

# Excitaciones Elementales en Fases Desordenadas del Metanol

MEMORIA

presentada por

Jesús Alonso Sánchez

para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

Director:

Dr. Francisco Javier Bermejo Barrera

*Profesor de Investigación*

Instituto de Estructura de la Materia

Consejo Superior de Investigaciones Científicas



\* 5 3 0 9 5 4 9 2 2 4 \*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

Universidad Complutense de Madrid

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Física

Madrid, a 11 de Agosto de 1994

# Excitaciones Elementales en Fases Desordenadas del Metanol

MEMORIA

presentada por

Jesús Alonso Sánchez

para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

Director:

Dr. Francisco Javier Bermejo Barrera

Profesor de Investigación

Instituto de Estructura de la Materia

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Universidad Complutense de Madrid

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Física

Madrid, a 11 de Agosto de 1994

# Excitaciones Elementales en Fases Desordenadas del Metanol

Esta Tesis ha sido escrita usando  $\text{T}_E\text{X}$  y  $\text{L}^{\text{A}}\text{T}_E\text{X}$

*A M.A.M. y M.S.S.,  
quienes decidieron que yo fuera*

# Indice

<b>Prólogo</b>	<b>xi</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>xv</b>
<b>Glosario de símbolos, acrónimos, ...</b>	<b>xvii</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
1.1. El enlace de hidrógeno . . . . .	5
1.2. El metanol . . . . .	9
1.2.1. Fases condensadas del metanol . . . . .	10
1.3. Técnicas experimentales . . . . .	12
<b>Fundamentos Teóricos</b>	<b>15</b>
<b>2. Dispersión de neutrones</b>	<b>17</b>
2.1. Un “experimento” de dispersión . . . . .	19
2.1.1. Restricciones cinemáticas . . . . .	21
2.1.2. Secciones eficaces . . . . .	23
2.2. Teoría de la dispersión de neutrones . . . . .	25
2.2.1. La fórmula maestra . . . . .	27
2.2.2. Dispersión nuclear . . . . .	29
2.2.3. Representación en tiempo real . . . . .	30

2.3. Funciones de dispersión . . . . .	33
2.3.1. Dispersión coherente e incoherente . . . . .	34
2.3.2. Correlaciones átomo-átomo . . . . .	37
2.3.3. Propiedades de $S(\vec{Q}, \omega)$ . . . . .	38
2.4. Funciones de van Hove . . . . .	39
2.4.1. Generalización a sustancias poliatómicas . . . . .	43
2.5. Aproximación clásica . . . . .	43
2.5.1. Correcciones semiclásicas . . . . .	44
2.6. Instalaciones para realizar experimentos con neutrones . . . . .	46
2.6.1. Institut Max von Laue – Paul Langevin . . . . .	47
2.6.2. Rutherford Appleton Laboratory . . . . .	52
2.7. Corrección de los datos experimentales . . . . .	55
<b>3. Simulaciones por ordenador</b>	<b>59</b>
3.1. Ingredientes esenciales . . . . .	60
3.1.1. Potenciales efectivos . . . . .	61
3.1.2. Condiciones de contorno periódicas . . . . .	62
3.1.3. Truncado del potencial . . . . .	65
3.1.4. Imágenes mínimas . . . . .	66
3.2. Elección de un potencial para metanol . . . . .	68
3.2.1. El potencial de Haughney <i>et al.</i> . . . . .	70
3.2.2. Potencial H1 modificado . . . . .	73
3.3. Integración de las ecuaciones de movimiento . . . . .	78
<b>4. Funciones de correlación clásicas</b>	<b>81</b>
4.1. Correlaciones temporales . . . . .	82
4.1.1. Función de autocorrelación de velocidades . . . . .	86
4.2. Correlaciones en el espacio y el tiempo . . . . .	90

4.2.1. Representaciones atómica y molecular . . . . .	94
4.2.2. Variables dinámicas de interés . . . . .	96
4.2.3. Límites a $Q$ bajo . . . . .	98
4.3. Correlaciones espaciales . . . . .	101
4.4. Cálculo de funciones de correlación mediante simulaciones . . . . .	102
4.5. Funciones de correlación colectivas de centros de masas . . . . .	104
<b>Resultados</b>	<b>109</b>
<b>5. Datos técnicos</b>	<b>111</b>
5.1. Detalles de las simulaciones . . . . .	111
5.2. Estimación de errores en simulación . . . . .	114
5.3. Experimentos de dispersión cuasielástica de neutrones . . . . .	117
5.3.1. $CD_3OH$ y $CD_3OD$ líquidos . . . . .	117
5.3.2. $CD_3OH$ y $CD_3SH$ líquidos . . . . .	118
5.4. Experimentos de dispersión inelástica de neutrones . . . . .	119
5.4.1. Metanol en fase líquida . . . . .	119
5.4.2. Metanol/6% agua amorfo . . . . .	120
<b>6. Propiedades estáticas, estructura y enlaces de hidrógeno</b>	<b>125</b>
6.1. Propiedades estáticas . . . . .	125
6.2. Análisis de la red de enlaces de hidrógeno . . . . .	129
6.2.1. Estructura de la red en el líquido . . . . .	131
6.2.2. Dinámica del enlace de hidrógeno . . . . .	135
6.3. Estructura . . . . .	140
6.3.1. Funciones de distribución radial . . . . .	140
6.3.2. Factor de estructura estático . . . . .	146

<b>7. Dinámica de partícula única</b>	<b>151</b>
7.1. Metanol líquido . . . . .	151
7.1.1. Dispersión cuasielástica de neutrones . . . . .	151
7.1.2. Dinámica de centros de masa simulada . . . . .	165
7.2. Metanol amorfo y policristalino . . . . .	175
7.2.1. Dispersión incoherente de neutrones . . . . .	175
7.2.2. Dinámicas molecular y reticular . . . . .	180
7.2.3. Comparación de los cálculos con los experimentos . . . . .	188
7.2.4. Capacidad calorífica . . . . .	192
<b>8. Dinámica colectiva</b>	<b>201</b>
8.1. Dispersión inelástica de neutrones . . . . .	201
8.1.1. Metanol-d4 líquido . . . . .	201
8.1.2. Metanol-d4 amorfo . . . . .	212
8.2. Dinámica colectiva de centros de masa . . . . .	221
8.2.1. Fluctuaciones de densidad y corriente longitudinal . . . . .	222
8.2.2. Fluctuaciones de corriente transversal . . . . .	230
8.2.3. Modelado de $S_{cm}(Q, \omega)$ . . . . .	233
8.3. Cálculos de la función de dispersión coherente: $S_{coh}(Q, \omega)$ . . . . .	240
8.3.1. Resultados de dinámica reticular para el policristal . . . . .	240
8.3.2. Cálculo de $S_{coh}(Q, \omega)$ mediante simulaciones . . . . .	243
8.4. Propiedades dieléctricas . . . . .	253
<b>Conclusiones</b>	<b>261</b>
<b>Apéndices</b>	<b>267</b>
A. Alternativas a la celda de simulación cúbica . . . . .	269
B. Cálculos de dinámica de red . . . . .	273
C. Influencia de la hidrogenación . . . . .	277

C.1. Dispersión de neutrones . . . . . 277

C.2. Dinámica molecular . . . . . 280

D. Influencia de los grados de libertad internos . . . . . 283

E. Publicaciones a que ha dado lugar esta Tesis . . . . . 289

**Bibliografía**

# Prólogo

El trabajo de investigación objeto de esta Tesis constituye un ejemplo de la manera de proceder en el estudio de la materia condensada en la actualidad. En el estudio de las excitaciones elementales del metanol, llevado a cabo por nuestro grupo, se ha hecho uso de técnicas de naturaleza muy diversa:

- Experimentales: **dispersión de neutrones**, calorimetría, y relajaciones hipersónica y dieléctrica.
- Seudo-experimentales: simulaciones por ordenador mediante las técnicas de **dinámica molecular** y dinámica reticular.
- Teóricas: en aquellos casos en que existen modelos teóricos, estos se han comparado con los datos experimentales y seudo-experimentales aludidos anteriormente.

Habiendo contribuido el autor con la realización y análisis de algunos de los experimentos de neutrones; y la simulación de las fases líquida y vítrea del metanol mediante la técnica de la dinámica molecular.

Quizás la mayor dificultad en el estudio de las fases desordenadas de la materia (líquidos y amorfos) es la casi total ausencia de modelos teóricos, aplicables a sustancias moleculares, de alguna utilidad práctica. Es en esta laguna teórica donde las

técnicas de simulación por ordenador encuentran su mayor campo de aplicación ya que los resultados obtenidos mediante esta técnica: por una parte, permiten discriminar entre los diferentes modelos teóricos propuestos; y por otra, ayudan a interpretar los datos experimentales obtenidos mediante experimentos de dispersión. En este sentido, no deja de sorprender que simulaciones clásicas usando potenciales intermoleculares relativamente sencillos sean capaces de reproducir de forma satisfactoria muchas de las propiedades de sistemas tan complejos como son las sustancias moleculares capaces de formar enlaces de hidrógeno.

El metanol es una de las sustancias moleculares que mejor se pueden estudiar experimentalmente en la actualidad ya que la molécula está compuesta solamente de seis átomos. Dado que los ordenadores digitales modernos permiten simular fácilmente sistemas de 100–1 000 moléculas de este tamaño, es posible abordar un estudio conjunto usando dispersión de neutrones, dinámica molecular y dinámica reticular. Este hecho ha permitido la obtención de una gran cantidad de información sobre el estado vítreo ya que los materiales amorfos tradicionales (polímeros, aleaciones, ...) suelen estar formados por unidades mucho más complejas y su análisis resulta, a menudo, sumamente complicado.

La nomenclatura empleada a lo largo de esta Tesis no difiere significativamente de la empleada en los textos básicos que se detallan a continuación [especialmente del de Hansen y McDonald], y que cubren en gran medida el contexto de este estudio. No obstante, el lector interesado puede encontrar en la página (xvii) y siguientes una lista casi exhaustiva de los símbolos, abreviaturas y unidades más importantes que se han empleado.

Al escribir esta Tesis se ha intentado hacerla auto-contenida, aunque para ello necesariamente se ha tenido que tomar parte del material más formal de textos estándar. En especial, el tratamiento teórico de la dispersión de neutrones de la Sección

2.2 ha sido tomado de la Ref. 1. También, al elaborar las Secciones 4.1 y 4.2, me he tomado la libertad de extraer gran parte del material del excelente libro de Hansen y McDonald. Algunas figuras y tablas han sido adaptadas de fuentes bibliográficas, mencionándose su procedencia al pie de las mismas.

## Bibliografía básica

M P Allen y D J Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, (Clarendon Press, Oxford, 1987).

J P Boon y S Yip, *Molecular Hydrodynamics*, (McGraw-Hill, New York, 1982).

P A Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State*, (Academic Press, London, 1967).

J P Hansen e I R McDonald, *Theory of Simple Liquids, 2nd edition*, (Academic Press, London, 1986).

S W Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, (Clarendon Press, Oxford, 1984).

C G Windsor, *Pulsed Neutron Scattering*, (Taylor & Francis, London, 1981).



# Agradecimientos

Este trabajo, como casi todos, no se hubiese podido llevar a cabo sin el apoyo —directo e indirecto— y colaboración de gran número de personas y entidades.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mi hermano José Luis el haber despertado mi interés por la ciencia durante mi adolescencia y el permitirme usar su ordenador para mecanografiar esta tesis. También a D. Iñigo Aguirre quién, con sus clases de química en C.O.U., me decantó hacia el campo de la química-física. El Dr. Eduardo Enciso me ofreció la oportunidad de iniciarme en el campo de la investigación junto a él y dirigió mi Tesina<sup>1</sup>; además, me puso en contacto con el Dr. Francisco Javier Bermejo quién finalmente sería mi director de Tesis. A este último, agradezco todo el esfuerzo, el tiempo y la paciencia invertidos en mí durante estos años.

En segundo lugar, he de agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de una beca de Formación de Postgrado en el Extranjero con duración de cuatro años. Esta me permitió realizar la mayor parte del trabajo de investigación que aquí se presenta en la División Científica de ISIS, perteneciente al Laboratorio Rutherford Appleton (Oxfordshire, Reino Unido). Allí, bajo la supervisión del Dr. William Spencer Howells dispusimos de tiempo de medida para realizar experimentos de dispersión de neutrones así como de los recursos computacionales necesarios para el tratamiento de los datos experimentales y la realización de simulaciones por ordenador usando el

---

<sup>1</sup>Presentada en el departamento de Química-Física de esta Facultad.

método de dinámica molecular. Deseo agradecer a los científicos, los técnicos y los gurús informáticos adscritos a ISIS la colaboración que en todo momento nos brindaron.

Durante mis años ingleses compartí despacho, trabajo y gran cantidad de vivencias con los Drs. Mar García Hernández y Federico José Mompeán —hoy día en el C.S.I.C.—. También han contribuido a hacer más llevadero el “exilio” en Oxfordshire: Dr. José Bordes, Dra. Carmen García, Dr. Benjamín Montesinos, Dr. Alberto Loarte, Dr. Ramón Martín, Mr. Goran Perinic, Mr. Garry Budin, Dra. Magdalena Alonso, . . .

De entre mis compañeros y amigos en esta Facultad me gustaría agradecer de manera especial a los doctores Noé García Almarza, Carmen Arribas, Marta Alvarez, y Enrique Lomba su comprensión, apoyo y algunas observaciones interesantes relativas a mi trabajo. También espero que ninguno de ellos falte el día de la lectura de mi Tesis.

Finalmente, aunque no vinculados directamente con mi labor investigadora, deseo expresar mi agradecimiento a mis amigos por seguir siéndolo tras varios años de residencia en el extranjero; a mi familia en general, por su apoyo constante; y especialmente a mi padre que siempre me ha apoyado tanto moral como económicamente durante estos largos años de estudio.

Jesús Alonso

11 de Agosto de 1994

# Glosario de símbolos, ...

A continuación se da una lista de los símbolos, acrónimos, etc. empleados con mayor frecuencia a lo largo de esta Tesis. No se han incluido aquellos símbolos que aparecen localmente en una única sección los cuales se definen *in situ*; sin embargo, la lista contiene la mayoría de los símbolos globales (es decir, que aparecen en más de una sección o capítulo).

## Símbolos

### Alfabeto Latino

$a_i, b_i, c_i$	Coordenadas del átomo $i$ en el sistema de ejes principales de inercia.
$\vec{a}_i$	Aceleración del átomo $i$ .
$\vec{A}_\alpha$	Aceleración de la molécula $\alpha$ .
$b_i$	Longitud de dispersión del átomo $i$ .
$\bar{b}_i$	Longitud de dispersión <b>coherente</b> para los átomos del elemento o isótopo de tipo $i$ .
$c$	Velocidad de la luz en el vacío, $2.997925 \times 10^8$ m/s.
$C_V$	Capacidad calorífica a volumen constante.
$d\sigma/d\Omega$	Sección eficaz diferencial.

$d^2\sigma/d\Omega dE$	Doble sección eficaz diferencial.
$ e $	Carga eléctrica del protón, $1.602177 \times 10^{-19}$ C.
$E$ ó $\Delta E$	Energía transferida.
$\vec{f}_i$	Fuerza actuando sobre el átomo $i$ .
$F(Q, t)$	Función intermedia de dispersión clásica.
$g(r)$	Función de distribución radial entre pares de partículas.
$G(r, t)$	Función de van Hove.
$h$	Constante de Planck, $6.62620 \times 10^{-34}$ J s.
$\hbar = h/2\pi$	Constante de Planck/ $2\pi$ , $1.05459 \times 10^{-34}$ J s.
$I(Q, t)$	Función intermedia de dispersión cuántica.
$I_a, I_b, I_c$	Momentos principales de inercia.
$\vec{j}_A(\vec{r}, t)$	Corriente microscópica de la variable dinámica $A$ .
$J(Q, t)$	Función de autocorrelación de una corriente microscópica.
$J(Q, \omega)$	Espectro de una FAC de una corriente microscópica.
$k_0, k_1$	Módulo de los vectores de ondas inicial y final del neutrón.
$\vec{k}_0, \vec{k}_1$	Vectores de ondas inicial y final del neutrón.
$k_B$	Constante de Boltzmann, $1.38062 \times 10^{-23}$ J K <sup>-1</sup> .
$L$	Longitud de la arista de la celda de simulación cúbica.
$m_i$	Masa del átomo $i$ .
$M$	Masa molecular.
$\vec{M}$	Momento dipolar total en la celda de simulación.
$n(\omega)$	Factor de ocupación de Bose: $(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1}$ .
$n_a, n_c, n_q$	Número de átomos ( $n_a$ ), centros de interacción ( $n_c$ ) o cargas ( $n_q$ ) por molécula.
$N, N_a$	Número de átomos en la celda de simulación: $n_a \times N_m$ .
$N_A$	Número de Avogadro, $6.02217 \times 10^{23}$ mol <sup>-1</sup> .

$N_m$	Número de moléculas en la celda de simulación.
$Q$	Momento transferido (en unidades de $\hbar$ ).
$Q_p$	Valor de $Q$ al que el factor de estructura estático $S(Q)$ tiene su máximo principal [ $\sim 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ para el metanol].
$q_i$	Carga eléctrica del átomo/centro $i$ .
$r$	Coordenada radial o distancia.
$\vec{r}$	Coordenada espacial.
$\vec{r}_i$	Posición del átomo $i$ .
$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$	Vector entre átomos $i$ y $j$ .
$r_{ij} =  \vec{r}_{ij} $	Distancia entre átomos $i$ y $j$ .
$R = N_A k_B$	Constante de los gases, 8.3144 J/K mol.
$R_L, R_U$	Parámetros de la función moduladora, $S(x)$ .
$\vec{R}_\alpha$	Posición de la molécula $\alpha$ .
$\vec{R}_{\alpha\beta} = \vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta$	Vector entre los centros de masa de las moléculas $\alpha$ y $\beta$ .
$R_{\alpha\beta} =  \vec{R}_{\alpha\beta} $	Distancia entre los centros de masa de las moléculas $\alpha$ y $\beta$ .
$S(Q)$	Factor de estructura estático.
$S(x)$	Función “moduladora”.
$S(Q, \omega)$	Factor de estructura dinámico.
$\vec{s}_{i\alpha} = \vec{r}_{i\alpha} - \vec{R}_\alpha$	Vector de posición del átomo $i$ perteneciente a la molécula $\alpha$ relativo al centro de masas molecular.
$t$	Tiempo.
$T$	Temperatura absoluta.
$U_{\alpha\beta}(\vec{r}_{i\alpha}, \vec{r}_{j\beta})$	Potencial entre pares de moléculas modulado por la función $S(x)$ [Ec. (3.3)].
$U'_{\alpha\beta}(\vec{r}_{i\alpha}, \vec{r}_{j\beta})$	Idem incluyendo el campo de reacción [Ec. (3.6)].
$U_{\alpha\beta}^{\text{CR}}(\vec{r}_{i\alpha}, \vec{r}_{j\beta})$	Potencial entre pares de moléculas debido al campo de reacción.

$U_{\alpha\beta}^{\text{H1}}(\vec{r}_{i\alpha}, \vec{r}_{j\beta})$	Potencial entre pares de moléculas de Haughney <i>et al.</i>
$\vec{v}_i$	Velocidad del átomo $i$ .
$\vec{v}_{i\alpha}^{\text{rot}} = \vec{v}_{i\alpha} - \vec{V}_\alpha$	Componente rotacional de la velocidad del átomo $i$ perteneciente a la molécula $\alpha$ .
$\vec{V}_\alpha$	Velocidad de la molécula $\alpha$ .
$Z(\omega)$	Densidad de estados vibracional.

## Alfabeto Griego

$\beta = (\kappa_{\text{B}}T)^{-1}$	Inverso de $\kappa_{\text{B}}$ veces la temperatura absoluta.
$\delta t$	Paso de tiempo empleado para integrar las ecuaciones de movimiento.
$\delta_{ij}$	Delta de Kronecker.
$\delta(x)$	Función delta de Dirac.
$\epsilon, \epsilon(0)$	Constante dieléctrica estática; es decir, a frecuencia cero (relativa al vacío).
$\epsilon(\omega)$	Constante dieléctrica dependiente de la frecuencia (relativa al vacío).
$\epsilon_0 = 10^7/4\pi c^2$	Permitividad del vacío, $8.8544 \times 10^{-12} \text{ N}^{-1}\text{m}^{-2}\text{C}^2$ .
$\epsilon_{\text{CR}}$	Constante dieléctrica del campo de reacción (relativa al vacío).
$\lambda$	Longitud de onda.
$\mu$	Momento dipolar de una molécula [para el modelo H1 de Haughney <i>et al.</i> del metanol, $\mu = 2.33 \text{ D}$ ].
$\vec{\mu}_\alpha$	Vector momento dipolar de la molécula $\alpha$ .
$\nu = \omega/2\pi$	Frecuencia.
$\tilde{\nu} = \nu/c$	Número de ondas.
$\rho$	Densidad de número.

$\rho_A(\vec{r}, t)$	Densidad microscópica de la variable dinámica $A$ .
$\sigma_s^i, \sigma_c^i, \sigma_i^i$	Sección eficaz de dispersión total ( $\sigma_s^i$ ), coherente ( $\sigma_c^i$ ) o incoherente ( $\sigma_i^i$ ) para los átomos tipo $i$ .
$\psi_i(t)$	Función de autocorrelación de velocidades para la partícula $i$ .
$\psi_i(\omega)$	Espectro de la FAC de velocidades para la partícula $i$ .
$\omega$	Frecuencia angular.
$\omega_0$	Segundo momento reducido de $S(Q, \omega)$ .
$\omega_4$	Cuarto momento reducido de $S(Q, \omega)$ .
$\vec{\omega}_\alpha$	Velocidad angular de la molécula $\alpha$ .
$\Omega_0^i$	Frecuencia de Einstein para la partícula $i$ .

## Subíndices y superíndices

Las variables y/o propiedades de las partículas se denotan mediante los índices:

$i (j)$	Magnitud correspondiente al átomo $i (j)$ .
$i\alpha (j\beta)$	Idem al átomo $i (j)$ perteneciente a la molécula $\alpha (\beta)$ .
$\alpha (\beta)$	Magnitud correspondiente a la molécula $\alpha (\beta)$ .

El resto de los subíndices y superíndices empleados son:

*	Complejo conjugado.
$cl$	Magnitud definida clásicamente.
$cm$	Magnitud de centros de masa.
$coh$	Componente coherente.
CR	Magnitud del campo de reacción.
DM	Magnitud calculada por dinámica molecular.
$ef$	Magnitud efectiva.
$el$	Componente o contribución elástica.
$id$	Magnitud de gas ideal.

<i>inc</i>	Componente incoherente.
<i>ℓ</i>	Componente longitudinal.
<i>norm</i>	Función normalizada a 1 para $t = 0$ .
<i>self</i>	Magnitud de partícula única.
<i>t</i>	Componente transversal.
$\alpha, \beta$	Componentes cartesianas de un vector o de un tensor.

## Convenciones especiales

$a^*$	Complejo conjugado de $a$ .
$\dot{a}, \ddot{a}, \dots$	Derivadas primera, segunda, ... de $a$ con respecto al tiempo.
$\vec{a}$	Vector $a$ .
$\hat{a} = \vec{a}/ \vec{a} $	Vector unitario en la dirección de $\vec{a}$ .
$\vec{a} \cdot \vec{b}$	Producto escalar de dos vectores.
$\vec{a} \wedge \vec{b}$	Producto vectorial de dos vectores.
$f \otimes g$	Convolución de las funciones $f$ y $g$ .
$\delta a = a - \langle a \rangle$	Parte fluctuante de $a$ .
$\Im(a)$	Parte imaginaria de $a$ .
$\mathcal{O}(x)$	Orden de $x$ . En fórmulas, denota términos —sin especificar— de orden $x$ y órdenes superiores.
$\Re(a)$	Parte real de $a$ .

## Abreviaturas y acrónimos

DM	Dinámica Molecular.
DR	Dinámica Reticular; excepto en el Apéndice A en que se usa para Dodecaedro Rómbico.
EH	Enlace(s) de Hidrógeno.

FAC	Función de AutoCorrelación.
FACV	Función de AutoCorrelación de Velocidades.
FDR	Función de Distribución Radial.
FORTTRAN	Lenguaje de programación de ordenadores usado frecuentemente por científicos e investigadores.
FWHM	Anchura a mitad del máximo (del inglés <i>Full Width at Half Maximum</i> ).
HWHM	Semianchura a mitad del máximo (del inglés <i>Half Width at Half Maximum</i> ).
ILL	Institut Max von Laue-Paul Langevin, Grenoble, Francia.
INS	Dispersión inelástica de neutrones (del inglés <i>Inelastic Neutron Scattering</i> ).
MC	Monte Carlo.
QENS	dispersión de neutrones cuasielástica (del inglés <i>QuasiElastic Neutron Scattering</i> ).
RAL	Rutherford Appleton Laboratory, Didcot, Reino Unido.
RATTLE	Algoritmo para implementar ligaduras holonómicas.
RMN	Resonancia Magnética Nuclear.

## Nota sobre unidades de energía

Lamentablemente no existe una unidad de energía que sea usada unánimemente por toda la comunidad científica vinculada a la dispersión de neutrones. A menudo, la energía de los neutrones,  $E$ , o la energía transferida,  $\Delta E$ , es expresada en unidades tales como: meV, THz, K, etc. Las distintas unidades se pueden relacionar mediante las expresiones:

$$E \text{ ó } \Delta E = \hbar\omega = h\nu = hc\bar{\nu} = k_B T = \frac{\hbar^2}{2m\lambda^2}$$

Magnitud	Definición	Unidad	Valor para:	
			$E = 1 \text{ meV}$	$\nu = 1 \text{ THz}$
Energía, $E$	$E$	meV	1	4.14
Frecuencia angular, $\omega$	$E/\hbar$	$10^{12} \text{ rad/s}$	1.5193	6.2832
Frecuencia, $\nu$	$E/h$	THz	0.24180	1
Número de ondas, $\tilde{\nu}$	$E/hc$	$\text{cm}^{-1}$	8.0655	33.35
Temperatura, $T$	$E/k_B$	K	11.605	48.02
Longitud de onda, $\lambda$	$h/\sqrt{2mE}$	Å	9.04	37.43

Magnitudes y unidades frecuentemente empleadas en dispersión de neutrones para expresar energías [Tabla adaptada de la Ref. 1.]

Por tanto, es frecuente usar  $E$ ,  $\omega$ ,  $\nu$ , ... como sinónimos en los estudios de dispersión de neutrones. Los factores de conversión necesarios se dan en la Tabla adjunta.

Otro punto que merece consideración son las integrales de alguna función  $f(E)$  cuando se usa alguna otra magnitud *energética* alternativa,  $\xi$

$$\int f(E) dE = \int f'(\xi) d\xi$$

donde  $f'(\xi) = f(E(\xi)) \frac{dE(\xi)}{d\xi}$  y siendo  $E(\xi)$  la relación que liga estas dos magnitudes (véase más arriba).

## Unidades y su equivalencia en unidades SI

Å	Angstromio o ángstrom, $10^{-10} \text{ m}$ .
Å <sup>-1</sup>	Angstrom recíproco, $10^{10} \text{ m}^{-1}$ .
Atm	Atmósfera, $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ .
cal	Caloría, 4.1840 J.
cm <sup>-1</sup>	Unidad usada para expresar números de ondas, $10^2 \text{ m}^{-1}$ .

D	Debye, $3.33567 \times 10^{-30}$ mC.
eV	electrón-voltio, $1.602177 \times 10^{-19}$ J.
g/cm <sup>3</sup>	gramos por centímetro cúbico, $10^3$ kg/m <sup>3</sup> .
kcal/mol	kilocalorías por mol, 4.1840 kJ/mol.
meV	mieletrón-voltio, $1.602177 \times 10^{-22}$ J.
u.m.a.	Unidad de Masa Atómica, $1.660540 \times 10^{-27}$ kg.

There are therefore Agents in Nature able to make the Particles of Bodies stick together by very strong Attractions. And it is the Business of experimental Philosophy to find them out.

*Sir Isaac Newton*



# Capítulo 1

## Introducción

Durante las últimas tres décadas nuestro conocimiento de los estados líquido y amorfo se ha incrementado notablemente. Una gran parte de este progreso ha sido posible gracias a los experimentos de dispersión de neutrones y a las simulaciones por ordenador que permiten estudiar su dinámica en una escala de distancias y energías del orden del espaciado interatómico y de energías térmicas, respectivamente. A pesar de este progreso, uno de los retos más importantes de la física de la materia condensada continúa siendo el desarrollo de modelos teóricos útiles para describir la dinámica microscópica en sustancias moleculares. En el caso de sustancias monoatómicas se ha llegado a una comprensión básica de su dinámica microscópica y actualmente se dispone de modelos teóricos bastante realistas como son la hidrodinámica generalizada y las teorías basadas en el formalismo del operador de proyección [2-4]. Sin embargo, la complejidad dinámica de las sustancias moleculares ha impedido, hasta el momento, un avance similar; siendo únicamente posible emplear un enfoque de carácter empírico —como el empleado en este estudio— y analizar los experimentos de dispersión de neutrones en términos de modelos simples.

Por una parte, las fuerzas intermoleculares carecen de la simetría esférica característica de las sustancias monoatómicas siendo con frecuencia muy anisótropas. Por

otra parte, aunque la dinámica de los centros de masa de las moléculas podría ser *a priori* similar a la de sustancias monoatómicas; sin embargo, los movimientos atómicos se complican mucho ya que los movimientos de rotación y vibración aparecen superpuestos —y frecuentemente acoplados— a los del centro de masas. Como consecuencia de esto, hoy en día aún no se dispone de ninguna aproximación teórica aplicable en el intervalo de distancias y tiempos accesibles mediante dispersión de neutrones y simulación por dinámica molecular.

Las sustancias moleculares con enlaces de hidrógeno constituyen sistemas idóneos para estudiar las diferencias en la dinámica, con respecto a las sustancias monoatómicas, ya que los enlaces de hidrógeno son interacciones especialmente fuertes y anisótropas que realzan y exageran las diferencias entre las sustancias asociadas y las no asociadas. Así pues, el estudio de estos sistemas puede ayudar a responder cuestiones tales como: ¿en qué forma se lleva a cabo el paso del régimen hidrodinámico (distancias y tiempos muy grandes) al de partícula libre (*idem* muy pequeños) en sustancias moleculares?, ¿qué ocurre con los modos hidrodinámicos —fundamentalmente los acústicos— en el proceso?, ...

Muchas sustancias con enlaces de hidrógeno pueden prepararse en fase amorfa en el laboratorio con relativa facilidad. Conceptualmente los vidrios pueden visualizarse como líquidos en que los procesos de relajación tienen lugar en escalas de tiempo macroscópicas. No obstante, presentan comportamientos anómalos universales a baja temperatura; siendo la más importante el exceso de capacidad calorífica (con respecto al cristal). Aunque existen algunos modelos que predicen cualitativamente este comportamiento (sobre todo por debajo de 1 K) aún se desconocen los mecanismos microscópicos responsables de las anomalías.

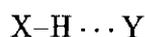
Aunque tanto el estado líquido como el amorfo carecen de orden de largo alcance, ambas fases poseen entornos moleculares (primeros vecinos) más o menos similares a

los de los cristales. Esta similitud de entornos moleculares nos lleva a preguntarnos si algunos de los modos ópticos de carácter localizado podrían sobrevivir en los estados vítreo y líquido si bien amortiguados. La información proveniente de cálculos de dinámica reticular resulta muy valiosa para ayudar a responder estas preguntas.

## 1.1. El enlace de hidrógeno

Las sustancias compuestas por moléculas capaces de formar enlaces de hidrógeno entre ellas han atraído frecuentemente la atención de los investigadores ya que presentan comportamientos diferentes del resto de sustancias moleculares. En tiempos recientes, el aumento espectacular de la potencia de cálculo de los ordenadores digitales ha permitido llevar a cabo estudios de estas sustancias mediante simulación por ordenador que complementan los datos experimentales. Esto ha reavivado enormemente un campo de por sí activo y ha permitido profundizar en el conocimiento de las propiedades dinámicas, tanto de partícula única como colectivas, de este tipo de sustancias (véase por ejemplo la Ref. 5).

Por enlace de hidrógeno se entienden las interacciones específicas que tienen lugar cuando átomos de elementos electronegativos (tales como nitrógeno, oxígeno, fluor y cloro) interaccionan con átomos de hidrógeno —o cualquiera de sus isótopos— con los que no están químicamente enlazados; particularmente cuando estos últimos están a su vez unidos químicamente a átomos electronegativos. El enlace de hidrógeno (EH) que representaremos genéricamente por



es muy direccional, con una marcada tendencia hacia la linearidad. Las energías típicas de los enlaces de hidrógeno son del orden de 20 kJ/mol: intermedias entre las interacciones de van der Waals (1–2 kJ/mol) y los enlaces químicos covalentes ( $\sim 400$  kJ/mol) [6].

La fortaleza de los enlaces de hidrógeno es suficiente para que a temperaturas relativamente bajas estos enlaces no se puedan romper por efecto de la agitación térmica de las moléculas y las sustancias con enlaces de hidrógeno exhiban características análogas a las de los polímeros. Es frecuente emplear los términos donante y aceptor con relación al enlace de hidrógeno. Por donante se entiende la molécula a la que pertenece el átomo de hidrógeno; mientras que el término aceptor se usa para designar la molécula a la que el hidrógeno no está unido químicamente.

Quizás la sustancia más importante con enlaces de hidrógeno sea el agua debido a su abundancia e importancia biológica, química y como solvente. El agua goza de propiedades bastante anómalas —para un líquido— como consecuencia de la existencia de la red formada por los enlaces de hidrógeno [véase, por ejemplo, la Ref. 6]. Los experimentos de simulación por ordenador llevados a cabo en las últimas dos décadas han permitido esclarecer la relación entre las características topológicas de la red y algunas de las propiedades más peculiares del agua líquida [6–8]. Muchas de las moléculas de interés biológico también son capaces de formar enlaces de hidrógeno ya que frecuentemente contienen grupos hidroxil (-OH), amino (-NH<sub>2</sub> y -NH-), carboxil (-COOH), etc. Por esta razón, las interacciones por enlaces de hidrógeno juegan un papel fundamental, junto con las interacciones con el solvente, en el plegamiento de biomoléculas tales como proteínas y ácidos nucleicos.

Las moléculas más simples capaces de formar enlaces de hidrógeno son: FH, H<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub>. Las redes formadas por los enlaces de hidrógeno en estas sustancias se encuentran en estado “puro” ya que no existen grupos apolares que distorsionen la estructura. El siguiente paso en complejidad molecular bien podría ser el metanol: CH<sub>3</sub>OH, en que la presencia del grupo metilo apolar condiciona seriamente la estructura. Por otra parte, el estudio de sustancias isomórfas de estas en que los enlaces

de hidrógeno son débiles o inexistentes (tales como  $\text{SH}_2$  y  $\text{CH}_3\text{SH}$ ) permite aislar los efectos debidos a los enlaces de hidrógeno (véanse por ejemplo las referencias 9–11).

La influencia del enlace de hidrógeno sobre las propiedades de las sustancias no se reduce a la estructura sino que también afecta a las propiedades dinámicas. Debido a la fortaleza y direccionalidad de los EH, las interacciones intermoleculares son muy fuertes en comparación con las existentes en otras sustancias moleculares. Así, por ejemplo, los sólidos y líquidos moleculares con enlaces de hidrógeno tienen temperaturas de fusión y ebullición anormalmente elevadas cuando se comparan con los de otras sustancias moleculares de masa similar. Además, los líquidos con EH son muy rígidos a frecuencias mayores de 1 THz, lo que facilita la observación de modos acústicos transversales y numerosos modos ópticos. En el caso del agua, la presencia de estos modos origina una fuerte dispersión positiva del sonido para  $0.1 < Q < 1 \text{ \AA}^{-1}$ , observada experimentalmente por Teixeira *et al.* [12] mediante dispersión de neutrones. La interpretación de estos experimentos dió origen a una fuerte polémica acerca de la existencia de un segundo modo acústico longitudinal (bautizado como “sonido rápido”) en el agua. Posteriormente, los trabajos teóricos de Ricci *et al.* [13] prestaron soporte adicional a la existencia de dos modos acústicos longitudinales. Aunque los trabajos de simulación por ordenador, a nivel de dinámica traslacional de centro de masas, solo observaban un modo longitudinal acústico [14,15] excepto en el caso del estudio pionero de Rahman y Stillinger [16] que hace uso de complicadas técnicas numéricas de análisis sobre las que pesan ciertas dudas [15].

Tan solo recientemente se ha comenzado a comprender este “puzzle”. Las simulaciones de metanol-d4 líquido realizadas por nuestro grupo [17, 18] muestran un fenómeno similar que fue interpretado como debido a la interacción de los modos traslacionales (acústicos) con los rotacionales/libracionales (ópticos); como fue confirmado mediante la comparación con cálculos de dinámica de red. Posteriormente

han aparecido dos trabajos complementarios que tratan de explicar el “puzzle” del sonido rápido en el agua: Balucani *et al.* [19] emplean argumentos teóricos muy similares a los que fueron empleados hace años para explicar la dispersión positiva en fluidos monoatómicos [20]; mientras que Criado *et al.* [21] han realizado un estudio de la dinámica colectiva en el hielo, usando la técnica de dinámica reticular, que permite explicar por extrapolación bastantes peculiaridades de la dinámica colectiva en el agua líquida.

En el metanol los enlaces de hidrógeno son tan fuertes como en el agua sin embargo sus moléculas carecen de tendencia hacia la coordinación tetraédrica característica del agua. Ya los primeros estudios de simulación [22,23] mostraron que en el metanol la red formada por los enlaces de hidrógeno consta de cadenas lineales, cadenas ramificadas y en menor cuantía estructuras anulares; pero carece de la complicada estructura tridimensional del agua y, en consecuencia, su comportamiento debería ser menos complejo que el de esta. Además, desde el punto de vista experimental resulta muy conveniente que el metanol tenga un punto de fusión unos 100 grados más bajo que el del agua. Por ejemplo, los estudios de dispersión inelástica de neutrones del metanol líquido a temperaturas cercanas al punto de fusión se benefician de este hecho; ya que a estas temperaturas la componente incoherente de la dispersión está confinada a una estrecha banda de frecuencias (debido a la lentitud con que tienen lugar los procesos difusivos) y la componente coherente —colectiva— puede ser separada fácilmente de ella. Por otra parte, la molécula de metanol tiene solo 6 átomos lo que permite efectuar fácilmente simulaciones por ordenador usando unos cientos de moléculas; así mismo, el análisis de los resultados experimentales de dispersión inelástica de neutrones se mantiene relativamente simple. Por último, el metanol tiene gran importancia como solvente y por esta razón es, después del agua, la sustancia con enlaces de hidrógeno más estudiada, habiéndose publicado gran cantidad de datos experimentales sobre sus propiedades físicas, espectroscópicas, etc.

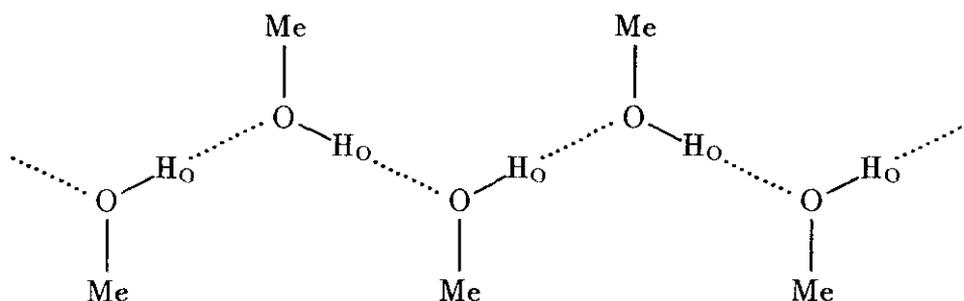


Figura 1.1: Representación esquemática de una cadena de moléculas de metanol unidas por enlaces de hidrógeno (líneas punteadas).

## 1.2. El metanol

La molécula de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) puede visualizarse como una molécula de agua en la que se ha sustituido uno de los hidrógenos por un grupo metilo ( $-\text{CH}_3$ ). Esta modificación molecular afecta a la estructura y dinámica de la red formada por los enlaces de hidrógeno. Por una parte, la masa extra  $-\text{CH}_2-$  cambia notoriamente sus propiedades inerciales: la mayor masa y momentos de inercia de la molécula de metanol hace que los procesos dinámicos sean, en general, más lentos en metanol que en agua. Por otra parte, a diferencia del agua la molécula de metanol solo puede formar un máximo de tres enlaces de hidrógeno (uno actuando como donante y otros dos actuando como aceptor); sin embargo, debido a que cada molécula tiene un único hidrógeno hidroxílico el número medio de enlaces por molécula nunca podrá ser mayor de dos. Esto implica que en las fases condensadas desordenadas del metanol la red de enlaces tiene un carácter preferentemente unidimensional; consistiendo de cadenas zigzagueantes que ocasionalmente pueden ramificarse y entrecruzarse. Siendo la longitud de las cadenas y la frecuencia de entrecruzamiento dependientes de la temperatura. Los estudios de difracción [24–26] revelan que en las fases cristalinas las moléculas de metanol se ordenan formando cadenas en zig-zag infinitas, como se muestra esquemáticamente en

la Figura 1.1; en el cristal las cadenas se ordenan en paralelo, con cadenas adyacentes apuntando en direcciones opuestas.

### 1.2.1. Fases condensadas del metanol

Una consecuencia inmediata de las diferencias en la red de enlaces de hidrógeno en el agua y el metanol es el drástico cambio en las temperaturas de fusión y de ebullición. Para metanol- $d_4$  a presión ambiente estas son 175.37 y 337.71 K, respectivamente; que son considerablemente menores que en el caso del agua a pesar de que la molécula de metanol es aproximadamente dos veces más pesada que la de agua. La temperatura crítica del metanol es 513 K. El metanol se presenta en tres fases sólidas a presión ambiente: una amorfa y dos modificaciones cristalinas denominadas  $\alpha$  y  $\beta^1$ . La forma  $\alpha$  es estable por debajo de 157.4 K; mientras que la  $\beta$  es estable entre 157.4 K y el punto de fusión. Siendo la transición entre ambas fases de primer orden. La fase amorfa se puede preparar enfriando el líquido a un ritmo de 4 K/s aproximadamente o por deposición del vapor, siendo la temperatura de transición del vidrio  $\sim 115$  K.

