00	$75. \pm 1.$	$97. \pm 3.$
3.20	$77. \pm 2.$	$99. \pm 1.$
3.40	$82. \pm 2.$	$106. \pm 1.$
3.60	$83. \pm 10.$	$108. \pm 5.$
3.80	$83. \pm 10.$	$108. \pm 5.$

Tabla C.4: D_2 , $S_{inet}(Q, \omega)$, valores de Γ_Q y Ω_Q en Kelvin para el mejor ajuste.

Q (\AA^{-1})	Γ_{dif} (THz)	x_{dif} (THz^{-1})
0.60	$0.160 \cdot 10^{-1} \pm 0.1 \cdot 10^{-3}$	$0.157 \cdot 10^{-2} \pm 0.7 \cdot 10^{-5}$
0.68	$0.192 \cdot 10^{-1} \pm 0.2 \cdot 10^{-3}$	$0.184 \cdot 10^{-2} \pm 0.1 \cdot 10^{-1}$
0.75	$0.238 \cdot 10^{-1} \pm 0.2 \cdot 10^{-3}$	$0.223 \cdot 10^{-2} \pm 0.2 \cdot 10^{-1}$
0.83	$0.292 \cdot 10^{-1} \pm 0.2 \cdot 10^{-3}$	$0.280 \cdot 10^{-2} \pm 0.2 \cdot 10^{-1}$
0.90	$0.338 \cdot 10^{-1} \pm 0.5 \cdot 10^{-3}$	$0.338 \cdot 10^{-2} \pm 0.5 \cdot 10^{-1}$
0.98	$0.401 \cdot 10^{-1} \pm 0.7 \cdot 10^{-3}$	$0.454 \cdot 10^{-2} \pm 0.7 \cdot 10^{-1}$
1.05	$0.464 \cdot 10^{-1} \pm 0.7 \cdot 10^{-3}$	$0.524 \cdot 10^{-2} \pm 0.7 \cdot 10^{-1}$
1.13	$0.51 \cdot 10^{-1} \pm 0.1 \cdot 10^{-2}$	$0.64 \cdot 10^{-2} \pm 0.1 \cdot 10^{-3}$
1.20	$0.57 \cdot 10^{-1} \pm 0.1 \cdot 10^{-2}$	$0.74 \cdot 10^{-2} \pm 0.1 \cdot 10^{-3}$
1.28	$0.65 \cdot 10^{-1} \pm 0.1 \cdot 10^{-2}$	$0.92 \cdot 10^{-2} \pm 0.2 \cdot 10^{-3}$
1.35	$0.74 \cdot 10^{-1} \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$	$0.116 \cdot 10^{-1} \pm 0.2 \cdot 10^{-3}$
1.43	$0.79 \cdot 10^{-1} \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$	$0.136 \cdot 10^{-1} \pm 0.7 \cdot 10^{-3}$
1.50	$0.90 \cdot 10^{-1} \pm 0.5 \cdot 10^{-2}$	$0.17 \cdot 10^{-1} \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$
1.58	$0.109 \pm 0.7 \cdot 10^{-2}$	$0.24 \cdot 10^{-1} \pm 0.5 \cdot 10^{-2}$
1.65	$0.11 \pm 0.1 \cdot 10^{-1}$	$0.28 \cdot 10^{-1} \pm 0.5 \cdot 10^{-2}$
1.73	$0.126 \pm 0.7 \cdot 10^{-2}$	$0.39 \cdot 10^{-1} \pm 0.5 \cdot 10^{-2}$
1.80	$0.124 \pm 0.5 \cdot 10^{-2}$	$0.53 \cdot 10^{-1} \pm 0.5 \cdot 10^{-2}$
1.88	$0.120 \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$	$0.71 \cdot 10^{-1} \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$
1.95	$0.121 \pm 0.5 \cdot 10^{-2}$	$0.92 \cdot 10^{-1} \pm 0.5 \cdot 10^{-2}$
2.03	$0.123 \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$	$0.116 \pm 0.7 \cdot 10^{-2}$
2.10	$0.121 \pm 0.5 \cdot 10^{-2}$	$0.12 \pm 0.1 \cdot 10^{-1}$
2.18	$0.125 \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$	$0.124 \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$
2.25	$0.128 \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$	$0.115 \pm 0.5 \cdot 10^{-2}$
2.33	$0.125 \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$	$0.87 \cdot 10^{-1} \pm 0.5 \cdot 10^{-2}$

Tabla C.5: D_2 , $S_{dif}(Q, \omega)$, parámetros del mejor ajuste.