Las transiciones entre las formas cristalinas  $\alpha$  y  $\beta$ , y entre el sólido y el líquido han sido estudiadas mediante técnicas espectroscópicas [27,28], calorimetría adiabática [29], relajación dieléctrica [30] y resonancia magnética de protón [9].

#### Las tres fases sólidas

La fase  $\alpha$  es sin duda la fase sólida mejor conocida, habiendo sido estudiada recientemente por medio de espectroscopías infrarroja y Raman [31], difracción de neutrones [25], cálculos de dinámica reticular [32], y cristalografía de RMN [26]. Otros

---

<sup>1</sup>Como se menciona en la Ref. 25 existen algunos indicios sobre la existencia de otras formas cristalinas; sin embargo, hasta la fecha nunca han sido descritas en detalle.

estudios espectroscópicos de esta fase, aunque no tan recientes, son: Durig *et al.* [33], Wong y Whalley [34], y Dempster y Zerbi [35].

La estructura de la fase  $\beta$  fue estudiada con difracción de rayos X [24] aunque los resultados de RMN [26] arrojan dudas sobre la estructura propuesta y sería deseable un nuevo estudio empleando difracción de neutrones. También se han realizado estudios de esta fase por espectroscopías infrarroja y Raman [27,28], aunque no recientemente. Los experimentos parecen indicar que la fase  $\beta$  es una modificación “menor” de la fase  $\alpha$  en la que los movimientos moleculares en dirección perpendicular a las cadenas infinitas de moléculas enlazadas por puentes de hidrógeno se incrementan notablemente como revelan las medidas dieléctricas y de RMN.

La fase amorfa resulta estable por debajo de  $T_g \approx 115$  K, y recientemente ha sido objeto de estudios por difracción de neutrones [36], cristalografía de RMN [26], espectroscopía de neutrones [37–41], calorimetría [42], dispersión de luz [43] y simulaciones por ordenador [39,40,44].

### La fase líquida

Ha habido varios intentos para determinar experimentalmente su estructura mediante técnicas de difracción de rayos X [45,46] y de neutrones [47–49]. Aunque quizás la información más detallada proviene de las simulaciones por ordenador empleando las técnicas Monte Carlo [22,23,50,51] y Dinámica Molecular [52–56]. A partir de estos estudios se sabe que las moléculas de metanol se agregan en el líquido formando cadenas de unas pocas moléculas de longitud; pudiendo existir ramificaciones, aunque se observa muy poca tendencia de las moléculas a formar cadenas cerradas (anillos) [56].

Existen gran cantidad de estudios y datos publicados sobre el resto de las propiedades de la fase líquida, algunos de ellos son:

- Propiedades termodinámicas [29, 57–60].
- RMN, coeficiente de difusión y otros coeficientes de transporte [61–65].
- Espectroscopía: microondas, infrarrojo, Raman, etc. [27, 28, 33–35, 66–68].
- Dispersión de neutrones cuasielástica [10, 11, 69].
- Idem inelástica [70, 71].
- Resonancia magnética de protón [9].
- Dispersión de luz: [72].
- Propiedades dieléctricas [30, 73–76].

Así mismo, también son muy abundantes los estudios sobre las propiedades dinámicas del metanol líquido puro empleando técnicas de simulación [17, 18, 52, 53, 55, 77–80] (véanse también las referencias dadas en la Sección 3.2). Existiendo incluso algunas simulaciones de mezclas metanol/agua [81].

### 1.3. Técnicas experimentales

En la Figura 1.2 se han representado los dominios cubiertos por algunas sondas experimentales en el plano de energía y momento transferidos. Obsérvese que las regiones del plano  $(Q, \omega)$  cubiertas por la dispersión de neutrones y las simulaciones por ordenador coinciden casi totalmente; lo que hace particularmente fructífera su aplicación conjunta al estudio de excitaciones de baja y media frecuencia.

El estudio del metanol realizado por nuestro grupo probablemente constituye, junto con el estudio del agua efectuado por Ricci y colaboradores (véase la Ref. 13 y las referencias allí citadas), uno de los estudios más completos —por profundidad y

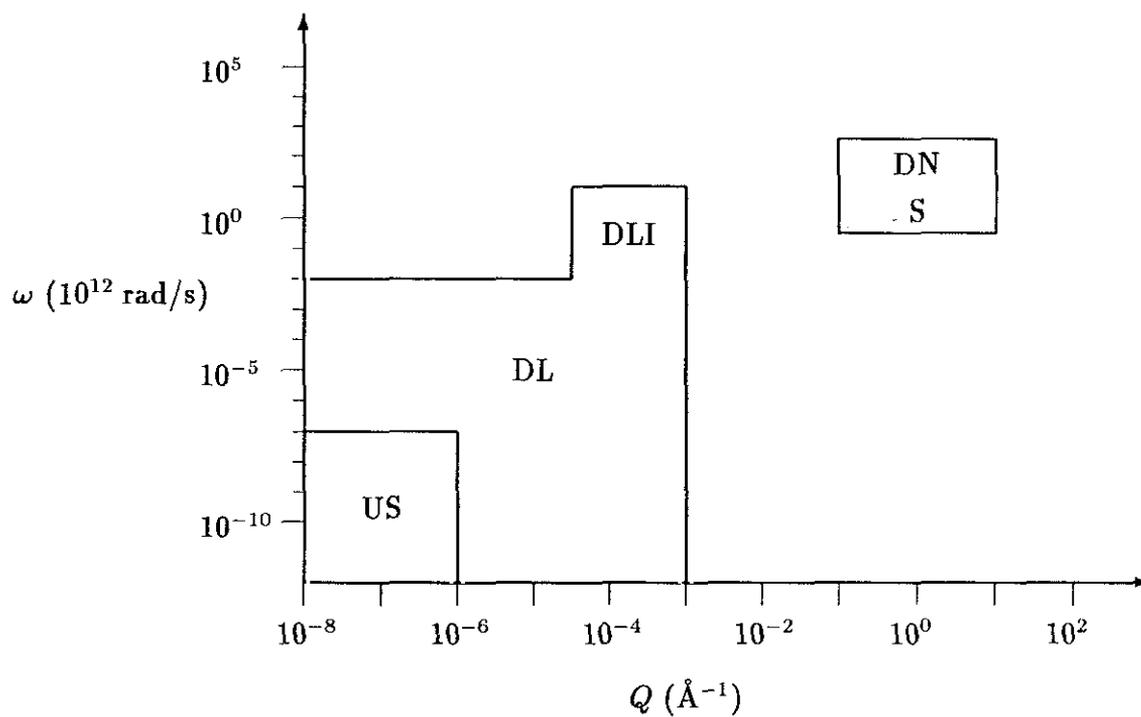


Figura 1.2: Dominios de aplicación en el espacio  $(Q, \omega)$  de las técnicas experimentales más importantes: US, ultrasonidos; DL, dispersión de luz; DLI, idem intermolecular; DN, dispersión de neutrones; y S, simulación por ordenador. (Figura adaptada de la Ref. 3.)

variedad de técnicas empleadas— de una sustancia molecular con enlaces de hidrógeno que se haya llevado a cabo hasta la fecha. Una parte de nuestros esfuerzos ha consistido en la investigación experimental del metanol por medio de la espectroscopía de neutrones [11,37–40,69,71]. Las magnitudes medidas en estos experimentos están relacionadas con la dinámica de partícula única (excitaciones rotacionales y traslacionales de baja energía) y los movimientos colectivos de tipo fonónico.

Sin embargo, existen dificultades tanto en la realización de los experimentos como en la interpretación de los espectros medidos —que ha de ser realizada en términos de modelos completamente microscópicos— que impiden el progreso futuro a menos que se

disponga de información adicional proveniente de otras fuentes. A manera de ejemplo, recordemos que la mayor parte de la literatura sobre datos experimentales de dispersión de neutrones se basa en modelos bastante crudos para analizar los datos tales como las aproximaciones de la difusión simple o la difusión por saltos [82].

Los métodos de simulación mediante ordenador se encuentran hoy en día firmemente establecidos como una herramienta extremadamente útil para complementar las observaciones experimentales así como para proporcionar información sobre magnitudes que no pueden ser investigadas por medios experimentales [83]. Su carácter dual —teórico con respecto a las medidas de laboratorio pero experimental con respecto a la teoría— los pone en una situación de privilegio para contribuir a cualquier avance futuro.

Dado un potencial de interacción intermolecular, las técnicas de simulación proporcionan información microscópica suficientemente detallada como para calcular “funciones de dispersión ficticias” correspondientes al sistema simulado. Por otra parte, los experimentos de dispersión de neutrones reales llevados a cabo en el laboratorio permiten validar los potenciales empleados en la simulación. Ya que, en el caso de que los resultados experimentales puedan reproducirse mediante la simulación, es razonable asumir —aunque no sea posible probarlo— que el potencial empleado en la simulación es realista y, en consecuencia, utilizar toda la información microscópica detallada derivada de la simulación [84]. La buena concordancia global entre los cálculos por ordenador y los experimentos ha permitido, por una parte, validar aún más el modelo de potencial intermolecular empleado —aunque por tratarse de un modelo rígido tiene algunas limitaciones evidentes (véase el Apéndice D)—. Por otra parte, el conocimiento ganado al analizar los resultados de los cálculos por ordenador han permitido interpretar en mayor profundidad los datos de dispersión de neutrones así como poner de manifiesto algunas de las deficiencias de los modelos simplificados empleados.

# **Fundamentos Teóricos**



# Capítulo 2

## Dispersión de neutrones

Los experimentos de dispersión de radiación y/o partículas constituyen una de las herramientas básicas en el estudio de la materia condensada. La relación entre la longitud de onda y la energía para fotones viene dada por

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

mientras que para partículas materiales (es decir, con masa en reposo no nula) no relativistas

$$E = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

siendo  $m$  la masa de la partícula. En la Figura 2.1 se muestran gráficamente estas relaciones para electrones, neutrones y fotones. Comparando estas relaciones con las distancias interatómicas del orden de unos pocos Å y energías térmicas del orden de  $k_B T$  (unos 25 meV a temperatura ambiente) típicas en la materia condensada se puede apreciar que el neutrón está extraordinariamente bien dotado para los estudios de materia condensada ya que a diferencia de los electrones y los fotones, el neutrón

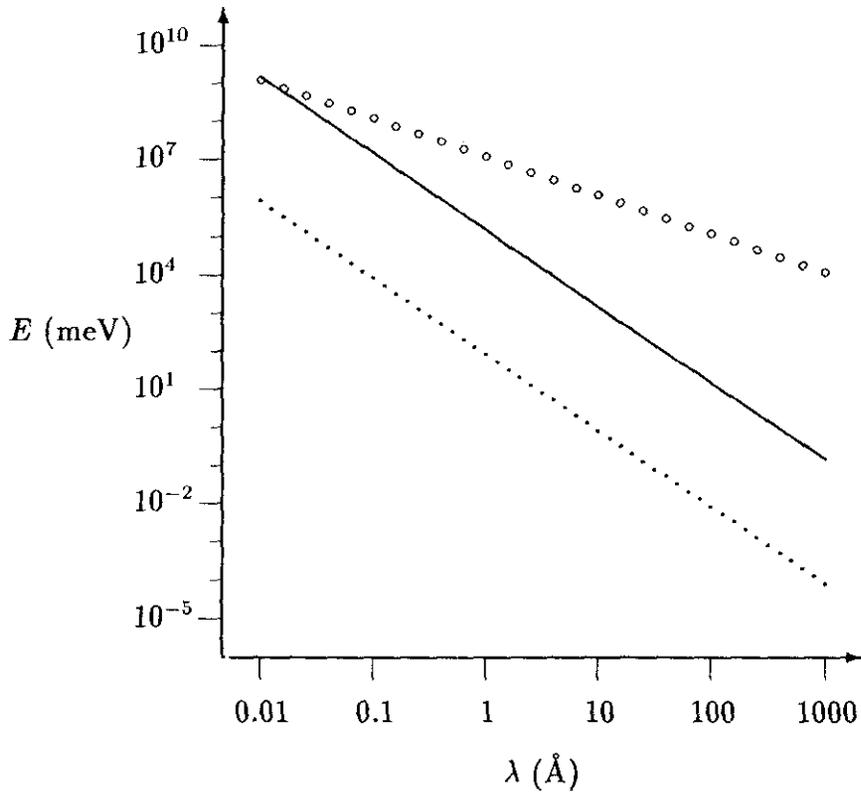


Figura 2.1: Energía de las partículas en función de su longitud de onda. Línea continua para electrones, línea punteada para neutrones y círculos para fotones.

puede intercambiar tanto momento y como energía con la muestra en el proceso de dispersión<sup>1</sup>.

El neutrón es una partícula subatómica con carga eléctrica nula, masa  $m = 1.0087$  u.m.a., *spin*  $\frac{1}{2}$ , y momento magnético  $\mu_n = -1.9132$  magnetones nucleares. Estas cuatro propiedades hacen del neutrón una sonda extremadamente efectiva en el estudio de la materia condensada [1]. Por tener carga eléctrica cero, su interacción con la materia se reduce a las interacciones nucleares y magnéticas:

<sup>1</sup>Por supuesto, todos los procesos de dispersión conllevan intercambio de momento y energía independientemente de la sonda utilizada. No obstante, la tecnología actual no permite detectar diferencias de energía del orden de  $k_B T$  para fotones o electrones con  $\lambda \sim 1 - 10$  Å.

- Interacción nuclear: el neutrón interactúa con todos los núcleos atómicos presentes en la muestra.
- Interacción magnética: debido a su momento magnético el neutrón puede interactuar con los momentos magnéticos asociados a los electrones desapareados en la muestra (si los hubiese).

Aunque en este estudio solo consideraremos la interacción nuclear. El corto alcance y/o la debilidad de estas interacciones tiene, a su vez, dos importantes consecuencias:

- (i) La interacción neutrón-materia es débil, con lo que el neutrón puede penetrar profundamente en el interior de la muestra.
- (ii) Esta interacción puede ser descrita mediante la primera aproximación de Born y obtenerse fórmulas explícitas relativamente simples.

## 2.1. Un “experimento” de dispersión

Un experimento de dispersión de neutrones “idealizado” nos servirá para introducir la nomenclatura y conceptos básicos necesarios para una formulación más rigurosa. La Figura 2.2 representa esquemáticamente tal experimento: un haz de neutrones monocromáticos —es decir, monoenergéticos— incide sobre la muestra y los neutrones dispersados son detectados a distintos ángulos y, opcionalmente, su energía analizada.

El estado inicial del neutrón queda completamente especificado por su momento lineal  $\vec{p}_0 = \hbar\vec{k}_0$ , siendo su energía puramente cinética:  $E_0 = |\vec{p}_0|^2/2m$ . Análogamente, el estado final viene caracterizado por su momento  $\vec{p}_1$  y energía  $E_1$ . Aplicando las leyes

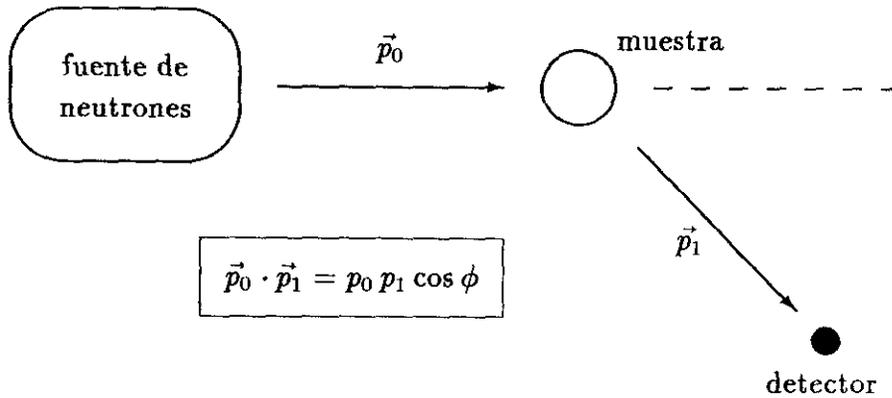


Figura 2.2: Representación esquemática de un proceso de dispersión de neutrones.

de conservación del momento y la energía se obtienen el momento lineal y la energía transferidos por el neutrón a la muestra, dados por

$$\begin{aligned}\Delta\vec{p} &= \vec{p}_0 - \vec{p}_1 = m\vec{v}_0 - m\vec{v}_1 = \hbar\vec{Q} \\ E &= E_0 - E_1 = (p_0^2 - p_1^2)/2m = \hbar\omega\end{aligned}$$

donde hemos introducido

$$\begin{aligned}\vec{Q} &= \vec{k}_0 - \vec{k}_1 \\ E &= \frac{\hbar^2}{2m}(k_0^2 - k_1^2)\end{aligned}\tag{2.1}$$

que son las magnitudes empleadas convencionalmente en dispersión de neutrones. El momento lineal y la energía transferidos por el neutrón a la muestra puede ser aceptado por el átomo dispersor y posteriormente compartido con el resto de la muestra, o en ciertos casos (monocristales ideales) la muestra como un todo puede aceptarlos; esto depende de las circunstancias específicas del proceso de dispersión. Más precisamente: la energía transferida a (o tomada de) la muestra puede ser adquirida (o cedida) por una única excitación elemental, por ejemplo un cuanto de un modo normal de vibración de la muestra, en cuyo caso la variable  $E$  es a menudo reemplazada por  $\hbar\omega$  siendo  $\omega$

la frecuencia del modo [o por  $h\nu$ ,  $hc\bar{\nu}$ , etc. —véase la nota en la página (xxiii)—]. En otros casos el proceso de dispersión puede tener lugar mediante excitaciones múltiples y resulta más conveniente referirse a la energía total intercambiada  $E$ . Aquí se usarán  $E$  y  $\hbar\omega$  de forma intercambiable.

Un proceso en que el neutrón es dispersado de  $\vec{k}_0$  a  $\vec{k}_1$  está por tanto asociado con un conjunto de valores de  $\vec{Q}$  y  $E$ . La intensidad de la dispersión como una función de las variables  $(\vec{Q}, E)$  es una propiedad de la muestra particular así como de su entorno (temperatura, presión, campo magnético, etc.) en el experimento de dispersión.

### 2.1.1. Restricciones cinemáticas

Las leyes de conservación del momento y la energía imponen severas restricciones sobre los valores de  $Q$  y  $\omega$  que resultan accesibles de manera simultánea en un experimento dado. Por ello, se habla de regiones del plano  $(Q, \omega)$  permitidas cinemáticamente. Estas se pueden visualizar fácilmente elevando al cuadrado la ecuación (2.1)

$$Q^2 = k_0^2 + k_1^2 - 2k_0k_1 \cos \phi$$

siendo  $\phi$  el ángulo ente los vectores momento inicial y final (ángulo de dispersión). Introduciendo las energías, esta ecuación se puede expresar en la forma

$$\frac{\hbar^2 Q^2}{2m} = E_0 + E_1 - 2(E_0 E_1)^{1/2} \cos \phi. \quad (2.2)$$

En experimentos de dispersión inelástica es frecuente emplear alguna de las dos geometrías siguientes:

- Geometría directa:  $E_0$  y  $\phi = \text{ctes.}$

Sustituyendo  $E_1 = E_0 - E$  en la Ec. (2.2) y operando se llega a

$$\frac{Q^2}{k_0^2} = 2 - E/E_0 - 2(1 - E/E_0)^{1/2} \cos \phi. \quad (2.3)$$

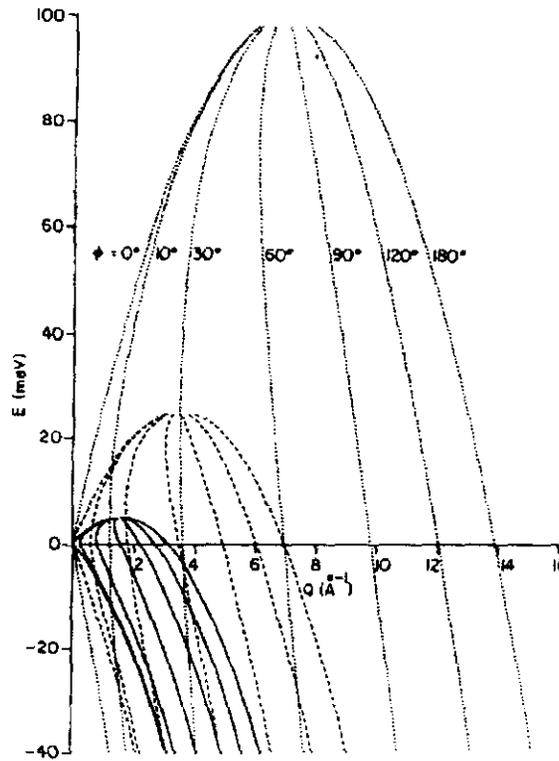


Figura 2.3: Curvas de energía  $E$  y momento  $Q$  transferidos accesibles usando neutrones incidentes con  $E_0 = 5$  (líneas continuas), 25 (líneas discontinuas) y 100 meV (líneas punteadas) para distintos valores del ángulo de dispersión  $\phi$ . [Figura tomada de la Ref. 1.]

- Geometría indirecta:  $E_1$  y  $\phi = \text{ctes.}$

De manera similar sustituyendo  $E_0 = E_1 + E$  se obtiene

$$\frac{Q^2}{k_1^2} = 2 + E/E_1 - 2(1 + E/E_1)^{1/2} \cos \phi.$$

Estas ecuaciones generan familias de curvas de  $E/E_{0(1)}$  en función de  $Q/k_{0(1)}$  como un parámetro. En la Figura 2.3 se ilustra la Ec. (2.3) para  $E_0 = 5, 25$  y 100 meV, a modo de ejemplo. Puede verse que para cualquier valor de  $E_0$  es posible realizar medidas en un rango de valores de  $Q$  y  $E$  variando el ángulo de dispersión. Los rangos accesibles de estas dos magnitudes aumentan al hacerlo  $E_0$ . Sin embargo, la resolución en  $Q$  y

$E$  generalmente empeora al aumentar  $k_0$ , y en consecuencia  $E_0$ . Los valores de  $E_0$  y  $\phi$  deberían pues optimizarse para cada experimento a realizar [1].

### 2.1.2. Secciones eficaces

Al llevar a cabo experimentos de dispersión es necesario determinar las magnitudes de  $\vec{k}_0$  y  $\vec{k}_1$ , y el ángulo de dispersión para cada uno de los procesos de dispersión registrados. [Los experimentos con monocristales también requieren conocer la dirección de  $\vec{Q}$  en el sistema de coordenadas del cristal.] Las magnitudes de  $\vec{k}_0$  y  $\vec{k}_1$  se pueden determinar midiendo bien la longitud de onda o bien la velocidad de los neutrones, mientras que las direcciones se determinan a partir de la geometría del dispositivo experimental.

El objetivo de los experimentos es determinar alguna de las siguientes secciones eficaces:

- **Sección eficaz total:**  $\sigma_{tot}$ .

Número total de neutrones dispersados por la muestra por segundo dividido por el flujo de neutrones incidente.

- **Sección eficaz diferencial:**  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ .

Número total de neutrones dispersados por la muestra por segundo dentro del ángulo sólido  $d\Omega$  dividido por el flujo de neutrones incidente.

Consideremos de nuevo el experimento ideal de la Figura 2.2 en que un haz de neutrones incide sobre la muestra. La probabilidad de interacción es bastante pequeña y en un experimento típico la mayoría de los neutrones son transmitidos sin ninguna interacción; sin embargo, algunos resultarán dispersados y pueden ser medidos con un detector de neutrones situado en una dirección arbitraria  $\hat{k}_1$ . Si el haz incidente tiene un flujo uniforme  $\Phi$  (neutrones cruzando la unidad de área por

unidad de tiempo), la muestra está compuesta por  $N_a$  átomos idénticos expuestos al haz, el detector abarca un ángulo sólido  $\Delta\Omega$  y tiene una eficiencia  $\eta$ , entonces el ritmo de cuentas  $C$  en el detector será proporcional (si  $\Delta\Omega$  es suficientemente pequeño) a todas estas magnitudes [1]. La constante de proporcionalidad es precisamente la sección eficaz diferencial, es decir

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{C}{\Phi N_a(\Delta\Omega)\eta} \quad (2.4)$$

que es una función de la magnitud y la dirección de  $\vec{k}_0$  y de la dirección de  $\hat{k}_1$  y es una propiedad de la muestra siendo medida; también puede depender del estado de *spin* del neutrón incidente.

- **Doble sección eficaz diferencial:**  $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}$ .

Número total de neutrones dispersados por la muestra por segundo dentro del ángulo sólido  $d\Omega$  y con energía transferida comprendida entre  $E$  y  $E+dE$  dividido por el flujo de neutrones incidente, es decir

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{C}{\Phi N_a(\Delta\Omega)\eta\Delta E}$$

donde  $C$  denota ahora el ritmo de cuentas para un intervalo de energía transferida  $\Delta E$  dado. La doble sección eficaz diferencial es una función de las magnitudes y direcciones de  $\vec{k}_0$  y  $\vec{k}_1$ .

A partir de las definiciones anteriores resulta obvio que para  $\vec{k}_0$  y  $\hat{k}_1$  fijos

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int_{-\infty}^{E_0} \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right) dE$$

Por lo tanto,  $d\sigma/d\Omega$  depende vía una integral de la dinámica del sistema pero no revela ninguna información detallada acerca de las excitaciones. Así mismo, la sección eficaz total de dispersión

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

se puede medir con un simple experimento de transmisión. Esta sólo depende de  $\vec{k}_0$  y obviamente contiene todavía menos información sobre la estructura y dinámica de la muestra que  $d\sigma/d\Omega$ .

## 2.2. Teoría de la dispersión de neutrones [1]

La interacción entre un neutrón lento y un átomo mediante la fuerza nuclear puede ser expresada en una forma muy simple. Por ejemplo, si los átomos en la muestra son no-interaccionantes e idénticos (gas ideal monoatómico) la sección eficaz diferencial es simplemente una constante:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2$$

donde la **longitud de dispersión**  $b$  es una propiedad del núcleo del átomo dispersor (con número atómico  $Z$  y peso atómico  $A$ ) y, en general, su estado de *spin* relativo al del neutrón.

La longitud de dispersión es una magnitud que depende de los detalles de la interacción entre el neutrón y los componentes de los núcleos. Por esta razón, tanto el signo como la magnitud de  $b$  cambian de manera irregular con  $Z$  y  $A$ , en contraste a la dispersión de rayos X para los que la longitud de dispersión atómica es función monótonamente creciente de  $Z$ . Este hecho tiene algunas consecuencias importantes, haciendo que los neutrones sean sensitivos a la presencia de átomos ligeros, por ejemplo hidrógeno, y a las diferencias entre átomos con número atómico parecido, por ejemplo metales de transición adyacentes. La variación de longitudes de dispersión entre isótopos distintos del mismo elemento es a menudo grande y puede ser explotada en experimentos usando sustitución isotópica.

En muchos casos, las longitudes de dispersión de los dos estados de *spin*,  $I \pm \frac{1}{2}$ , del sistema neutrón-núcleo son también bastante distintos, lo que en general produce dispersión “incoherente”. Si los núcleos están polarizados, la dependencia con respecto al *spin* de la longitud de dispersión se puede explotar para medir la configuración de los *spines* nucleares.

Los neutrones que inciden sobre la muestra pueden ser transmitidos o dispersados. Una tercera posibilidad es la absorción por un núcleo, bien a través de una reacción nuclear directa o como un resultado de la formación de un núcleo compuesto. En la mayoría de los experimentos de dispersión esto se puede tratar como una simple atenuación de los haces incidente y dispersado en términos de un factor numérico que ha de ser incluido en la Ec. (2.4) junto con otros factores “no ideales” tales como la atenuación debida a la dispersión y los procesos de dispersión múltiple de un mismo neutrón. La absorción fuerte debida a una captura por una resonancia de baja energía del sistema neutrón-núcleo es un caso especial que conduce a longitudes de dispersión complejas y dependientes de la longitud de onda. En general también dependen del estado de *spin* del sistema neutrón-núcleo.

Finalmente, hay que destacar que la intensidad dispersada en el caso simple discutido previamente dependerá de que los núcleos estén fijos o libres y, por tanto, capaces de experimentar retroceso en el proceso dispersivo. La longitud de dispersión medida en el sistema de laboratorio será más pequeña por un factor  $A/(A + 1)$  si el núcleo es capaz de retroceder. En la mayoría de los experimentos de dispersión de neutrones en el campo de la materia condensada, el átomo fijo es el caso límite más apropiado, y es convencional tabular los valores de las longitudes de dispersión y secciones eficaces correspondientes al átomo enlazado. (Tablas de longitudes de dispersión y secciones eficaces se pueden encontrar en los textos estándar; por ejemplo: Lovesey [4], Sköld y Price [85] y/o Windsor [86].)

### 2.2.1. La fórmula maestra

Retornando al experimento de dispersión de la Figura 2.2 y el concepto de sección eficaz diferencial introducido previamente, ahora se permitirá explícitamente la posibilidad de un cambio de estado de la muestra desde el estado  $\lambda_0$  hasta el  $\lambda_1$  y también un posible cambio de *spin* del neutrón desde  $\sigma_0$  a  $\sigma_1$ . La ecuación (2.4) queda en este caso

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\vec{k}_0\sigma_0\lambda_0\rightarrow\vec{k}_1\sigma_1\lambda_1} = \frac{1}{N_a\Phi\Delta\Omega} W_{\vec{k}_0\sigma_0\lambda_0\rightarrow\vec{k}_1\sigma_1\lambda_1} \quad (2.5)$$

donde  $W_{\vec{k}_0\sigma_0\lambda_0\rightarrow\vec{k}_1\sigma_1\lambda_1}$  es el número de transiciones por segundo desde el estado  $\vec{k}_0\sigma_0\lambda_0$  del sistema compuesto neutrón-muestra hasta el estado  $\vec{k}_1\sigma_1\lambda_1$ .

El miembro de la derecha de la Ec. (2.5) se puede evaluar usando la regla de oro de Fermi<sup>2</sup>:

$$W_{\vec{k}_0\sigma_0\lambda_0\rightarrow\vec{k}_1\sigma_1\lambda_1} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \vec{k}_1\sigma_1\lambda_1 | V | \vec{k}_0\sigma_0\lambda_0 \rangle|^2 \rho_{\vec{k}_1\sigma_1}(E_1) \quad (2.6)$$

donde  $V$  es el potencial de interacción entre el neutrón y la muestra, y  $\rho_{\vec{k}_1\sigma_1}(E_1)$  es la densidad de estados finales dispersados por unidad de energía. Si se considera que el neutrón y la muestra se encuentran en una caja de volumen  $V_0$ , las funciones de onda del neutrón incidente y dispersado son:  $V_0^{-1/2} e^{i\vec{k}_0\cdot\vec{r}} | \sigma_0 \rangle$ , y  $V_0^{-1/2} e^{i\vec{k}_1\cdot\vec{r}} | \sigma_1 \rangle$ , respectivamente. Entonces, el número de estados dispersados por intervalo de energía final es

$$\rho_{\vec{k}_1\sigma_1}(E_1) dE_1 = \frac{V_0}{8\pi^3} d\vec{k}_1 = \frac{V_0}{8\pi^3} k_1^2 dk_1 \Delta\Omega$$

<sup>2</sup>El uso de la regla de oro, es decir, de la teoría de perturbaciones de primer orden, es válida para dispersión nuclear porque el potencial es de corto alcance y sólo es posible la dispersión en ondas-s; en consecuencia el pseudopotencial de Fermi, Ec. (2.10), usado en conjunción con la regla de oro proporciona el resultado correcto. El potencial para la dispersión magnética no es de corto alcance pero la interacción es débil y las condiciones usuales para la validez de la teoría de perturbaciones de primer orden se satisfacen.

y usando  $dE_1 = \hbar^2 k_1 dk_1/m$ , se llega a

$$\rho_{\vec{k}_1 \sigma_1}(E_1) = \frac{V_0}{8\pi^3} \frac{mk_1}{\hbar^2} \Delta\Omega \quad (2.7)$$

El flujo incidente es la densidad numérica normalizada por la velocidad:

$$\Phi = \frac{1}{V_0} v = \frac{\hbar k_0}{V_0 m} \quad (2.8)$$

Sustituyendo las Ecs. (2.6–2.8) en la Ec. (2.5), se obtiene

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\vec{k}_0 \sigma_0 \lambda_0 \rightarrow \vec{k}_1 \sigma_1 \lambda_1} = \left( \frac{1}{N_a} \right) \frac{k_1}{k_0} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle \vec{k}_1 \sigma_1 \lambda_1 | V | \vec{k}_0 \sigma_0 \lambda_0 \rangle|^2$$

donde  $|\vec{k}_0 \rangle$ ,  $|\vec{k}_1 \rangle$  denotan las ondas planas  $e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}}$  y  $e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}}$ .

Incorporando la condición de conservación de la energía:

$$E = E_0 - E_1 = E_{\lambda_1} - E_{\lambda_0},$$

a la sección eficaz de dispersión como una función delta se obtiene

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\vec{k}_0 \sigma_0 \lambda_0 \rightarrow \vec{k}_1 \sigma_1 \lambda_1} = \left( \frac{1}{N_a} \right) \frac{k_1}{k_0} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle \vec{k}_1 \sigma_1 \lambda_1 | V | \vec{k}_0 \sigma_0 \lambda_0 \rangle|^2 \times \delta(E + E_{\lambda_0} - E_{\lambda_1})$$

Finalmente sumando sobre todos los estados finales de la muestra  $\lambda_1$  y estados de polarización finales del neutrón  $\sigma_1$ ; y promediando respecto de todos los estados iniciales de la muestra, que tienen probabilidad  $p_{\lambda_0}$ , y sobre los estados iniciales de polarización del neutrón  $\sigma_0$ , que tienen lugar con probabilidad  $p_{\sigma_0}$  se obtiene la doble sección eficaz diferencial:

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\vec{k}_0 \rightarrow \vec{k}_1} = \left( \frac{1}{N_a} \right) \frac{k_1}{k_0} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{\lambda_0 \sigma_0} p_{\lambda_0} p_{\sigma_0} \sum_{\lambda_1 \sigma_1} |\langle \vec{k}_1 \sigma_1 \lambda_1 | V | \vec{k}_0 \sigma_0 \lambda_0 \rangle|^2 \times \delta(E + E_{\lambda_0} - E_{\lambda_1}) \quad (2.9)$$

Esta ecuación se denomina la “fórmula maestra” para dispersión de neutrones y es la base para la interpretación de los experimentos realizados en este campo.

### 2.2.2. Dispersión nuclear

El alcance del potencial nuclear es tres órdenes de magnitud menor que la longitud de onda de los neutrones usados normalmente en experimentos de dispersión, y resulta por tanto apropiado describirlo en forma de una función delta, el pseudopotencial de Fermi:

$$\frac{2\pi\hbar^2}{m} b_{\sigma\lambda} \delta(\vec{r}_n - \vec{r}) \quad (2.10)$$

donde  $b$  es la longitud de dispersión, introducida al comienzo de esta Sección, que en general dependerá del estado de *spin* del sistema neutrón-núcleo, y los vectores  $\vec{r}_n$  y  $\vec{r}$  representan las posiciones instantáneas del neutrón y del núcleo respectivamente. El potencial de interacción entre el neutrón y la muestra se obtiene sumando sobre todos los átomos (núcleos) en la muestra:

$$V(\vec{r}_n) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_i b_i \delta(\vec{r}_n - \vec{r}_i)$$

Promediando el pseudopotencial sobre las funciones de onda del neutrón se obtiene

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}_1 | V | \vec{k}_0 \rangle &= \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_i b_i \int d\vec{r}_n e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_n} \delta(\vec{r}_n - \vec{r}_i) e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_n} \\ &= \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_i b_i e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i} \end{aligned}$$

siendo  $\vec{Q}$  el vector momento transferido introducido anteriormente. Entonces la fórmula maestra, Ec. (2.9), queda

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{1}{N_a} \frac{k_1}{k_0} \sum_{\lambda_0\sigma_0} P_{\lambda_0} P_{\sigma_0} \left| \sum_{\lambda_1\sigma_1} \sum_i b_i \langle \sigma_1 \lambda_1 | e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_i} | \sigma_0 \lambda_0 \rangle \right|^2 \delta(E + E_{\lambda_0} - E_{\lambda_1})$$

donde por conveniencia el subíndice  $\vec{k}_0 \rightarrow \vec{k}_1$  ha sido omitido en el miembro de la izquierda.

### Neutrones sin polarizar

La mayor parte de las aplicaciones de la dispersión neutrón-núcleo utilizan haces de neutrones sin polarizar en los que ambos estados de *spin* tienen igual probabilidad. En este caso, la dependencia sobre  $\sigma_0$  y  $\sigma_1$  desaparece y la fórmula se simplifica a

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \left(\frac{1}{N_a}\right) \frac{k_1}{k_0} \sum_{\lambda_0} p_{\lambda_0} \sum_{\lambda_1} \left| \sum_i b_i \langle \lambda_1 | e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_i} | \lambda_0 \rangle \right|^2 \delta(E + E_{\lambda_0} - E_{\lambda_1}) \quad (2.11)$$

Los haces de neutrones polarizados, en los que predomina uno de los estados de *spin*, son usados principalmente para estudiar sistemas magnéticos.

### 2.2.3. Representación en tiempo real

La ecuación (2.11) expresa la doble sección eficaz diferencial en términos de los elementos de matriz de los operadores  $e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_i}$  entre estados iniciales y finales distintos. En este punto no resulta en absoluto obvio como evaluar dichos elementos para un sistema compuesto por muchas partículas. Desde un punto de vista clásico consideraríamos los  $\vec{r}_i$  como variables que cambian con el tiempo y resultaría más cómodo usar una representación que introdujera esta dependencia temporal de manera explícita.

Esto se consigue reemplazando la función delta en la Ec. (2.11) por una integral sobre el tiempo:

$$\delta(E + E_{\lambda_0} - E_{\lambda_1}) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-i(E + E_{\lambda_0} - E_{\lambda_1})t/\hbar] dt$$

con lo que dicha ecuación queda

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} &= \frac{1}{N_a} \left(\frac{k_1}{k_0}\right) \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\lambda_0} p_{\lambda_0} \sum_{\lambda_1} \sum_{ij} b_i^* b_j \int_{-\infty}^{\infty} \langle \lambda_0 | e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_i} | \lambda_1 \rangle \\ &\times \langle \lambda_1 | e^{iHt/\hbar} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_j} e^{-iHt/\hbar} | \lambda_0 \rangle e^{-iEt/\hbar} dt \end{aligned}$$

donde el superíndice \* indica conjugación compleja, y se ha empleado la relación

$$e^{iHt/\hbar} |\lambda_{0,1}\rangle = e^{iE_{0,1}t/\hbar} |\lambda_{0,1}\rangle$$

Puesto que  $\lambda_1$  no aparece de manera explícita más que en las funciones de onda, se puede emplear la propiedad de cierre para eliminar la suma sobre los estados finales, obteniendo

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{1}{N_a} \left( \frac{k_1}{k_0} \right) \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{ij} \langle b_i^* b_j e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}_i} e^{iHt/\hbar} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_j} e^{-iHt/\hbar} \rangle e^{-iEt/\hbar} dt$$

donde ahora  $\langle \dots \rangle$  representa un promedio termodinámico de los valores de los operadores que aparecen en el interior sobre los estados iniciales  $\lambda_0$ . Empleando ahora la representación dependiente del tiempo de Heisenberg para los operadores

$$e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_i(t)} = e^{iHt/\hbar} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_i(0)} e^{-iHt/\hbar}$$

se obtiene finalmente

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{1}{N_a} \left( \frac{k_1}{k_0} \right) \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{ij} \langle b_i^* b_j e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}_i(0)} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_j(t)} \rangle e^{-iEt/\hbar} dt \quad (2.12)$$

que es una representación en tiempo real de la función de dispersión en términos de promedios termodinámicos de un producto de dos operadores, uno correspondiente a la partícula  $i$  a tiempo 0 y el otro a la partícula  $j$  a tiempo  $t$ . Es lícito poner el origen de tiempos a  $t = 0$  ya que los operadores de Heisenberg poseen la propiedad de que el valor de un par de operadores evaluados a tiempos distintos solo depende de la diferencia entre esos tiempos. La conexión con la mecánica clásica es inmediata simplemente reemplazando  $E/\hbar$  por la variable frecuencia  $\omega$  e interpretando  $\vec{r}_i(t)$  como las posiciones instantáneas de las partículas. Además la mecánica estadística clásica

permite promediar sobre los estados en el espacio configuracional. Lo que significa que dada la historia de un sistema modelo clásico en el espacio y el tiempo, obtenida por ejemplo mediante un experimento de simulación por ordenador, se puede calcular la sección eficaz de dispersión directamente usando el promedio temporal adecuado en la Ec. (2.12) y compararlo con los resultados de medidas de dispersión de neutrones.

### Parámetros nucleares desacoplados

Pese a su atractiva simplicidad, la Ec. (2.12) representa una suma de promedios para cada par de átomos en que los estados nucleares aparecen explícitamente a través de las longitudes de dispersión  $b_i$ , que, como se vio anteriormente, depende del isótopo y del estado de *spin* del núcleo  $i$ . Nos gustaría poder desacoplar los estados nucleares y representar la dispersión en términos de una función en la que aparezcan solamente las coordenadas atómicas  $\vec{r}_i$ . Esto puede hacerse en los casos en que los estados atómicos son independientes de las coordenadas nucleares, es decir, cuando en cualquier configuración atómica los *spines* nucleares e isótopos se encuentran distribuidos aleatoriamente sobre los átomos de cada elemento particular. Dado que las diferencias en energía debidas a las distintas orientaciones de los *spines* nucleares son  $\sim 10^{-4}$  K por átomo, los *spines* son efectivamente aleatorios para temperaturas superiores a 1 mK. Las diferencias energéticas fraccionales asociadas con las distintas masas isotópicas son  $\sim \Delta A/A$  y por tanto las distribuciones de los isótopos son generalmente aleatorias excepto para los átomos más ligeros a temperaturas bajas; por ejemplo mezclas de  $^3\text{He}/^4\text{He}$ , que pueden ser tratadas como un caso especial. Por lo tanto, en general es lícito promediar sobre el *spin* nuclear inicial y las distribuciones isotópicas en la Ec. (2.12) y escribir

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{1}{N_a} \left( \frac{k_1}{k_0} \right) \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{dd'} \sum_{\substack{i \in d \\ j \in d'}} \overline{b_i^* b_j} \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(0)} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j(t)} \rangle e^{-iEt/\hbar} dt \quad (2.13)$$

donde  $d$  y  $d'$  se refieren a diferentes elementos y  $\overline{\dots}$  representa un promedio sobre las distribuciones de *spin* e isótopos para el par de elementos correspondiente.

### 2.3. Funciones de dispersión

Una manera alternativa de expresar la Ec. (2.12) es

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \left(\frac{k_1}{k_0}\right) \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} I(\vec{Q}, t) e^{-iEt/\hbar} dt \quad (2.14)$$

donde hemos introducido la función intermedia de dispersión, que se define como [87]

$$I(\vec{Q}, t) = \frac{1}{N_a} \langle B(\vec{Q}, t) B^*(\vec{Q}, 0) \rangle \quad (2.15)$$

siendo

$$B(\vec{Q}, t) = \sum_{i=1}^{N_a} b_i \exp[i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(t)]$$

la transformada de Fourier espacial de la densidad microscópica de longitud de dispersión de la muestra.

Las transformadas de Fourier de  $I(\vec{Q}, t)$  con respecto al tiempo

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} I(\vec{Q}, t) e^{-iEt/\hbar} dt \quad (2.16)$$

y con respecto a  $\vec{Q}$

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int I(\vec{Q}, t) e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}} d\vec{Q} \quad (2.17)$$

definen el factor de estructura dinámico  $S(\vec{Q}, \omega)$  y la función de van Hove  $G(\vec{r}, t)$ , respectivamente [87]. Combinando las Ecs. (2.14) y (2.16) se deduce que el factor de estructura dinámico es proporcional a la doble sección eficaz diferencial

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \left(\frac{k_1}{k_0}\right) S(\vec{Q}, \omega).$$

### 2.3.1. Dispersión coherente e incoherente

Los términos dispersión coherente e incoherente se utilizan frecuentemente en el contexto de la dispersión de neutrones. Estos términos hacen referencia a las consecuencias de introducir desorden de varios tipos en la Ec. (2.15); a consecuencia del cual, posiciones estructural o químicamente idénticas se encuentran ocupadas al azar por núcleos con longitudes de dispersión diferentes. Habitualmente, se distinguen tres tipos de incoherencia [87]:

(i) Por desorden atómico.

Cuando distintas especies atómicas ocupan posiciones equivalentes de manera aleatoria.

(ii) Isotópica.

Cuando una especie química posee varios isótopos con longitudes de dispersión distintas.

(iii) Por *spin* nuclear.

Los núcleos —pertenecientes a un mismo isótopo— con *spin* no nulo presentan diferentes estados de *spin* debido a la orientación aleatoria de sus *spines* nucleares.

Siendo especialmente importantes los tipos (ii) y (iii). Volvamos, de nuevo, a la Ec. (2.13), si los *spines* nucleares y los isótopos no están correlacionados, entonces

$$\overline{b_i^* b_j} = \begin{cases} \overline{b_d^* b_{d'}} & i \neq j \\ |\overline{b_d^2}| & i = j \end{cases}$$

que se puede escribir en una única expresión como

$$\overline{b_i^* b_j} = \overline{b_d^* b_{d'}} + (|\overline{b_d^2}| - |\overline{b_d}|^2) \delta_{ij} \delta_{dd'}$$

Sustituyendo en la Ec. (2.15) se obtiene

$$I(\vec{Q}, t) = I_{coh}(\vec{Q}, t) + I_{inc}(\vec{Q}, t)$$

donde las componentes **coherente e incoherente** vienen dadas por

$$I_{coh}(\vec{Q}, t) = \frac{1}{N_a} \langle \rho_{\vec{b}}(\vec{Q}, t) \rho_{\vec{b}}^*(\vec{Q}, 0) \rangle$$

y por

$$I_{inc}(\vec{Q}, t) = \frac{N_m}{N_a} \left\langle \sum_i^{n_a} [|\overline{b_i^2}| - |\overline{b_i}|^2] \exp[i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))] \right\rangle$$

respectivamente, siendo

$$\rho_{\vec{b}}(\vec{Q}, t) = \sum_{i=1}^{N_a} \overline{b_i} \exp[i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(t)]$$

la transformada de Fourier espacial de la densidad microscópica de longitud de dispersión **coherente** de la muestra. De manera similar se pueden definir las partes coherente e incoherente del factor de estructura dinámico  $S(\vec{Q}, \omega)$  y de la función de van Hove  $G(\vec{r}, t)$ .

La componente coherente representa una suma sobre todos los pares de átomos  $(i, j)$ ; cada término representando una correlación entre la posición del átomo  $i$  a tiempo 0 y la del átomo  $j$  a tiempo  $t$ ; y por tanto contienen los términos de interferencia en la dispersión total.

La componente incoherente representa una suma sobre todos los átomos  $i$  de uno en uno, cada término representa una correlación entre las posiciones del átomo  $i$  a tiempo 0 y a tiempo  $t$ . Nótese que si para alguno de los elementos  $d$  solo hubiese una posible longitud de dispersión  $b_d$ , entonces  $|\overline{b_d^2}| = |\overline{b_d}|^2$  y no habría dispersión incoherente por parte de dicho elemento.

Usualmente se definen secciones eficaces de dispersión coherente, incoherente y total para cada elemento particular,  $d$ , que se pueden considerar propiedades universales de ese elemento, ya que las composiciones isotópicas son generalmente uniformes:

$$\begin{aligned}\sigma_c^d &= 4\pi |\overline{b_d}|^2 && \text{(sección eficaz coherente)} \\ \sigma_i^d &= 4\pi (|\overline{b_d^2}| - |\overline{b_d}|^2) && \text{(sección eficaz incoherente)} \\ \sigma_s^d &= 4\pi |\overline{b_d^2}| && \text{(sección eficaz total de dispersión)}\end{aligned}$$

Para un elemento particular que consiste de isótopos distintos,  $a$ , con abundancias  $c_a$  y *spin* nuclear  $I_a$ , las secciones eficaces se pueden calcular como

$$\begin{aligned}\sigma_c &= 4\pi \left\{ \sum_a \frac{c_a}{2I_a + 1} [(I_a + 1)b_a^+ + I_a b_a^-] \right\}^2 \\ \sigma_s &= 4\pi \sum_a \frac{c_a}{2I_a + 1} [(I_a + 1)(b_a^+)^2 + I_a (b_a^-)^2] \\ \sigma_i &= \sigma_s - \sigma_c\end{aligned}$$

siendo  $b_a^+$  y  $b_a^-$  las longitudes de dispersión de los dos estados con *spin*  $I_a \pm \frac{1}{2}$  del sistema neutrón-núcleo. Valores de  $\sigma_c$  y  $\sigma_i$  para los elementos en sus composiciones isotópicas naturales aparecen tabulados en las referencias estándar. Para composiciones

no usuales, como por ejemplo en experimentos de sustitución isotópica, las secciones eficaces apropiadas se pueden calcular si los valores de los isótopos individuales son conocidos.

### 2.3.2. Correlaciones átomo-átomo

La definición de la función intermedia de dispersión mediante la ecuación (2.15) hace que esta función tenga dimensiones de área. Las dimensiones de  $I(\vec{Q}, t)$  se transmiten a  $S(\vec{Q}, \omega)$  y a  $G(\vec{r}, t)$  vía las transformadas de Fourier de las Ecs. (2.16) y (2.17). En cierto sentido resulta más satisfactorio definir  $I(\vec{Q}, t)$  de manera que no tenga dimensiones; sin embargo, esto sólo es posible si todos los átomos de la muestra pertenecen al mismo elemento químico. En sustancias poliatómicas se recurre a menudo a las funciones de correlación parciales entre varios tipos de átomos cuyas componentes coherente e incoherente se definen como

$$I_{coh}^{dd'}(\vec{Q}, t) = \frac{1}{\sqrt{N_d N_{d'}}} \left\langle \sum_{\substack{i \in d \\ j \in d'}} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(0)} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j(t)} \right\rangle$$

y

$$I_{inc}^d(\vec{Q}, t) = \frac{1}{N_d} \left\langle \sum_{i \in d} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(0)} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(t)} \right\rangle$$

respectivamente, y que sí son adimensionales, mientras que las funciones de dispersión mismas —es decir,  $S(\vec{Q}, \omega)$  parciales— tienen dimensiones de  $E^{-1}$ . La relación entre las funciones de correlación parciales y las totales viene dada por

$$I_{coh}(\vec{Q}, t) = \sum_{dd'} c_d^{1/2} c_{d'}^{1/2} \overline{b_d^*} \overline{b_{d'}} I_{coh}^{dd'}(\vec{Q}, t)$$

y por

$$I_{inc}(\vec{Q}, t) = \sum_d c_d \frac{\sigma_i^d}{4\pi} I_{inc}^d(\vec{Q}, t)$$

siendo  $c_d = N_d/N_a$  la concentración del elemento  $d$ .

### 2.3.3. Propiedades de $S(\vec{Q}, \omega)$

Algunas de las propiedades del factor de estructura dinámico  $S(\vec{Q}, \omega)$  son [87]:

1.  $S(\vec{Q}, \omega)$  es una función real (para  $\vec{Q}$  y  $\omega$  reales):

$$S(\vec{Q}, \omega) = S^*(\vec{Q}, \omega)$$

ya que es proporcional a un observable: la doble sección eficaz diferencial. Sin embargo,  $I(\vec{Q}, t)$  y  $G(\vec{r}, t)$  serán en general funciones complejas.

2.  $S(\vec{Q}, \omega)$  satisface la denominada condición de balance detallado:

$$S(\vec{Q}, \omega) = e^{h\omega/k_B T} S(-\vec{Q}, -\omega) \quad (2.18)$$

si la muestra se encuentra en equilibrio térmico (colectivo canónico).

3. La integral de  $S(\vec{Q}, \omega)$  con respecto de la frecuencia (momento de orden cero) define el factor de estructura estático

$$\int_{-\infty}^{\infty} S(\vec{Q}, \omega) d(\hbar\omega) \equiv I(\vec{Q}, t = 0) = S(\vec{Q}).$$

4. Los primeros momentos de  $S(\vec{Q}, \omega)$  con respecto de la frecuencia se pueden evaluar exactamente si la muestra solo contiene un tipo de átomo, obteniéndose las denominadas reglas de suma. Las reglas de suma para el momento de orden cero son [87]:

$$4\pi S_{coh}(\vec{Q} = 0)/\sigma_c = \rho k_B T \chi_T$$

siendo  $\rho$  la densidad de número y  $\chi_T$  la compresibilidad isoterma; y

$$4\pi S_{inc}(\vec{Q})/\sigma_i = 1.$$

La del primer momento se puede evaluar para sistemas en que las fuerzas son independientes de la velocidad, obteniéndose

$$\begin{aligned} \frac{4\pi}{\sigma_c} \int_{-\infty}^{\infty} S_{coh}(\vec{Q}, \omega) \hbar\omega d(\hbar\omega) &= \frac{4\pi}{\sigma_i} \int_{-\infty}^{\infty} S_{inc}(\vec{Q}, \omega) \hbar\omega d(\hbar\omega) \\ &= \frac{\hbar^2 Q^2}{2M} = E_r \end{aligned}$$

donde  $E_r$  es la energía media de retroceso ganada por el núcleo durante el proceso dispersivo. Por último, la regla del segundo momento para un sistema isótropo es

$$\frac{4\pi}{\sigma_i} \int_{-\infty}^{\infty} S_{inc}(\vec{Q}, \omega) (\hbar\omega)^2 d(\hbar\omega) = E_r^2 + \frac{4}{3} E_r \bar{K}$$

donde  $\bar{K}$  es la energía cinética media de las partículas de la muestra —para un sistema clásico  $\bar{K} = 3k_B T/2$ —. Existen expresiones analíticas para el resto de los momentos aunque no se pueden evaluar exactamente.

## 2.4. Funciones de van Hove

En 1954 van Hove sentó las bases para la interpretación de los experimentos de dispersión de neutrones en líquidos y amorfos en términos de funciones de correlación [88]. Introdujo funciones de distribución de pares generalizadas:  $G(\vec{r}, t)$ , dependientes del espacio y del tiempo; y estableció su relación con las secciones eficaces medidas en experimentos de dispersión.  $G(\vec{r}, t)$  describe la correlación entre la presencia de una partícula en la posición  $\vec{r}' + \vec{r}$  a tiempo  $t' + t$  y la presencia de una partícula en  $\vec{r}'$  a tiempo  $t'$ , promediada sobre  $\vec{r}'$ . Y esencialmente se reduce a  $g(\vec{r})$  para  $t = 0$ .

La relación entre  $G(\vec{r}, t)$  y el factor de estructura dinámico,  $S(\vec{Q}, \omega)$ , viene dada por

$$G(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{(2\pi)^3} \iint \exp[i(\omega t - \vec{Q} \cdot \vec{r})] S(\vec{Q}, \omega) d\vec{Q} d\omega$$

o invirtiendo las transformadas de Fourier

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

Los coeficientes precediendo las integrales en estas ecuaciones pueden variar dependiendo de la definición (2.15) empleada por cada autor; los que se dan aquí corresponden a las definiciones de las Ecs. (2.16) y (2.17). Aunque estas constantes afectan a las expresiones que relacionan  $S(\vec{Q}, \omega)$  con la doble sección eficaz diferencial, sin embargo, parece haber acuerdo en la definición de  $G(\vec{r}, t)$  equivalente<sup>3</sup>

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N_a} \left\langle \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_a} \int d\vec{r}' \delta(\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}') \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j(t)) \right\rangle \quad (2.19)$$

que define  $G(\vec{r}, t)$  enteramente en términos de variables espacio-temporales, con el orden correcto de los operadores correspondientes a tiempos diferentes. Esta última ecuación se puede reformular en términos de operadores densidad [89]

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^{N_a} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \quad (2.20)$$

para dar

$$G(\vec{r}, t) = \frac{\langle \rho(\vec{r}, t) \rho(\vec{0}, 0) \rangle}{\rho} = \frac{1}{N_a} \left\langle \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}' + \vec{r}, t) \rho(\vec{r}', 0) \right\rangle$$

Por tanto, la función de van Hove puede considerarse como la función de correlación espacio-temporal de la densidad.

<sup>3</sup>Esta ecuación y las siguientes en esta sección sólo son válidas para sustancias monoatómicas. Además, por simplicidad las longitudes de dispersión han sido extraídas de la definición de  $G(\vec{r}, t)$ ; la relación con las funciones de la sección anterior sería:  $G(\vec{r}, t) = \frac{4\pi}{\sigma_c} G_{coh}(\vec{r}, t)$ . La discusión del caso poliatómico general se pospone hasta la siguiente sección.

## Propiedades de las funciones de van Hove

$G(\vec{r}, t)$  que es en general compleja, tiene la simetría hermítica

$$G(-\vec{r}, -t) = \{G(\vec{r}, t)\}^*$$

lo que equivale a decir que  $S(\vec{Q}, \omega)$  es una función real.

Para  $t = 0$ , todos los operadores conmutan y la integración en la Ec. (2.19) se puede llevar a cabo, obteniéndose

$$G(\vec{r}, 0) = \frac{1}{N_a} \left\langle \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_a} \delta(\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(0)) \right\rangle$$

es decir

$$G(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}) + \frac{1}{N_a} \left\langle \sum_{i \neq j=1}^{N_a} \delta(\vec{r} + \vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\rangle = \delta(\vec{r}) + \rho g(\vec{r})$$

usando la definición habitual de la función de distribución entre pares  $g(\vec{r})$ .

En sistemas que se pueden considerar compuestos de partículas distinguibles es posible descomponer  $G(\vec{r}, t)$  en dos partes: una describiendo las correlaciones de una partícula consigo misma y la otra describiendo las correlaciones con partículas diferentes. Estas componentes se denominan en inglés *self*<sup>4</sup>

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{N_a} \left\langle \sum_{i=1}^{N_a} \int d\vec{r}' \delta(\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}') \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i(t)) \right\rangle$$

y *distinct*

$$G_d(\vec{r}, t) = \frac{1}{N_a} \left\langle \sum_{i \neq j=1}^{N_a} \int d\vec{r}' \delta(\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}') \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j(t)) \right\rangle$$

<sup>4</sup>Nota, otra definición de  $G_s(\vec{r}, t)$  sería:  $G_s(\vec{r}, t) = \frac{4\pi}{\sigma_i} G_{inc}(\vec{r}, t)$ .

respectivamente. Ambas poseen la simetría hermitica por separado y a  $t = 0$  se reducen a

$$G_s(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}), \quad G_d(\vec{r}, 0) = \rho g(\vec{r})$$

Para un sistema suficientemente grande se obtiene el siguiente comportamiento asintótico a  $\vec{r}$  o  $|t|$  grandes

$$G(\vec{r}, t) \simeq \frac{1}{N_a} \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}' - \vec{r}) \rho(\vec{r}')$$

donde

$$\rho(\vec{r}') = \left\langle \sum_{i=1}^{N_a} \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i(t)) \right\rangle$$

es la densidad promedio en el punto  $\vec{r}'$ , que es independiente del tiempo  $t$ . Para un sistema homogéneo esta expresión se reduce a

$$G(\vec{r}, t) \simeq \rho$$

siendo  $\rho = N_a/V$ . La separación de  $G$  en sus componentes asintóticas y un término de correlación  $G'$

$$G'(\vec{r}, t) = G(\vec{r}, t) - \frac{1}{N_a} \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}' - \vec{r}) \rho(\vec{r}')$$

tiene también una interpretación simple en dispersión de neutrones ya que

$$S(\vec{Q}, \omega) = \delta(\omega) \left| \int \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right|^2 + \frac{1}{2\pi\hbar} \int \exp[i(\vec{Q} \cdot \vec{r} - \omega t)] G'(\vec{r}, t) d\vec{r} dt$$

El primer término en el miembro derecho representa dispersión elástica ( $\omega = 0$ ); para un sistema homogéneo de grandes dimensiones se reduce a  $(2\pi)^3 \rho \delta(\omega) \delta(\vec{Q})$  [2], es decir, a dispersión elástica en la dirección del haz transmitido que en la primera aproximación de Born resulta indistinguible del propio haz transmitido (no dispersado) [88]. Mientras que el segundo término representa dispersión inelástica.

### 2.4.1. Generalización a sustancias poliatómicas

En sustancias compuestas por varios tipos de átomos (con longitudes de dispersión distintas) las fórmulas de esta sección han de ser generalizadas. La manera más sencilla de hacerlo es sustituyendo el operador densidad de número definido en la Ec. (2.20) por un nuevo operador “densidad de longitud de dispersión” definido como

$$B(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^{N_a} b_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))$$

y cuya transformada de Fourier espacial  $B(\vec{Q}, t)$  fue ya introducida. Y redefinir  $G(\vec{r}, t)$  en términos de este operador

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N_a} \left\langle \int d\vec{r}' B(\vec{r}' + \vec{r}, t) B(\vec{r}', 0) \right\rangle$$

## 2.5. Aproximación clásica

La conexión con la mecánica clásica se establece simplemente interpretando los operadores posición como vectores posición clásicos y calculando los promedios de acuerdo con la mecánica estadística clásica. Sin embargo, las funciones de correlación clásicas tienen distinta simetría que sus contrapartidas cuánticas. Así, las funciones intermedias clásicas son funciones reales y pares de  $t$ ; y, por lo tanto, los factores de estructura dinámicos clásicos, obtenidos mediante transformada de Fourier temporal, serán funciones reales y pares de  $\omega$ .

La contrapartida clásica de la función de van Hove viene dada para sustancias monoatómicas por [2, 89]

$$G(\vec{r}, t) = \frac{\langle \rho(\vec{r}, t) \rho(\vec{0}, 0) \rangle}{\rho} = \frac{1}{N_a} \left\langle \sum_{i,j=1}^{N_a} \delta(\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t)) \right\rangle$$

y describe la distribución de densidad promedio a tiempo  $t$  observada desde el punto ocupado por una partícula a tiempo 0; dicha distribución es independiente del origen de tiempos.

El que las funciones de van Hove clásicas sean reales está relacionado con el hecho de que en los tratamientos clásicos se ignora la influencia del neutrón sobre la muestra. Ya que, en tratamientos cuánticos, la parte imaginaria de la función de van Hove está relacionada con la perturbación experimentada por la muestra debida a la presencia del neutrón [90].

### 2.5.1. Correcciones semiclásicas

Desafortunadamente las aproximaciones clásicas al factor de estructura dinámico son incapaces de dar cuenta de efectos tales como el balance detallado [Ec. (2.18)] y el retroceso, ya que usar la mecánica clásica conlleva el no considerar la influencia del neutrón sobre la muestra en el proceso de dispersión. Por esta causa es necesario aplicar alguna corrección semiclásica cuya validez estará limitada a cierto rango de transferencia de momento  $Q$  y energía  $\hbar\omega$ . El límite clásico (es decir, cuando  $\hbar \rightarrow 0$ ) corresponde a escalas de tiempo y distancia grandes y requiere que [90,91]

1. Los movimientos se observen en una escala de tiempos mayor que  $\hbar/k_B T$ ; es decir:  $|\hbar\omega| < k_B T$ .
2. Las distancias sean grandes comparadas con la longitud de onda atómica; es decir:  $\hbar^2 Q^2 / 2M_{ef} \ll 2k_B T$ , siendo  $M_{ef}$  la masa efectiva más pequeña de los átomos que constituyen la molécula.

En la región de  $(Q, \omega)$  más allá de estos límites los efectos cuánticos son notorios y las aproximaciones clásicas aquí descritas fallarán. En la Tabla 2.1 se dan los valores de

$T/\text{K}$	$\nu_{=}/\text{THz}$	$Q_{=}/\text{\AA}^{-1}$
10	0.21	2.70
35	0.73	5.05
100	2.08	8.53
200	4.17	12.06
250	5.21	13.48
300	6.25	14.77

Tabla 2.1: Valores de frecuencia y momento transferido a partir de los que se prevee que los efectos cuánticos comiencen a ser importantes en función de la temperatura. Nota: para el cálculo de  $Q_{=}$  se ha tomado  $M_{ef} = 8.82$  u.m.a. que corresponde a la menor masa efectiva de Sachs-Teller para  $\text{CD}_3\text{OD}$  (véase la Tabla 4.1).

$\nu = \omega/2\pi$  y  $Q$  a los que estas desigualdades se convierten en igualdades para metanol-d4. Puede verse que en los estudios de la fase líquida la región de mayor interés en  $(Q, \omega)$  se comporta clásicamente; sin embargo, en el caso del amorfo cabe esperar la aparición de efectos cuánticos e incluso que estos sean importantes.

Para corregir un factor de estructura dinámico calculado clásicamente de forma que satisfaga la relación de balance detallado se han propuesto varios métodos (véanse las Refs. 90, 92 y las referencias allí citadas). Recientemente Kneller en su Tesis ha pasado revista a varios de estos métodos [92]; de entre ellos los más fáciles de aplicar son:

$$\text{Schofield: } \mathcal{S}(Q, \omega) = e^{\beta\hbar\omega/2} S^{cl}(Q, \omega)$$

$$\text{Windsor: } \mathcal{S}(Q, \omega) = \frac{2}{1 + e^{-\beta\hbar\omega}} S^{cl}(Q, \omega)$$

$$\text{Lovesey: } \mathcal{S}(Q, \omega) = \frac{\beta\hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} S^{cl}(Q, \omega)$$

donde  $S^{cl}(Q, \omega)$  denota un factor de estructura dinámico calculado por medios clásicos: promedio temporal o promedio en un colectivo clásico. El método de Lovesey tiene

la ventaja adicional de que, al menos, el primer momento con respecto a la frecuencia (denominado el momento de retroceso) del factor dinámico corregido es correcto; mientras que usando los otros dos métodos el momento de retroceso solamente es correcto hasta primer orden en  $\hbar$ .

## 2.6. Instalaciones para realizar experimentos con neutrones

La producción de haces de neutrones suficientemente intensos como para ser de utilidad en experimentos de dispersión requiere grandes y costosas instalaciones que solo los grandes laboratorios e instituciones son capaces de sufragar. Hoy en día, los centros en que se lleva a cabo investigación con haces de neutrones se dividen *grosso modo* en dos amplias categorías:

- Los centros nacionales de investigación nuclear de algunos países suelen contar con pequeños reactores para realizar experimentos de dispersión de neutrones.
- Las grandes instalaciones, a menudo internacionales, que se encuentran a disposición de la comunidad científica en general.

El prototipo de esta segunda clase de instalaciones es el Institut Laue-Langevin sito en Grenoble y financiado por varios países europeos (entre ellos España). Otras grandes instalaciones son las de Brookhaven, Oak Ridge y Argonne en Estados Unidos; KEK Laboratory en Japón; y el Rutherford Appleton Laboratory en el Reino Unido.

Por lo que respecta a la forma de producir los neutrones se emplean dos métodos distintos:

- Las reacciones de fisión nuclear que tienen lugar en los reactores de fisión convencionales producen flujos elevados de neutrones útiles para realizar este tipo de estudios.
- Los neutrones también se pueden producir mediante la colisión de haces de partículas aceleradas —por ejemplo: protones— contra blancos de elementos pesados (fuentes de espalación).

Ambos tipos de fuentes son empleadas en la actualidad; los reactores proporcionan haces de neutrones continuos mientras que las fuentes de espalación son pulsadas.

Los experimentos de dispersión de neutrones de metanol realizados por nuestro grupo se han llevado a cabo tanto en el reactor de alto flujo del Institut Laue-Langevin (I.L.L.) como en la fuente de espalación ISIS del Rutherford Appleton Laboratory (R.A.L.). Estos laboratorios han editado sendas guías [93, 94] en que se describen sus instalaciones experimentales en detalle, así como los procedimientos a seguir para solicitar tiempo de observación para realizar experimentos en alguno de los instrumentos.

### **2.6.1. Institut Max von Laue – Paul Langevin**

El instituto se encuentra en Grenoble (Francia) y es co-financiado por varios países europeos; entre ellos los países fundadores: Francia, Alemania y Reino Unido, y desde hace unos años también España.

La fuente de neutrones es un reactor de alto flujo de neutrones que utiliza  $U^{235}$  como combustible y opera a una potencia térmica de 57 MW proporcionando un flujo máximo de neutrones en el reflector de  $1.2 \times 10^{15}$  n/cm<sup>2</sup>s. El reactor opera en ciclos de 44 días, seguidos por periodos de inactividad de 12 días necesarios para reemplazar el combustible. Una vez al año el reactor se detiene durante un mes para llevar a cabo

las labores de mantenimiento necesarias. Los neutrones son moderados mediante  $D_2O$  a 300 K para producir un flujo de neutrones térmicos con una distribución maxweliana cuyo máximo se encuentra a  $\lambda = 1.2 \text{ \AA}$ . Algunos instrumentos usan distribuciones modificadas por la inclusión de fuentes calientes (grafito a 2400 K) y frías (deuterio líquido a 25 K) que cambian la distribución de manera que el máximo flujo se desplaza a  $0.4 < \lambda < 0.8 \text{ \AA}$ , y  $\lambda > 4.0 \text{ \AA}$ , respectivamente. Los neutrones son transportados por medio de guías de longitud variable desde el moderador hasta los instrumentos.

### Espectrómetro IN6

Este instrumento es un espectrómetro de tiempo de vuelo con enfoque temporal que está diseñado para realizar experimentos de dispersión cuasielástica e inelástica usando longitudes de onda incidentes en el rango 4–6  $\text{\AA}$ . Un intenso haz de neutrones es extraído de la guía H15 mediante un monocromador con enfoque vertical, consistente en tres monocromadores de grafito pirolítico que usan toda la altura de la guía (20 cm) y enfocan el haz en la posición de la muestra. Para minimizar los efectos de interferencia sobre el resto de instrumentos en la misma guía, el monocromador solo proporciona 4 longitudes de onda: 4.1, 4.6, 5.1 y 5.9  $\text{\AA}$ . Las reflexiones de segundo orden del monocromador de grafito son eliminadas por medio de un filtro de berilio enfriado a la temperatura del nitrógeno líquido. Para alcanzar las condiciones de “enfoque temporal”, el haz se pulsa mediante un *chopper* de Fermi diseñado para garantizar una transmisión adecuada, siendo la distancia normal entre el *chopper* y la muestra 38 cm. Para evitar el solapamiento de pulsos sucesivos cuando el *chopper* gira más rápido de 7500 r.p.m., se utiliza un segundo *chopper* supresor situado antes del de Fermi que rota en fase con este pero a menor velocidad.

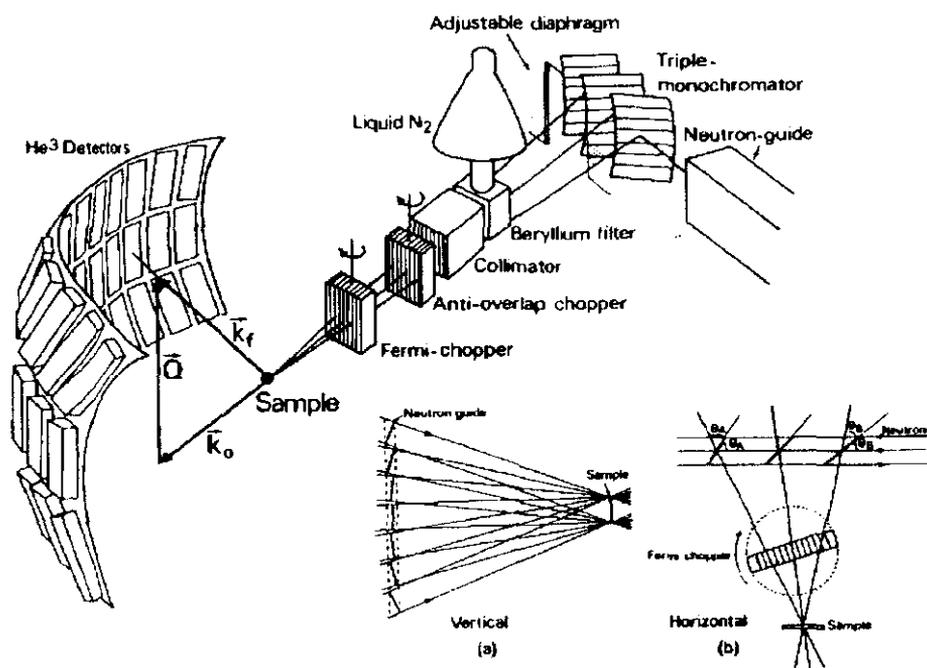


Figura 2.4: Vista esquemática del espectrómetro de tiempo de vuelo IN6. (a) Esquema del enfoque del monocromador. (b) Ilustración del principio de enfoque temporal. (Ilustración tomada de la referencia 93.)

El espectrómetro secundario está compuesto por la zona de la muestra que puede estar delimitada por la pared externa de un criostato o un horno. El posicionado vertical de la muestra se logra mediante un motor que en el futuro estará controlado por ordenador. Una caja llena con helio ocupa el espacio entre la muestra y los detectores, y minimiza el nivel de fondo del instrumento. Además la caja de la muestra está dotada con un colimador oscilante que evita que las reflexiones parásitas, por ejemplo, de las paredes del criostato alcancen los detectores. El banco de detectores está compuesto por 337 detectores elípticos de  $^3\text{He}$  que cubren un área de  $3 \text{ m}^2$  y distan de la muestra 247 cm. El instrumento está plenamente controlado por un miniordenador que permite llevar a cabo, mediante programa, distintas manipulaciones sobre los datos “brutos” de tiempo de vuelo. Por ejemplo, combinar los datos de un grupo de detectores en un

Tubo del haz	H15 (guía para neutrones fríos)
Monocromador	grafito pirolítico compuesto con enfoque vertical
$\lambda$ incidente	4.1, 4.6, 5.1, y 5.9 Å
Resolución	170 $\mu\text{eV}$ a 4.1 Å, 50 $\mu\text{eV}$ a 5.9 Å dependiendo del tamaño y orientación de la muestra
Flujo en la muestra	$8.9 \times 10^4$ n/cm <sup>2</sup> /s a 4.1 Å — <i>chopper</i> funcionando a la velocidad de enfoque elástico
Sección del haz	3 (ancho) $\times$ 5 (alto) cm <sup>2</sup> en la muestra
Velocidad del <i>chopper</i>	entre 2000 y 20 000 r.p.m.
Angulos de dispersión	$10^\circ < \phi < 115^\circ$
Angulo de detección vertical	$\pm 15^\circ$
Detectores	337 detectores elípticos de <sup>3</sup> He con una superficie activa de $30 \times 3$ cm <sup>2</sup>

Tabla 2.2: Resumen de datos técnicos del espectrómetro IN6 [93].

único “espectro”, realizar correcciones, etc.

### Espectrómetro IN8

IN8 es un espectrómetro de tres ejes convencional instalado en uno de los haces térmicos del reactor. La energía de los neutrones incidentes puede ser variada por medio de un monocromador. Aunque es un instrumento diseñado para el estudio de monocristales también puede ser empleado para el estudio de líquidos y amorfos en un amplio rango de energías y momentos transferidos.

La longitud de onda de los neutrones incidentes se selecciona mediante el posicionamiento del monocromador (traslación y rotación) junto con la rotación de un tambor de blindaje que contiene el colimador situado entre el monocromador y la muestra. De esta forma, el ángulo de Bragg del cristal monocromador se puede hacer

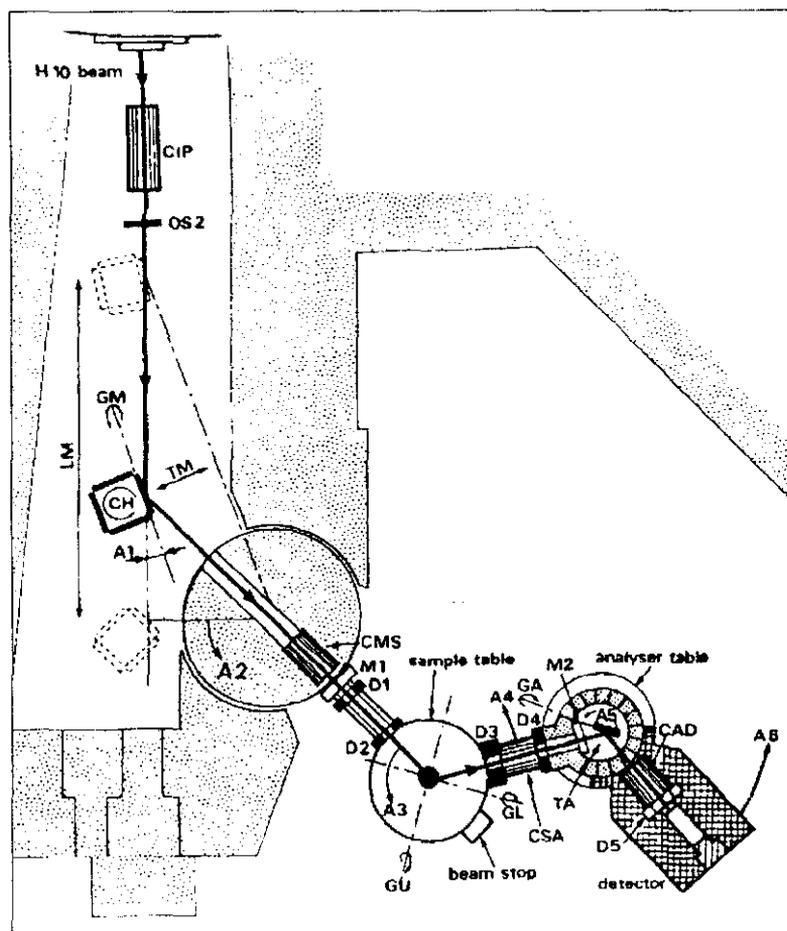


Figura 2.5: Vista esquemática de IN8 (ilustración tomada de la referencia 93).

variar entre  $10$  y  $45^\circ$ . Un conjunto de cuatro cristales monocromadores con enfoque vertical (Grafito Pirolítico 002, Ge 111, Cu 111 y Cu 220) se encuentran instalados en una torreta de forma semipermanente. Para experimentos especiales de alta resolución, la colimación horizontal en pila se puede reducir desde su valor normal de  $\approx 50'$  hasta  $30'$ ,  $20'$  ó  $10'$  por medio de colimadores Soller intercambiables automáticamente.

Las mesas de la muestra, el analizador y el detector se encuentran interconectadas mediante brazos deslizantes; lo que proporciona cierto grado de flexibilidad en el ajuste de sus distancias relativas. Debido al alto nivel de fondo en el área de la línea H10, el

analizador y el detector se han protegido por medio de polietileno pesado y parafina.

El instrumento es controlado mediante un ordenador casi en su totalidad. El computador controla simultáneamente todos los motores excepto el de posicionamiento del monocromador, que es manejado separadamente por un módulo CAMAC. La misma interfaz CAMAC es empleada para controlar los contadores electrónicos. Los programas de control permiten el ajuste de casi todos los parámetros del experimento; por ejemplo, es posible cambiar el cristal monocromador automáticamente. También la temperatura de la muestra se puede ajustar y registrar mediante programa. Poderosos programas de análisis gráfico de datos se encuentran también disponibles en el computador del instrumento para que los usuarios puedan proceder inmediatamente al análisis de los datos experimentales.

### 2.6.2. Rutherford Appleton Laboratory

Este laboratorio se encuentra en Didcot (Oxfordshire, Reino Unido) y es financiado por el S.E.R.C. (Science and Engineering Research Council) británico. Allí se lleva a cabo investigación en áreas tan diversas como: computación, láseres de potencia, astrofísica, física de altas energías, y **dispersión de neutrones**. Para la realización de este tipo de experimentos el laboratorio cuenta con la fuente de neutrones pulsada conocida como ISIS en que se producen neutrones por espalación. Hoy en día, ISIS se ha convertido en un proyecto internacional en el que colaboran otros países por ejemplo Alemania y Japón; e incluso recibe ayudas de la C.E.E.

La fuente de neutrones se basa en un sincrotrón que acelera un haz de protones de alta intensidad hasta una energía de 800 MeV. La intensidad nominal es  $2.5 \times 10^{13}$  protones por pulso y el sincrotrón opera a una frecuencia de pulsos de 50 Hz (unos 200  $\mu$ A de corriente media). Los protones inciden sobre un blanco de uranio y producen

alrededor de  $4 \times 10^{16}$  neutrones rápidos por segundo. Posteriormente, los neutrones atraviesan alguno de los cuatro moderadores (dos de agua a temperatura ambiente, uno de metano líquido a 100 K, y otro de hidrógeno líquido a 25 K) que frenan los neutrones hasta velocidades térmicas y epitérmicas; produciendo pulsos de 1–100  $\mu$ s de duración. Los neutrones moderados atraviesan el blindaje que rodea la fuente a través de 18 agujeros y se conducen mediante guías hasta aproximadamente una docena de instrumentos [94].

El laboratorio además proporciona al experimentador todo lo necesario para realizar los experimentos: un pequeño laboratorio en que preparar las muestras, criostatos, hornos, etc. Cada instrumento tiene asociado un ordenador (una estación de trabajo) desde el que se pueden controlar la mayoría de los parámetros experimentales. Algunos parámetros todavía deben ser modificados manualmente o actuando directamente sobre módulos CAMAC, aunque progresivamente el control de estos parámetros se va subordinando al ordenador asociado al instrumento. Los datos experimentales pueden comenzar a analizarse durante la realización del experimento en el propio ordenador del instrumento o en cualquiera de los ordenadores de apoyo de ISIS que se emplean exclusivamente para labores de almacenamiento central de datos y de procesamiento de los mismos. Así mismo, existen programas de ordenador generales (que permiten tratar los datos de cualquier instrumento) y específicos desarrollados para cada uno de los instrumentos.

### **Difractómetro LAD**

El nombre de este instrumento es un acrónimo de *Liquids and Amorphous materials Diffractometer*; es decir, Difractómetro para materiales Líquidos y Amorfo. Se trata de

Analizador	GP(002)	GP(004)	Mica(002)
Energía analizadora	1.82 meV	7.28 meV	0.82 meV
Energía transferida	-0.8 - +10 meV	-3 - +5 meV	-0.5 - +0.8 meV
Momento transferido	0.25-1.85 Å <sup>-1</sup>	0.5-3.7 Å <sup>-1</sup>	0.5-1.2 Å <sup>-1</sup>
Resolución	15 μeV	50 μeV	5 μeV
Detectores de difracción	$\phi = 170^\circ$ , $\Delta d/d = 2 \times 10^{-3}$ , $1 < d < 6 \text{ \AA}$		

Tabla 2.3: Resumen de datos técnicos del espectrómetro IRIS [94].

un instrumento de dispersión total optimizado para el estudio de este tipo de materiales. También puede ser empleado como un difractómetro de polvo de resolución moderada.

LAD usa uno de los haces provenientes del moderador de metano a 100 K, la distancia entre la muestra y el moderador es de se 10 metros y la sección del haz de neutrones es 40 mm × 20 mm en la posición de la muestra. Los detectores se han agrupado en siete grupos situados a ángulos de 5, 10 y 150° (detectores de <sup>3</sup>He) y 20, 35, 58 y 90° (escintiladores). La longitud de onda de los neutrones incidentes se sitúa típicamente entre 0.1 y 7.0 Å, siendo el rango de momentos transferidos accesible 0.2-100 Å<sup>-1</sup>. La resolución  $\Delta Q/Q$  va desde 0.5% para los detectores a 150° hasta 10% para los de 5°.

### Espectrómetro IRIS

IRIS es un espectrómetro de geometría indirecta (es decir, energía final de los neutrones fija) diseñado para realizar experimentos de dispersión de neutrones cuasielásticos (o inelásticos de baja energía) de alta resolución. Emplea dos tipos de analizadores: grafito pirolítico (reflexiones 002 y 004) y mica (reflexión 002). La muestra se encuentra rodeada por dos juegos de 51 detectores (uno para cada analizador) situados a

ángulos de dispersión entre  $15^\circ$  y  $165^\circ$ . Esta configuración permite obtener una elevada resolución en energía en un rango amplio de energía y momento transferidos.

## 2.7. Corrección de los datos experimentales

Las fórmulas teóricas de las secciones anteriores corresponden a una situación ideal que a veces se denomina el “límite no dispersivo” ya que se han ignorado efectos tales como la dispersión múltiple, la absorción, ... que necesariamente aparecen cuando la muestra no es infinitamente pequeña [95]. Los efectos “no ideales” más importantes son:

- Resolución experimental finita. Todos los dispositivos experimentales tienen limitada su resolución en frecuencias y momentos transferidos. Algunas veces es posible aumentar la resolución a costa de disminuir el ritmo de cuentas en los detectores; sin embargo, los investigadores raramente disponen del tiempo de medida necesario y se suele optar por una solución de compromiso ya que el tiempo adjudicado por los laboratorios para realizar los experimentos es generalmente reducido.
- Ruido de fondo. Las áreas experimentales poseen un nivel de ruido de fondo variable que hace que los detectores registren neutrones aun en ausencia de muestra.
- Células. A menudo —siempre en el caso de líquidos— las muestras se encierran en células que también difunden neutrones, afectando a la dispersión de la muestra.
- Absorción. El haz incidente se atenúa al penetrar en la muestra debido a los procesos de absorción.
- Auto-apatallamiento. Similar a la absorción, debido a la dispersión de neutrones por parte de la muestra (y la célula) el haz incidente se va atenuando conforme va penetrando en la muestra.