Apéndice D

Publicaciones

D.1 Artículos

La realización de esta tesis ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

1. F. J. Bermejo, D. Martín-Marero, J. L. Martínez, F. Batallán, M. García Hernández, F. J. Mompeán. *Observation of high frequency excitations in a molecular glass*. Physics Letters A **150**, 201, (1990).
2. F. J. Bermejo, J. L. Martínez, M. García Hernández, D. Martín, F. J. Mompeán, J. Alonso, W. S. Howells. *Collective low-frequency excitations in a molecular glass*. Europhysics letters, **15** (5), 509, (1991).
3. J. L. Martínez, F. J. Bermejo, M. García Hernández, F. J. Mompeán, E. Enciso, D. Martín. *Collective excitations in a dense dipolar fluid studied by inelastic neutron scattering*. J. Phys. Condensed Matter **3**, 4075, (1991).
4. F. J. Bermejo, J. L. Martínez, D. Martín Marero, F. J. Mompeán, M. García Hernández, A. Chahid. *Collective excitations in liquid deuterium studied by inelastic neu-*

tron scattering. *Physics Letters A* **158**, 253, (1991).

5. D. Martín Marero, F. J. Bermejo, J. L. Martínez, F. Batallán, M. García Hernández, F. J. Mompeán. *High frequency excitations in a molecular glass*. *J. of Molecular Structure* **250**, 413, (1991).

6. F. J. Bermejo, J. L. Martínez, D. Martín Marero, M. García Hernández, F. J. Mompeán. *Observation of propagating collective excitations in a dense dipolar fluid*. *J. of Chem. Phys.* **95**, 5387, (1991).

7. F. J. Bermejo, J. L. Martínez, D. Martín Marero, M. García Hernández, F. J. Mompeán, A. Chahid. *Coherent excitations in liquid deuterium*. *Physica B* **180 & 181**, 845, (1992).

8. F. J. Bermejo, F. J. Mompeán, M. García Hernández, J. L. Martínez, D. Martín-Marero, A. Chahid, G. Senger, M. L. Ristig. *Collective excitations in liquid deuterium: neutron scattering results*. *Physical Review B*, enviado. (1992).

D.2 Capítulos de Libros

Se ha colaborado en dos capítulos del libro: *Spanish Scientific Research Using neutron Scattering Techniques*. Editado por J.C. Gomes-Sal et al. Univ. of Cantabria Publications (1991).

1. F. J. Bermejo, M. García Hernández, F. J. Mompeán, A. Chahid, M. Alvarez, D. Martín, J. Alonso, J. L. Martínez, E. Enciso, N. G. Almarza. *Dynamics Correlations in disordered molecular systems*. Pags. 164-169.

2. F. J. Bermejo, M. García Hernández, F. J. Mompeán, A. Chahid, M. Alvarez, D. Martín, J. Alonso, J. L. Martínez, E. Enciso, N. G. Almarza. *Microscopic structure of molecular fluids by neutron diffraction*. Pags. 170-173.

Bibliografía

- [1] D.G. H. Palevsky, K. Otnes, K.E. Larsson, R. Pauli y R. Stedman, Excitations of Rotons in Helium II by Cold Neutrons, *Physics Review* **108**, 1346, (1957).
- [2] J.L. Yarnell, G.P. Arnold, P.J. Bendt y E.C. Kerr, Energy *vs* Momentum Relation for the Excitations in Liquid Helium, *Phys. Rev. Lett.* **1**, 9, (1958).
- [3] J.L. Yarnell, G.P. Arnold, P.J. Bendt y E.C. Kerr, Excitations in Liquid Helium: Neutron Scattering Measurements, *Physical Review* **113** (6), 1379, (1959).
- [4] D.G. Henshaw, Energy-Momentum Relation in Liquid Helium by Inelastic Scattering of Neutrons, *Phys. Rev. Lett.* **1**, 9, (1958).
- [5] K.Carneiro, M.Nielsen y J.P.McTague, Collective Excitations in Liquid Hydrogen Observed by Coherent Neutron Scattering, *Physical Review Letters* **30**, number 11, 481, (1973).
- [6] J.R.D.Copley y J.M.Rowe, Short-Wavelength Collective Excitations in Liquid Rubidium Observed by Coherent Neutron Scattering, *Physical Review Letters* **32**, number 2, 49, (1974).
- [7] P.A. Egelstaff, *Classical Fluids, Neutron Scattering, Part B, Methods of Experimental Physics*, Vol. 23, Editado por Kurt Sköld y David L. Price, Academic Press, Inc., Reino Unido, (1986).