- **Dispersión múltiple.** Al aumentar el tamaño de las muestras la probabilidad de que un mismo neutrón sea dispersado sucesivamente por varios núcleos se incrementa.

A menudo, se deben llevar a cabo procesos de corrección más o menos sofisticados sobre los datos experimentales en bruto (cuentas de neutrones) a fin de estimar las secciones eficaces que corresponderían al límite no dispersivo.

Tanto el ruido de fondo como la resolución finita son efectos debidos únicamente a las limitaciones del instrumento empleado. El ruido de fondo no suele ser un problema y se elimina simplemente sustrayendo los resultados de un experimento en blanco (sin muestra ni célula) del resto de los espectros medidos. Por contra, la resolución finita si es a veces un problema cuando la señal que se pretende medir es más estrecha que la resolución. Existen algoritmos de deconvolución que en teoría permitirían reconstruir los espectros si la resolución es conocida (es decir, si se mide en un experimento separado); sin embargo, en la práctica estos algoritmos raramente funcionan ya que bien los puntos experimentales son pocos o la estadística no es suficientemente buena.

En cambio, la absorción, el auto-apantallamiento y la dispersión múltiple son efectos debidos al tamaño finito de la muestra. La absorción y el apantallamiento se pueden tratar conjuntamente como una atenuación de los haces incidente y dispersado ya que sus efectos son muy similares. La dispersión múltiple es un efecto aditivo mientras que la atenuación es multiplicativo. Por lo tanto, las intensidades experimentales se corrigen habitualmente mediante expresiones del tipo [96]:

$$I^{corr}(Q, \omega) = (I^{exp}(Q, \omega) - m(Q, \omega))/f(Q, \omega)$$

donde  $I^{exp}(Q, \omega)$  son los datos experimentales sin corregir;  $m(Q, \omega)$  es la corrección para la dispersión múltiple; y  $f(Q, \omega)$  es un factor de atenuación.

Las correcciones de atenuación son bastante fáciles de calcular. La única magnitud de la muestra y/o la célula (aparte de su geometría) que es necesario conocer es la sección eficaz total para dispersión y absorción en función de la energía. Aunque la sección eficaz de dispersión no depende de la energía; en cambio la de absorción sí que depende de ella. Para muchos núcleos se verifica que la sección eficaz de absorción es aproximadamente proporcional a  $E_0^{-1/2}$ , siendo  $E_0$  la energía del neutrón incidente, para energías bastante menores que la de la resonancia neutrón-núcleo [4]. En consecuencia, resulta apropiado emplear la relación aproximada:

$$\sigma(E_0) \simeq \sigma_s + \sigma_{abs}(25.3 \text{ meV}) \sqrt{\frac{25.3 \text{ meV}}{E_0 \text{ (en meV)}}$$

siendo  $\sigma_s$  y  $\sigma_{abs}$  las secciones eficaces de dispersión y de absorción, respectivamente. Los valores de las secciones eficaces de absorción se tabulan de manera estándar para neutrones incidentes de 25.3 meV (es decir, longitud de onda 1.8 nm, o velocidad inicial 2200 m/s) y de ahí la aparición de este factor numérico en la ecuación anterior. A partir de la geometría del experimento y de la sección eficaz para dispersión y absorción se puede calcular el factor de atenuación por métodos numéricos y en unos pocos casos analíticos.

En cambio, las correcciones de dispersión múltiple resultan en general más difíciles de evaluar. En primer lugar, para calcularlas es necesario conocer el factor de estructura dinámico  $S(Q, \omega)$  mismo, cuya determinación es el objeto del experimento. Generalmente se emplean otros factores de estructura dinámicos por ejemplo de un gas ideal en lugar del verdadero para estimar las correcciones. También es común simplemente omitir las correcciones para aquellas situaciones experimentales en que se juzga que este efecto no juega un papel importante. Así, el espesor de la muestra se suele escoger de manera que tan solo una fracción del haz incidente (por ejemplo, un 10%) sea

dispersada en el experimento. Otra estrategia para minimizar la dispersión múltiple consiste en emplear células de diseño especial con láminas que absorben fuertemente los neutrones para limitar la longitud de las trayectorias en dirección perpendicular al plano de dispersión.

El uso de células, empleadas para contener las muestras, complica un tanto las correcciones ya que debido a la atenuación y la dispersión múltiple no se pueden restar simplemente los espectros de la célula vacía de los de la célula llena con la muestra. En efecto, la célula y la muestra se apantallan mutuamente y en consecuencia la dispersión de ambas se reduce con respecto a la que se mediría realizando experimentos separados para muestra y célula. Despreciando los efectos de la dispersión múltiple, las correcciones se llevarían a cabo por medio de la fórmula:

$$I_m^{corr}(Q, \omega) = \frac{I_{m+c}^{exp}(Q, \omega) - \gamma(Q, \omega) I_c^{exp}(Q, \omega)}{\alpha(Q, \omega) \phi(Q, \omega)}$$

donde  $I_{m+c}^{exp}(Q, \omega)$  e  $I_c^{exp}(Q, \omega)$  son los espectros experimentales de la muestra dentro de la célula y de la célula vacía respectivamente. Los factores de atenuación  $\alpha(Q, \omega)$ ,  $\phi(Q, \omega)$  y  $\gamma(Q, \omega)$  representan el apantallamiento que la célula ejerce sobre la muestra, el de la muestra sobre sí misma, y el de la muestra sobre la célula, respectivamente. Obsérvese que el apantallamiento de la célula sobre sí misma ha sido despreciado ya que generalmente el espesor de las ventanas de la célula es muy pequeño. En el caso de efectuar también las correcciones de dispersión múltiple, estas se deberían realizar (es decir, sustraer la corrección) antes de aplicar la expresión anterior. Detalles y referencias adicionales sobre las correcciones de uno y otro tipo se dan en las Refs. 95 y 96.

## Capítulo 3

# Simulaciones por ordenador

La historia de las simulaciones mediante ordenador está íntimamente ligada a la de los propios ordenadores. La primera simulación fue llevada a cabo por Metropolis *et al.* en 1953 sentando las bases de la técnica, hoy denominada, de Monte Carlo (MC). Una segunda técnica denominada Dinámica Molecular (DM) hizo su aparición unos años más tarde, en 1957; año en que Alder y Wainwright emplearon por vez primera un ordenador digital para resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento clásicas de un conjunto de moléculas. [Véase, por ejemplo, la Ref. 97 y las referencias allí citadas.]

Durante los 40 años transcurridos estas dos técnicas se han ido refinando y enriqueciendo progresivamente. Paralelamente, el desarrollo espectacular de la industria informática ha hecho posible que grupos de investigación relativamente modestos dispongan hoy en día de potencias de cálculo inimaginables hace tan solo unos pocos años. Este hecho ha contribuido decisivamente a que las técnicas de simulación MC y DM (junto con sus variantes) se hayan popularizado enormemente; siendo ahora posible llevar a cabo simulaciones sumamente complejas en las modernas estaciones de trabajo unipersonales.

La complejidad de las entidades moleculares simuladas también se ha ido incrementando a lo largo de los años: esferas duras, fluidos de Lennard-Jones, moléculas lineales, sistemas dipolares, agua, hidrocarburos, . . . , e incluso polipéptidos en disolución.

### 3.1. Ingredientes esenciales

Incluso con los potentes ordenadores modernos no es posible simular sistemas macroscópicos cuyas partículas interaccionen mediante potenciales realistas. La técnica desarrollada por Car y Parrinello [98] permite el uso de potenciales “exactos” que son calculados por medio de la teoría de funcional de densidad electrónica (Kohn-Sham). Desafortunadamente, este tipo de simulaciones está aún en sus comienzos y resulta extraordinariamente costoso desde el punto de vista computacional. Una manera de reducir la complejidad de los cálculos es el uso de potenciales interatómicos de tipo clásico y el empleo generalizado de la mecánica newtoniana. Desde este punto de vista, los potenciales más simples posibles son potenciales efectivos entre pares de partículas.

Aun empleando potenciales efectivos clásicos la resolución de las ecuaciones de movimiento para un número de partículas del orden del número de Avogadro continúa siendo un obstáculo insuperable. Es por esta razón que se recurre al uso de condiciones de contorno periódicas, usualmente cúbicas o toroidales, para simular un sistema infinito (sin efectos de superficie) usando, a lo sumo, unos miles de partículas. Sin embargo, la periodicidad introducida artificialmente inducirá correlaciones que están ausentes en las fases isotropas. Al simular este tipo de fases es necesario, pues, limitar la región en el plano  $(r, t)$  o en el  $(Q, \omega)$  siendo estudiada para que los resultados obtenidos puedan considerarse “representativos” de una fase isotropa.

Por último, es necesario considerar el alcance de las interacciones interatómicas con relación a las dimensiones de la celda de simulación. Para potenciales de corto alcance, es decir aquellos que decaen con la distancia más rápido que  $r^{-d}$  (siendo  $d$  la dimensionalidad del espacio), no existe ningún problema ya que son esencialmente cero en los bordes de la celda. Sin embargo, los potenciales de largo alcance que decaen como  $r^{-d}$ , e incluso más lentamente, plantean algunos problemas debido a que requieren distancias mucho más largas para decaer a cero. Se han desarrollado varios métodos para tratar este problema al simular fases condensadas: el campo de reacción se puede emplear si la interacción dominante a largas distancias es de tipo dipolo-dipolo ( $r^{-3}$ ); mientras que las sumas de red, en cualquiera de sus variantes, son la única opción apropiada para el caso de multipolos arbitrarios. En ambos casos, el potencial real que se extiende más allá de los límites de la celda es sustituido por un potencial “modificado” efectivo entre pares de partículas en la celda.

### 3.1.1. Potenciales efectivos

En general, la energía potencial  $\mathcal{V}$  de un sistema de partículas interaccionantes dependerá de las posiciones de todas las partículas y puede expresarse como una suma de contribuciones debidas a partículas individuales, pares, tríos, ...

$$\mathcal{V}(\vec{r}^N) = \sum_i v_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} v_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (3.1)$$

El primer término representa el efecto de campos externos sobre el sistema; mientras que el resto representan las interacciones entre las partículas del sistema. El segundo término,  $v_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ , representa el potencial entre pares de partículas y es el más importante. A menudo, el potencial entre pares solo depende de la separación entre las

partículas,  $r_{ij}$ , por lo que puede escribirse en la forma  $v_2(r_{ij})$ . La complejidad creciente de los términos de la serie llega a ser prohibitiva, por lo que usualmente la serie se trunca en el segundo término y se sustituye el verdadero potencial entre pares de partículas por un potencial efectivo  $v_2^{ef}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ ; es decir

$$\mathcal{V}(\vec{r}^N) \approx \sum_i v_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2^{ef}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

La simplicidad de esta ecuación es muy ventajosa desde el punto de vista computacional. Sin embargo, el potencial efectivo  $v_2^{ef}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$  exhibirá, en general, cierta dependencia con respecto al estado termodinámico siendo simulado. En ocasiones se han llegado a incluir también los potenciales entre tríos (e incluso en unas pocas entre cuartetos); aunque cuando se desea llegar más allá de un potencial efectivo entre pares, es mucho más común emplear partículas polarizables y sustituir todos los términos de la expansión (3.1) más allá del segundo por la energía debida a la polarización  $\mathcal{V}^{pol}(\vec{r}^N)$

$$\mathcal{V}(\vec{r}^N) \approx \sum_i v_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \mathcal{V}^{pol}(\vec{r}^N)$$

donde el potencial entre pares es, de nuevo, el verdadero.

### 3.1.2. Condiciones de contorno periódicas

Los ordenadores han de manejar forzosamente sistemas con un número finito de partículas (entre 100 y 10 000, usualmente). En sistemas tan pequeños existe una fracción apreciable de partículas que ocupan posiciones en la superficie y no serán, por tanto, representativas de fases homogéneas. Además, el cálculo de propiedades de sistemas reales requeriría extrapolar los resultados de los sistemas finitos hasta un número de partículas macroscópico (digamos del orden del número de Avogadro).

Una solución mejor para simular sistemas termodinámicos por medio de un número reducido de partículas es usar condiciones de contorno periódicas y simular un sistema periódico e infinito. Esta manera de proceder tiene también algunas desventajas ya que, en general, será necesario que el potencial de interacción tenga un alcance menor que las dimensiones de la celda empleada en la simulación.

Además, en el mejor de los casos, las correlaciones espaciales calculadas en el sistema periódico tan solo serán “representativas” de una fase isótropa para distancias menores que la longitud de la celda, ya que a distancias mayores la periodicidad de las condiciones de contorno inducirá correlaciones de largo alcance, ausentes en un fluido. Así, por ejemplo si usamos condiciones de contorno periódicas de tipo cúbico existirán réplicas o imágenes de una partícula,  $i$ , ocupando posiciones

$$\vec{r}_i' = \vec{r}_i + L\vec{n}$$

siendo  $L$  la arista de la celda cúbica y  $\vec{n}$  un vector de componentes enteras arbitrario. En la práctica, las correlaciones espaciales se calculan para distancias menores de  $L/2$ . La periodicidad también se manifiesta en el espacio recíproco; así, es frecuente utilizar las componentes de Fourier espaciales de densidades microscópicas, dadas por

$$\rho_c(\vec{Q}, t) = \sum_k c_k \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_k(t)]$$

que para un sistema periódico se pueden expresar como

$$\rho_c(\vec{Q}, t) = \left\{ \sum_{\vec{n}} \exp[-iL\vec{Q} \cdot \vec{n}] \right\} \sum_{j=1}^{N_{celda}} c_j \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j(t)]$$

donde el término entre llaves solo depende del tipo de condiciones de contorno periódicas empleado; y es proporcional a  $\sum_{\vec{G}_{celda}} \delta(\vec{Q} - \vec{G}_{celda})$  (siendo  $\vec{G}_{celda}$  un vector de la

red recíproca asociada a la red de celdas). Es decir, las componentes de Fourier solo están definidas para vectores de onda iguales a los de la correspondiente red recíproca. En consecuencia, las componentes de Fourier se re-definen omitiendo la delta de Dirac como

$$\rho_c(\vec{Q}, t) = \sum_{j=1}^{N_{celda}} c_j \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j(t)]$$

donde el sumatorio abarca todas las partículas en la celda de simulación; e implícitamente se entiende que

$$\vec{Q} = 2\pi/L \vec{n}$$

para celdas cúbicas; siendo  $\vec{n}$ , de nuevo, un vector entero arbitrario. En el Apéndice A se dan los vectores  $\vec{Q}$  compatibles con otros tipos de celdas y se discuten sus méritos relativos.

En teoría, también existe un límite para las correlaciones temporales: el denominado tiempo de recurrencia [2]. Las ondas sonoras propagándose a través del sistema tardarán un tiempo del orden de  $\tau_{rec} = L/(\text{velocidad del sonido})$  en atravesar la celda de simulación y regresar al punto de partida. En la práctica, el autor tan solo conoce una referencia [99] en que se aluda a este efecto como responsable de resultados espúreos; y generalmente este tópico no es mencionado con mucha frecuencia en la literatura ya que efectos de recurrencia no han sido nunca observados de manera clara excepto quizás en la referencia aludida.

Por otra parte, Evans ha estudiado este problema desde el punto de vista de la teoría de grupos. La simetría de las condiciones periódicas de contorno es menor que la del espacio tridimensional isótropo; por lo que existen ciertas funciones de correlación temporal que siendo nulas en un medio isótropo (por simetría) sin embargo podrían existir en las simulaciones que emplean celdas cúbicas [100].

### 3.1.3. Truncado del potencial

Generalmente, los potenciales de interacción se extienden más allá de las dimensiones de la celda de simulación. Por tanto, es necesario decidir si se permite que una partícula interactúe con varias réplicas de otra e incluso con réplicas de sí misma. La manera de proceder depende del alcance del potencial:

- Potenciales de corto alcance.

Este tipo de interacciones solo es importante a distancias de unos pocos angstromios y su intensidad decae a cero muy rápidamente al aumentar la distancia. Para las dimensiones típicas de las celdas de simulación empleadas hoy en día estas interacciones son despreciables para distancias mayores de  $L/2$ . El proceder habitual es truncar o modular esféricamente estas interacciones de manera que sean cero a partir de una distancia de corte,  $R_U \leq L/2$ , dada; es decir

$$v'_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} f(r_{ij}) v_{ij}(r_{ij}) & \text{para } r_{ij} \leq R_U \\ 0 & \text{para } r_{ij} > R_U \end{cases}$$

donde  $f(r_{ij})$  es una función paso o una función moduladora dependiendo del tipo de truncado elegido.

- Potenciales de largo alcance.

En este caso las interacciones son significativas para distancias  $r_{ij} \geq L/2$ . Existen varias opciones en la forma de tratar el potencial:

- Truncado del potencial.

Es la opción más simple aunque también la más inexacta. El potencial empleado en la simulación difiere considerablemente del “real” y puede haber diferencias importantes entre las propiedades calculadas en uno y otro sistema. Existen dos variantes:

\* Truncado esférico.

Exactamente igual que para los potenciales de corto alcance.

\* Truncado cúbico.

Es similar, excepto que la función moduladora radial se sustituye por el producto:  $f(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{e}_x)f(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{e}_y)f(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{e}_z)$ ; es decir, la función moduladora se aplica separadamente a cada componente cartesiana del vector  $\vec{r}_{ij}$ .

– Campo de reacción.

Este método trata explícitamente las interacciones de una partícula con aquellas en su misma celda (de manera similar a como se hace en el caso del truncado). Mientras que las interacciones dipolo-dipolo con partículas de celdas replicadas se aproximan mediante un campo de reacción de constante dieléctrica  $\epsilon_{CR}$ . Este procedimiento equivale a sustituir las celdas replicadas por un dieléctrico continuo caracterizado por  $\epsilon_{CR}$ .

– Sumas de red.

Existen varias variantes de este método que difieren en su implementación aunque todas ellas son matemáticamente equivalentes. Aquí, la periodicidad se considera explícitamente y se suman las interacciones de una partícula con todas las réplicas de otra partícula dada (incluidas sus propias réplicas).

En la Sección 5.5 del libro de Allen y Tildesley [97] se exponen de manera más extensa los distintos métodos de tratar las interacciones de largo alcance; así como, algunas de sus virtudes y defectos.

### 3.1.4. Imágenes mínimas

Sea cual sea el tipo de potencial empleado, al final solo será necesario calcular de manera explícita las interacciones efectivas entre todos los pares de partículas. Para

ello se deben considerar todas las partículas de forma secuencial y situar al resto de las partículas del sistema en una celda centrada en la primera. Es decir, dada la posición de una partícula  $i$  será necesario encontrar la réplica de otra partícula  $j$  más cercana a dicha partícula. Por ejemplo, para celdas de simulación cúbicas esta búsqueda se realiza fácilmente por medio del siguiente segmento de código FORTRAN:

```
DO 200 I = 1, N - 1

    RXI = RX(I)
    RYI = RY(I)
    RZI = RZ(I)

    DO 100 J = I + 1, N

C        ... calculo del vector r_ij ...

        RXIJ = RXI - RX(J)
        RYIJ = RYI - RY(J)
        RZIJ = RZI - RZ(J)

C        ... calculo del vector r_ij mas corto ...

        RXIJ = RXIJ - REAL ( L ) * ANINT ( RXIJ / REAL ( L ) )
        RYIJ = RYIJ - REAL ( L ) * ANINT ( RYIJ / REAL ( L ) )
        RZIJ = RZIJ - REAL ( L ) * ANINT ( RZIJ / REAL ( L ) )

C        ... calculo de la interaccion i-j ...

100    CONTINUE

200    CONTINUE
```

donde se ha empleado, en lo posible, la nomenclatura ya introducida y se han omitido optimizaciones tales como usar unidades reducidas en favor de la claridad.

Modelo	Origen	Centros	Autor	Año	Ref.
12-6-1	<i>ab initio</i>	5	Jorgensen	1979	101
D-12-6-1	<i>ab initio</i>	5	Jorgensen	1979	101
TIPS	empírico	3	Jorgensen	1981	23
MHL	empírico	6	Jorgensen	1981	23
	empírico	3	Vij <i>et al.</i>	1983	66
OPLS	empírico	3	Jorgensen	1986	51
H1	TIPS	3	Haughney <i>et al.</i>	1986	53
	ST2-agua	5	Evans	1986	102
	agua	3	Pálinkás <i>et al.</i>	1987	52
OM2	empírico	3	Stouten <i>et al.</i>	1988	104
	empírico	6	Hawlicka <i>et al.</i>	1989	77
	<i>ab initio</i>	6	Anwander <i>et al.</i>	1992	105

Tabla 3.1: Modelos de potencial propuestos hasta la fecha para simular metanol líquido.

### 3.2. Elección de un potencial para metanol

Desde los estudios pioneros de Jorgensen hace unos 15 años [22,101], se han publicado bastantes estudios por simulación mediante ordenador de metanol líquido usando una gran variedad de potenciales intermoleculares efectivos [23,51-54,66,77,79,80,102-104]. Hasta la fecha se han propuesto aproximadamente una docena de potenciales que se detallan en la Tabla 3.1. La mayoría de ellos son potenciales empíricos diseñados para reproducir fundamentalmente propiedades térmicas y/o estructurales de la fase líquida así como funciones de autocorrelación de partícula única. Algunos de estos modelos de potencial no son más que modificaciones de otros potenciales ideados para la simulación de agua [52,102]. Otra clase de potenciales la constituyen aquellos que provienen de ajustes de las energías obtenidas por métodos *ab initio* para diversas configuraciones del dímero de metanol [101,105]. Generalmente, la geometría molecular se mantiene fija; es decir, son modelos rígidos. Aunque también existen algunos modelos moleculares

flexibles [23,52,77]; no obstante, la inclusión de los rápidos movimientos vibracionales requiere usar pasos de tiempo para integrar las ecuaciones de movimiento que son, al menos, un orden de magnitud menores que los necesarios usando modelos rígidos.

En muchos de estos trabajos se ha puesto un énfasis especial en el estudio de la red de enlaces de hidrógeno [23,51-53,78] ya que es una de las características más notables del metanol líquido. Excepto en un par de ocasiones en que se han empleado para simular la fase amorfa [44] estos potenciales solo se han empleado para simular las propiedades del líquido. Por otra parte, también existen potenciales —campos de fuerzas— específicamente diseñados para estudiar la fase cristalina  $\alpha$  mediante la técnica de dinámica reticular [32]; sin embargo, ninguno de los potenciales de la fase líquida había sido utilizado para este menester hasta los trabajos llevados a cabo por nuestro grupo (véase el Apéndice B). Tampoco parece haberse estudiado anteriormente la dinámica colectiva en las fases líquida y vítrea por medio de la técnica de dinámica molecular.

El estudio de propiedades colectivas requiere simulaciones bastante largas (al menos 100 ps de tiempo real simulado) para obtener una estadística aceptable. Por esta causa y porque los modos vibracionales internos de la molécula parecen estar bien separados de los modos de red en las fases condensadas del metanol [106,107]; se ha optado por emplear un modelo molecular rígido en nuestras simulaciones<sup>1</sup>. Un criterio adicional para la elección del potencial ha sido su simplicidad: es decir, reducir el número de centros de interacción al mínimo (por ejemplo a tres). Varios potenciales de este tipo han sido estudiados por Haughney *et al.* [53], y de entre ellos nosotros hemos escogido el modelo denominado H1 para ser empleado en nuestras simulaciones; aunque los potenciales OPLS y OM2 (véase la Tabla 3.1) son similares y la termodinámica y

<sup>1</sup>Esta separación entre modos internos y modos de red es satisfactoria excepto quizás en el caso de la torsión como se discute en el Apéndice D.

estructura derivadas de ellos resulta muy similar [54]. Las propiedades termodinámicas y estructurales obtenidas usando este modelo muestran una buena concordancia global con datos experimentales [17, 18, 53, 55]. Por todas estas razones, el modelo H1 de Haughney *et al.* ha sido, desde su aparición, uno de los preferidos para realizar simulaciones de las fases condensadas del metanol [44, 56, 79, 103].

### 3.2.1. El potencial de Haughney *et al.*

El potencial intermolecular H1 tiene la forma de una suma de interacciones de tipo centro-centro, estando los centros localizados en las posiciones atómicas. Por lo tanto, la energía de interacción,  $U_{\alpha\beta}^{\text{H1}}(\vec{r}_{i\alpha}, \vec{r}_{j\beta})$ , entre dos moléculas  $\alpha$  y  $\beta$  vendrá dada por

$$U_{\alpha\beta}^{\text{H1}}(\vec{r}_{i\alpha}, \vec{r}_{j\beta}) = \sum_{i,j=1}^{n_c} u_{ij}(|\vec{r}_{i\alpha} - \vec{r}_{j\beta}|) \quad (3.2)$$

donde  $\vec{r}_{i\alpha}$  es el vector de posición del centro  $i$  de la molécula  $\alpha$ ; y  $u_{ij}(|\vec{r}_{i\alpha} - \vec{r}_{j\beta}|)$  es una interacción centro-centro que solo depende de la separación,  $r_{ij}$ , entre el centro  $i$  en la molécula  $\alpha$  y el centro  $j$  en la molécula  $\beta$

$$u_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

siendo el primer término un potencial de tipo Lennard-Jones (12:6), mientras que el segundo representa el potencial electrostático entre las cargas fraccionales de ambos centros. Todos los parámetros  $\epsilon_{ii}$ ,  $\sigma_{ii}$  y  $q_i$  se dan en la Tabla 3.2; mientras que los parámetros “mixtos”,  $\epsilon_{ij}$  y  $\sigma_{ij}$ , se obtienen mediante las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2 \\ \epsilon_{ij} &= \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \end{aligned}$$

Centro, $i$	$\sigma_{ii}/\text{Å}$	$(\epsilon_{ii}/k_B)(\text{K})$	$q_i/ e $
Carbono	3.861	91.15	0.297
Oxígeno	3.083	87.94	-0.728
Deuterio (hidroxílico)	0.000	0.00	$-(q_C + q_O)$
Deuterio (metílico)	0.000	0.00	0.000

Tabla 3.2: Parámetros del potencial intermolecular de Haughney *et al.* [53].

	CD <sub>3</sub> OD	CH <sub>3</sub> OH	Cociente
$M$	36.066	32.042	1.126
$I_a$	7.689	3.916	1.964
$I_b$	26.768	20.478	1.307
$I_c$	28.101	21.213	1.325

Tabla 3.3: Propiedades inerciales del metanol hidrogenado y deuterado. Masas en u.m.a. y momentos de inercia en u.m.a. Å<sup>2</sup>.

## Geometría molecular

El modelo H1 queda completamente especificado una vez que se define la geometría intramolecular. Las distancias y ángulos de enlace se toman de los valores experimentales obtenidos en fase gaseosa [108] excepto por la inclinación de 3° del eje de simetría del grupo metilo con respecto al enlace C–O que ha sido ignorada [53, 101]. Específicamente:  $r(\text{C} - \text{O}) = 1.4246 \text{ Å}$ ,  $r(\text{O} - \text{H}_\text{O}) = 0.9451 \text{ Å}$ ,  $r(\text{C} - \text{H}) = 1.0936 \text{ Å}$ ,  $\angle \text{COH}_\text{O} = 108.53^\circ$  y  $\angle \text{HCH} = 108.63^\circ$  [lo que implica  $\angle \text{HCO} = 110.33^\circ$ ]. Una representación a escala de la molécula tetradeuterada se muestra en la Figura 3.1; donde también se incluye una tabla con las correspondientes coordenadas atómicas en el sistema de ejes principales de inercia.

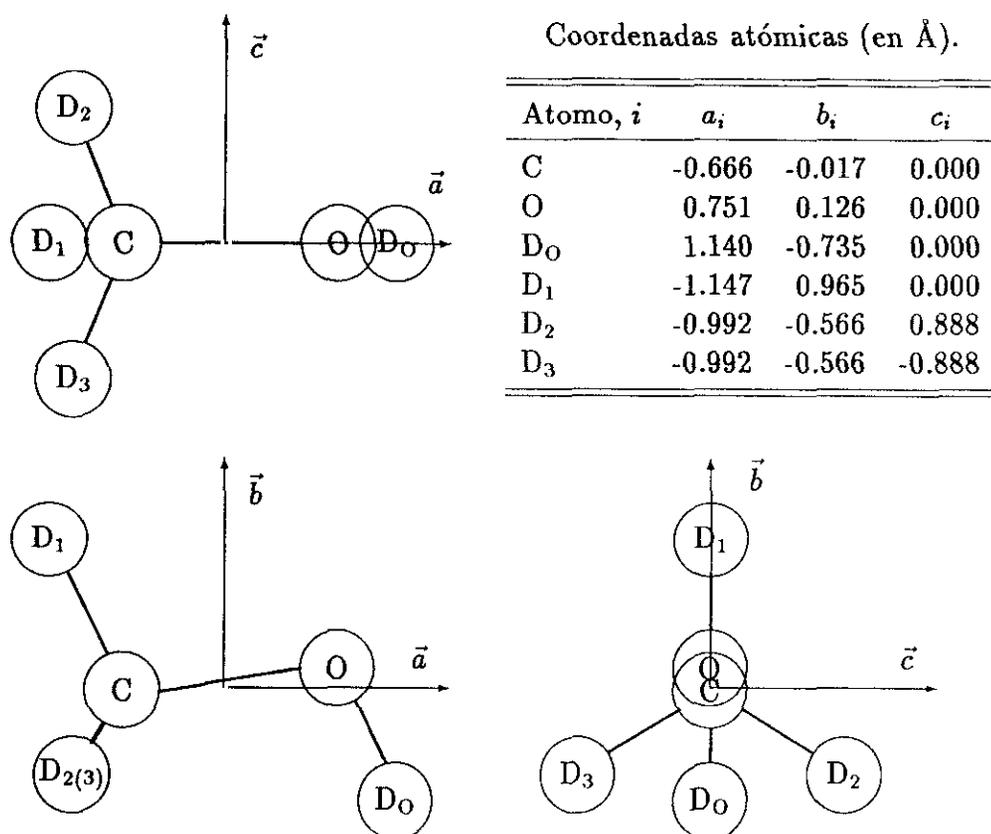


Figura 3.1: Proyección de las coordenadas atómicas sobre los ejes principales de inercia (el centro de masas se encuentra en el origen).

Las masas moleculares y los momentos principales de inercia calculados usando esta geometría intramolecular se dan en la Tabla 3.3 para dos variedades isotópicas de la molécula: metanol-h4 y metanol-d4. Teniendo en cuenta las cargas dadas en la Tabla 3.2 y la geometría descrita se obtiene un momento dipolar  $\mu = 2.33$  D que es significativamente mayor que el valor experimental en fase gaseosa (1.7 D). Este incremento del momento dipolar con respecto de la fase gaseosa da cuenta, de una manera aproximada, de la polarización molecular que tiene lugar en las fases condensadas, y es una práctica habitual en la simulación de sustancias polares.

### 3.2.2. Potencial H1 modificado

Como se mencionó anteriormente, el modelo de potencial H1 de Haughney *et al.* ha sido el escogido para ser empleado en nuestras simulaciones por ordenador. Este modelo describe las moléculas como cuerpos rígidos compuestos por seis puntos másicos (modelando los átomos en la molécula) y tres centros de interacción coincidentes con los átomos de carbono, oxígeno e hidrógeno (deuterio) hidroxílico. Tan solo se han introducido dos pequeñas modificaciones en el modelo de potencial original de Haughney *et al.* [53].

En primer lugar, la masa de los hidrógenos se ha sustituido por la correspondiente al deuterio para así simular el compuesto completamente deuterado:  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Esta elección ha sido motivada por nuestra intención de comparar los resultados de simulación con datos recientes obtenidos por dispersión de neutrones para este mismo compuesto [11, 37–40, 47–49, 69, 71]. El mayor efecto producido por esta sustitución isotópica es modificar las propiedades inerciales de la molécula, como puede verse en la Tabla 3.3. Las propiedades estáticas deberían ser idénticas para ambas variedades isotópicas ya que en la mecánica estadística clásica este tipo de propiedades solamente depende del potencial de interacción. Sin embargo, las propiedades dinámicas deberían verse notablemente afectadas; especialmente la dinámica rotacional ya que los momentos de inercia cambian drásticamente<sup>2</sup>.

Nuestra segunda modificación concierne a la manera de tratar las interacciones de largo alcance. Debido a la electroneutralidad de las moléculas de metanol, el potencial de Haughney *et al.* dado por la Ec. (3.2) se comporta como un potencial dipolo-dipolo

---

<sup>2</sup>Los efectos debidos a la sustitución isotópica pueden observarse, por ejemplo, comparando nuestras funciones de autocorrelación de velocidades con las obtenidas por Haughney *et al.* para metanol-h4 [53]. También hemos realizado algunas simulaciones de metanol-h4 en fase amorfa cuyos resultados se comparan con los obtenidos para el metanol-d4 amorfo en el Apéndice C.

a grandes distancias intermoleculares y decae con la distancia como  $R_{\alpha\beta}^{-3}$ . En su trabajo original Haughney *et al.* trataron las interacciones electrostáticas por medio de la suma de Ewald. Sin embargo, nosotros hemos utilizado dos alternativas:

- (i) Truncar esféricamente el potencial entre dos moléculas usando una función “moduladora”.
- (ii) Introducir un campo de reacción para representar las interacciones dipolares más allá de la distancia de corte.

### Truncado esférico del potencial

Esta es la solución más simple y económica desde el punto de vista computacional y ha sido empleada en casi todas las simulaciones del estado líquido. Sin embargo, este método de tratar las interacciones de largo alcance puede afectar seriamente a las propiedades dieléctricas del material siendo simulado. Neumann y Steinhauser han mostrado que esto es efectivamente así, al menos, para fluidos de Stockmayer mediante modelos dieléctricos analíticos [109]; y las simulaciones de este tipo de fluidos también aportan evidencia de ello [110, 111]. Aunque en los fluidos compuestos por moléculas poliatómicas las fuerzas repulsivas de corto alcance, altamente anisótropas, son el factor dominante que determina la estructura. Para este tipo de fluidos, la influencia de las interacciones dipolares parece ser menos importante como demuestran los estudios de Steinhauser para el  $\text{CS}_2$ /acetoneitrilo [112], Andrea *et al.* y Steinhauser para el agua [113, 114] y Edwards *et al.* para el cianuro de metilo [115].

Adams *et al.* [116] mostraron que es preferible utilizar funciones “moduladoras” a truncar directamente las interacciones intermoleculares y por tanto emplearemos una de ellas introducida por Andrea *et al.* [113]. La interacción entre pares de moléculas

es, pues, modulada y llevada suavemente a cero para aquellos pares de moléculas cuya separación entre centros de masa es mayor que una distancia de corte dada. Tras introducir la función moduladora la energía de interacción entre dos moléculas  $\alpha$  y  $\beta$  dada por la Ec. (3.2) se modifica de acuerdo a

$$U_{\alpha\beta}(\vec{r}_{i\alpha}, \vec{r}_{j\beta}) = S(R_{\alpha\beta}^2) U_{\alpha\beta}^{\text{H1}}(\vec{r}_{i\alpha}, \vec{r}_{j\beta}) \quad (3.3)$$

donde  $R_{\alpha\beta}$  es la distancia entre los centros de masa de ambas moléculas; mientras que  $S(x)$  es una función que satisface

$$S(x) = \begin{cases} 1 & \text{para } x \leq R_L^2 \\ 0 & \text{para } x \geq R_U^2 \end{cases}$$

y cuyas primera y segunda derivadas son continuas en los límites del intervalo. Entre  $R_L^2$  y  $R_U^2$ ,  $S(x)$  viene dada por el único polinomio de quinto grado que satisface estas condiciones<sup>3</sup> [113]. Los valores de  $R_L$  y  $R_U$  empleados en cada simulación se dan en las Tablas 6.1 y 6.2, donde puede verse que el radio de corte  $R_U$  es en todos los casos mayor de 12 Å. Debido al gran radio de corte, el término dominante del potencial truncado corresponde a la interacción dipolo-dipolo y se comporta como  $R_{\alpha\beta}^{-3}$ . La inclusión de la función moduladora en la energía de interacción dada por la ecuación (3.3) hace que la fuerza que actúa sobre el centro  $k$  de la molécula  $\gamma$  venga dada por

$$\begin{aligned} \vec{f}_{k\gamma}(\vec{r}_{i\alpha}, \vec{r}_{j\beta}) &= -\nabla_{\vec{r}_{k\gamma}} \left\{ \sum_{\alpha < \beta} U_{\alpha\beta}(\vec{r}_{i\alpha}, \vec{r}_{j\beta}) \right\} \\ &= -\sum_{\alpha < \beta} \left\{ U_{\alpha\beta}^{\text{H1}}(\vec{r}_{i\alpha}, \vec{r}_{j\beta}) \nabla_{\vec{r}_{k\gamma}} S(R_{\alpha\beta}^2) + S(R_{\alpha\beta}^2) \nabla_{\vec{r}_{k\gamma}} U_{\alpha\beta}^{\text{H1}}(\vec{r}_{i\alpha}, \vec{r}_{j\beta}) \right\} \end{aligned}$$

donde

$$\nabla_{\vec{r}_{k\gamma}} S(R_{\alpha\beta}^2) = \frac{\partial S(x)}{\partial x} \frac{2m_k}{M} \vec{R}_{\alpha\beta} \{ \delta_{\gamma\alpha} - \delta_{\gamma\beta} \}$$

<sup>3</sup>Explícitamente el polinomio  $S(x)$  viene dado por:  $S(\xi) = 1 - 10\xi^3 + 15\xi^4 - 6\xi^5$ ; donde  $\xi = (x - R_L^2)/(R_U^2 - R_L^2)$ .

mientras que en el caso de no modular la interacción mediante el polinomio  $S(x)$  tendríamos simplemente

$$\vec{f}_{k\gamma}(\vec{r}_{i\alpha}, \vec{r}_{j\beta}) = -\nabla_{\vec{r}_{k\gamma}} \left\{ \sum_{\alpha < \beta} U_{\alpha\beta}^{\text{H1}}(\vec{r}_{i\alpha}, \vec{r}_{j\beta}) \right\}$$

### Campo de reacción

Es sin duda el método más simple que permite tratar las interacciones dipolo-dipolo “correctamente” y ha sido empleado en casi todas nuestras simulaciones del estado vítreo. Computacionalmente es mucho más simple que los métodos de sumas de red tales como la conocida suma de Ewald o cualquiera de sus variantes [97]. Neumann y sus colaboradores han estudiado detalladamente las diferencias entre estos dos métodos de tratar las interacciones dipolares [111,117] y han encontrado que ambos métodos producen resultados similares; aunque establecen, sin lugar a dudas, que ambos métodos producen fluidos con propiedades dieléctricas algo distintas de las que tendría un fluido isotrópico.

La idea central del método del campo de reacción es que las interacciones electrostáticas se tienen en cuenta explícitamente en el interior de una cavidad esférica de radio  $R_c$  centrada en una molécula de referencia, mientras que las interacciones con el resto del medio se reemplazan mediante un dieléctrico continuo. La distribución de carga en la cavidad polariza este continuo, el cual a su vez produce un campo eléctrico adicional en la cavidad: el denominado campo de reacción  $\vec{E}_{\text{CR}}(\vec{r})$  [114]. En la molécula de metanol todos los átomos se encuentran a menos de 1.5 Å del centro de masas; por ser esta distancia un orden de magnitud menor que los valores típicos de  $R_c$  empleados se puede despreciar la variación de  $\vec{E}_{\text{CR}}$  sobre las dimensiones de la molécula de referencia

y usar su valor en el centro de la cavidad (es decir, en el centro de masas de la molécula de referencia)

$$\vec{E}_{\text{CR}}(0) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\epsilon_{\text{CR}} - 1}{\epsilon_{\text{CR}} + \frac{1}{2}} \frac{\vec{M}_c}{R_c^3}$$

donde  $\epsilon_{\text{CR}}$  es la constante dieléctrica del continuo; y  $\vec{M}_c$  es el momento dipolar neto de la cavidad. La energía total debida al campo de reacción viene dada por

$$U^{\text{CR}} = - \sum_{\alpha=1}^{N_m} \frac{1}{2} \vec{\mu}_\alpha \cdot \vec{E}_{\text{CR}}(0) = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\epsilon_{\text{CR}} - 1}{2\epsilon_{\text{CR}} + 1} \sum_{\alpha=1}^{N_m} \sum_{\beta} \frac{\vec{\mu}_\alpha \cdot \vec{\mu}_\beta}{R_c^3}$$

donde  $\vec{\mu}_\alpha$  es el momento dipolar de la molécula  $\alpha$ ; y el sumatorio en  $\beta$  se extiende a todas las moléculas en el interior de la cavidad de radio  $R_c$  centrada en la molécula  $\alpha$  (incluida ella misma). Sustituyendo los momentos dipolares por  $\sum_{i=1}^{n_q} q_i \vec{r}_{i\alpha}$  y teniendo en cuenta la electroneutralidad de las moléculas se llega a

$$U^{\text{CR}} = \sum_{\alpha=1}^{N_m} \sum_{\beta>\alpha} U_{\alpha\beta}^{\text{CR}}(\vec{r}_{i\alpha}, \vec{r}_{j\beta}) - \left\{ \frac{N_m}{4\pi\epsilon_0} \frac{\epsilon_{\text{CR}} - 1}{2\epsilon_{\text{CR}} + 1} \frac{\mu^2}{R_c^3} \right\} \quad (3.4)$$

siendo el término entre llaves una constante; y  $U_{\alpha\beta}^{\text{CR}}(\vec{r}_{i\alpha}, \vec{r}_{j\beta})$  un potencial efectivo entre pares de moléculas debido al campo de reacción, cuya expresión es

$$U_{\alpha\beta}^{\text{CR}}(\vec{r}_{i\alpha}, \vec{r}_{j\beta}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\epsilon_{\text{CR}} - 1}{2\epsilon_{\text{CR}} + 1} \frac{1}{R_c^3} \left\{ \sum_{i,j=1}^{n_q} q_i q_j r_{ij}^2 \right\} \quad (3.5)$$

donde los sumatorios en  $i$  y  $j$  abarcan todas las cargas en ambas moléculas. Obsérvese que este potencial entre pares se puede incorporar a la Ec. (3.3) para dar

$$U'_{\alpha\beta}(\vec{r}_{i\alpha}, \vec{r}_{j\beta}) = S(R_{\alpha\beta}^2) \left\{ U_{\alpha\beta}^{\text{HI}}(\vec{r}_{i\alpha}, \vec{r}_{j\beta}) + U_{\alpha\beta}^{\text{CR}}(\vec{r}_{i\alpha}, \vec{r}_{j\beta}) \right\} \quad (3.6)$$

La presencia de la función moduladora obliga a sustituir  $1/R_c^3$  en las ecuaciones (3.4), (3.5) y anteriores por [110,116,118]

$$\frac{1}{R_*^3} = \left[ \frac{3}{4\pi} \int S(r^2) d\vec{r} \right]^{-1}.$$

### 3.3. Integración de las ecuaciones de movimiento

Un programa de ordenador para la simulación de sustancias moleculares mediante la técnica de dinámica molecular fue escrito siguiendo los consejos de Allen y Tildesley [97]. Dicho programa, denominado MOLDYN, genera la trayectoria de un sistema de  $N_m$  moléculas (en nuestro caso 256) sujetas a las leyes de la mecánica clásica newtoniana (es decir, en el colectivo NVE- $\vec{P}$ ) y empleando condiciones de contorno periódicas de tipo cúbico para simular un sistema infinito<sup>4</sup>. Las moléculas son descritas como un conjunto de centros cuyas ecuaciones de movimiento cartesianas son integradas por medio de la versión velocidad del algoritmo de Verlet [97]. Dadas las posiciones,  $\vec{r}_i(t)$ , velocidades,  $\vec{v}_i(t)$ , y aceleraciones,  $\vec{a}_i(t)$ , de las partículas a un cierto tiempo  $t$ ; este algoritmo toma la forma

$$\begin{aligned}\vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\delta t) &= \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2}\delta t \vec{a}_i(t) \\ \vec{r}_i(t + \delta t) &= \vec{r}_i(t) + \delta t \vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\delta t)\end{aligned}\tag{3.7}$$

ahora se pueden calcular las fuerzas y aceleraciones a tiempo  $t + \delta t$  a partir de la expresión para la energía potencial y las posiciones  $\vec{r}_i(t + \delta t)$ , y completar el avance de la velocidad

$$\vec{v}_i(t + \delta t) = \vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2}\delta t \vec{a}_i(t + \delta t)\tag{3.8}$$

En este momento, se puede obtener la energía cinética; mientras que la potencial ha sido evaluada previamente al calcular las fuerzas.