- [8] G.M. Seidel, H.J. Maris, F.I.B. Williams y J.G. Cardon, Supercooling of Liquid Hydrogen, *Physical Review Letters* **56**, 22, 2380, (1986).
- [9] P. Sindzingre, D.M. Ceperley y M.L. Klein, Superfluidity in Clusters of $p - H_2$ Molecules, *Physical Review Letters* **67**, 14, 1871, (1991).
- [10] R.C. Zeller y R.O. Pohl, Thermal Conductivity and Specific Heat of Noncrystalline Solids, *Physical Review* **4**, 2029, (1971).
- [11] W. A. Phillips, *Amorphous Solids, Low-Temperature Properties*, Springer-Verlag, pag. 1, Editado por W.A. Phillips, Berlín (1981).
- [12] U. Buchenau, Tunneling States and Anharmonic Resonant Modes in Glasses, *Solid State Comm.* **56**, 889, (1985).
- [13] J.B. Suck, H. Rudin, H.J. Güntherodt y H. Beck, Experimental Investigation of the Dispersion of Collective Density Fluctuations near Q_p in a Metallic Glass, *Physical Review Letters* **50**, 49, (1983).
- [14] U. Buchenau, M. Prager, N. Nücker, A.J. Dianoux, N. Ahmad y W.A. Phillips, Low-frequency modes in vitreous silica, *Physical Review B* **34**, 5665, (1986).
- [15] Léon Van Hove, Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles, *Physical Review* **93**, 249, (1954).
- [16] J.P.Hansen e I.R.McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press Inc., Londres (1986).
- [17] J.P.Boon y S.Yip, *Molecular Hydrodynamics*, McGraw-Hill Inc., E.U.A. (1980).
- [18] Kurt Sköld, Small Energy Transfer Scattering of Cold Neutrons from Liquid Argon, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 1023, (1967).
- [19] David L. Price y Kurt Sköld, *Introduction to Neutron Scattering*, Neutron Scattering, Part A, *Methods of Experimental Physics*, Vol. 23, Editado por Kurt Sköld y David L. Price, Academic Press, Inc., Reino Unido, (1986).

- [20] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu y Franck Laloë, Quantum Mechanics, Vol II, Publicado por Hermann y John Wiley & Sons., Francia, (1977).
- [21] G.L.Squires, Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering, Cambridge University Press, E.U.A. (1978).
- [22] S.W.Lovesey, Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter, Vol I, Oxford University Press, E.U.A. (1984).
- [23] Ken Holst Andersen, A Neutron Scattering Study of Liquid Helium-4, Tesis Doctoral, Grenoble, Francia (1991).
- [24] N.W.Ashcroft y N.D.Mermin, Solid State Physics, W.B.Saunders Company, E.U.A. (1976).
- [25] L.D. Landau y E.M. Lifshitz, Curso de Física Teórica, Volumen 5, Física Estadística, Editorial Reverté, España (1988).
- [26] M. Bée, Quasielastic Neutron Scattering, Adam Hilger, IOP Publishing Ltd. (1988)
- [27] Guide to Neutron Research Facilities, Institut Laue-Langevin, Grenoble, Francia (1988)
- [28] J.M. Carpenter y W.B. Yelon, Methods of Experimental Physics Volume 23, Neutron Scattering A, pag. 112 Editado por Skold y Price Academic Press, Inc. Londres, Reino Unido. (1986)
- [29] C.G. Windsor, Methods of Experimental Physics Volume 23, Neutron Scattering A, pag. 199 Editado por Sköld y Price Academic Press, Inc. Londres, Reino Unido, (1986).
- [30] M. Johnson, Report no. 7682, AERE, (1974).
- [31] Söderstrom et al., J. Phys. F., **10**, 368, (1974).
- [32] Program SLAB. Código fuente cortesía del Dr. F. J. Mompeán y de la Dra. M. García-Hernández.
- [33] Programme INGRID. Código fuente cortesía del Dr. F. Rieutord.