Debido a nuestro interés en producir simulaciones de gran longitud, se ha usado un modelo molecular rígido con el objetivo de mantener los cálculos dentro de límites razonables. El algoritmo RATTLE desarrollado por Andersen [119] ha sido empleado para

<sup>4</sup>Véase el Apéndice A para una discusión sobre otros tipos de condiciones periódicas de contorno.

implementar las ligaduras holonómicas requeridas para mantener la rigidez molecular. RATTLE ha sido específicamente diseñado para ser usado junto a la versión velocidad del algoritmo de Verlet y al igual que éste se lleva a cabo en dos etapas. Primero las velocidades y posiciones calculadas mediante las Ecs. (3.7) son modificadas de acuerdo con

$$\begin{aligned}\vec{v}_i'(t + \frac{1}{2}\delta t) &= \vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2}(\delta t/m_i) \vec{g}_i^{(r)}(t) \\ \vec{r}_i'(t + \delta t) &= \vec{r}_i(t + \delta t) + \frac{1}{2}(\delta t^2/m_i) \vec{g}_i^{(r)}(t)\end{aligned}$$

La segunda parte del algoritmo modifica el resultado de la Ec. (3.8) para dar la velocidad a tiempo  $t + \delta t$

$$\vec{v}_i'(t + \delta t) = \vec{v}_i(t + \delta t) + \frac{1}{2}(\delta t/m_i) \vec{g}_i^{(v)}(t + \delta t)$$

En estas ecuaciones las posiciones y velocidades corregidas se han indicado mediante primas. Las fuerzas de ligadura  $\vec{g}_i^{(r)}(t)$  y  $\vec{g}_i^{(v)}(t + \delta t)$  se pueden calcular de manera iterativa. Obsérvese que es necesario usar dos aproximaciones distintas para las fuerzas de ligadura a un tiempo  $t$  dado. Esto ha de ser así para garantizar que se satisfacen tanto las ecuaciones correspondientes a las ligaduras como las de sus derivadas respecto al tiempo, es decir

$$\begin{aligned}r_{ij}^2 &= \vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} = \text{constante} \\ \frac{d(r_{ij}^2)}{dt} &= 2 \vec{r}_{ij} \cdot \frac{d\vec{r}_{ij}}{dt} = 0\end{aligned}$$

La combinación de estos dos algoritmos permitió usar pasos de tiempo tan grandes como  $10^{-14}$  s con una conservación de la energía muy buena.



## Capítulo 4

# Funciones de correlación clásicas

Las funciones de correlación temporal ocupan hoy día un papel central en todas las formulaciones de la dinámica microscópica ya que se relacionan de manera simple con las magnitudes medibles en el laboratorio [véase, por ejemplo, la Ref. 120].

En el Capítulo 2 se vio como las funciones de correlación aparecen de manera natural al relacionar los observables experimentales con la estructura y la dinámica microscópicas del material estudiado. En desarrollos rigurosos, estas funciones de correlación tendrán naturaleza cuántica aunque, en general, resulta mucho más sencillo formular modelos teóricos clásicos o realizar simulaciones por ordenador clásicas y aplicar las fórmulas de corrección apropiadas al comparar con los datos experimentales (véase la Sección 2.5.1). Por lo tanto, **en el resto de esta Tesis todas las funciones de correlación deberán interpretarse clásicamente excepto que se especifique lo contrario.**

En este capítulo se revisarán algunas de las funciones de correlación clásicas, sus propiedades y su relevancia en la interpretación de los datos experimentales y de simulación. En los libros de Hansen y McDonald [2], Boon y Yip [3], y Berne y Pecora [121] se pueden encontrar tratamientos más exhaustivos para el caso de fluidos

simples; es decir, monoatómicos. Aunque, casi todo lo mencionado allí puede ser aplicado sin modificación a la dinámica de los centros de masa de fluidos moleculares arbitrarios. Sin embargo, en el caso de fluidos moleculares es posible emplear tanto representaciones moleculares (centro de masas) como atómicas (átomos constituyentes) para describir los procesos dinámicos [122,123]. Ambas descripciones coinciden en el límite hidrodinámico aunque existen diferencias importantes para  $Q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  donde los efectos debidos a la estructura interna de las moléculas pueden ser observados.

## 4.1. Correlaciones temporales [2]

La función de correlación temporal clásica de dos variables dinámicas<sup>1</sup>  $A$  y  $B$  se define como [2]

$$C_{AB}(t', t'') = \langle A(t')B^*(t'') \rangle$$

donde por convenio  $t' > t''$ ; \* denota conjugación compleja; y  $\langle \dots \rangle$  denota bien un promedio en un colectivo sobre las condiciones iniciales o bien un promedio sobre el tiempo. Ambos promedios son idénticos en el límite termodinámico si el sistema es ergódico.

Las propiedades de los sistemas en equilibrio son invariantes con respecto a traslaciones temporales. En consecuencia,  $C_{AB}(t', t'')$  solo depende de la diferencia entre los tiempos  $t'$  y  $t''$

$$C_{AB}(t) = \langle A(t + t_0)B^*(t_0) \rangle$$

---

<sup>1</sup>Por variable dinámica se entiende cualquier función de algunas o todas las coordenadas y momentos de las partículas del sistema [2].

y se dice que es estacionaria con respecto a  $t_0$ ; por lo que generalmente se hace  $t_0 = 0$  y se abrevia la ecuación anterior a

$$C_{AB}(t) = \langle A(t)B^*(0) \rangle \equiv \langle A(t)B^* \rangle \quad (4.1)$$

siendo  $B^* \equiv B^*(t_0)$ . La propiedad de estacionariedad con respecto a  $t_0$  implica, entre otras cosas, que

$$\begin{aligned} \langle \dot{A}(t)B^* \rangle &= - \langle A(t)\dot{B}^* \rangle \\ \langle \dot{A}A^* \rangle &= 0 \\ \frac{d^2}{dt^2} \langle A(t)B^* \rangle &= \langle \ddot{A}(t)B^* \rangle \\ &= - \langle \dot{A}(t)\dot{B}^* \rangle \end{aligned}$$

Si  $A$  y  $B$  son propiedades con simetría de inversión temporal definida [es decir,  $A(-t) = \varepsilon_A A(t)$  y  $B(-t) = \varepsilon_B B(t)$ , siendo  $\varepsilon_X = \pm 1$ ]; entonces la función de correlación satisface [121]

$$C_{AB}(t) = \varepsilon_A \varepsilon_B C_{AB}(-t) = \varepsilon_A \varepsilon_B C_{BA}^*(t) \quad (4.2)$$

En particular, para el caso de funciones de autocorrelación

$$C_{AA}(t) = C_{AA}(-t) = C_{AA}^*(t)$$

lo que muestra que las funciones de autocorrelación clásicas son funciones reales y pares con respecto al tiempo. En su libro, Berne y Pecora [121] señalan las restricciones que se derivan de otros tipos de simetrías como son la paridad (inversión espacial) y la reflexión con respecto a cualquiera de las coordenadas. En particular, si  $A$  y  $B$  tienen distinta paridad o simetría de reflexión entonces su función de correlación será cero para cualquier instante de tiempo.

Claramente, el límite

$$\lim_{t \rightarrow 0} C_{AB}(t) = \langle AB^* \rangle$$

representa una función de correlación estática. La función de correlación  $C_{AB}(t)$  está acotada por

$$|\Re(C_{AB}(t))| \leq [\langle AA^* \rangle \langle BB^* \rangle]^{1/2}$$

donde  $\Re$  denota la parte real. Lo que implica que las funciones de autocorrelación están acotadas por su valor inicial a  $t = 0$

$$|C_{AA}(t)| \leq \langle AA^* \rangle = C_{AA}(0)$$

Por otra parte, en el límite  $t \rightarrow \infty$  las dos variables dinámicas devienen decorrelacionadas

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}(t) = \langle A \rangle \langle B^* \rangle$$

A veces, resulta más conveniente usar las funciones de correlación de las fluctuaciones de las variables dinámicas

$$C_{\delta A \delta B}(t) = \langle \delta A(t) \delta B^* \rangle = \langle [A(t) - \langle A \rangle] [B - \langle B \rangle]^* \rangle \quad (4.3)$$

lo que tiene la ventaja de que  $\lim_{t \rightarrow \infty} C_{\delta A \delta B}(t) = 0$ , correspondiendo a una pérdida completa de correlación entre las partes fluctuantes de las variables a tiempo infinito.

La transformada de Fourier de una función de correlación,  $C_{AB}(\omega)$ , se denomina espectro de potencia o función espectral:

$$C_{AB}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega t) C_{AB}(t) dt \quad (4.4)$$

A menudo, la transformada de Laplace de la función de autocorrelación:

$$\tilde{C}_{AB}(z) = \int_0^{\infty} \exp(izt) C_{AB}(t) dt$$

siendo  $z = \omega + i\varepsilon$  una frecuencia compleja; también resulta muy útil (especialmente en tratamientos teóricos basados en el formalismo del operador de proyección).

Las transformadas de Fourier de las funciones de correlación definidas en las Ecs. (4.1) y (4.3) están relacionadas por medio de la expresión:

$$C_{AB}(\omega) = \langle A \rangle \langle B^* \rangle \delta(\omega) + C_{\delta A \delta B}(\omega). \quad (4.5)$$

Dos propiedades adicionales de los espectros de las funciones de autocorrelación son:

- Sus transformadas de Fourier y Laplace están relacionadas mediante la expresión

$$C_{AA}(\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \Re(\tilde{C}_{AA}(\omega + i\varepsilon)).$$

- Su función espectral es siempre no negativa. Es decir:  $C_{AA}(\omega) \geq 0$ .

Anteriormente se mencionó que las funciones de autocorrelación son funciones pares del tiempo mientras que sus espectros son funciones pares de la frecuencia. Teniendo en cuenta esto, una función de autocorrelación puede ser expandida en una serie de Taylor<sup>2</sup> de la forma

$$C_{AA}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^{2n}}{(2n)!} \left[ \frac{d^{2n} C_{AA}(t)}{dt^{2n}} \right]_{t=0} \quad (4.6)$$

<sup>2</sup>El radio de convergencia de la serie de Taylor es demasiado pequeño y, lamentablemente, la serie carece de utilidad práctica.

Las derivadas a  $t = 0$  se pueden evaluar a partir de los momentos respecto de la frecuencia de la función espectral

$$\langle \omega^{2n} \rangle_{AA} = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^{2n} C_{AA}(\omega) d\omega$$

y viceversa, ya que por derivación repetida de la transformada de Fourier inversa de la Ec. (4.4) con respecto al tiempo se obtiene que

$$\left[ \frac{d^{2n} C_{AA}(t)}{dt^{2n}} \right]_{t=0} = (-1)^n \langle \omega^{2n} \rangle_{AA} . \quad (4.7)$$

#### 4.1.1. Función de autocorrelación de velocidades

Es quizás la función de autocorrelación (FAC) temporal más importante, ya que junto al desplazamiento cuadrático medio juega un papel central en todos los tratamientos microscópicos de la difusión. Debido al carácter vectorial de las velocidades su FAC es un tensor de segundo orden, cuyas componentes son

$$\psi_i^{\alpha\beta}(t) = \langle [\vec{v}_i(t) \cdot \vec{e}_\alpha][\vec{v}_i(0) \cdot \vec{e}_\beta] \rangle \quad (4.8)$$

siendo  $\vec{v}_i$  la velocidad de la partícula  $i$ ; y  $\vec{e}_{\alpha(\beta)}$  (con  $\alpha(\beta) = x, y, z$ ) son vectores unitarios que forman la base de un sistema de ejes coordenados ortonormal; por ejemplo: los ejes de laboratorio; o bien los ejes principales de inercia de la molécula. Para sustancias isotrópicas se suele definir la función de autocorrelación de velocidades (FACV) como la traza del tensor, es decir

$$\begin{aligned} \psi_i(t) &= \sum_{\alpha} \psi_i^{\alpha\alpha}(t) \\ &= \langle \vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}_i(0) \rangle \end{aligned} \quad (4.9)$$

En las definiciones más comunes, la FACV suele estar normalizada a 1 para  $t = 0$ ; en este caso, habría que dividir la definición anterior por su valor inicial:  $\langle |\vec{v}_i|^2 \rangle$  (véanse expresiones más adelante). El comportamiento a tiempos cortos de la FACV se puede representar por una serie de Taylor similar a la de la Ec. (4.6)

$$\psi_i(t) = \langle |\vec{v}_i|^2 \rangle \left\{ 1 - \frac{(\Omega_0^i)^2}{2!} t^2 + \dots \right\} \quad (4.10)$$

donde el coeficiente  $\Omega_0^i$  es conocido como la “frecuencia de Einstein” y está ligado a la aceleración cuadrática media experimentada por la partícula  $i$ , ya que

$$(\Omega_0^i)^2 = - \left[ \frac{\partial^2 \psi_i(t)}{\partial t^2} \right]_{t=0} \equiv \frac{|\vec{a}_i|^2}{|\vec{v}_i|^2} \quad (4.11)$$

Las velocidades que aparecen en la definición de la FACV no necesitan corresponder a partículas reales —es decir: átomos— sino que pueden corresponder a partículas ficticias tales como, por ejemplo, los centros de masa; en este caso

$$\vec{V}_\alpha(t) = \sum_{i=1}^{n_\alpha} m_{i\alpha} \vec{v}_{i\alpha}(t) / M$$

También es posible descomponer las velocidades atómicas en sus componentes traslacional —centro de masas— y, si la molécula es rígida, rotacional:  $\vec{v}_{i\alpha}(t) = \vec{V}_\alpha(t) + \vec{v}_{i\alpha}^{rot}(t)$ . Introduciendo esta descomposición en la ecuación (4.9) se obtiene

$$\begin{aligned} \psi_i(t) = & \langle \vec{V}_\alpha(t) \cdot \vec{V}_\alpha(0) \rangle + \langle \vec{V}_\alpha(t) \cdot \vec{v}_{i\alpha}^{rot}(0) \rangle + \\ & \langle \vec{v}_{i\alpha}^{rot}(t) \cdot \vec{V}_\alpha(0) \rangle + \langle \vec{v}_{i\alpha}^{rot}(t) \cdot \vec{v}_{i\alpha}^{rot}(0) \rangle \end{aligned}$$

Finalmente, introduciendo la FACV del centro de masas; la FACV de la componente rotacional de la velocidad; y usando la Ec. (4.2) llegamos a

$$\psi_i(t) = \psi_{cm}(t) + 2 \langle \vec{V}_\alpha(t) \cdot \vec{v}_{i\alpha}^{rot}(0) \rangle + \psi_i^{rot}(t). \quad (4.12)$$

### Valores iniciales a tiempo cero

El Principio de Equipartición de la Energía establece que el promedio de la energía cinética de los centros de masa es igual a  $\frac{3}{2}k_B T$ , de donde se sigue que

$$\langle |\vec{V}_\alpha|^2 \rangle = 3k_B T/M \quad (4.13)$$

El caso de moléculas completamente flexibles es similar; para cada uno de los átomos

$$\langle |\vec{v}_i|^2 \rangle = 3k_B T/m_i$$

Sin embargo, para moléculas rígidas se deben considerar la traslación y la rotación separadamente

$$\begin{aligned} \vec{r}_{i\alpha} &= \vec{R}_\alpha + \vec{s}_{i\alpha} \\ \vec{v}_{i\alpha} &= \vec{V}_\alpha + \vec{v}_{i\alpha}^{rot} \\ \vec{v}_{i\alpha}^{rot} &= \vec{\omega}_\alpha \wedge \vec{s}_{i\alpha} \end{aligned}$$

donde  $\vec{\omega}_\alpha$  es la velocidad angular de la molécula  $\alpha$ , y  $\vec{s}_{i\alpha}$  son vectores de posición atómicos relativos al centro de masas. Introduciendo las coordenadas principales de inercia ( $a_i$ ,  $b_i$  y  $c_i$ ) del átomo  $i$

$$\langle |\vec{\omega}_\alpha \wedge \vec{s}_{i\alpha}|^2 \rangle = (b_i^2 + c_i^2) \langle \omega_{\alpha a}^2 \rangle + (a_i^2 + c_i^2) \langle \omega_{\alpha b}^2 \rangle + (a_i^2 + b_i^2) \langle \omega_{\alpha c}^2 \rangle$$

donde  $\omega_{\alpha a}$ ,  $\omega_{\alpha b}$  y  $\omega_{\alpha c}$  son las componentes de  $\vec{\omega}_\alpha$  en el sistema de ejes principales de inercia. Aplicando nuevamente el Principio de Equipartición de la Energía a cada uno de los grados de libertad rotacionales se obtiene

$$\frac{1}{2} I_j \langle \omega_{\alpha j}^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

Atomo, $i$	$n_i$	$n_i^t$	$n_i^r$	$m_i$	$(m_i^{S-T})_{ef}$
C	1.389	0.999	0.390	12.011	25.942
O	2.031	1.331	0.700	16.000	23.633
D <sub>O</sub>	0.539	0.168	0.371	2.014	11.210
D <sub>1</sub>	0.672	0.168	0.504	2.014	8.991
D <sub>2</sub>	0.685	0.168	0.517	2.014	8.820
D <sub>3</sub>	0.685	0.168	0.517	2.014	8.820
Total	6.000	3.000	3.000	36.066	

Tabla 4.1: Número de grados de libertad efectivos,  $n_i$ , que corresponden a cada uno de los átomos en la molécula CD<sub>3</sub>OD; las contribuciones traslacional y rotacional ( $n_i^t$  y  $n_i^r$ , respectivamente) se dan por separado. También se han incluido las masas atómicas y las masas de Sachs-Teller efectivas (ambas en u.m.a.).

y por tanto

$$\langle |\vec{\omega}_\alpha \wedge \vec{s}_{i\alpha}|^2 \rangle = k_B T \left\{ \frac{b_i^2 + c_i^2}{I_a} + \frac{a_i^2 + c_i^2}{I_b} + \frac{a_i^2 + b_i^2}{I_c} \right\} \quad (4.14)$$

siendo  $I_a$ ,  $I_b$  e  $I_c$  los momentos principales de inercia. Por último, haciendo uso de la independencia estadística de  $\vec{V}_\alpha$  y  $\vec{\omega}_\alpha$  a tiempos iguales

$$\langle |\vec{v}_{i\alpha}|^2 \rangle = \langle |\vec{V}_\alpha|^2 \rangle + \langle |\vec{\omega}_\alpha \wedge \vec{s}_{i\alpha}|^2 \rangle$$

y reuniendo los resultados (4.13) y (4.14) se llega a

$$\langle |\vec{v}_{i\alpha}|^2 \rangle = k_B T \left[ \frac{3}{M} + \left\{ \frac{b_i^2 + c_i^2}{I_a} + \frac{a_i^2 + c_i^2}{I_b} + \frac{a_i^2 + b_i^2}{I_c} \right\} \right] \quad (4.15)$$

para moléculas completamente rígidas.

El Principio de Equipartición proporciona una vía para definir un número de grados de libertad efectivos por átomo

$$n_i = \frac{m_i \langle |\vec{v}_{i\alpha}|^2 \rangle}{k_B T}$$

que junto a la ecuación (4.15) da

$$n_i = m_i \left[ \frac{3}{M} + \left\{ \frac{b_i^2 + c_i^2}{I_a} + \frac{a_i^2 + c_i^2}{I_b} + \frac{a_i^2 + b_i^2}{I_c} \right\} \right]$$

para una molécula rígida. El número de grados de libertad efectivo así como sus contribuciones traslacional y rotacional calculadas usando esta ecuación se muestran en la Tabla 4.1; donde puede apreciarse que los átomos de carbono y oxígeno —debido a su mayor masa— acaparan más de la mitad de los grados de libertad moleculares.

En moléculas rígidas, los átomos al colisionar con otras partículas (por ejemplo, los neutrones dispersados) se comportan como si tuviesen una masa efectiva, siempre mayor que la del átomo, cuyo valor viene dado por el tensor másico de Sachs-Teller [124]. La denominada masa efectiva de Sachs-Teller corresponde al promedio isotrópico de dicho tensor y está relacionada de forma muy simple con el número de grados de libertad efectivo de cada átomo ya que

$$(m_i^{S-T})_{ef} = 3m_i/n_i.$$

## 4.2. Correlaciones en el espacio y el tiempo [2]

La manera más natural de estudiar la dependencia temporal de las correlaciones espaciales es usando funciones de correlación de densidades microscópicas. Para ello se introducen variables dinámicas locales definidas como [2]

$$A_a(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^{N_a} a_i(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))$$

donde  $a_i$  es cualquier magnitud física asociada al átomo o centro  $i$ ; por ejemplo: la masa, la velocidad, el momento lineal o angular, la longitud de dispersión, etc. Mientras

que  $\vec{r}_i(t)$  es la posición de la partícula  $i$  a tiempo  $t$ . Las componentes espaciales de Fourier de  $A_a(\vec{r}, t)$  vienen dadas por

$$\begin{aligned} A_a(\vec{Q}, t) &= \int A_a(\vec{r}, t) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \\ &= \sum_{i=1}^{N_a} a_i(t) \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(t)] \end{aligned} \quad (4.16)$$

Se dice que una variable dinámica local es conservada siempre que se satisface una ecuación de continuidad del tipo

$$\dot{A}_a(\vec{r}, t) + \nabla \cdot \vec{j}_{A_a}(\vec{r}, t) = 0 \quad (4.17)$$

donde  $\vec{j}_{A_a}(\vec{r}, t)$  es la corriente asociada con la densidad  $A_a$ . Esta ecuación es una consecuencia del hecho de que  $\int A_a(\vec{r}, t) dt = \sum_i a_i(t)$  sea independiente del tiempo. La ecuación de continuidad puede expresarse en el espacio de Fourier como

$$\dot{A}_a(\vec{Q}, t) + i\vec{Q} \cdot \vec{j}_A(\vec{Q}, t) = 0.$$

La corriente asociada a la densidad  $A_a$  se define mediante la expresión

$$\vec{j}_{A_a}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^{N_a} a_i(t) \vec{v}_i(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))$$

y sus componentes de Fourier

$$\vec{j}_{A_a}(\vec{Q}, t) = \sum_{i=1}^{N_a} a_i(t) \vec{v}_i(t) \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(t)] \quad (4.18)$$

siendo  $\vec{v}_i(t)$  la velocidad de la partícula  $i$ . Las componentes de Fourier de la corriente pueden ser divididas en dos partes: una transversal (perpendicular al vector de ondas  $\vec{Q}$ ); y otra longitudinal (paralela a  $\vec{Q}$ ) que se relaciona con la densidad microscópica mediante la ecuación de continuidad.

Las variables locales conservadas son las más interesantes desde el punto de vista teórico y algunas de las más relevantes al estudio de sustancias moléculares se describen en la Sección 4.2.2.

La función de correlación entre dos variables dinámicas espaciales es no local tanto en el espacio como en el tiempo y se define como

$$C_{AB}(\vec{r}', \vec{r}''; t', t'') = \langle A(\vec{r}', t') \cdot B^*(\vec{r}'', t'') \rangle \quad (4.19)$$

Las componentes de Fourier de las variables locales son funciones complejas pero las  $a_i$  son magnitudes físicas reales. Por tanto, sus funciones de correlación se definen generalmente como

$$C_{AB}(\vec{Q}', \vec{Q}''; t', t'') = \langle A(\vec{Q}', t') \cdot B^*(\vec{Q}'', t'') \rangle$$

Estas funciones de correlación tienen la propiedad de estacionariedad y solo dependen de la diferencia  $t' - t''$  [2]. Por otra parte, para sustancias homogéneas con invariancia traslacional la función de correlación (4.19) solo puede depender de las coordenadas relativas  $\vec{r} = \vec{r}' - \vec{r}''$

$$C_{AB}(\vec{r}', \vec{r}''; t', t'') = C_{AB}(\vec{r}' - \vec{r}''; t' - t'')$$

Lo que implica que las correlaciones entre las componentes de Fourier respectivas sean distintas de cero solo si  $\vec{Q}' = \vec{Q}''$  [121]

$$C_{AB}(\vec{Q}', \vec{Q}''; t', t'') = C_{AB}(\vec{Q}', t' - t'')$$

y obviamente  $C_{AB}(\vec{Q}, t)$  es la transformada de Fourier espacial de  $C_{AB}(\vec{r}, t)$

$$C_{AB}(\vec{Q}, t) = \int C_{AB}(\vec{r}, t) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}) d\vec{r}$$

Para sustancias isotrópicas, estas funciones de correlación solamente dependen de las magnitudes de  $\vec{r}$  y  $\vec{Q}$ :  $r$  y  $Q$ , respectivamente.

## Otras propiedades de las funciones de correlación

Quizás las únicas propiedades de las funciones de correlación de cierta importancia, y no descritas en las Secciones 4.1 y 4.2, se refieren a las FAC de corrientes o de densidades de magnitudes con carácter vectorial. Tomemos, por ejemplo, la corriente dada por la Ec. (4.18). Debido a su carácter vectorial la función de correlación temporal será un tensor de segundo orden similar al de la Ec. (4.8)

$$C_{\vec{j}_{A_a} \vec{j}_{A_a}}^{\alpha\beta}(\vec{Q}, t) = \langle [\vec{j}_{A_a}(\vec{Q}, t) \cdot \vec{e}_\alpha] \cdot [\vec{j}_{A_a}(\vec{Q}, 0) \cdot \vec{e}_\beta]^* \rangle$$

donde  $\vec{e}_{\alpha(\beta)}$  (con  $\alpha(\beta) = x, y, z$ ) son de nuevo vectores base unitarios.

### Componentes longitudinales y transversales

En medios isótropos la invariancia rotacional hace que las componentes longitudinales y transversales —con respecto al vector  $\vec{Q}$ — de la corriente no estén correlacionadas de forma que el tensor anterior solo tiene dos componentes independientes, es decir

$$C_{\vec{j}_{A_a} \vec{j}_{A_a}}^{\alpha\beta}(\vec{Q}, t) = \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta C_{\vec{j}_{A_a} \vec{j}_{A_a}}^t(\vec{Q}, t) + (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta) C_{\vec{j}_{A_a} \vec{j}_{A_a}}^t(\vec{Q}, t)$$

siendo  $\hat{Q}_\alpha = \vec{Q} \cdot \vec{e}_\alpha / Q$  las componentes del vector unitario  $\hat{Q}$ . La FAC de la componente longitudinal de la corriente se puede escribir como:

$$C_{\vec{j}_{A_a} \vec{j}_{A_a}}^t(\vec{Q}, t) = \langle [\vec{j}_{A_a}(\vec{Q}, t) \cdot \hat{Q}] \cdot [\vec{j}_{A_a}(\vec{Q}, 0) \cdot \hat{Q}]^* \rangle;$$

y la de la componente transversal como:

$$C_{\vec{j}_{A_a} \vec{j}_{A_a}}^t(\vec{Q}, t) = \frac{1}{2} \langle [\vec{j}_{A_a}(\vec{Q}, t) \wedge \hat{Q}] \cdot [\vec{j}_{A_a}(\vec{Q}, 0) \wedge \hat{Q}]^* \rangle,$$

donde el factor 1/2 aparece debido a que hay dos componentes transversales independientes. A partir de la ecuación de continuidad y de la propiedad de estacionariedad de las FAC temporales se deduce que las FAC de la corriente longitudinal y la de la densidad microscópica se relacionan vía la ecuación

$$Q^2 C_{\vec{j}_{A_a} \vec{j}_{A_a}}^t(\vec{Q}, t) = -\frac{d^2}{dt^2} C_{\rho_{A_a} \rho_{A_a}}(\vec{Q}, t).$$

Mientras que sus espectros están relacionados por

$$Q^2 C_{\vec{j}_{A_a} \vec{j}_{A_a}}^t(\vec{Q}, \omega) = \omega^2 C_{\rho_{A_a} \rho_{A_a}}(\vec{Q}, \omega). \quad (4.20)$$

### 4.2.1. Representaciones atómica y molecular

En algunos casos, las magnitudes físicas  $a_i$  no son estrictamente atómicas o simplemente resulta conveniente localizar la magnitud  $a_i$  en otro punto de la molécula como por ejemplo el centro de masas, en este caso tendríamos:

$$A_{cm}(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha=1}^{N_m} a_{\alpha}(t) \delta(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}(t)),$$

donde el subíndice  $cm$  hace referencia a esta localización molecular de  $a_i$ . Las componentes de Fourier se definen de forma análoga:

$$A_{cm}(\vec{Q}, t) = \sum_{\alpha=1}^{N_m} a_{\alpha}(t) \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{\alpha}(t)]. \quad (4.21)$$

Las corrientes “moleculares” resultan completamente análogas a las atómicas: siendo similares a la Ec. (4.18).

Siempre que las moléculas retengan su identidad como tales (es decir, no se disocien) las descripciones atómicas y molecular conducen a formulaciones equivalentes

en el límite de  $Q \rightarrow 0$ . Marechal y Ryckaert [123] y Allen [122] han mostrado como las diferencias entre ambas formulaciones desaparecen en el régimen hidrodinámico aunque al aumentar  $Q$  aparecen diferencias debido a los grados de libertad internos de las moléculas (rotacionales y vibracionales).

### Conexión entre ambas representaciones

La conexión entre las formulaciones atómica y molecular se establece sustituyendo el sumatorio sobre partículas de la Ec. (4.16) por un doble sumatorio sobre moléculas y sus átomos constituyentes

$$A_a(\vec{Q}, t) = \sum_{\alpha=1}^{N_m} \sum_{i=1}^{n_a} a_{i\alpha}(t) \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{i\alpha}(t)]$$

Usando  $\vec{r}_{i\alpha} = \vec{R}_\alpha + \vec{s}_{i\alpha}$  se llega a

$$A_a(\vec{Q}, t) = \sum_{\alpha=1}^{N_m} a_\alpha(\vec{Q}, t) \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\alpha(t)] \quad (4.22)$$

donde  $a_\alpha(\vec{Q}, t)$  es un “factor de forma” molecular dado por:

$$a_\alpha(\vec{Q}, t) = \sum_{i=1}^{n_a} a_{i\alpha}(t) \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{s}_{i\alpha}(t)].$$

Las exponenciales se pueden expandir en serie de Taylor y escribir el factor de forma molecular como

$$a_\alpha(\vec{Q}, t) = \sum_{i=1}^{n_a} a_{i\alpha}(t) - iQ \sum_{i=1}^{n_a} a_{i\alpha}(t) (\hat{Q} \cdot \vec{s}_{i\alpha}(t)) - \frac{Q^2}{2!} \sum_{i=1}^{n_a} a_{i\alpha}(t) (\hat{Q} \cdot \vec{s}_{i\alpha}(t))^2 + \dots \quad (4.23)$$

siendo  $\hat{Q}$  un vector unitario en la dirección de  $\vec{Q}$ . El primer término puede ser identificado con  $a_\alpha(t)$  de la Ec. (4.21); mientras que sucesivos términos dependen de la distribución intramolecular de  $a_i$ .

### 4.2.2. Variables dinámicas de interés

En esta sección se describen aquellas variables dinámicas que resultan de mayor interés en el estudio de líquidos y/o amorfos. Las densidades microscópicas de magnitudes  $a_i$  escalares tienen asociadas corrientes microscópicas, estando ambas relacionadas vía la ecuación de continuidad (4.17). Desde el punto de vista de la hidrodinámica las densidades más importantes son las de masa, momento lineal y energía. Además, existe la posibilidad de formular la hidrodinámica en términos de densidades atómicas o moleculares [122]. La densidad de longitud de dispersión coherente junto con las de partícula única aparecen en la teoría de la dispersión de neutrones. Las densidades de partícula única son también relevantes en tratamientos teóricos de la difusión. Por último, se introducirá la densidad de carga eléctrica que se relaciona con las propiedades dieléctricas y espectroscópicas (infrarrojo). La densidad de carga definida aquí resulta bastante irreal ya que el modelo molecular empleado no es polarizable y considera cargas atómicas fraccionales en lugar de distribuciones continuas de carga; pese a todo, su estudio puede aportar información sobre los modos ópticos en el sistema simulado.

Variables colectivas:

- Densidades microscópicas:

- $\rho_m$ : densidad de masa atómica

$$\rho_m(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^{N_a} m_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))$$

- $\rho_q$ : densidad de carga

$$\rho_q(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^{N_q} q_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))$$

- $\rho_{\bar{b}}$ : densidad de longitud de dispersión coherente

$$\rho_{\bar{b}}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^{N_a} \bar{b}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))$$

- $\rho_k$ : densidad de número de átomos tipo  $k$

$$\rho_k(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha=1}^{N_m} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{k\alpha}(t))$$

- $\rho_N$ : densidad de número molecular

$$\rho_N(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha=1}^{N_m} \delta(\vec{r} - \vec{R}_\alpha(t))$$

Obsérvese que la densidad de masa molecular vendría dada simplemente por

$$\rho_M(\vec{r}, t) = M\rho_N(\vec{r}, t).$$

- $\rho_{\vec{p}} = \vec{j}_m$ : densidad de momento lineal atómico. Véase la corriente de masa atómica más adelante.
- $\rho_{\vec{v}} = \vec{j}_N$ : densidad de velocidad molecular. La densidad de momento lineal molecular sería  $\rho_{\vec{p}} = M\rho_{\vec{v}}$ . Véanse las corrientes de moléculas y de masa molecular, respectivamente.

- Corrientes:

- $\vec{j}_m$ : corriente de masa atómica

$$\vec{j}_m(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^{N_a} m_i \vec{v}_i(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))$$

- $\vec{j}_k$ : corriente de átomos tipo  $k$

$$\vec{j}_k(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha=1}^{N_m} \vec{v}_{k\alpha}(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_{k\alpha}(t))$$

- $\vec{j}_N$ : corriente de moléculas

$$\vec{j}_N(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha=1}^{N_m} \vec{V}_\alpha(t) \delta(\vec{r} - \vec{R}_\alpha(t))$$

La corriente de masa molecular viene dada por  $\vec{j}_M = M\vec{j}_N$ .

### Variables de partícula única:

- Densidades microscópicas: Corresponden al caso  $a_i \propto \delta_{ik}$ , por tanto solamente tiene sentido definir la densidad de número para cada partícula  $k$  (átomo o centro

de masas) puesto que cualquier otra densidad microscópica será proporcional a esta.

$$\rho_k^{self}(\vec{r}, t) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_k(t))$$

- **Corrientes:** De manera similar, solo es necesario definir una única corriente

$$\vec{j}_k^{self}(\vec{r}, t) = \vec{v}_k(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_k(t)).$$

Las transformadas de Fourier espaciales de estas densidades y corrientes microscópicas serán funciones de  $(\vec{Q}, t)$  del tipo dado por las ecuaciones (4.16), (4.18) y (4.21).

### 4.2.3. Límites a $Q$ bajo

En este límite se satisface que  $\vec{Q} \cdot \vec{s}_{i\alpha}(t) \ll 1$  para moléculas no muy grandes y basta con retener solo los primeros términos de la expansión (4.23). Además, teniendo en cuenta la Ec. (4.22), la función de correlación  $C_{A_\alpha B_\alpha}(\vec{Q}, t)$  puede escribirse como

$$C_{A_\alpha B_\alpha}(\vec{Q}, t) = \left\langle \sum_{\alpha, \beta=1}^{N_m} a_\alpha(\vec{Q}, t) b_\beta^*(\vec{Q}, 0) \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\alpha(t)] \exp[i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\beta(0)] \right\rangle \quad (4.24)$$

A continuación examinaremos en detalle las expansiones del producto  $a_\alpha(\vec{Q}, t) \cdot a_\beta^*(\vec{Q}, t')$  hasta orden  $Q^2$  para los casos en que  $a_i$  sea la “carga eléctrica”, la masa, y la longitud de dispersión coherente atómicas:

- Si  $a_{i\alpha}(t) \equiv q_i$ , entonces para moléculas eléctricamente neutras el primer término en la Ec. (4.23) será cero; en consecuencia

$$q_\alpha(\vec{Q}, t) \cdot q_\beta^*(\vec{Q}, t') = Q^2 [\hat{Q} \cdot \vec{\mu}_\alpha(t)] [\hat{Q} \cdot \vec{\mu}_\beta(t')] + \mathcal{O}(Q^3)$$

- Si  $a_{i\alpha}(t) \equiv m_i$ , entonces el segundo término en la Ec. (4.23) es cero por la definición del centro de masas, quedando

$$m_\alpha(\vec{Q}, t) \cdot m_\beta^*(\vec{Q}, t') = M^2 - \frac{MQ^2}{2} \left[ \sum_{i=1}^{n_a} m_i (\hat{Q} \cdot \vec{s}_{i\alpha}(t))^2 + \sum_{j=1}^{n_a} m_j (\hat{Q} \cdot \vec{s}_{j\beta}(t'))^2 \right] + \mathcal{O}(Q^3)$$

- Si  $a_{i\alpha}(t) \equiv \bar{b}_i$ , entonces, salvo excepciones (véase más adelante), ningún término en la Ec. (4.23) es cero *a priori* y se deben retener todos los términos

$$\begin{aligned} \bar{b}_\alpha(\vec{Q}, t) \cdot \bar{b}_\beta^*(\vec{Q}, t') = & (\bar{b}_{mol})^2 - iQ \bar{b}_{mol} \hat{Q} \cdot \left[ \left( \sum_{i=1}^{n_a} \bar{b}_i \vec{s}_{i\alpha}(t) \right) - \left( \sum_{j=1}^{n_a} \bar{b}_j \vec{s}_{j\beta}(t') \right) \right] \\ & - Q^2 \left[ \frac{\bar{b}_{mol}}{2} \left( \sum_{i=1}^{n_a} \bar{b}_i (\hat{Q} \cdot \vec{s}_{i\alpha}(t))^2 + \sum_{j=1}^{n_a} \bar{b}_j (\hat{Q} \cdot \vec{s}_{j\beta}(t'))^2 \right) \right. \\ & \left. - \hat{Q} \cdot \left( \sum_{i=1}^{n_a} \bar{b}_i \vec{s}_{i\alpha}(t) \right) \times \hat{Q} \cdot \left( \sum_{j=1}^{n_a} \bar{b}_j \vec{s}_{j\beta}(t') \right) \right] + \mathcal{O}(Q^3) \end{aligned}$$

donde se ha introducido:  $\bar{b}_{mol} = \sum_{k=1}^{n_a} \bar{b}_k$ , para mayor brevedad.

Sustituyendo estos resultados parciales en la Ec. (4.24) y teniendo en cuenta (4.2) se obtienen las expansiones a  $Q$  bajo de las correspondientes funciones de auto-correlación:

- Densidad de carga eléctrica.

$$\begin{aligned} \langle \rho_q(\vec{Q}, t) \cdot \rho_q^*(\vec{Q}, 0) \rangle = & Q^2 \left\langle \left[ \hat{Q} \cdot \sum_{\alpha=1}^{N_m} \vec{\mu}_\alpha(t) \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\alpha(t)] \right] \left[ \hat{Q} \cdot \sum_{\beta=1}^{N_m} \vec{\mu}_\beta(0) \exp[i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\beta(0)] \right] \right\rangle \\ & + \mathcal{O}(Q^3) \end{aligned} \quad (4.25)$$

Es decir, esta función es proporcional a la FAC de la componente longitudinal de la densidad de momento dipolar molecular.

- Densidad de masa atómica.

$$\begin{aligned}
\langle \rho_m(\vec{Q}, t) \cdot \rho_m^*(\vec{Q}, 0) \rangle &= M^2 \langle \rho_N(\vec{Q}, t) \cdot \rho_N^*(\vec{Q}, 0) \rangle \\
&- M Q^2 \Re \left( \left\langle \left[ \sum_{\alpha=1}^{N_m} \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\alpha(t)] \sum_{i=1}^{n_a} m_i (\hat{Q} \cdot \vec{s}_{i\alpha}(t))^2 \right] \rho_N^*(\vec{Q}, 0) \right\rangle \right) \\
&+ \mathcal{O}(Q^3)
\end{aligned} \tag{4.26}$$

- Densidad de longitud de dispersión coherente.

$$\begin{aligned}
\langle \rho_b(\vec{Q}, t) \cdot \rho_b^*(\vec{Q}, 0) \rangle &= \overline{b_{mol}}^2 \langle \rho_N(\vec{Q}, t) \cdot \rho_N^*(\vec{Q}, 0) \rangle \\
&+ 2Q \overline{b_{mol}} \Im \left( \left\langle \left[ \hat{Q} \cdot \left( \sum_{\alpha=1}^{N_m} \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\alpha(t)] \sum_{i=1}^{n_a} \overline{b}_i \vec{s}_{i\alpha}(t) \right) \right] \rho_N^*(\vec{Q}, 0) \right\rangle \right) \\
&+ Q^2 \left\langle \left[ \hat{Q} \cdot \left( \sum_{\alpha=1}^{N_m} \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\alpha(t)] \sum_{i=1}^{n_a} \overline{b}_i \vec{s}_{i\alpha}(t) \right) \right] \cdot \right. \\
&\quad \left. \left[ \hat{Q} \cdot \left( \sum_{\beta=1}^{N_m} \exp[i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\beta(0)] \sum_{j=1}^{n_a} \overline{b}_j \vec{s}_{j\beta}(0) \right) \right] \right\rangle \\
&- Q^2 \overline{b_{mol}} \Re \left( \left\langle \left[ \sum_{\alpha=1}^{N_m} \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\alpha(t)] \sum_{i=1}^{n_a} \overline{b}_i (\hat{Q} \cdot \vec{s}_{i\alpha}(t))^2 \right] \rho_N^*(\vec{Q}, 0) \right\rangle \right) \\
&+ \mathcal{O}(Q^3).
\end{aligned} \tag{4.27}$$

en estas ecuaciones  $\Re(x)$  e  $\Im(x)$  denotan las partes real e imaginaria, respectivamente, de la función  $x$ .

Además, para moléculas de elevada simetría pertenecientes a los grupos puntuales  $D_{\infty h}$ ,  $T_d$ , etc. como por ejemplo  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$  o  $CCl_4$  se satisface

$$\sum_{i=1}^{n_a} m_i \vec{s}_{i\alpha} = \sum_{i=1}^{n_a} q_i \vec{s}_{i\alpha} = \sum_{i=1}^{n_a} \overline{b}_i \vec{s}_{i\alpha} = 0$$

y por supuesto:  $\sum_{i=1}^{n_a} q_i = 0$ , para moléculas neutras. Es decir, para estas moléculas los términos de orden  $\mathcal{O}(Q)$  en la expansión (4.23) son nulos. Como consecuencia de esto, las representaciones atómicas [Ec. (4.16)] y moleculares [Ec. (4.21)] de las funciones de autocorrelación de las componentes de Fourier de estas densidades microscópicas

$(\rho_m, \rho_q, \text{ y } \rho_b)$  son idénticas hasta  $\mathcal{O}(Q^2)$ . En particular, el primer término no nulo en la expansión (4.25) es proporcional a  $Q^4$ ; mientras que la expansión (4.27) tendría la misma forma funcional que (4.26). De donde se deduce que, en estos casos, los procesos dinámicos hasta valores de  $Q$  relativamente elevados están dominados por la traslación de los centros de masas.

Operando de forma similar, se obtiene el límite a  $Q$  bajo de la FAC de la densidad de partícula única definida como:

$$\langle \rho_i^{self}(\vec{Q}, t) \cdot \{\rho_i^{self}(\vec{Q}, 0)\}^* \rangle = \langle \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{i\alpha}(t)] \exp[i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{i\alpha}(0)] \rangle;$$

y cuya expansión a  $Q$  bajo es:

$$\begin{aligned} \langle \rho_i^{self}(\vec{Q}, t) \cdot \{\rho_i^{self}(\vec{Q}, 0)\}^* \rangle = & \\ & \langle \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\alpha(t)] \exp[i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\alpha(0)] \rangle \\ & + 2Q\Im \left( \left\langle \left[ (\hat{Q} \cdot \vec{s}_{i\alpha}(t)) \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\alpha(t)] \right] \cdot \exp[i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\alpha(0)] \right\rangle \right) \\ & + Q^2 \left[ \left\langle \left[ (\hat{Q} \cdot \vec{s}_{i\alpha}(t)) \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\alpha(t)] \right] \cdot \left[ (\hat{Q} \cdot \vec{s}_{i\alpha}(0)) \exp[i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\alpha(0)] \right] \right\rangle \right. \\ & \quad \left. - \Re \left( \left\langle \left[ (\hat{Q} \cdot \vec{s}_{i\alpha}(t))^2 \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\alpha(t)] \right] \cdot \exp[i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\alpha(0)] \right\rangle \right) \right] \\ & + \mathcal{O}(Q^3). \end{aligned}$$

### 4.3. Correlaciones espaciales

Este tipo de correlaciones se pueden interpretar como límites apropiados de las correlaciones espacio-temporales. Quizás los dos tipos de correlaciones espaciales que más se usan son las estáticas ( $t = 0$ ) y elásticas ( $\omega = 0$ ); y que se definen como:

- Estáticas ( $t = 0$ ).

Corresponden a límites a  $t \rightarrow 0$  de las espacio-temporales:

$$\begin{aligned}
 - C_{AB}(\vec{r}) &= \lim_{t \rightarrow 0} C_{AB}(\vec{r}, t) \\
 - C_{AB}(\vec{Q}) &= \lim_{t \rightarrow 0} C_{AB}(\vec{Q}, t)
 \end{aligned}$$

Las que se emplean con mayor frecuencia son las funciones de distribución radial  $g(\vec{r})$  y los factores de estructura estáticos  $S(\vec{Q})$ .

- Elásticas ( $\omega = 0$ ).

Corresponden a integrales con respecto al tiempo de las espacio-temporales:

$$\begin{aligned}
 - C_{AB}^{el}(\vec{r}) &= \int C_{AB}(\vec{r}, t) dt \\
 - C_{AB}^{el}(\vec{Q}) &= \int C_{AB}(\vec{Q}, t) dt
 \end{aligned}$$

No se utilizan en el estudio de líquidos ya que en este caso no contienen ninguna información útil. Sin embargo, resultan muy útiles en el estudio de los sólidos ya que en este caso las partículas oscilan alrededor de posiciones de equilibrio bien definidas.

#### 4.4. Cálculo de funciones de correlación mediante simulaciones

En los tratamientos teóricos es habitual definir las funciones de correlación espaciales como

$$C_{AB}(\vec{r}) = \langle A(\vec{r} + \vec{r}_0) \cdot B^*(\vec{r}_0) \rangle \quad (4.28)$$

y las temporales como

$$C_{AB}(t) = \langle A(t + t_0) \cdot B^*(t_0) \rangle \quad (4.29)$$

donde  $\langle \dots \rangle$  denota un promedio en un colectivo clásico, usualmente el canónico, y \* indica conjugación compleja. Estas funciones de correlación no dependen de  $\vec{r}_0$  para sistemas con invariancia traslacional; ni de  $t_0$  para sistemas estacionarios.

### Funciones temporales

Por lo que respecta a las correlaciones temporales la única técnica que puede aportar información es la Dinámica Molecular. Para establecer una conexión con la ecuación (4.29) es necesario asumir que el sistema considerado es ergódico, es decir

$$\langle A(t + t_0) \cdot B^*(t_0) \rangle \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt_0 A(t + t_0) \cdot B^*(t_0)$$

En este caso, es posible estimar la función de correlación promediando el valor de  $A(t + t_0) \cdot B^*(t_0)$  respecto a los orígenes de tiempo  $t_0$

$$C_{AB}(\tau \delta t) \simeq \frac{1}{\tau_{max}} \sum_{\tau_0=1}^{\tau_{max}} A((\tau + \tau_0)\delta t) \cdot B^*(\tau_0 \delta t)$$

donde se ha discretizado el tiempo, y se ha sustituido  $t$  por  $\tau \delta t$ , etc. El número total de configuraciones analizadas viene dado por  $\tau_{run}$ , y por tanto  $\tau_{max} \leq \tau_{run} - \tau$ . Existen variantes de esta ecuación que permiten optimizar el proceso de cálculo sin mermar o mermando ligeramente la calidad estadística de los resultados (véase, por ejemplo, el libro de Allen y Tildesley [97]).

Las funciones de correlación espacio-temporales  $C_{AB}(\vec{Q}, t)$  se pueden considerar a efectos prácticos como funciones temporales siempre que  $\vec{Q}$  permanezca constante. En medios isótropos la función de correlación solo depende del módulo de  $\vec{Q}$  y habitualmente se realiza un promedio adicional sobre varios vectores de onda  $\vec{Q}_i$  con módulo igual a  $Q$  y compatibles con las condiciones periódicas de contorno. De manera similar, cuando las variables dinámicas que se correlacionan corresponden a una sola partícula es posible llevar a cabo otro promedio sobre todas las partículas del sistema.

Por otra parte, el cómputo de las transformadas de Fourier temporales necesarias para obtener los espectros de las funciones de correlación requiere introducir funciones

ventana para evitar rápidas oscilaciones (*ripples* en inglés) y otros artefactos numéricos debidos al truncado de la integral de la Ec. (4.4) para  $|t| = t_{max}$  (detalles adicionales se dan en la Sección 5.2).

### Funciones espaciales

En la práctica, promedios como el de la Ec. (4.28) pueden ser estimados directamente realizando simulaciones por medio de la técnica de Monte Carlo. Y si, de nuevo, se asume que el sistema simulado es ergódico entonces también por medio de la Dinámica Molecular.

En ambos casos el promedio en el colectivo se aproxima mediante un promedio respecto de las configuraciones generadas en la simulación

$$C_{AB}(\vec{r}) \simeq \frac{1}{\tau_{run}} \sum_{\tau_0=1}^{\tau_{run}} A_{\tau_0}(\vec{r} + \vec{r}_0) \cdot B_{\tau_0}^*(\vec{r}_0)$$

en esta ecuación  $\tau_0$  es simplemente un índice que permite enumerar las configuraciones.

## 4.5. Funciones de correlación colectivas de centros de masas

Los procesos dinámicos en sustancias moleculares tienen mayor complejidad que en las monoatómicas debido a la existencia de grados de libertad rotacionales y vibracionales adicionales. Sin embargo, la información microscópica detallada que proporcionan las simulaciones por ordenador permite investigar separadamente los movimientos traslacional y rotacional, así como sus contribuciones respectivas al factor de estructura dinámico  $S(Q, \omega)$ .

La dinámica de los centros de masas en sustancias moleculares proporciona una visión simplificada de su dinámica en la que la mayor parte de los efectos rotacionales y vibracionales han sido eliminados<sup>3</sup>. Además, en una primera aproximación, se podría analizar la dinámica de los centros de masa por medio de fórmulas desarrolladas para sustancias monoatómicas [2,3]. Por otra parte, el estudio de la dinámica de los centros de masa constituye un excelente banco de pruebas para muchas de las aproximaciones usualmente empleadas en el análisis de los datos experimentales.

El comportamiento colectivo se puede estudiar a través de las correlaciones entre las fluctuaciones microscópicas de densidad y corrientes de partículas introducidas en la sección 4.2.2. Las funciones de autocorrelación de estas magnitudes se definen como

$$F_{cm}(Q, t) = \frac{1}{N_m} \langle \rho_N(\vec{Q}, t) \cdot \rho_N^*(\vec{Q}, 0) \rangle \quad (4.30)$$

$$J_{cm}^t(Q, t) = \frac{1}{N_m} \langle [\hat{Q} \cdot \vec{j}_N(\vec{Q}, t)] \cdot [\hat{Q} \cdot \vec{j}_N(\vec{Q}, 0)]^* \rangle \quad (4.31)$$

$$J_{cm}^t(Q, t) = \frac{1}{2N_m} \langle [\hat{Q} \wedge \vec{j}_N(\vec{Q}, t)] \cdot [\hat{Q} \wedge \vec{j}_N(\vec{Q}, 0)]^* \rangle \quad (4.32)$$

y se conocen como la función intermedia de dispersión<sup>4</sup>, y las FAC de las componentes longitudinal y transversal de la corriente de moléculas. La densidad  $\rho_N(\vec{Q}, t)$  y la corriente  $\vec{j}_N(\vec{Q}, t)$  que aparecen en las ecuaciones anteriores fueron definidas con anterioridad en la Sección 4.2.2.

El factor de estructura estático se puede obtener a partir del valor a  $t = 0$  de la función intermedia de dispersión, es decir

$$S_{cm}(Q) = F_{cm}(Q, 0) \quad (4.33)$$

<sup>3</sup>Obsérvese que para un cuerpo rígido aislado siempre es posible separar la traslación y la rotación empleando la traslación del centro de masa y la rotación como coordenadas generalizadas. En cambio, en fases condensadas esta separación no es nunca perfecta ya que las colisiones con otras moléculas impiden que la rotación sea libre y en consecuencia aparecen acoplamientos entre estos dos movimientos. No obstante, en una primera aproximación parece razonable pensar que los movimientos del centro de masa se deben principalmente a la traslación molecular.

<sup>4</sup>En el Capítulo 2 se introdujo la notación  $I(\vec{Q}, t)$  para la función intermedia de dispersión, esa notación se reserva en adelante para funciones experimentales y/o teóricas de naturaleza cuántica; mientras que  $F(\vec{Q}, t)$  se empleará para las funciones clásicas teóricas o calculadas por simulación.

y se relaciona con la compresibilidad isoterma en el límite  $Q \rightarrow 0$

$$\chi_T = S_{cm}(0)/\rho k_B T. \quad (4.34)$$

A partir de esta expresión se obtiene la velocidad isoterma del sonido

$$c_T = (d\chi_T)^{-1/2} \quad (4.35)$$

donde  $\rho = N_m/V$  y  $d = M\rho$  son las densidades de número y de masa, respectivamente.

El espectro de la función intermedia de dispersión es conocido como el factor de estructura dinámico, y viene dado por

$$S_{cm}(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dt F_{cm}(Q, t) \cos(\omega t) \quad (4.36)$$

ya que, como se mencionó en la Sección 4.1, las FAC clásicas son funciones reales y pares del tiempo; mientras que sus espectros son funciones no negativas y pares de la frecuencia. Las expresiones de los espectros de las FAC de las corrientes son similares y serán denotadas por  $J_{cm}^t(Q, \omega)$  y  $J_{cm}^t(Q, \omega)$ .

Desde el punto de vista teórico resulta interesante estudiar el comportamiento a tiempos cortos de la función intermedia de dispersión, dado por la serie de Taylor

$$F_{cm}(Q, t) = S_{cm}(Q) \left( 1 - (\omega_0^{cm})^2 \frac{t^2}{2!} + (\omega_0^{cm})^2 (\omega_l^{cm})^2 \frac{t^4}{4!} - \dots \right) \quad (4.37)$$

este comportamiento está determinado por los momentos pares de su función espectral con respecto de la frecuencia

$$\begin{aligned} (\omega_0^{cm}(Q))^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega^2 S_{cm}(Q, \omega) / \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S_{cm}(Q, \omega) \\ (\omega_l^{cm}(Q))^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega^4 S_{cm}(Q, \omega) / \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega^2 S_{cm}(Q, \omega) \end{aligned}$$

que en adelante serán denominados el segundo y el cuarto —respectivamente— momentos reducidos con respecto de la frecuencia de  $S_{cm}(Q, \omega)$ . En los tratamientos teóricos aproximados basados en funciones memoria, como por ejemplo la aproximación viscoelástica, estos momentos aparecen como parámetros a determinar. Sacando partido de la relación entre los momentos de frecuencia de  $S_{cm}(Q, \omega)$  y las derivadas temporales de  $F_{cm}(Q, t)$  [Ec. (4.7)] resulta posible determinar  $\omega_0^{cm}$  exactamente, obteniéndose

$$(\omega_0^{cm}(Q))^2 = - \left[ \frac{d^2}{dt^2} \frac{F_{cm}(Q, t)}{S_{cm}(Q)} \right]_{t=0} = \frac{Q^2 k_B T}{M S_{cm}(Q)} \quad (4.38)$$

Tomando el límite a largas longitudes de onda (hidrodinámica) y combinando el resultado con las Ecs. (4.34) y (4.35) se llega a la relación

$$\lim_{Q \rightarrow 0} (\omega_0^{cm}(Q))^2 / Q^2 = c_T^2. \quad (4.39)$$

La relación existente entre  $F_{cm}(Q, t)$  y  $J_{cm}^t(Q, t)$  (véase la Sección 4.2) junto con la Ec. (4.37) permite obtener la serie de Taylor correspondiente a  $J_{cm}^t(Q, t)$

$$J_{cm}^t(Q, t) = \frac{k_B T}{M} \left( 1 - (\omega_t^{cm})^2 \frac{t^2}{2!} + \dots \right)$$

El cuarto momento reducido,  $(\omega_t^{cm})^2$ , está relacionado con la constante elástica  $c_{11}(Q)$  dependiente de  $Q$  [3]

$$(\omega_t^{cm}(Q))^2 = - \left[ \frac{d^2}{dt^2} \frac{J_{cm}^t(Q, t)}{k_B T / M} \right]_{t=0} = \frac{Q^2}{d} c_{11}(Q) \quad (4.40)$$

Existe otra serie completamente análoga para la FAC de la componente transversal de la corriente,  $J_{cm}^t(Q, t)$ , y su segundo momento se relaciona con el módulo de cizalla  $G_\infty(Q)$  dependiente de  $Q$  [3]

$$(\omega_t^{cm}(Q))^2 = - \left[ \frac{d^2}{dt^2} \frac{J_{cm}^t(Q, t)}{k_B T / M} \right]_{t=0} = \frac{Q^2}{d} G_\infty(Q).$$



# Resultados



# Capítulo 5

## Datos técnicos

En este capítulo únicamente se dan algunos detalles técnicos acerca de las simulaciones por ordenador y se describen los experimentos de dispersión de neutrones. Los resultados y el análisis tanto de simulaciones como de experimentos de neutrones se presentan y discuten en los próximos tres capítulos. Por último, las principales conclusiones derivadas de este trabajo se enumeran en las Conclusiones (página 263).

### 5.1. Detalles de las simulaciones

- Número de moléculas: 256
- Molécula: CD<sub>3</sub>OD
- Átomos por molécula: 6
- Potencial intermolecular: H1 de Haughney *et al.* [53].
- Centros de interacción por molécula: 3
- Paso de tiempo,  $\delta t$ : 0.01 ps (0.005 ps en el *run* 66)

- Tolerancia en RATTLE:  $10^{-6}$ .

Todas las distancias intramoleculares permanecieron fijas hasta una parte en  $10^6$ .

- Conservación de la energía: muy buena.

Por ejemplo, para el *run* 89 realizando un ajuste de la energía total a una línea recta se obtiene una pendiente de  $6.5 \times 10^{-5}$  kJ/(mol ps). Lo que para una simulación típica de 100 ps de longitud resulta completamente despreciable. No obstante, en algunos de los *runs* más antiguos se decidió reescalar las velocidades de las partículas en cada paso de integración para asegurar que el colectivo muestreado era efectivamente el microcanónico; práctica que se abandonó en simulaciones subsiguientes.

- Configuraciones iniciales.

Han sido obtenidas a partir de configuraciones finales de otras simulaciones previas. En aquellos casos en que las densidades y/o temperaturas no coincidían se procedió a escalar las coordenadas y/o velocidades de las partículas. Al variar la temperatura, toda la energía cinética es inicialmente concentrada en la traslación del centro de masas lo que garantiza que el momento angular intrínseco de las moléculas es cero; las colisiones intermoleculares redistribuyen eficazmente la energía cinética entre los grados de libertad traslacionales y rotacionales alcanzándose rápidamente el equilibrio térmico.

- Producción de amorfos.

Las configuraciones iniciales de los amorfos fueron producidas mediante un proceso similar al ya descrito: configuraciones finales de simulaciones del estado líquido fueron sometidas a un rápido enfriamiento. Los vidrios a 35 y 100 K fueron producidos a partir de dos configuraciones líquidas distintas; mientras que el vidrio a 10 K se obtuvo simplemente enfriando el de 35 K. Los periodos

de enfriado consistieron de 75 ps de simulación en que las velocidades fueron reescaladas a cada paso de tiempo hasta alcanzar la temperatura deseada. Posteriormente, los vidrios así obtenidos fueron termalizados mediante 110 ps de simulación NVE estándar.

Dado que la congelación tiene lugar de manera esencialmente instantánea (unos pocos picosegundos), los vidrios obtenidos corresponden a configuraciones de energía potencial mínima de la hiper-superficie de energía potencial del líquido. Este tipo de configuraciones son las que Stillinger y Weber [125] han bautizado como *estructuras inherentes* del fluido. La ausencia de cristalinidad en los vidrios así generados fue establecida mediante el análisis de las funciones de distribución radial tanto atómicas como del centro de masas.

- Periodos de equilibrado.

Previamente a la recolección de datos todos los *runs* fueron sometidos a periodos de equilibrado o termalización más o menos complejos. A menudo una fase a temperatura constante (necesaria para fijar la temperatura) fue seguida de otra fase a energía constante; la longitud de esta última fase no fue nunca menor de 50 ps, y frecuentemente varias veces mayor. El sistema se consideró “equilibrado” cuando los promedios de magnitudes de control tales como la energía interna, la temperatura, presión, etc. se mantenían estacionarios en el tiempo.

- Campo de reacción.

En todos aquellos casos en que se ha empleado, se han aplicado condiciones de contorno conductoras (es decir,  $\epsilon_{CR} = \infty$ ) [110]. Los casos en que solamente se ha empleado el truncado esférico del potencial mediante la Ec. (3.3) corresponden formalmente a  $\epsilon_{CR} = 1$ . Ambos casos corresponden a  $(\epsilon_{CR} - 1)/(\epsilon_{CR} + \frac{1}{2})$  igual a 1 y 0, respectivamente.

## 5.2. Estimación de errores en simulación

En la Sección 3.1 se mencionaron algunas de las restricciones que se aplican a las simulaciones por ordenador que emplean condiciones de contorno periódicas. El tiempo de recurrencia para las simulaciones de metanol líquido aquí presentadas es alrededor de 1.4 ps, y algo menor para las del amorfo. La inspección visual de las funciones intermedias de dispersión para los valores de  $Q$  más bajos accesibles ( $\sim 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ ) no revela, en ningún caso, características espúreas que pudieran ser atribuidas a efectos de recurrencia para  $t < 4$  ps.

Una restricción adicional, no mencionada en el Capítulo 3, concierne a la estabilidad de las trayectorias calculadas por el método de Dinámica Molecular [97,126,127]. Así, las trayectorias calculadas numéricamente estarían divergiendo de las verdaderas trayectorias newtonianas para tiempos mayores de unos pocos picosegundos (dependiendo el momento exacto de la divergencia del estado termodinámico simulado) [127]. No obstante, hasta ahora no se ha podido cuantificar la influencia de este hecho sobre las funciones de correlación temporales; ignorándose tanto la forma como la cuantía de las desviaciones de las funciones calculadas por Dinámica Molecular con respecto a sus contrapartidas newtonianas.

Por otra parte, las funciones de correlación temporal calculadas a partir de trayectorias simuladas —necesariamente finitas— están sujetas a errores de tipo numérico y estadístico [97]; en consecuencia, las funciones de correlación obtenidas por simulación vendrán dadas por:  $f^{\text{DM}}(t) = f(t) + \varepsilon(t)$ , siendo  $f(t)$  la función verdadera, mientras que  $\varepsilon(t)$  representa el error [128]. Esto tiene importancia cuando se calculan las funciones espectrales de funciones de autocorrelación dadas por

$$f(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} f(t) \cos(\omega t) dt$$

ya que al emplear  $f^{\text{DM}}(t)$  lo que obtenemos en realidad es

$$\begin{aligned} f^{\text{DM}}(\omega) &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty f^{\text{DM}}(t) W(t) \cos(\omega t) dt \\ &= [f(\omega) + \varepsilon(\omega)] \otimes W(\omega) \end{aligned} \quad (5.1)$$

siendo  $W(t)$  alguna función ventana —sin especificar— y  $W(\omega)$  su transformada de Fourier. La introducción de esta función es necesaria para minimizar los efectos debidos al truncado de la integral para tiempos  $t > t_{\text{max}}$ . Por lo tanto, el espectro calculado corresponde a una convolución del espectro verdadero con la función ventana más un término debido al error y que únicamente contribuye ruido. Para ser coherentes, la función ventana debería decaer a cero para tiempos del orden del tiempo de recurrencia para así evitar la contaminación de los espectros por efectos de recurrencia. Sin embargo, esto reduciría drásticamente la resolución en frecuencia y a bajo  $Q$ , donde las características espectrales de interés son estrechas y localizadas a baja frecuencia, no queda más remedio que emplear una función ventana temporal ancha aunque esto pudiera incrementar el nivel de ruido en los espectros.

La elección de la función ventana es arbitraria, solo es necesario que  $W(t=0) = 1$  y que  $W(t = t_{\text{max}}) \simeq 0$  si dicha función ha de ser efectiva. La función ventana más sencilla posible es la función paso normalizada

$$W(t) = \begin{cases} 1 & \text{para } |t| \leq t_{\text{max}} \\ 0 & \text{para } |t| > t_{\text{max}} \end{cases}$$

que corresponde a un simple truncado de la integral; aunque si la función de correlación aún no ha decaído a cero para  $t = t_{\text{max}}$  es la ventana que introduce más artefactos numéricos. A lo largo de este trabajo se ha llegado a la conclusión —basada en la experiencia— de que funciones ventana de tipo gaussiano

$$W(t) = \exp[-\alpha t^2]$$

siendo  $\alpha$  una constante que se fija exigiendo, por ejemplo, que  $W(t = t_{max}) = 10^{-3}$ ; permiten eliminar suficiente ruido y producen espectros suaves preservando la no negatividad de los espectros. En la práctica, los valores de  $t_{max}$  empleados han sido 4 y 10 ps dependiendo de la “calidad numérica” de la función de correlación. Consúltese la Ref. 97 (Sección 6.5.6) y las referencias allí citadas para una discusión más detallada del tema. Finalmente, la integración de la Ec. (5.1) se lleva a cabo numéricamente por medio de una cuadratura; por ejemplo, la debida a Filon que se describe en el Apéndice D de la Ref. 97.

Las funciones intermedias de dispersión y las FAC de las corrientes colectivas se han calculado empleando el método por transformada rápida de Fourier [97] en todos los casos, y para gran cantidad de valores de  $Q$  entre 0.25 y  $5 \text{ \AA}^{-1}$ . Por el contrario, las funciones de autocorrelación de partícula única se han calculado empleando el método directo [97] aunque tomando solo una de cada 5 o cada 10 configuraciones (dependiendo de la FAC) como origen de tiempos. En todos los casos, se llevó a cabo un promedio sobre el conjunto completo de vectores de onda  $\vec{Q}$  permitidos (es decir, compatibles con las condiciones de contorno periódicas) para un valor de  $Q$  dado.

Para obtener una estimación de la calidad de los resultados de simulación, el *run* 57 a 200 K se subdividió en 8 segmentos de 20 ps que se analizaron por separado. Se calcularon funciones de autocorrelación para cada uno de los segmentos, después las 8 FAC fueron promediadas y a partir de ellas se calculó la desviación estándar de la media (asumiendo que las FAC correspondientes a distintos segmentos eran independientes). A  $Q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ , que con solo tres vectores de onda independientes sería uno de los casos más desfavorables, el error en  $F_{cm}(Q, t)$  se estimó en torno al 10% durante los primeros 5 ps. Realizando un proceso similar con las 8 transformadas de Fourier se pudo estimar el error en  $S_{cm}(Q, \omega)/S_{cm}(Q)$ , que resultó ser, de nuevo, del 10% y aproximadamente

constante en el intervalo de frecuencias estudiado ( $\nu \leq 10$  THz). Dado que el número de vectores de onda permitidos aumenta con  $Q$ , los errores podrían disminuir hasta el 3% para  $Q > 2 \text{ \AA}^{-1}$ . Las FAC de las corrientes decaen mucho más rápido que  $F(Q, t)$ , lo que permite emplear el análisis de errores de Zwanzig y Ailawadi [128]: encontrando un error máximo de  $\pm 0.05$  a bajo  $Q$  para las funciones normalizadas que se reduce hasta  $\pm 0.02$  al aumentar  $Q$ .

Las incertidumbres en las FAC de partícula única; así como de sus espectros deberían ser menores en un factor  $\sim N_m^{-1/2} \simeq 0.07$  [128], asumiendo que cada partícula contribuye con una FAC estadísticamente independiente.

## 5.3. Experimentos de dispersión cuasielástica de neutrones

### 5.3.1. $\text{CD}_3\text{OH}$ y $\text{CD}_3\text{OD}$ líquidos [69]

Estos experimentos fueron realizados con el espectrómetro de tiempo de vuelo IN6 sito en el Institut Laue-Langevin. Dicho instrumento opera en modo de geometría directa y la longitud de onda de los neutrones incidentes se fijó a  $5.12 \text{ \AA}$  (es decir, energía incidente de  $3.121 \text{ meV}$ ). Los periodos de adquisición de datos se prolongaron hasta alcanzar precisiones estadísticas del orden de  $0.1\%$  en el máximo del pico. Los 337 detectores que abarcan desde  $10$  hasta  $115^\circ$  fueron combinados en nueve grupos con momento transferido elástico entre  $0.33$  y  $1.96 \text{ \AA}^{-1}$ , siendo la resolución en energía aproximadamente  $0.1 \text{ meV}$  (FWHM, anchura a mitad del máximo).

La muestra se dispuso entre dos cilindros concéntricos de aluminio de  $30 \text{ mm}$  de diámetro externo,  $29 \text{ mm}$  de diámetro interno, y una altura de  $50 \text{ mm}$ . La temperatura fue regulada mediante un criostato naranja estándar con una estabilidad mejor de  $0.5$

K. Se realizaron estudios sobre dos muestras:  $\text{CD}_3\text{OH}$  a 200, 230, y 300 K; y  $\text{CD}_3\text{OD}$  a 200 y 250 K. La transmisión de las muestras fue aproximadamente del 96% y por tanto la contribución de la dispersión múltiple —estimada en menos del 5% de la intensidad total dispersada— fue ignorada. La conversión de los espectros de tiempo de vuelo a factores de estructura dinámicos  $S(Q, \omega)$  se llevó a cabo por medio de los programas estándar del ILL y usando los espectros obtenidos con láminas delgadas de vanadio enrolladas alrededor de la célula para normalizar los espectros del metanol y como función resolución.

Aunque en los experimentos con  $\text{CD}_3\text{OH}$  domina la sección eficaz incoherente (véanse las tablas del Apéndice C), la contribución coherente no puede ser ignorada ya que contribuye cerca del 30% de la intensidad. En el caso de  $\text{CD}_3\text{OD}$  la situación es aproximadamente la inversa: la componente coherente domina pero no se puede ignorar la incoherente.

### 5.3.2. $\text{CD}_3\text{OH}$ y $\text{CD}_3\text{SH}$ líquidos [11]

Estos experimentos se efectuaron con el espectrómetro IRIS sito en la fuente pulsada de neutrones ISIS (Rutherford Appleton Laboratory, Reino Unido). Dicho espectrómetro usa la geometría invertida (es decir energía final de los neutrones constante). Se utilizaron las reflexiones 002 y 004 de los analizadores de grafito pirolítico; la primera proporciona una resolución de  $15 \mu\text{eV}$  sobre un rango de momento transferido de 0.25 hasta  $1.85 \text{ \AA}^{-1}$ , mientras que con la reflexión 004 se obtienen  $50 \mu\text{eV}$  de resolución pero el rango de momentos se amplía de 0.5 hasta  $3.7 \text{ \AA}^{-1}$ . Se utilizaron células de aluminio planas estándar con ventanas de 0.5 mm de espesor para contener las muestras de 1 mm de grosor. Las células fueron montadas en el interior de un criostato de helio líquido, siendo el ángulo entre el haz de neutrones incidente y el plano de la célula  $45^\circ$ .

También se realizaron medidas con la célula vacía para sustraer su contribución durante la etapa de corrección de los datos y con vanadio para normalización de los datos y medida de la función resolución. Este proceso se llevó a cabo con programas específicos para el espectrómetro IRIS y en él se sustrajo la contribución debida a la célula, se realizaron correcciones de absorción y auto-apantallamiento, y finalmente se convirtieron los datos a factores de estructura dinámicos:  $S(Q, \omega)$ .

## 5.4. Experimentos de dispersión inelástica de neutrones

### 5.4.1. Metanol en fase líquida [71]

Estos experimentos de dispersión inelástica de neutrones se realizaron en el espectrómetro de tres ejes IN8 del Instituto Laue-Langevin. Un “criostato naranja” estándar fue instalado en el interior de un tanque cilíndrico de alrededor de un metro de diámetro en el que se hizo el vacío hasta una presión de  $10^{-5}$  torr; minimizando así la dispersión difusa debida al aire. Las medidas a bajo  $Q$  requieren aproximarse lo más posible a la dirección del haz por lo que la colimación se ajustó a valores bastante restrictivos:  $30'$  en la pila,  $20'$  en el monocromador,  $10'$  en el analizador, y  $40'$  en el detector.

La muestra (metanol-d4) se encerró en una célula optimizada para reducir la dispersión múltiple. La célula es un paralelepípedo de 55 mm de altura, 33 mm de ancho y 6 mm de espesor en el que se han insertado 50 láminas horizontales de aluminio bañado en cadmio de 0.1 mm de espesor y espaciadas 1 mm. La temperatura de los experimentos se fijó a 200 K para minimizar los efectos de la traslación y rotación moleculares, siendo la regulación mejor de 0.3 K.

Todos los barridos en energía transferida se realizaron a  $Q$  constante y con vector de ondas incidente fijo  $k_0 = 6.2 \text{ \AA}^{-1}$  correspondiendo a una energía de 80 meV. El

intervalo de  $Q$  cubierto por los experimentos fue:  $0.35 \leq Q \leq 2.2 \text{ \AA}^{-1}$  cubriendo la región del máximo principal del factor de estructura; y se emplearon Cu(220) y grafito pirolítico como monocromador y analizador, respectivamente. Las medidas fueron repetidas para la célula vacía que difundía solamente el 2% de la intensidad total, y la intensidad debida a la célula sustraída. La resolución experimental se midió por medio de un estándar de vanadio, siendo su anchura de aproximadamente 0.6 THz.

#### 5.4.2. Metanol/6% agua amorfo

Las muestras amorfas de metanol se prepararon enfriando rápidamente el líquido a temperatura ambiente en un baño de nitrógeno líquido. La adición de una pequeña cantidad de agua (6% molar) incrementa la estabilidad temporal tanto del vidrio (días o semanas) como de la fase líquida sobreenfriada (unas horas). No obstante, la cantidad de agua añadida es suficientemente pequeña como para no afectar seriamente las propiedades dinámicas de las muestras en relación a una muestra de metanol puro.

#### CH<sub>3</sub>OH: respuesta incoherente [39]

Los experimentos de dispersión inelástica de neutrones se realizaron usando el espectrómetro de tiempo de vuelo IN6 del I.L.L. con una longitud de onda incidente de 4.12 Å. La muestra (metanol-h4) se puso en una célula de aluminio plana con una cavidad interna de 0.6 mm de espesor y la temperatura fue regulada por medio de un criostato naranja estándar. Se realizaron medidas de la fase amorfa a temperaturas entre 5 y 110 K. A 135 K tiene lugar una rápida cristalización obteniéndose la fase cristalina  $\alpha$  en forma policristalina. También se realizaron medidas a 200 K correspondiendo a la fase líquida. Finalmente se repitieron las medidas con la célula vacía y

usando una lámina de vanadio de espesor igual a la muestra en el lugar de esta. Estas medidas sirvieron para sustraer la célula y normalizar las intensidades observadas. En todos los casos se monitorizó la presencia o ausencia de cristalización midiendo periódicamente la intensidad elástica.

Los datos de la doble sección eficaz diferencial fueron convertidos a factores de estructura dinámicos  $S(\phi, \omega)$  usando el paquete de programas INX. Posteriormente, las correcciones de absorción se realizaron mediante códigos estándar (programa SLABS). También se estimó la contribución de la dispersión múltiple usando una versión modificada del programa DISCUS. Y finalmente, el factor de estructura dinámico a ángulo constante  $S(\phi, \omega)$  fue convertido a  $Q$  constante  $S(Q, \omega)$  con el programa INGRID. [Véase la Ref. 39 y las referencias allí citadas para detalles adicionales.]

### **CD<sub>3</sub>OD: respuesta coherente [37, 38, 40]**

Algunas de las muestras de CD<sub>3</sub>OD fueron previamente caracterizadas mediante calorimetría adiabática [42]. La temperatura de transición del vidrio se localizó *grosso modo* a unos 120 K, obteniéndose la fase líquida sobreenfriada mediante un calentamiento subsiguiente. Entre 130 y 175 K las muestras cristalizan de forma espontánea.

Los experimentos de dispersión inelástica de neutrones fueron llevados a cabo en el espectrómetro de tiempo de vuelo IN6 y en el espectrómetro de tres ejes IN8, ambos situados en el Instituto Laue-Langevin, Grenoble. Los experimentos de alta resolución en energía se realizaron con el instrumento IN6 usando una longitud de onda incidente de 5.12 Å. Se empleó la misma célula con láminas horizontales bañadas en cadmio que se utilizó en los experimentos del metanol-d4 líquido y que se describió en detalle en la sección 5.4.1. Las medidas se llevaron a cabo a temperaturas entre 5

y 110 K para la fase amorfa. A 135 K tiene lugar una rápida cristalización en la fase cristalina  $\alpha$  estable a baja temperatura, obteniéndose un policristal. También se realizó un experimento a 200 K que sirvió como referencia ya que a esta temperatura la fusión es completa y la muestra es líquida. Como es habitual, se midió la respuesta de la célula vacía y un estándar de vanadio que serían empleados para corregir y normalizar los espectros. Periódicamente se procedió a medir la intensidad elástica para constatar la presencia o ausencia de cristalinidad. El procedimiento y los programas empleados para la corrección y conversión de los datos fueron exactamente los mismos que se describieron con anterioridad para la muestra tetrahidrogenada.

Los experimentos a mayor energía transferida se llevaron a cabo en el instrumento IN8 [37] usando un vector de onda incidente constante,  $k_0 = 6.2 \text{ \AA}^{-1}$  (longitud de onda: 1.01  $\text{\AA}$ ); empleando para ello la reflexión 220 del cobre como monocromador y la 004 del grafito pirolítico como analizador. La colimación se ajustó a los mismos valores restrictivos que fueron empleados en los experimentos de la fase líquida para obtener un poder de resolución mejor a valores de  $Q$  bajos. El resto de la configuración experimental: célula con láminas horizontales de aluminio bañadas en cadmio, tanque de vacío rodeando la muestra, etc. fue exactamente igual a la empleada en los experimentos con el líquido. Debido a los largos tiempos necesarios para efectuar los experimentos en IN8 solo se realizaron medidas a 60 y 110 K en la fase vítrea, así como a 200 K en la fase líquida. También se realizaron intentos de medir la fase líquida sobreenfriada a 130 K aunque la poca estabilidad de la muestra impidió culminar los experimentos con éxito. El intervalo de momentos transferidos explorado en estos experimentos fue 0.35–2.2  $\text{\AA}^{-1}$  cubriendo la región del máximo principal del factor de estructura estático. La resolución obtenida usando la configuración descrita es en la mayoría de los casos de unos 0.7 THz en energía y de 0.02  $\text{\AA}^{-1}$  en momentos transferidos; en consecuencia, solo se tuvieron en cuenta los efectos de resolución finita en energías. En todos los casos se

midió tanto el lado de ganancia como el de pérdida de energía del espectro hasta cubrir por completo la región permitida cinemáticamente. De nuevo, la ausencia de cristalinidad fue corroborada por medio del factor de estructura elástico:  $S(Q, 0)$ . También se realizaron algunos barridos a energía transferida constante para poder analizar la dependencia con  $Q$  de las intensidades inelásticas.

Un segundo conjunto de experimentos fue efectuado con IN8 [38] para medir las intensidades inelásticas a varios valores de la energía transferida. En estos se empleó la reflexión 002 del grafito tanto como monocromador como analizador, cubriendo el intervalo de momentos transferidos  $0.35 \leq Q \leq 4.4 \text{ \AA}^{-1}$ . La mayoría de los barridos se efectuaron en el modo de energía transferida constante con un vector de ondas incidente fijo de  $k_0 = 4.1 \text{ \AA}^{-1}$ , y con el espectrómetro en la configuración "W" (1, -1, 1). Los armónicos del monocromador fueron eliminados por medio de un filtro de grafito pirolítico. Finalmente, la resolución en energía obtenida en esta configuración fue 1.6 meV (unos 0.4 THz), semianchura a mitad del máximo. La célula empleada en estos experimentos fue la misma que se empleó en el resto de los experimentos llevados a cabo en IN8: célula de aluminio con láminas horizontales bañadas en cadmio. Las secciones eficaces medidas se calibraron a una escala común empleando los valores de  $S(Q, 0)$  (factor de estructura elástico) medido en la serie de experimentos anterior [37]. A consecuencia del diseño de la célula resulta muy difícil llevar a cabo las correcciones de dispersión múltiple ya que las láminas bañadas en cadmio tienen el efecto secundario de colimar parcialmente el haz de neutrones. Sin embargo, se han efectuado estimaciones considerando un único elemento de la célula (es decir, el volumen comprendido entre dos láminas consecutivas) como el volumen dispersor y empleando una versión modificada del programa DISCUS [38]. Los resultados obtenidos indican que la contribución de la dispersión múltiple con la geometría empleada es menor del 6% de la intensidad total dispersada.



## Capítulo 6

# Propiedades estáticas, estructura y enlaces de hidrógeno

La gran mayoría de los resultados que se presentan en este capítulo han sido obtenidos mediante simulaciones. Existen abundantes estudios sobre las propiedades termodinámicas y la estructura del metanol (véanse las referencias citadas en la Introducción); sin embargo, la información microscópica que proporcionan los estudios de simulación es mucho más detallada y en consecuencia proporciona mucha más información acerca de la estructura —si bien del sistema simulado— que los estudios experimentales. Aunque, por supuesto, los potenciales empleados en las simulaciones han de ser validados por comparación con los estudios experimentales efectuados en el laboratorio.