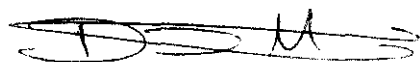
- [34] Programme RESCAL, Institut Laue-Langevin software.
- [35] M.J. Cooper y R. Nathans, The Resolution Function in Neutron Diffractometry. I. The Resolution Function of a Neutron Diffractometer and its Application to Phonon Measurements, *Acta Crystallogr.* **23**, 357, (1967).
- [36] Dorner B., The Normalization of the Resolution Function for Inelastic Neutron Scattering and its Application, *Acta Crystallogr. A* **28**, 319, (1972).
- [37] Program INX, Institut Laue-Langevin software.
- [38] W.H.Press, B.P.Flannery, S.A.Teukolsky, W.T.Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, E.U.A. (1986).
- [39] F.J.Bermejo, D.Martín-Marero, J.L.Martínez, F.Batallán, M.García-Hernández y F.J.Mompeán, Observation of high frequency excitations in a molecular glass, *Physics Letters A* **150**, 201, (1990) y referencias ahí citadas.
- [40] F.J.Bermejo, F.Batallán, E.Enciso, M.García-Hernández, J.Alonso y J.L.Martínez, Coherent Inelastic Neutron Scattering Response from Liquid Methanol, *Europhys. Lett.*, **12**, 129, (1990).
- [41] F.J.Bermejo, F.Batallán, J.L.Martínez, M.García-Hernández y E.Enciso, Collective excitations in liquid methanol studied by coherent inelastic neutron scattering, *J.Phys.:Condens.Matter* **2**, 6659, (1990).
- [42] F.J.Bermejo, F.Batallán, E.Enciso, R.White, A.J.Dianoux y W.S.Howells, Diffusional dynamics of hydrogen-bonded liquids:methanol, *J.Phys.:Condens.Matter* **2**, 1301, (1990).
- [43] F.J. Bermejo, J.L. Martínez, M. García-Hernández, D. Martín, F.J. Mompeán, J. Alonso y W.S. Howells, Collective Low-Frequency Excitations in a Molecular Glass, *Europhys. Lett.*, **15**, 509, (1991) y referencias ahí citadas.
- [44] L.J. Lewis y N.W. Ashcroft, Collective excitations in metallic glasses: A model of dynamic structure, *Physical Review B* **34**, 8477, (1986) y referencias ahí citadas.

- [45] W. Schirmacher y M. Wagener, Dynamics of disordered materials, editado por Richter *et al*, 231, Springer, Berlín, (1989).
- [46] F.J. Bermejo, R. Ramírez, J.L. Martínez, C. Prieto, F. Batallán y M. García-Hernández, J. Phys. Condens. Matter **3**, 569, (1991).
- [47] M. García-Hernández, R. Burriel, F.J. Bermejo, C. Pique y J.L. Martínez, J. Phys. Condens. Matter, enviado, (1992).
- [48] A.B.Bhatia y R.N.Singh, Phonon dispersion in metallic glasses: A simple model, Physical Review B **31**, 4751, (1985).
- [49] J.L. Martínez, F.J. Bermejo, M. García-Hernández, F.J. Mompeán, E. Enciso y D. Martín, Collective excitations in a dense dipolar fluid studied by inelastic neutron scattering, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 4075, (1991).
- [50] F.J. Bermejo, J.L. Matínez, D. Martín, M. García-Hernández, F.J. Mompeán y J. Alonso, Observation of propagating collective excitations in liquid SO_2 , J.Chem. Phys. **95**, 5387, (1991).
- [51] M. Alvarez, F.J. Bermejo, P. Chieux, E. Enciso, M. García-Hernández, N. García y J. Alonso, The equilibrium structure of highly polar molecular liquids. I. SO_2 . Molecular Physics **66**, 397, (1989).
- [52] F. Sokolic, Y. Guissani y B. Guillot, Molecular dynamics simulations of thermodynamic and structural properties of liquid SO_2 , Molecular Physics **56**, 239, (1985).
- [53] W.E. Alley y B.J. Alder, The neutron scattering function for hard spheres, Physical Review A **27**, 3174, (1983) y referencias ahí citadas.
- [54] A. Chandra y B. Bagchi, Collective excitations in a dense dipolar liquid: How important are dipolarons in the polarization relaxation of common dipolar liquids?, J. Chem. Phys. **92**, (1990) y referencias ahí citadas.
- [55] Paul Madden y Daniel Kivelson, A Consistent Molecular Treatment of Dielectric Phenomena, Advances in Chemical Physics **56**, 467, (1984).