### 6.1. Propiedades estáticas

La mayoría de las propiedades termodinámicas “simples” que han sido calculadas fueron computadas y monitorizadas a tiempo real (es decir, paralelamente al desarrollo de las simulaciones). Los promedios de la temperatura, energía potencial, presión... se recogen en la Tabla 6.1 para el líquido y en la 6.2 para el vidrio. Las “correcciones

Magnitud	Unidades	Run 57	Run 89	Run 56	Run 59
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	0.9430	0.9430	0.9400	0.8850
$L$	Å	25.333	25.333	25.360	25.875
Energía total	kJ/mol		-34.84		-27.38
Tiempo simulado	ps	177.00	100.00	138.95	100.10
Temperatura	K	202.3 ± 0.3	202.7	248.1 ± 0.9	297.7 ± 1.0
$U^{\text{inter}}$	kJ/mol	-39.88	-39.89	-37.78	-34.79
CLA	kJ/mol	-0.37	-0.37	-0.37	-0.35
Presión	Atm	513.0	496.8	1285.6	1039.7
CLA	Atm	-193.2	-193.2	-192.0	-170.2
$D$ (coef. difusión)	10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /s	0.144	0.163	0.54	1.69
$(\Omega_0^{\text{cm}})^2$ (frec. Einstein)	rad <sup>2</sup> /ps <sup>2</sup>	463.7		443.6	402.2
$S_{\text{cm}}(0)$		0.029			0.038
$\chi_T$	10 <sup>-10</sup> Pa <sup>-1</sup>	6.5			6.3
$c_T$	m/s	1290			1340
$c_{11}$ ( $Q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ )	10 <sup>9</sup> J/m <sup>3</sup>	15.77			13.16
$G_\infty$ ( $Q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ )	10 <sup>9</sup> J/m <sup>3</sup>	6.72			5.96

Tabla 6.1: Detalles de las simulaciones del estado líquido. Los valores de la energía intermolecular y de la presión se dan sin incluir las correcciones de largo alcance (CLA), que se dan por separado. En estas simulaciones se empleó  $R_L = 12.25 \text{ \AA}$ ,  $R_U = 12.65 \text{ \AA}$  y  $\delta t = 10^{-14} \text{ s}$ .

de largo alcance” han sido calculadas para la energía intermolecular y la presión por medio de las fórmulas habituales [97]. Estas correcciones se estiman para la parte no electrostática del potencial intermolecular asumiendo que las correlaciones espaciales son despreciables para distancias más grandes que la de corte,  $R_U$ ; y deberían compensar los efectos inducidos por el truncado de la parte no electrostática del potencial. Existe un procedimiento similar [129] que permite estimar las correcciones a la energía y la presión debidas al truncado de la parte electrostática del potencial (dipolo-dipolo). Aunque, desafortunadamente, este procedimiento requiere un conocimiento previo de  $g_K$  y  $\epsilon(0)$  que no se puede obtener de manera suficientemente precisa mediante simulaciones con el potencial truncado. Las incertidumbres típicas en la energía potencial se

Magnitud	Unidades	Run 76	Run 71	Run 66
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	1.055	1.050	1.000
$L$	Å	24.365	24.442	24.843
Energía total	kJ/mol	-44.460	-43.200	-40.27
$R_L$	Å	11.70	11.70	12.00
$R_U$	Å	12.18	12.18	12.40
$\delta t$	10 <sup>-15</sup> s	10	10	5
Tiempo simulado	ps	250.00	250.00	100.00
Temperatura	K	10.202 ± 0.003	35.205 ± 0.013	104.47
$U^{\text{inter}}$	kJ/mol	-44.714	-44.077	-42.88
CLA	kJ/mol	-0.471	-0.465	-0.42
Presión	Atm	986.9	1051.5	252.2
CLA	Atm	-273.4	-267.0	-230.6
$(\Omega_0^{\text{cm}})^2$ (frec. Einstein)	rad <sup>2</sup> /ps <sup>2</sup>	550.9	533.5	488.7
$D$ (coef. difusión)	10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /s	< 10 <sup>-3</sup>	< 10 <sup>-3</sup>	< 10 <sup>-2</sup>
$c_T$	m/s	2750 ± 250	2750 ± 250	

Tabla 6.2: Detalles de las simulaciones de metanol amorfo. Véase el comentario al pie de la Tabla 6.1 referente a las correcciones de largo alcance.

pueden estimar en menos del 1% y esta corrección es casi despreciable; sin embargo, para la presión las correcciones llegan a ser hasta un 40% del valor sin corregir y por tanto la fiabilidad de los valores obtenidos es mucho menor.

Debido a que, en general, las temperaturas simuladas son bajas, se observa que los valores instantáneos de las variables dinámicas experimentan fluctuaciones lentas (con periodos de 30–50 ps) y están muy correlacionados en el tiempo. Como consecuencia de este hecho, es necesario prolongar las simulaciones durante periodos de tiempo muy largos para poder promediar los efectos de estas fluctuaciones. Este comportamiento parece ser común en las simulaciones de sustancias con enlaces de hidrógeno. En el caso del agua el fenómeno ha sido estudiado con cierta profundidad por medio de técnicas de tipo Monte Carlo [130] para determinar sus características de convergencia; e incluso,

han aparecido nuevas técnicas de simulación más eficientes (la denominada *force bias Monte Carlo* [131]) para estudiar este tipo de sustancias.

El coeficiente de difusión es el único coeficiente de transporte que ha sido determinado. Fue calculado mediante la relación de Einstein

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle |\vec{R}_\alpha(t + t_0) - \vec{R}_\alpha(t_0)|^2 \rangle$$

donde  $\vec{R}_\alpha(t)$  es el vector de posición del centro de masas de la molécula  $\alpha$  a tiempo  $t$ ; y el promedio se efectúa sobre todas las moléculas,  $\alpha$ , y condiciones iniciales,  $t_0$ . Alternativamente, el coeficiente de difusión se puede determinar como la integral con respecto al tiempo de la función de autocorrelación de velocidades sin normalizar

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \vec{V}_\alpha(t) \cdot \vec{V}_\alpha(0) \rangle dt$$

Ambas expresiones proporcionan resultados indistinguibles dentro del error estadístico; sin embargo, es necesario que el límite superior de integración sea al menos 10 ps para que esta concordancia pueda ser observada. Las constantes de difusión para metanol-d4 líquido obtenidas mediante la relación de Einstein han sido recopiladas en la Tabla 6.1. La comparación de las constantes obtenidas por simulación con las obtenidas experimentalmente (compiladas en las Tablas 7.1 y 7.2) muestra que las simuladas son alrededor de un 25% menores a 300 K aunque a la concordancia mejora a 200 K [62,69].

Los valores de la denominada “frecuencia de Einstein” obtenidos a partir de las derivadas de la FACV de centros de masa [Ec. (4.11)] también se han incluido en las tablas. Esta magnitud está relacionada con la fuerza cuadrática media que actúa sobre las moléculas y aparece frecuentemente en la dinámica de partícula única. Los valores obtenidos son intermedios entre los valores típicos de fluidos simples (Lennard-Jones y metales líquidos) que son de 3 a 10 veces menores; y los valores estimados

para el agua a partir de los datos publicados sobre  $\omega_l^{cm}(Q)$  [15, 16] que son casi el doble. Así pues, el metanol posee propiedades intermedias entre los líquidos simples y el agua. Al ser mayor la frecuencia de Einstein en metanol que en líquidos no asociados las características espectrales están desplazadas hacia frecuencias más altas como puede verse, por ejemplo, comparando la Figura 7.7 con otras similares para sustancias monoatómicas. Además, la gran anisotropía del potencial intermolecular es responsable de que aparezcan picos ópticos adicionales en los espectros de la FACV atómicas y, en menor medida, de centros de masa.

## 6.2. Análisis de la red de enlaces de hidrógeno

La red formada por los enlaces de hidrógeno (EH), sus propiedades topológicas y conectivas, etc. constituyen una de las propiedades más fascinantes de las sustancias con puentes de enlace de hidrógeno. Desafortunadamente, las sondas experimentales son incapaces de proporcionar información detallada sobre los EH: los estudios de difracción —especialmente de rayos X— permiten estimar el número medio de enlaces por molécula midiendo el área bajo el primer pico de la función de distribución radial  $g_{OO}(r)$  [45, 46]; por otra parte, la espectroscopía infrarroja permite estimar la fracción de moléculas no asociadas a partir de los desdoblamientos de los sobretonos vibracionales del grupo -OH [67, 68].

El agua ha sido, sin duda, la sustancia cuya red de enlaces se ha estudiado de forma más exhaustiva empleando técnicas de simulación por ordenador; destacando en este aspecto los trabajos del grupo de A Geiger [7, 8, 132]. Las conclusiones más importantes de estos estudios son que muchas de las propiedades “anómalas” del agua se relacionan de forma directa con la topología de la red de EH.

El éxito logrado en estos estudios justifica estudios similares en otras sustancias con EH con la esperanza de hallar algunas de las “claves” que expliquen el comportamiento complejo de estas sustancias. Hasta la fecha, el estudio más exhaustivo de los EH en metanol es el realizado por Matsumoto y Gubbins [78], seguido por los de Jorgensen [51] y Haughney *et al.* [53]. Al igual que los potenciales usados para el agua, los potenciales empleados para el metanol no incluyen explícitamente las interacciones por EH; sin embargo, como veremos más adelante esto no impide en manera alguna la formación de este tipo de enlaces. Este hecho sorprendió enormemente en la década de los '70 ya que tradicionalmente los enlaces de hidrógeno habían sido considerados interacciones de carácter fundamentalmente cuántico.

En lo que resta de esta sección estudiaremos algunas de las características estáticas y dinámicas de la red formada por los enlaces de hidrógeno presentes en nuestras simulaciones de metanol en estado líquido. En primer lugar, se ha de establecer un criterio para decidir cuando existe un enlace de hidrógeno entre dos moléculas. Aunque existe todavía cierta controversia con respecto a la definición precisa del enlace de hidrógeno, parece haber fundamentalmente dos criterios: el energético [51] y el geométrico [53]. En ocasiones ambos se combinan con un análisis temporal del enlace de hidrógeno [78,133,134]. En general, los resultados obtenidos dependerán del criterio elegido aunque Haughney *et al.* han mostrado que, para el caso específico del metanol, los criterios energético y geométrico son aproximadamente equivalentes [53]. En lo que sigue, por razones de simplicidad, se empleará un criterio puramente geométrico para definir un enlace de hidrógeno. De acuerdo con Haughney *et al.* [53] se considerará que dos moléculas están enlazadas si:  $r(\text{O} \cdots \text{O}) \leq 3.5 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{O} \cdots \text{D}_\text{O}) \leq 2.6 \text{ \AA}$  y el ángulo  $\angle \text{D}_\text{O} \text{O} \cdots \text{O} \leq 30^\circ$ .

	<i>Run</i> 57 (200 K)	<i>Run</i> 56 (250 K)	<i>Run</i> 59 (300 K)
$f_0$	0.052 ± 0.012	0.44 ± 0.03	1.84 ± 0.05
$f_1$	6.60 ± 0.17	12.2 ± 0.3	19.8 ± 0.3
$f_2$	87.8 ± 0.4	79.6 ± 0.5	69.8 ± 0.5
$f_3$	5.51 ± 0.19	7.7 ± 0.3	8.5 ± 0.2
$f_4$	0.0027 ± 0.0010	0.018 ± 0.004	0.056 ± 0.010
$n_{EH}$	1.9881 ± 0.0005	1.9471 ± 0.0009	1.8510 ± 0.0018

Tabla 6.3: Estadísticas de la red de enlaces de hidrógeno. Todas las fracciones moleculares se expresan en tantos por ciento.

### 6.2.1. Estructura de la red en el líquido

Los porcentajes de moléculas con cero, uno, ... enlaces se muestran en la Tabla 6.3, donde también se muestra el número medio de enlaces por molécula,  $n_{EH} = \sum_n n f_n$ . Las fracciones de moléculas  $n$ -enlazadas dadas en la tabla concuerdan muy bien con otros resultados de simulación previamente publicados para el mismo modelo molecular y otros similares [51, 53, 78]. En especial, los resultados de Haughney *et al.* [53] para metanol tetrahidrogenado a 265 y 300 K son esencialmente idénticos a los aquí presentados (dentro del error estadístico); confirmando el hecho de que en mecánica estadística clásica las propiedades estáticas no dependen de la masa sino sólo del potencial de interacción entre las partículas.

En general, los datos pueden ser interpretados en base a cadenas de moléculas ligadas por enlaces de hidrógeno similares a las existentes en las fases cristalinas (Figura 1.1); aunque, en el líquido, las cadenas tienen longitudes de solo unas pocas moléculas. Además las cadenas se entrecruzan y ramifican, como indican las fracciones moleculares  $f_3$  y  $f_4$  de la tabla, formando una estructura tridimensional continuamente cambiante.

De acuerdo con los resultados, al disminuir la temperatura las cadenas se hacen progresivamente más largas mientras que el número de ramificaciones disminuye. Conviene recordar aquí que las dos formas cristalinas de metanol consisten en cadenas infinitas de moléculas unidas mediante enlaces de hidrógeno [24]. El número medio de enlaces por molécula es también congruente con esta imagen y tiende a 2 al disminuir la temperatura.

Hasta ahora se ha supuesto que un grupo -OH puede actuar como donante solamente con respecto a otra molécula. Sin embargo, es posible que dicho grupo pueda actuar como donante con respecto a dos moléculas simultáneamente (enlaces de hidrógeno bifurcados). Los enlaces bifurcados explicarían la existencia de la fracción  $f_4$  de moléculas en un estado tetra-enlazado, observable en todas las simulaciones. La existencia de enlaces bifurcados (que también contribuirían a las fracciones  $f_2$  y  $f_3$ ) parece ser un ingrediente esencial para comprender la difusión en sustancias con EH [132] ya que representarían estados “excitados” intermedios que no requieren la ruptura completa —muy costosa energéticamente— de ningún enlace.

Matsumoto y Gubbins han llevado a cabo el estudio de simulación más completo que se haya publicado del enlace de hidrógeno en metanol [78]. La similitud entre los potenciales intermoleculares empleados por ellos (OPLS de Jorgensen [51]) y nosotros (H1 de Haughney *et al.* [53]) hace que los porcentajes  $f_n$  sean muy similares tanto a 200 como a 300 K. Parece lógico suponer que esta concordancia se mantenga para aquellas propiedades que ellos han calculado y nosotros no. Por ejemplo, ellos encuentran que el tamaño medio de los agregados de moléculas unidas por enlaces de hidrógeno es 15.5 y 76 moléculas a 300 y 200 K, respectivamente; lo que sugiere que a 200 K la red de EH podría estar percolada.

Por lo que respecta a la evidencia experimental, la situación es bastante decepcionante ya que existen muy pocos datos:

- Narten y Habenschuss han estimado  $n_{EH} = 1.8 \pm 0.1$  para metanol a  $20^\circ\text{C}$  a partir de sus experimentos de difracción de rayos X [46] que supuestamente son los más precisos (o al menos los publicados más recientemente).
- Luck ha empleado espectroscopía infrarroja para estimar el porcentaje de grupos -OH libres en metanol líquido a diversas temperaturas a partir de la banda a  $1.4 \mu\text{m}$  [67]. A  $20^\circ\text{C}$  este porcentaje es del 2–3.4% (dependiendo del método empleado para estimarlo) y, prácticamente, despreciable a 250 y 200 K. Este valor concuerda muy bien con  $f_0$  en la Tabla 6.3; aunque, en realidad, Luck no especifica claramente lo qué entiende por -OH libre y consccuentemente queda la duda de si él estima el porcentaje de monómero,  $f_0$ , o si, por el contrario, estima realmente el porcentaje de -OH libre (que sería igual a  $f_0$  más contribuciones provenientes de  $f_1$  y  $f_2$ ). Bourdéron *et al.* también estudian la asociación en metanol mediante los sobretonos vibracionales del grupo -OH [68]; y aunque no llegan a dar datos cuantitativos, sin embargo, de sus artículos se deduce que la magnitud estimada por esta técnica es  $f_0$ .

### Estructura de la red en el amorfo

En la Tabla 6.4 se recogen los datos correspondientes a las simulaciones de metanol amorfo. Estos datos, a diferencia de los del líquido, no deben considerarse como representativos del “vidrio real” ya que el proceso de congelado tiene lugar en el ordenador mucho más rápido que en el laboratorio; siendo típicas velocidades de enfriamiento del orden de  $10^{12}$  K/s. Probablemente los vidrios reales producidos en el laboratorio con velocidades de enfriamiento varios ordenes de magnitud menores correspondan a estructuras más distendidas con cadenas más largas y menos ramificadas ( $f_2$  mayor y  $f_1, f_3$  menores). Por esta razón, las redes de EH de los vidrios generados por ordenador

	<i>Run 71 (35 K)</i>	<i>Run 66 (100 K)</i>
$f_0$	0.00	0.00
$f_1$	12.50	8.62
$f_2$	75.00	82.80
$f_3$	12.50	8.58
$f_4$	0.00	0.00
$n_{EH}$	2.0000	1.9995

Tabla 6.4: Datos de la red de enlaces de hidrógeno en los vidrios. Todas las fracciones moleculares se expresan en tantos por ciento.

poseen estructuras bastante similares a las de los líquidos a partir de los cuales fueron creados<sup>1</sup>. Las únicas diferencias con respecto al líquido son:

1. Virtualmente no existen grupos -OH libres, sino que todos actúan como donantes.
2. Una consecuencia inmediata de esto es que el número medio de enlaces por molécula es exactamente 2.
3. También las fracciones  $f_0$  y  $f_4$  pasan a ser cero.
4. Las fracciones  $f_1$  y  $f_3$  son iguales. Lo que implica que  $f_1$  corresponde a moléculas que actúan como donantes pero no como aceptores; mientras que las moléculas  $f_3$  actúan como donantes y doblemente como aceptores.
5. De todo lo anterior se deduce que no existen enlaces bifurcados.

Es posible racionalizar estos hechos considerando que al congelar rápidamente el líquido se produce una reorganización de la red ya que tanto los enlaces bifurcados como los

<sup>1</sup>Las fracciones  $f_n$  de los vidrios generados por ordenador resultan anómalas ya que a 100 K la red de EH estaría menos ramificada que a 35 K. La razón de esta anomalía probablemente hay que buscarla en el distinto proceso seguido para generar el vidrio: a 100 K se ha sometido a presiones tanto negativas como muy elevadas ( $\approx 6500$  Atm) antes de llegar al vidrio final a 250 Atm, con consecuencias imprevisibles para la red de EH; mientras que a 35 K siempre se ha operado en condiciones aproximadamente isobáricas.

grupos -OH libres devienen energéticamente desfavorables a baja temperatura. Por tanto, los grupos -OH participando en enlaces bifurcados han de optar por uno u otro enlace; mientras que los grupos -OH libres se unen —actuando como donantes— a la molécula más cercana capaz de actuar como aceptora (es decir, que no esté ya actuando como doblemente aceptora).

### 6.2.2. Dinámica del enlace de hidrógeno

Resulta difícil caracterizar la dinámica de los enlaces de hidrógeno ya que los enlaces pueden aparecer como rotos por efecto de los rápidos movimientos libracionales aunque en realidad solo estarían alejados de sus posiciones de equilibrio. Por esta razón se han ideado varias funciones para el estudio de esta dinámica que tienen en cuenta la ruptura y formación de los enlaces de maneras distintas y que, para un sistema dado, en general proporcionan valores diferentes del tiempo de vida medio. Tratando de reducir esta arbitrariedad se han estudiado las tres funciones siguientes:

1.  $H(t)$ , se define como la fracción de enlaces que permanecen intactos tras un periodo de tiempo  $t$  [7,53].
2.  $C_C(t)$ , una función de autocorrelación de los enlaces usando una definición “continua” de los mismos [134].
3.  $C_I(t)$ , idem pero usando una definición “intermitente” del enlace [134].

Detalles para la computación de estas funciones, así como una definición estricta de las mismas se dan en las Refs. 7, 53 y 134. Obsérvese que las dos primeras funciones

requieren que el enlace permanezca ininterrumpido. Es decir, si un enlace se rompe momentáneamente y reforma de nuevo éste será tratado como un nuevo enlace; mientras que para el cálculo de  $C_I(t)$  el enlace será reconocido como el antiguo<sup>2</sup>.

Teniendo en cuenta las definiciones de  $H(t)$  y  $C_C(t)$  resulta sencillo establecer que estas funciones no son independientes sino que están relacionadas mediante la expresión

$$C_C(t) = \int_t^\infty (t' - t) \left( \frac{dH(t')}{dt'} \right) dt' / \int_0^\infty t' \left( \frac{dH(t')}{dt'} \right) dt'$$

que también se puede expresar como

$$H(t) = \frac{dC_C(t)}{dt} / \left[ \frac{dC_C(t)}{dt} \right]_{t=0}$$

De esta ecuación se deduce que si  $C_C(t)$  fuese una exponencial pura entonces las dos funciones serían idénticas.

Las funciones de autocorrelación de enlaces se muestran en la Figura 6.1 para tres simulaciones del estado líquido. Las diferencias entre  $H(t)$  y  $C_C(t)$  son debidas al distinto peso que se otorga a los enlaces más longevos; no obstante, ambas funciones decaen de manera similar a tiempos largos, como demuestran los tiempos de relajación obtenidos mediante ajustes multiexponenciales. Dado que la mayoría de los enlaces de vida corta corresponden simplemente a colisiones entre moléculas podría pensarse que  $C_C(t)$  describe mejor que  $H(t)$  la dinámica de los “verdaderos” enlaces de hidrógeno. Un estudio reciente por dinámica molecular de los EH en metanol líquido [78] muestra que quizás es  $C_I(t)$  la función que mejor describe la dinámica de los enlaces de hidrógeno.

<sup>2</sup>Existen algunos problemas de tipo numérico asociados al cálculo de las funciones  $H(t)$  y  $C_I(t)$ . En el caso de  $H(t)$  es necesario observar tanto la aparición como la desaparición de los enlaces lo que ocasiona problemas cuando la vida media de estos es del mismo orden que la longitud de la simulación; mientras que en el caso de  $C_I(t)$  el problema radica en que el sistema simulado es finito y periódico por lo que el valor asintótico a tiempo infinito no será cero sino  $\mathcal{O}(n_{EH}/N_m)$ .

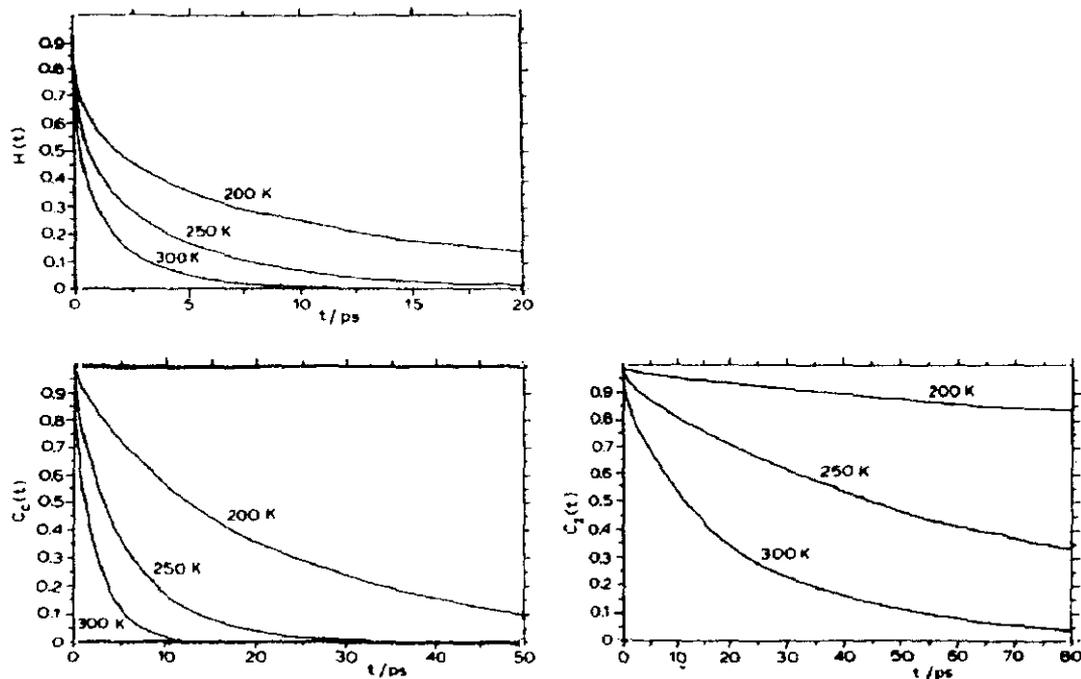


Figura 6.1: Funciones de autocorrelación del enlace de hidrógeno. Obsérvese el distinto intervalo temporal usado en cada una de las gráficas.

Usando esta función la estabilidad temporal de los enlaces está implícitamente requerida y, por tanto, esta función depende en menor medida de la forma exacta de definir un enlace de hidrógeno (siempre que dicha definición sea razonable). Aunque, probablemente esta función sobreestime los tiempos de vida medios y la situación real sea intermedia entre las descripciones proporcionadas por  $C_C(t)$  y  $C_I(t)$ .

El tiempo de vida medio del enlace de hidrógeno se puede estimar a través de las integrales de estas funciones con respecto al tiempo

$$\tau_{EH} = \int_0^{\infty} X(t) dt$$

donde  $X(t)$  puede ser cualquiera de las funciones mencionadas anteriormente. Valores de las vidas medias del enlace de hidrógeno en metanol líquido se dan en la Tabla

$X(t)$	Run 57 (200 K)	Run 56 (250 K)	Run 59 (300 K)
$H(t)$	9.1 <sup>a)</sup>	2.6	1.2
$C_C(t)$	20.4 <sup>a)</sup>	5.5	2.2
$C_I(t)$	442.4 <sup>a)</sup>	74.7 <sup>a)</sup>	21.0 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Extrapolado a partir de un ajuste multiexponencial.

Tabla 6.5: Tiempos de vida medios del enlace de hidrógeno,  $\tau_{EH}$ , en picosegundos de acuerdo a diferentes criterios (véase texto).

6.5. En aquellos casos en que la función  $X(t)$  aún no ha decaído a cero para tiempos largos, el tiempo de vida medio se estima por medio de una extrapolación basada en un ajuste multiexponencial y posterior integración analítica de dicho ajuste. De los valores mostrados en la tabla se deduce que  $C_C(t)$  proporciona tiempos de vida que, a cualquier temperatura, doblan los obtenidos usando  $H(t)$ . En cambio, las diferencias entre los tiempos calculados con  $C_I(t)$  y  $C_C(t)$  son mucho mayores y aumentan al disminuir la temperatura: unas 10 veces mayor a 300 K; 14 veces a 250 K; y 22 a 200 K. Resulta difícil racionalizar estas diferencias ya que si bien la diferencia entre usar  $H(t)$  o  $C_C(t)$  es solo un factor 2, en cambio al usar  $C_I(t)$  las diferencias son de uno o dos órdenes de magnitud. Quizás la única forma de decidir qué función es la mejor sería examinar en detalle los enlaces que por ruptura dejan de contribuir tanto a  $H(t)$  como a  $C_C(t)$  para dilucidar si se trata de verdaderas rupturas de enlace o por el contrario se trata de movimientos libracionales de gran amplitud.

También se ha procedido a estimar los tiempos de residencia de las moléculas en estados  $n$ -enlazados. Para ello se ha seguido un procedimiento similar al empleado para el cálculo de  $H(t)$  [7, 53]: las configuraciones generadas por simulación fueron examinadas y a cada molécula se le adjudicó un “estado de enlace”. Para cada molécula se registra el momento en que ingresa en la clase de moléculas con  $n$  enlaces; así como,

	$\tau_0$	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	$\tau_4$
Ref. 78 (200 K)	0.9	40	230	13	
Ref. 78 (300 K)	0.6	3.0	7.2	1.1	
Run 59 (300 K)	0.098	0.166	0.507	0.214	0.054

Tabla 6.6: Tiempos de residencia,  $\tau_n$ , (en picosegundos) de las moléculas de metanol a 300 K en estados con  $n$  enlaces de hidrógeno. También se incluyen los resultados de Matsumoto y Gubbins [78] empleando un método basado en una función de autocorrelación similar a  $C_I(t)$ .

el momento en que la abandona. Estos datos proporcionan un histograma de tiempos de vida observados para cada uno de los estados  $n$ -enlazados, a partir del que se puede estimar la vida media de las moléculas en dichos estados [7]. En la Tabla 6.6 se dan los tiempos de residencia para metanol a 300 K. También es posible calcular estos tiempos de residencia empleando definiciones más acordes con las funciones  $C_C(t)$  y  $C_I(t)$ ; aunque las diferencias con respecto a los valores dados en la tabla serían previsiblemente similares a las observadas en  $\tau_{EH}$  (Tabla 6.5) y no han sido calculados. De hecho, Matsumoto y Gubbins calculan tiempos de residencia en los estados de asociación usando una extensión de la función  $C_I(t)$  y obtienen tiempos más largos como se ve en la Tabla 6.6.

Los tiempos de residencia obtenidos imponen ciertos límites a la región de  $(Q, \omega)$  en que podría resultar aplicable el modelo microscópico empleado por Bertolini *et al.* [135] para la difusión en líquidos con enlaces de hidrógeno. En este modelo se invocan diferentes estados de asociación moleculares que se difundirían a ritmos distintos. Estos estados se interconvierten entre ellos en una escala de tiempos bastante más rápida que los tiempos característicos de procesos difusivos y no serían observables por

separado en el límite hidrodinámico. En cambio, sí podrían ser observados a frecuencias  $\omega \approx \frac{2\pi}{\tau_n}$  y mayores<sup>3</sup>. A partir de los datos de la Tabla 6.6 se puede estimar que esta frecuencia límite sería del orden de 1 THz a 300 K y probablemente unas decenas de GHz a 200 K. [Aunque dadas las diferencias entre nuestros tiempos de residencia y los de Matsumoto y Gubbins estas frecuencias bien podrían ser un orden de magnitud menores.] Por lo tanto, el modelo de Bertolini *et al.* podría resultar de mayor aplicabilidad para el metanol líquido a temperaturas cercanas al punto de fusión. Ya que, aunque no se han calculado tiempos de residencia a 200 K, parece razonable pensar que estos aumenten, de forma similar a como lo hace  $\tau_{EH}$ , al disminuir la temperatura. En efecto, los resultados de Matsumoto y Gubbins [78] empleando definiciones algo distintas muestran que esto es efectivamente así (véase tabla).

## 6.3. Estructura

### 6.3.1. Funciones de distribución radial

Las correlaciones espaciales estáticas se han investigado por medio de las funciones de distribución radial (FDRs) entre pares de partículas. Las FDRs para el centro de masas,  $g_{cm}(r)$ , se muestran en la Figura 6.2 a 200 y 300 K. El mayor cambio observable al aumentar la temperatura es el ensanchamiento y disminución de la altura de los picos. El pico a 3.5 Å (bastante estrecho) corresponde a pares de moléculas unidas por enlaces de hidrógeno. El siguiente pico a 4.5 Å corresponde a una mezcla de pares de moléculas pertenecientes a diferentes cadenas de enlaces de hidrógeno y de segundos vecinos dentro de una misma cadena. Para distancias mayores  $g_{cm}(r)$  se parece en gran medida a las FDRs obtenidas para líquidos monoatómicos simples. El análisis del

<sup>3</sup>Otras sondas experimentales de mayor frecuencia que la dispersión cuasielástica de neutrones, como por ejemplo la espectroscopía infrarroja [67, 68], sí pueden observar por separado los distintos estados de asociación molecular sin dificultad.

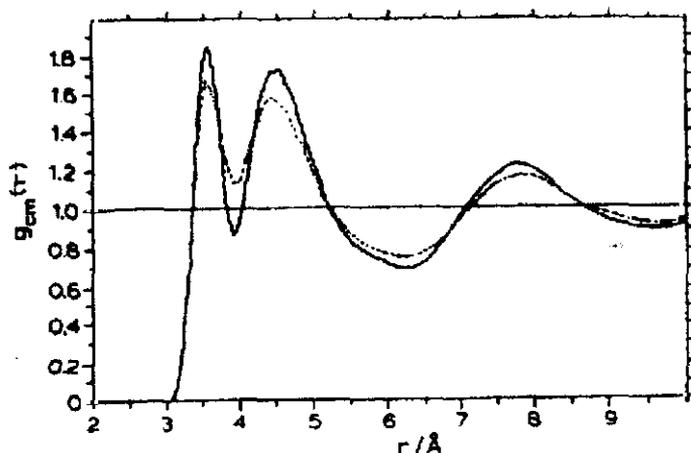


Figura 6.2: Funciones de distribución radial simuladas para los centros de masa. Los datos corresponden a metanol-d4 líquido a 200 (línea) y 300 K (puntos).

producto  $\rho g_{cm}(r)$  muestra que existen dos contribuciones a esta función de naturaleza muy diferente:

- El primer pico. Tanto su forma como el área bajo él dependen solo débilmente de la temperatura. Por otra parte, al variar la densidad manteniendo la temperatura constante el primer pico prácticamente no varía. Estas dos características son más propias de correlaciones intramoleculares que intermoleculares; bien podría considerarse que la unidad estructural básica es un agregado de moléculas unidas por EH.
- El resto de los picos. Se comportan de manera completamente análoga a como lo hacen en líquidos monoatómicos simples: los picos se ensanchan y las oscilaciones en torno a 1 pierden amplitud al aumentar la temperatura; mientras que el área bajo los picos es proporcional a  $\rho$ .

En la Figura 6.3 se muestran las seis FDRs átomo-átomo a 200 K para el subconjunto de átomos: C, O y D<sub>O</sub>. Estas funciones son muy similares a las publicadas

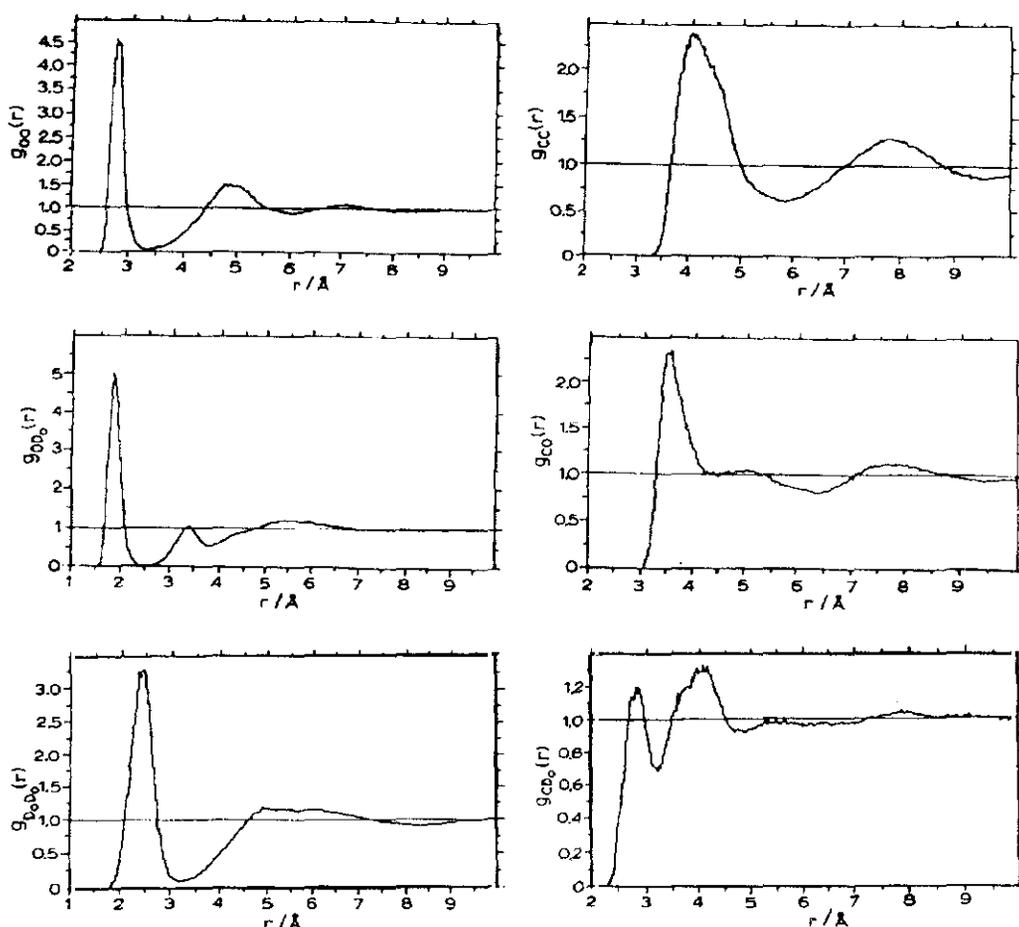


Figura 6.3: Selección de FDRs átomo-átomo para metanol líquido a 200 K.

por Haughney *et al.* a temperatura ambiente [53] excepto por el ensanchamiento de los picos con la temperatura mencionado anteriormente para  $g_{cm}(r)$ . Como cabría esperar, nuestras funciones calculadas a 300 K muestran una concordancia absoluta con sus FDRs. De nuevo, el mayor cambio observable al reducir la temperatura es que los picos se estrechan y se hacen más altos. La existencia de la red de enlaces de hidrógeno en el líquido produce correlaciones muy fuertes a distancias cortas como puede verse en la figura. La posición del primer pico en las FDRs parciales está, en todos los casos, determinada por la geometría del enlace de hidrógeno; y en algunos casos la del segundo

pico también. Los datos se pueden interpretar mediante una estructura similar a la de la Figura 1.1 aunque distorsionada por efecto de la agitación térmica de las moléculas; así como, por la longitud finita de las cadenas y por la presencia de ramificaciones en ellas. La geometría lineal del enlace de hidrógeno determina completamente la posición del primer pico tanto en  $g_{OO}(r)$  como en  $g_{OD_o}(r)$ . El segundo pico de  $g_{OO}(r)$  indica que el ángulo  $\angle O \cdots O \cdots O$  es aproximadamente  $122^\circ$ ; por otra parte, el tercer pico (a unos  $7 \text{ \AA}$ ) parece indicar la presencia de cadenas lineales de, al menos, 4 moléculas. Las FDRs aportan muy poca información para  $r$  grandes ya que las correlaciones entre cadenas se mezclan con las intra-cadena y no se puede extraer ninguna información útil a partir de  $g(r)$ . En un reciente estudio de simulación, Svishchev y Kusalik [56] han estudiado la estructura en el metanol líquido por medio de funciones de distribución espaciales:  $g_{ij}(\vec{r}) \equiv g_{ij}(r, \Omega)$ , que contienen mayor información que las FDRs. Su estudio muestra que a 300 K no existe preferencia por anillos de moléculas enlazadas por EH sino que las unidades estructurales dominantes serían cadenas no lineales. La coordinación de los oxígenos es aproximadamente tetraédrica sin preferencia por estructuras planas como la de la Figura 1.1. Finalmente, sus resultados indican que las cadenas se alinean de forma preferentemente paralela.

Los experimentos de difracción de rayos X y/o neutrones permiten obtener los factores de estructura estáticos que son las transformadas de Fourier espaciales de las funciones de distribución radial. Para permitir una comparación con datos de difracción de neutrones [47, 48] se ha calculado una combinación de FDRs parciales, pesada mediante las longitudes de dispersión coherente de los átomos respectivos, que es directamente comparable con los datos obtenidos experimentalmente

$$g^N(r) = \frac{\sum_i \sum_j \bar{b}_i \bar{b}_j g_{ij}(r)}{(\sum_i \bar{b}_i)^2}$$

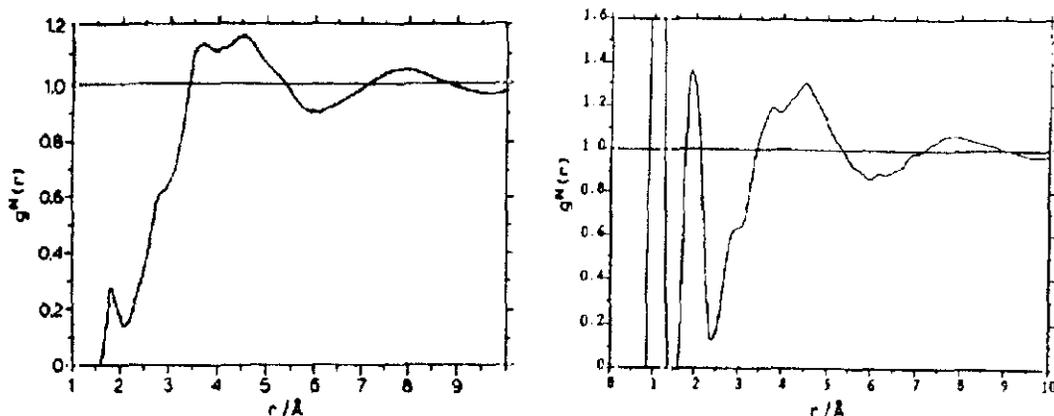


Figura 6.4: (Izquierda) Función de distribución radial, observable mediante difracción de neutrones, calculada por simulación para metanol-d4 a 200 K.

Figura 6.5: (Derecha) Función de distribución radial, obtenida a partir de experimentos de difracción de neutrones a 198 K realizados en el difractor LAD del R.A.L. [48]. [Nota: las contribuciones intramoleculares a  $r < 3 \text{ \AA}$  no han sido sustraídas.]

donde  $g_{ij}(r)$  son las FDRs átomo-átomo; y  $\bar{b}_i$  es la longitud de dispersión coherente del núcleo del átomo de tipo  $i$  (dada en la Tabla C.1). La función  $g^N(r)$ , que se muestra en la Figura 6.4, exhibe un gran número de máximos, mínimos y hombros que se corresponden con los de las FDRs atómicas. Sin embargo esta función contiene mucha menos información que el conjunto de las FDRs parciales; además, resulta difícil separar las contribuciones intra e intermoleculares a partir de las medidas experimentales ya que ambas distribuciones solapan en la región  $1.5 < r < 3 \text{ \AA}$ . En el caso de los rayos X, la situación es mucho más favorable ya que los átomos de hidrógeno dispersan muy poco la radiación electromagnética y, en primera aproximación, se puede considerar que solo los átomos de carbono y oxígeno contribuyen a la dispersión. Tanto Haughney *et al.* [53] como Stouten *et al.* [54] han mostrado que el potencial H1 produce patrones de difracción para neutrones y rayos X bastante similares a los obtenidos experimentalmente [46,47]. La  $g^N(r)$  calculada mediante DM a 200 K tiene oscilaciones cuya fase es

igual a la de la experimental (Figura 6.5) aunque existen discrepancias en las alturas de los picos (principalmente el pico a 4.5 Å) quizás provocadas por emplear un modelo molecular rígido en las simulaciones.