- [56] International Critical Tables, Vol 1, (1926),(New York:McGraw-Hill)
- [57] Kim Carneiro, Velocity-autocorrelation function in liquids, deduced from neutron incoherent scattering results, *Physical Review A* **14**, 517, (1976).
- [58] F.J.Bermejo, J.L.Martínez, D.Martín-Marero, F.J.Mompeán, M.García-Hernández y A. Chahid. Collective excitations in liquid deuterium studied by inelastic neutron scattering, *Physics Letters A* **158**, 253, (1990).
- [59] V.F.Sears, Theory of cold neutron scattering by homonuclear diatomic liquids I. Free Rotation, *Canadian Journal of Physics*, **44**, 1279, (1966).
- [60] B. Fåk, K. Guckelsberger, M. Körfer, R. Scherm y A.J.Dianoux, Elementary excitations in superfluid $^3\text{He} - ^4\text{He}$ mixtures: Pressure and temperature dependence, *Physical Review B* **41**, 8732, (1990).
- [61] G.Rickayzen y J.G.Powles, Slow-neutron scattering by molecules. I. Rigid diatomic molecules. *Molecular Physics*, **32**, 301, (1976).
- [62] B.Fåk y B.Dorner, Line shapes, excitation energies, and sum rules for neutron inelastic scattering from phonons, Aceptado en *Z. Phys. B Condensed Matter*, (1992).
- [63] P. A. Egelstaff, B. C. Haywood y F. J. Webb, Molecular motions in liquid and solid hydrogen and deuterium, *Proc. Phys. Soc.* **90**, 681, (1967).
- [64] R. J. Elliot y W. M. Hartmann, Theory of neutron scattering from liquid and solid hydrogen, *Proc. Phys. Soc.* **90**, 671, (1967).
- [65] U. Buchenau, Inelastic Neutron Scattering from Low-Frequency Vibrational Excitations in Amorphous Solids, *Z. Phys. B Condensed Matter* **58**, 181, (1985).
- [66] F.J. Bermejo, J.L. Martínez, D. Martín-Marero, F.J. Mompeán, M. Garcí-Hernández y A. Chahid, Coherent excitations in liquid deuterium, *Physica B* **180 & 181**, 845, (1992).

- [67] W.Langel, D.L. Price, R.O. Simmons y P.E. Sokol, Inelastic neutron scattering from liquid and solid hydrogen at high momentum transfer, *Physical Review B* **38**, 11275, (1988).
- [68] P.M. de Schepper y M.H. Ernst, Self-Diffusion beyond Fick's Law, *Physica* **98A**, 189, (1979).
- [69] P. Verkerk, J.H.Builtjes e I.M.Schepper, Mode-coupling effects in dense hydrogen gas, *Physical Review A* **31**, 1731, (1985).
- [70] H.Stein, H.Stiller y R.Stockmeyer, Phonons, Librons, and the Rotational State $J = 1$ in HCP and FCC Solid Hydrogen by Neutron Spectroscopy, *The Journal of Chemical Physics*, **57**, 1726, (1972).
- [71] H.R.Glyde y E.C.Svenson, *Methods in Experimental Physics*, K.Skold y D.L. Price (Eds.), **23B**, Academic Press, 303, (1987).
- [72] Ch. Morkel y T. Bodensteiner, Shear relaxation in a simple liquid, *J.Phys. Cond. Matter* **2**, SA 251 (1990).
- [73] G. Senger y K. Kürten, Density-Matrix Theory of Supercooled Hydrogen, *Recent Progress in Many-Body Theories*, Vol.1, (Eds.) A.J. Kallio et al, 197, Plenum, New York (1988).
- [74] G. Senger, M.L. Ristig, K. Kürten y C.E. Campbell, Helium at Nonzero Temperatures: a Variational Density-Matrix Approach for Bose Fluids, *Physical Review B* **33**, 7562, (1986).
- [75] G. Senger, M.L. Ristig, C.E. Campbell y J.W. Clark, *Ann. Phys. (N.Y.)*, en prensa, (1992).
- [76] P.C. Souers, Cryogenic Hydrogen Data Pertinent to Magnetic Fusion Energy, Lawrence Livermore Laboratory Report UCRL-52628 (1979).
- [77] K.S. Pedersen y K. Carneiro, Collective Excitations of Normal Liquid ^4He , at 3.1 K, Studied by Neutron Inelastic Scattering, *Phys. Rev. B* **22**, 191,(1980).

- [78] M. Nielsen, *Phys. Rev. B* **7**, 1626,(1973),
- [79] F.J. Bermejo, F.J. Mompeán, M. García-Hernández, J.L. Martínez, D. Martín-Marero, A. Chahid, G. Senger y M.L. Ristig, *Collective Excitations in Liquid Deuterium: Neutron Scattering and Correlated Density Matrix Results. Phys. Rev. B*, enviado, (1992).
- [80] M.García-Hernández, R. Burriel, F.J. Bermejo, C. Pique, J.L. Martínez, *J.Phys. Cond. Matter*, enviado, (1992).

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. Bermejo', written in a cursive style.

Reunido el Tribunal que suscribe
en el día de la fecha acordó cali-
ficar la presente Tesis Doctoral
con la censura de - *Apto con laude por unanimidad*

Madrid, 25 de Noviembre 1992

Isabel Gonzalo

J. Polanco

J. Martínez

*Antonio
García*

J. H.