### Metanol amorfo

Los únicos datos experimentales son los de Steytler *et al.* [36] obtenidos por difracción de neutrones aunque, lamentablemente, la resolución espacial es muy baja ( $\sim 1$  Å) y, por ejemplo, los dos picos a 3.5 y 4.5 Å de las Figuras 6.4 y 6.5 aparecen sin resolver. Comparando sus resultados del amorfo [36] y del líquido [47] se observa algo más de estructura en el amorfo aunque podría deberse simplemente al mayor empaquetamiento y menor temperatura.

Por lo que respecta a los resultados de simulación, no parece haber grandes diferencias entre las FDRs del líquido y de los amorfos aparte de las anchuras y alturas de los picos. Tan solo el primer pico de las funciones  $g_{CC}(r)$  y  $g_{D_0D_0}(r)$  aparece dividido en dos. Esta escisión del primer pico de  $g_{CC}(r)$  había sido observada previamente por Klein y colaboradores [44] en sus estudios de simulación empleando el mismo potencial.

Finalmente, resulta interesante observar que, al estar la estructura local determinada casi exclusivamente por la geometría del enlace de hidrógeno, existe una gran similitud entre los entornos moleculares más inmediatos en todas las fases condensadas del metanol (cristal, vidrio y líquido). Esta similitud entre las estructuras locales de la fase cristalina  $\alpha$  y del amorfo se muestra en la Fig. 1 de la Ref. 39 para los centros de masa y en la Fig. 6.6 para los átomos. En ellas puede verse con claridad cómo el primer pico de  $g_{CC}(r)$  del amorfo se corresponde con dos contribuciones diferenciadas en el cristal; el hecho de que ambas aparezcan casi fusionadas en el amorfo se debe a la agitación térmica de las moléculas y al desorden topológico propio de la fase amorfa.

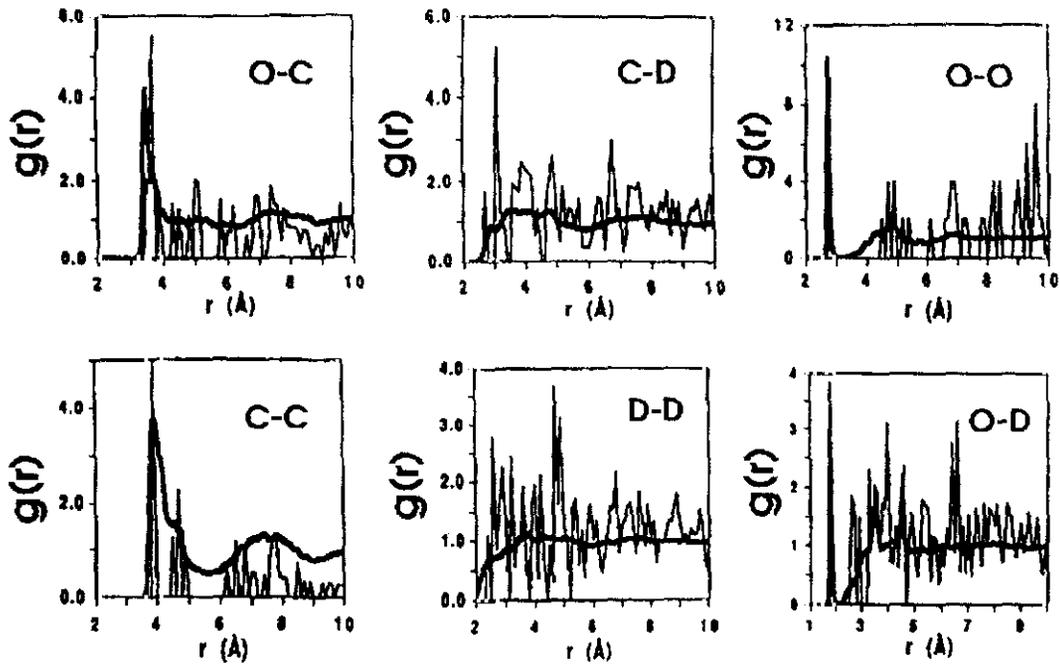


Figura 6.6: Funciones de distribución radial átomo-átomo,  $g_{ij}(r)$ , para metanol amorfo (DM, líneas gruesas) y policristalino (DR, líneas finas). Nota: se ha efectuado un promedio sobre los deuterios hidroxílico y metílico.

### 6.3.2. Factor de estructura estático

El factor de estructura estático de centros de masa obtenido como un subproducto [vía la Ec. (4.33)] al calcular  $F_{cm}(Q, t)$  mediante simulación se muestra en la Figura 6.7 para metanol a 200 K. Su máximo principal tiene lugar a  $Q_p \approx 1.75 \text{ \AA}^{-1}$  y su altura es indicativa de las fuertes correlaciones existentes en este líquido debido a la red de enlaces de hidrógeno. Más allá del pico hay una región plana hasta  $4 \text{ \AA}^{-1}$  y a valores de  $Q$  aún mayores oscila ligeramente alrededor de su valor asintótico, 1, con amplitud decreciente. A otras temperaturas el comportamiento es el mismo excepto que las oscilaciones alrededor de uno están más o menos amortiguadas según la temperatura sea mayor o menor, respectivamente. Los valores de  $S_{cm}(Q)$  para los seis valores de

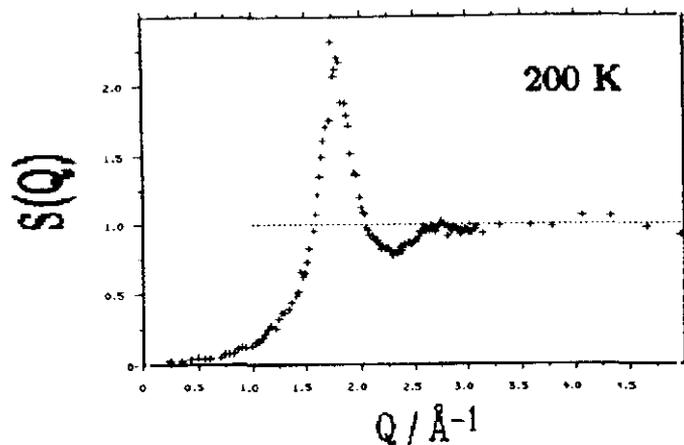


Figura 6.7: Factor de estructura estático simulado para centros de masa,  $S_{cm}(Q)$ , a 200 K. Por debajo de aproximadamente  $3.1 \text{ \AA}^{-1}$  se han empleado todos los vectores  $\vec{Q}$  compatibles con las condiciones periódicas de contorno.

$Q$  más bajos se han ajustado a la función:  $S_{cm}(Q) = S_{cm}(0) + aQ^2$ . Los valores de  $S_{cm}(0)$  obtenidos se dan en la Tabla 6.1 y permiten estimar la compresibilidad y velocidad del sonido isoterma,  $\chi_T$  y  $c_T$ , mediante las expresiones (4.34) y (4.35). Lamentablemente la diferencia de presión entre las simulaciones a 200 y 300 K junto con las grandes incertidumbres de los parámetros obtenidos impiden estudiar la influencia de la temperatura sobre estas propiedades. La compresibilidad isoterma del metanol se ha medido experimentalmente a temperatura ambiente; obteniéndose  $11.8$  y  $4.9 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$  a 1 y 1000 Atm de presión, respectivamente [60].

El segundo y el cuarto momentos reducidos de  $S_{cm}(Q, \omega)$ ,  $\omega_0^{cm}(Q)$  y  $\omega_l^{cm}(Q)$ , se presentan en la Figura 6.8 junto a sus límites ideales respectivos. Nuestros resultados son muy similares a los de Wojcik y Clementi para el agua [15] aunque la escala de frecuencias es algo más baja para el metanol. El segundo momento tienen un gran dependencia con respecto al factor de estructura estático para  $Q < 2.5 \text{ \AA}^{-1}$  como se podría esperar de la Ec. (4.38); experimentando un pronunciado mínimo en las

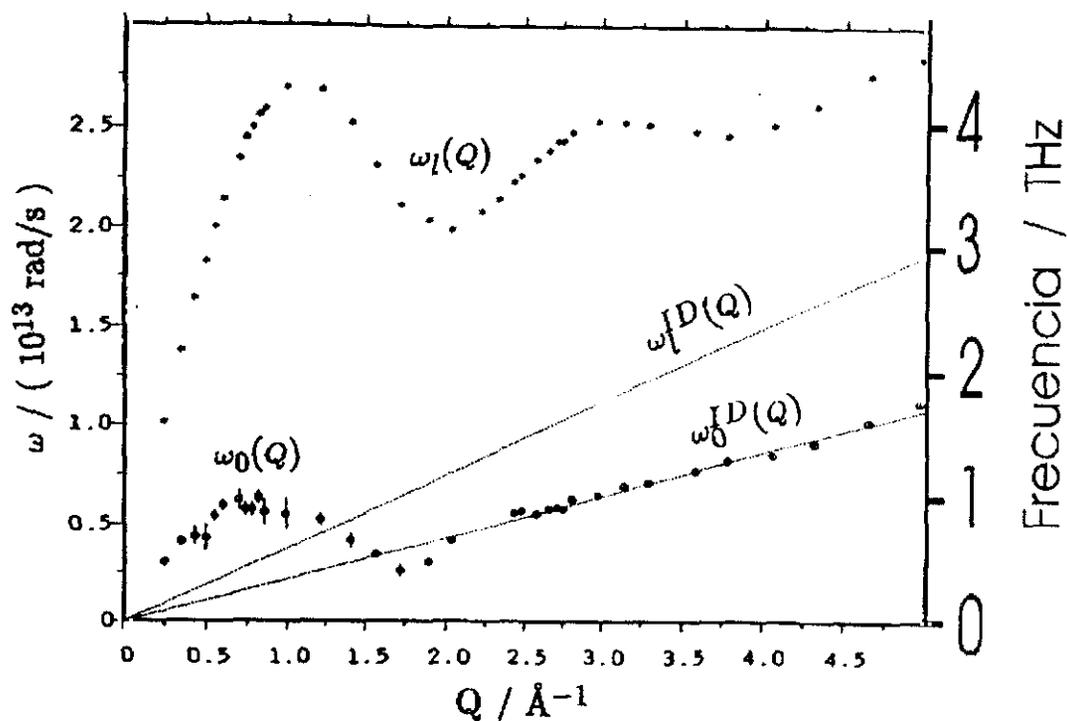


Figura 6.8: “Relaciones de dispersión” del segundo y del cuarto momentos reducidos del factor de estructura dinámico para los centros de masa a 200 K. Las líneas rectas punteadas corresponden a sus límites a  $Q \rightarrow \infty$  (gas ideal) dados por  $Q(k_B T/M)^{1/2}$  y por  $Q(3\kappa_B T/M)^{1/2}$ , respectivamente.

proximidades del máximo principal de  $S_{cm}(Q)$ , y permaneciendo muy cerca de su valor ideal a partir de  $Q = 2 \text{ \AA}^{-1}$ . En cambio, el cuarto momento no se aproxima a su valor ideal con esa rapidez; sino que oscila con amplitud decreciente alrededor de su valor de partícula única desde  $Q$  muy bajo. Además, el cociente entre  $\omega_l^{cm}$  y su contrapartida de partícula única, dada por

$$\omega_l^{cm, self}(Q) = \left( (\Omega_0^{cm})^2 + 3Q^2 k_B T/M \right)^{1/2}$$

muestra una independencia casi total con respecto al estado termodinámico considerado como puede verse en la Figura 6.9. Así, las curvas de este cociente para metanol a 300

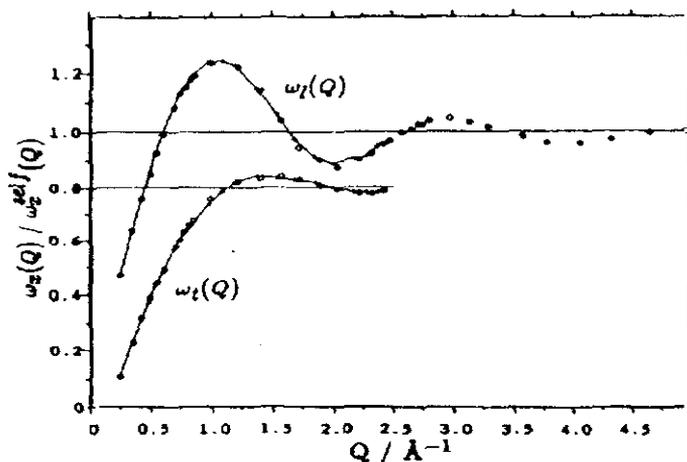


Figura 6.9: Cocientes de los segundos momentos de los espectros de las corrientes (componentes longitudinal y transversal) y sus contrapartidas de partícula única en función de  $Q$ . Los resultados a 200 K se han indicado mediante circunferencias mientras que los de 300 K con cruces unidas por una línea continua. Nota: la componente transversal ha sido desplazada hacia abajo 0.2 unidades para mayor claridad.

y 200 K (líquido) resultan perfectamente superponibles a las de metanol a 100 K (amorfo). Las oscilaciones alrededor del valor *self* pierden intensidad muy lentamente y son todavía visibles a  $Q \approx 5 \text{ \AA}^{-1}$ , corroborando el hecho de que los efectos colectivos son importantes hasta distancias de unos pocos angstromios (es decir, las distancias entre vecinos más próximos).

El segundo momento del espectro de la FAC de la componente transversal de la corriente de moléculas también exhibe independencia con respecto al estado termodinámico —al menos, para los estados líquidos estudiados— cuando se expresa en forma del cociente adimensional:  $\omega_t^{cm}(Q)/\omega_t^{cm,self}(Q)$  [véase la Figura 6.9], donde

$$\omega_t^{cm,self}(Q) = \left( (\Omega_0^{cm})^2 + Q^2 k_B T / M \right)^{1/2}.$$

Los efectos colectivos parecen estar confinados a la región  $Q < 1 \text{ \AA}^{-1}$  ya que para momentos transferidos mayores la corriente transversal se comporta esencialmente como

una variable de partícula única. El módulo de cizalla a frecuencia infinita macroscópico,  $G_\infty$ , se puede estimar a partir de los valores a  $Q$  bajo de  $\omega_i^{cm}(Q)$ . En la Tabla 6.1 se dan los valores a  $Q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$  que quizás sean ya representativos del límite  $Q \rightarrow 0$ ; Wojcik y Clementi [15] obtienen valores para el agua que son el doble de los obtenidos para el metanol.

# Capítulo 7

## Dinámica de partícula única

### 7.1. Metanol líquido

#### 7.1.1. Dispersión cuasielástica de neutrones

El primer problema que hay que solventar durante el análisis de los datos experimentales (Sección 5.3) es cómo estimar el número de componentes que contribuyen a las intensidades observadas. Lamentablemente no hay método general que permita resolver este escollo; el enfoque adoptado por Bermejo *et al.* [69] consiste en abordar este problema en dos formas distintas: analizando las medidas experimentales en términos de un modelo con una base física más o menos sólida; y empleando criterios estadísticos para estimar el número de funciones base (por ejemplo, lorentzianas) necesarias para reproducir las medidas experimentales. En ambos casos, la doble sección eficaz diferencial experimental fue ajustada por medio de la expresión:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_1}{k_0} \left\{ \frac{\beta\hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} f^{mod}(Q, \omega) \right\} \otimes O(\omega)$$

en que las funciones modelo clásicas  $f^{mod}(Q, \omega)$  se convolucionan con la función resolución  $O(\omega)$  obtenida experimentalmente. Empíricamente se encuentra que los espectros se pueden reproducir muy satisfactoriamente en un rango de energías muy amplio

(de  $-2$  hasta  $8$  meV) mediante una suma de tres lorentzianas sin necesidad de introducir ninguna componente de fondo (*background* en inglés). Sin embargo, aunque este enfoque puede reproducir las intensidades observadas resulta muy difícil asignar significado físico a los parámetros obtenidos por mínimos cuadrados.

La otra alternativa consiste en usar un modelo simplificado para la respuesta cuasielástica del fluido. El modelo más simple considera que la traslación y la rotación moleculares están desacopladas; así como que los movimientos rotacionales de moléculas vecinas no están tampoco correlacionados. Claramente estas dos condiciones son falsas en los fluidos moleculares con enlaces de hidrógeno; sin embargo es el modelo más corrientemente empleado ya que es tratable analíticamente. Habiéndose empleado en bastantes ocasiones en el análisis de experimentos con agua líquida.

### Modelo simplificado

Teniendo en cuenta las anchuras relativas de las tres lorentzianas que componen el espectro, Bermejo *et al.* [69] han usado un modelo que considera tres movimientos distintos: movimiento de centro de masas; rotación de la molécula como un todo; y una rápida rotación del grupo metilo alrededor del eje C-O (rotación libre alrededor de este eje). Además, se considerará que los dos movimientos rotacionales son independientes. De acuerdo con todo lo anterior la función intermedia de dispersión de la Ec. (2.15) se puede factorizar en la forma:

$$\begin{aligned}
 I^{mod}(Q, t) = & \sum_{\alpha \neq \beta=1}^{N_m} \sum_{i,j=1}^{n_a} \overline{b_i^* b_j} \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\alpha(0)} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\beta(t)} \rangle \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{s}_{i\alpha}(0)} \rangle \langle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{s}_{j\beta}(t)} \rangle \\
 & \times \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{s}'_{i\alpha}(0)} \rangle \langle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{s}'_{j\beta}(t)} \rangle \\
 & + \sum_{\alpha=1}^{N_m} \sum_{i,j=1}^{n_a} (\overline{b_i^* b_j} + \delta_{ij} \frac{\sigma_i^2}{4\pi}) \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\alpha(0)} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\alpha(t)} \rangle \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{s}_{i\alpha}(0)} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{s}_{j\alpha}(t)} \rangle \\
 & \times \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{s}'_{i\alpha}(0)} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{s}'_{j\alpha}(t)} \rangle
 \end{aligned} \tag{7.1}$$

donde el primer término corresponde a correlaciones intermoleculares y el segundo a intramoleculares. La posición del átomo  $i$  de la molécula  $\alpha$  se especifica mediante

$$\vec{r}_{i\alpha} = \vec{R}_\alpha + \vec{s}_{i\alpha} + \vec{s}'_{i\alpha}$$

siendo  $\vec{R}_\alpha$  la posición del centro de masas;  $\vec{s}_{i\alpha}$  la posición del átomo relativa al centro de masas; y  $\vec{s}'_{i\alpha}$  es una posición relativa del átomo con respecto a alguna referencia, y que es cero excepto para los deuterios metílicos.

Los promedios del tipo  $\langle e^{i\vec{Q}\cdot\vec{s}_i} \rangle$  se pueden evaluar para un fluido isótropo, obteniéndose unos factores de forma

$$\begin{aligned} f_i(Q) &= \langle e^{i\vec{Q}\cdot\vec{s}_i} \rangle = j_0(Qs_i) \\ g_i(Q) &= \langle e^{i\vec{Q}\cdot\vec{s}'_i} \rangle = j_0(Qs'_i) \end{aligned}$$

siendo  $j_0(x)$  la función esférica de Bessel de orden cero; y  $s_i = |\vec{s}_i|$ . Los promedios que involucran a dos exponenciales dan origen a funciones intermedias de dispersión

$$\begin{aligned} I_{cm}^d(Q, t) &= (N_m - 1) \langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_\alpha(0)} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_\beta(t)} \rangle \\ I_{cm}^s(Q, t) &= \langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_\alpha(0)} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_\alpha(t)} \rangle \\ \chi_{ij}(Q, t) &= \langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{s}_{i\alpha}(0)} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{s}_{j\alpha}(t)} \rangle \\ K_{ij}(Q, t) &= \langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{s}'_{i\alpha}(0)} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{s}'_{j\alpha}(t)} \rangle \end{aligned}$$

Introduciendo estas definiciones en la Ec. (7.1) se llega a

$$I^{mod}(Q, t) = N_m \left[ u(Q) I_{cm}^d(Q, t) + v(Q) I_{cm}^s(Q, t) \chi_{ij}(Q, t) K_{ij}(Q, t) \right] \quad (7.2)$$

donde  $u(Q)$  y  $v(Q)$  son factores de forma moleculares que dependen de las longitudes de dispersión, de  $f_i(Q)$  y de  $g_i(Q)$ .

### Difusión rotacional

La función rotacional  $\chi_{ij}(Q, t)$  puede calcularse por medio de la expansión:

$$\chi_{ij}(Q, t) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l(Qs_i) j_l(Qs_j) P_l(\cos \theta_{ij}) S(t)$$

donde de nuevo  $j_l(x)$  es la función esférica de Bessel de orden  $l$ ;  $P_l(x)$  es el polinomio de Legendre de orden  $l$ ;  $\theta_{ij}$  es el ángulo entre los vectores  $\vec{s}_i$  y  $\vec{s}_j$ ; por último  $S(t)$  es una función de relajación rotacional que contiene todos los detalles acerca de la reorientación molecular. Dado el desconocimiento de  $S(t)$  para las muestras consideradas se ha recurrido a aproximaciones simplificadas. Bermejo *et al.* [69] han empleado simplemente el modelo de difusión rotacional, en cuyo caso se tiene

$$S(t) = \exp[-l(l+1)D_r t]$$

para el caso isotrópico, siendo  $D_r$  la constante de difusión rotacional; o

$$S(t) = \sum_{m=-1}^1 \exp[-(l(l+1)D_1 + m^2 D_2) t]$$

con

$$D_1 = \frac{1}{2}(D_{xx} + D_{yy}), \quad D_2 = D_{zz} - D_1$$

para un movimiento con simetría axial, que dados los momentos de inercia de la molécula de metanol (Tabla 3.3) podría constituir una aproximación mejor.

### Reorientación del grupo metilo

Este movimiento se ha modelado por medio de un modelo de saltos entre tres posiciones equivalentes. La función  $K_{ij}(Q, t)$  queda en este caso

$$K_{ij}(Q, t) = \left[\frac{1}{3} + \frac{2}{9}A(Q)\right] + \left[\frac{2}{3} - \frac{2}{9}A(Q)\right] \exp\left(-\frac{3}{2}W_M t\right)$$

siendo

$$A(Q) = 3j_0(Qs'\sqrt{3})$$

$$W_M = 1/\tau_M$$

donde  $\tau_M$  representa el tiempo de residencia en un centro y  $s'$  es el radio de rotación cuyo valor se ajustó a 0.77 Å (distancia al eje de rotación).

### Componentes espectrales

Las aproximaciones introducidas en el modelo conducen a la aparición de varias componentes en el espacio recíproco  $(Q, \omega)$  que se describen a continuación.

#### Movimiento traslacional

Las contribuciones coherente e incoherente se pueden escribir como

$$S^0(Q, \omega) = \exp\left(-\frac{\langle \mu^2 \rangle}{3} Q^2\right) \left( f_{inc}^2(Q) \frac{\Gamma_Q}{\omega^2 + \Gamma_Q^2} + f_{coh}^2(Q) \frac{\Gamma_Q^*}{\omega^2 + (\Gamma_Q^*)^2} S_{cm}(Q) \right)$$

donde los factores de estructura  $f^2(Q)$  han sido definidos como:

$$f_{inc}^2(Q) = \left( \sum_{i=1}^{n_a} \frac{\sigma_i^i}{4\pi} \{j_0(Qs_i)\}^2 \right) \left[ \frac{1}{3} + \frac{2}{3} j_0(Qs'\sqrt{3}) \right]$$

$$f_{coh}^2(Q) = \left( \sum_{i=1}^{n_a} \bar{b}_i j_0(Qs_i) \right)^2$$

La anchura,  $\Gamma_Q$ , de la componente incoherente de la función intermedia de dispersión  $I_{cm}^s(Q, t)$  [introducida en la ecuación (7.2)] se deja como un parámetro libre. En cambio, la anchura de la componente coherente se estima por medio de la aproximación de Sköld:

$$\Gamma_Q^* = \Gamma_Q / S_{cm}(Q).$$

Los términos de Debye-Waller que aparecen en  $S^0(Q, \omega)$  también se dejaron como parámetros libres, a partir de los que se determinaron las amplitudes cuadráticas medias de vibración  $\langle \mu^2 \rangle$ .

### Movimiento rotacional

La contribución rotacional inelástica a la función de dispersión se compone de tres conjuntos de lorentzianas. Considerando una reorientación isotrópica de la molécula estos serían:

$$S^i(Q, \omega) = \exp\left(-\frac{\langle \mu^2 \rangle}{3} Q^2\right) \left( \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) A_l^2(Q) \frac{\Gamma_{i,Q}}{\omega^2 + (\Gamma_{i,Q})^2} \right)$$

para  $i = 1, 2$  y

$$S^3(Q, \omega) = A_0^2(Q) \frac{\Gamma_{3,Q}}{\omega^2 + (\Gamma_{3,Q})^2}$$

con

$$A_l^2(Q) = \left( \sum_{i,j=1}^{n_a} \left[ \bar{b}_i^* \bar{b}_j + \delta_{ij} \frac{\sigma_i^l}{4\pi} \right] j_l(Q s_i) j_l(Q s_j) P_l(\cos \theta_{ij}) \right) B_M(Q)$$

donde

$$B_M(Q) = \begin{cases} \frac{1}{3} + \frac{2}{3} j_0(Qs'\sqrt{3}) & \text{para } i = 1 \\ \frac{2}{3} - \frac{2}{3} j_0(Qs'\sqrt{3}) & \text{para } i = 2, 3 \end{cases}$$

y las anchuras correspondientes son

$$\Gamma_{1,Q} = l(l+1)D_r + \Gamma_Q, \quad \Gamma_{2,Q} = \Gamma_{1,Q} + \frac{3}{2}W_M, \quad \Gamma_{3,Q} = \Gamma_Q + \frac{3}{2}W_M$$

En cambio, en el caso de una reorientación con simetría axial las anchuras vendrían dadas por:

$$\Gamma_{1,m} = l(l+1)D_1 + m^2D_2 + \Gamma_Q, \quad \text{para } m = -1, 0, +1$$

donde para cada  $\Gamma_i$  habría tres componentes. Sustituciones similares darían las expresiones de  $\Gamma_{2,m}$  y  $\Gamma_{3,m}$ .

La intensidad total observada es, por tanto, analizada en términos de la función modelo

$$f^{mod}(Q, \omega) = S^0(Q, \omega) + \sum_{i=1}^3 S^i(Q, \omega) \quad (7.3)$$

Para simplificar el modelo se asume que un solo factor de Debye-Waller es capaz de dar cuenta de todos los movimientos. En el caso isotrópico, el modelo queda completamente especificado mediante el conjunto de valores de  $\Gamma_Q$ ,  $D_r$  y  $W_M$ ; obsérvese que el primero es una función de  $Q$  mientras que los otros son simplemente constantes que se optimizan (en un sentido de mínimos cuadrados) para cada valor de la temperatura. Los parámetros geométricos así como  $S_{cm}(Q)$  se pueden obtener, en principio, mediante experimentos de difracción.

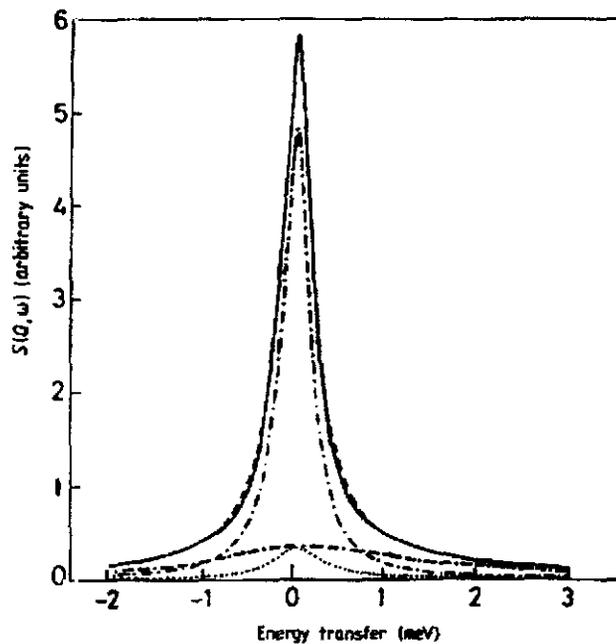


Figura 7.1: Factor de estructura dinámico  $S(Q, \omega)$  para  $\text{CD}_3\text{OH}$  a 300 K y ángulo de dispersión  $44.7^\circ$ . La línea continua son las medidas experimentales; la discontinua (casi coincidente con la continua) es el modelo ajustado [Ec. (7.3)]; el resto son las distintas componentes del modelo:  $S^0(Q, \omega)$  (trazos y puntos),  $S^1(Q, \omega)$  (puntos), y  $S^2(Q, \omega)$  (doble trazo y punto).

## Análisis de los datos experimentales

### Experimentos de $\text{CD}_3\text{OH}$ y $\text{CD}_3\text{OD}$ efectuados en IN6

Los detalles de los experimentos cuasielásticos de  $\text{CD}_3\text{OH}$  y  $\text{CD}_3\text{OD}$  en fase líquida efectuados con el espectrómetro IN6 del I.L.L. [69] fueron recogidos en la Sección 5.3. Un espectro típico se muestra en la Figura 7.1, donde se puede apreciar la ausencia de respuesta inelástica más allá de un simple ensanchamiento del pico central; así como, la calidad de los ajustes mediante la función modelo (a la escala de la figura el modelo y los datos experimentales resultan casi indistinguibles). En la Figura 7.2 se muestran las anchuras  $\Gamma_Q$  en función de  $Q^2$  para metanol-d3 y metanol-d4 a varias temperaturas. Las

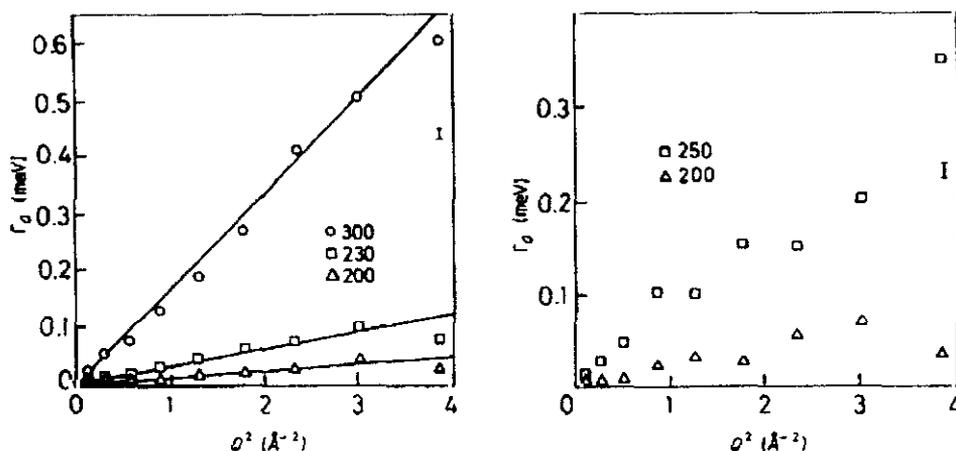


Figura 7.2: Anchuras traslacionales cuasielásticas para  $\text{CD}_3\text{OH}$  (izquierda) y  $\text{CD}_3\text{OD}$  (derecha). Las líneas rectas representan los valores de  $D_T Q^2$  empleando la constante de difusión obtenida con la Ec. (36) de la Ref. 61.

anchuras experimentales coinciden bastante bien con las predichas por la hidrodinámica (difusión simple:  $D_T Q^2$ , empleando las constantes de difusión obtenidas por RMN [61]) excepto a los mayores valores de  $Q$ . Esta dependencia anómala de las anchuras con respecto a  $Q$  fue ya observada por Sampson y Carpenter hace unos 20 años [10]. Para confirmar este punto se efectuó un intento de ajustar las anchuras  $\Gamma_Q$  mediante la conocida expresión del modelo de difusión por saltos:

$$\Gamma_Q = \frac{D_T Q^2}{1 + D_T Q^2 \tau_0}$$

En los ajustes el valor de  $D_T$  se tomó de los estudios de RMN [61–65] mientras que  $\tau_0$  se dejó como parámetro libre. No obstante, este proceder condujo a ajustes de menor calidad ( $\chi^2$  se hace unas diez veces mayor) y frecuentemente a valores de  $\tau_0$  que carecían de sentido físico; por lo que se abandonó.

Los valores de  $D_T$  obtenidos ajustando las anchuras  $\Gamma_Q$  (los puntos a menor  $Q$ ) a una línea recta se dan en la Tabla 7.1; mientras que en la Tabla 7.2 se han recopilado los

Molécula	$T$ (K)	$D_T$	$D_r$	$W_M$	$\tau_M$	$\langle \mu^2 \rangle^{1/2}$
CD <sub>3</sub> OD	200	$0.183 \pm 0.08$	$0.062 \pm 0.09$	$2.3 \pm 0.42$	0.43	0.16
	250	$0.917 \pm 0.06$	$0.109 \pm 0.10$	$2.7 \pm 0.64$	0.37	0.23
CD <sub>3</sub> OH	200	$0.168 \pm 0.03$	$0.054 \pm 0.12$	$2.211 \pm 0.62$	0.45	0.12
	230	$0.482 \pm 0.05$	$0.089 \pm 0.11$	$2.6 \pm 0.58$	0.38	0.19
	300	$2.601 \pm 0.02$	$0.147 \pm 0.06$	$2.8 \pm 0.71$	0.36	0.21

Tabla 7.1: Parámetros dinámicos obtenidos mediante ajustes de los espectros cuasielásticos de metanol-d3 y metanol-d4. Las unidades son:  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s para  $D_T$ ; THz para  $D_r$  y la frecuencia de saltos de 120° del grupo metilo  $W_M$ ; picosegundos para los tiempos de residencia  $\tau_M$ ; y Å para las raíces cuadráticas medias de la amplitud de vibración,  $\mu$ .

valores obtenidos experimentalmente usando RMN [61–65]. Como puede apreciarse, las constantes de difusión concuerdan muy bien con las obtenidas por RMN a pesar de que estas han sido obtenidas empleando sondas de mucha menor frecuencia. Por otra parte, esta concordancia implica que el modelo simplificado en que se consideran desacopladas la traslación y la rotación es adecuado a la escala de tiempos de los procesos difusivos ya que la reorientación molecular tiene lugar mucho más rápido que la difusión. También se han incluido en la tabla 7.1 el resto de los parámetros dinámicos (constantes de difusión rotacional  $D_r$ , frecuencias de salto del grupo metilo  $W_M$ , ...) obtenidos en los ajustes por mínimos cuadrados empleando el modelo descrito<sup>1</sup>.

La parte traslacional de los espectros cuasielásticos ha sido analizada empleando la aproximación fenomenológica de Bertolini *et al.* (véase la Ref. 135 y las referencias allí citadas) que toma en cuenta de manera explícita la existencia de la red de enlaces de hidrógeno y su dinámica. Este enfoque permite calcular magnitudes dinámicas en base a un modelo cinético relativamente simple cuyos parámetros se pueden obtener a partir

<sup>1</sup>Los parámetros geométricos del modelo se pueden obtener experimentalmente y han sido tomados de los estudios de difracción de la Ref. 49.

Molécula	$T$ (K)	$D_T$ (exp)	Ref.	$T$ (K)	$D_T$ (exp)	Ref.
CD <sub>3</sub> OD	298.16	2.11	62			
CD <sub>3</sub> OH	298.16	2.21	62			
CH <sub>3</sub> OD	199	0.184	64	200	0.174	61
	223	0.41	63	230	0.529	64
	230	0.498	61	243	0.67	63
	250	0.875	61	257	1.10	64
	294	2.08	64	298.16	2.25	62
	298.16	2.22	65	300	2.567	61
	303	2.74	63			
CH <sub>3</sub> OH	201	0.243	64	240	0.782	64
	292	2.30	64	298.16	2.41	62, 65

Tabla 7.2: Coeficientes de difusión experimentales del metanol a diversas temperaturas. Las unidades son  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s.

de medidas macroscópicas (coeficiente de difusión) y/o resultados de simulación por ordenador (fracciones de moléculas con  $n$  enlaces y tiempos de vida de los enlaces). El análisis de la red de EH efectuado en el capítulo anterior sugiere que esta aproximación podría ser aplicable en la región  $Q > 1 \text{ \AA}^{-1}$  (y quizás a  $Q$ 's más bajos); es decir, en la región cinética. Además, este enfoque ha sido previamente empleado en el agua y, a diferencia de otros, ha demostrado ser capaz de predecir una dependencia lineal "anómala" de las anchuras con  $Q^2$ . El modelo descompone el espectro en una suma de cuatro lorentzianas (uno por cada estado de enlace) cuyas anchuras y amplitudes se obtienen resolviendo una matriz cinética y solo es necesario especificar los coeficientes de difusión de las moléculas en cada uno de los estados de enlace. En la Figura 7.3 se muestran las anchuras y amplitudes de las dos componentes más estrechas (e intensas) en función de  $Q^2$ . Como puede apreciarse la componente más estrecha se satura a una anchura constante para  $Q \approx 0.6 \text{ \AA}^{-1}$  mientras que la otra componente sigue una

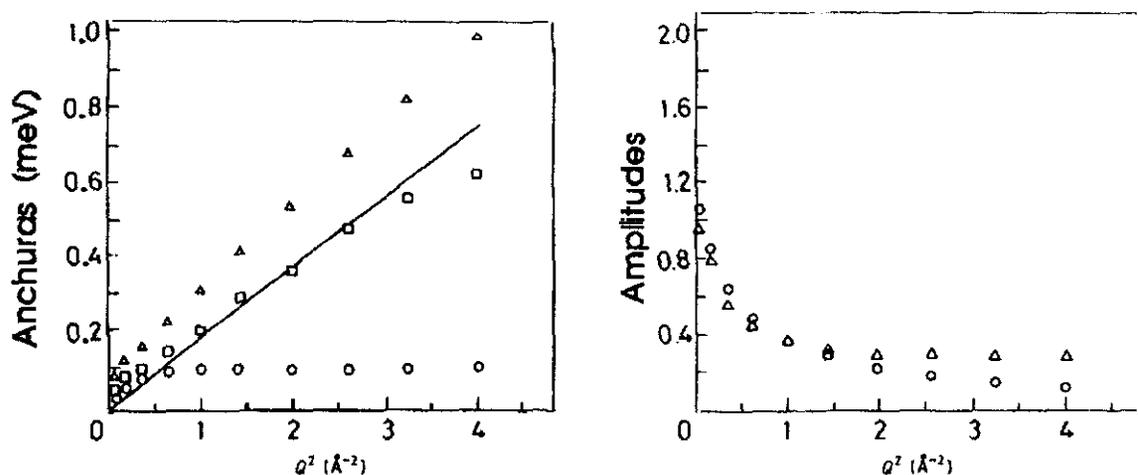


Figura 7.3: Anchuras cuasielásticas traslacionales y amplitudes de las dos lorentzianas más estrechas e intensas del modelo cinético de Bertolini *et al.* [135] aplicado al metanol a 300 K. La línea recta representa el régimen fickiano (hidrodinámico) usando la constante de difusión experimental [61]. Los círculos y triángulos corresponden a las lorentzianas mientras que los cuadrados representan la anchura efectiva de su suma.

dependencia proporcional a  $D_T Q^2$  sin exhibir curvatura alguna al aumentar  $Q$ , por lo que la combinación de ambas tampoco muestra saturación (al menos a la resolución de este estudio y para  $Q < 2 \text{\AA}^{-1}$ ).

### Experimentos de $\text{CD}_3\text{OH}$ y $\text{CD}_3\text{SH}$ efectuados en IRIS

Aunque en metanol la existencia de una red de moléculas unidas por enlaces de hidrógeno parece estar plenamente establecida, la evidencia experimental indica que en el metanotiol (cuyas moléculas son isomorfas de las de metanol) los enlaces de hidrógeno son muy débiles o inexistentes. En consecuencia, los experimentos de dispersión cuasielástica de neutrones con metanol-d3 y metanotiol-d3 realizados con el espectrómetro IRIS tuvieron como objetivo principal establecer de forma cuantitativa la influencia del enlace de hidrógeno en la dinámica de estos dos líquidos; especialmente, en la difusión molecular. Tanto el espectrómetro IRIS como los experimentos

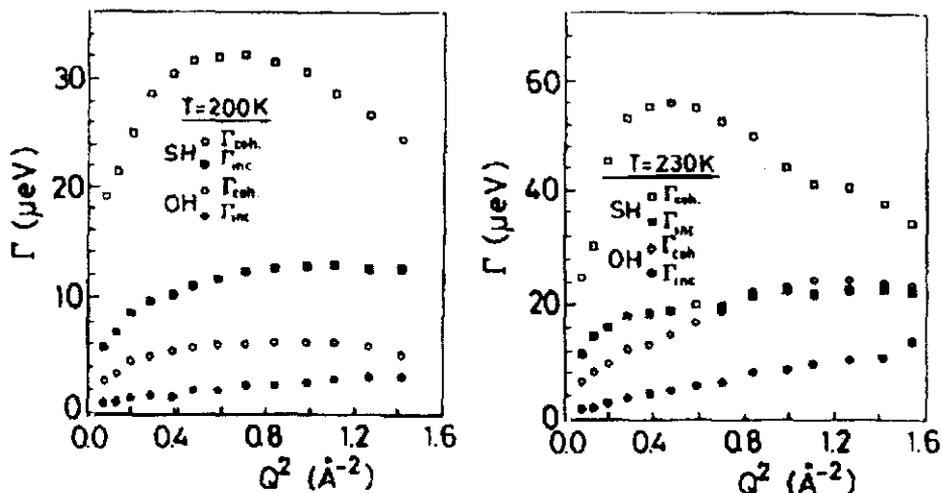


Figura 7.4: Anchuras cuasielásticas coherente e incoherente para metanol y metanotiol a 200 y 230 K.

aludidos han sido descritos en capítulos anteriores (Secciones 2.6.2 y 5.3) y solo se debe añadir que aquí se describe únicamente el análisis de los datos obtenidos usando la configuración de mayor resolución (es decir, usando la reflexión 002 del analizador de grafito pirolítico).

Los datos fueron analizados empleando el mismo modelo simplificado descrito en esta misma sección y en la Fig. 7.4 se muestran las anchuras cuasielásticas coherente e incoherente para ambos compuestos y momentos transferidos,  $Q$ , hasta  $1.24 \text{ \AA}^{-1}$ . Como puede observarse, las anchuras del tiol son aproximadamente cuatro veces mayores que las del alcohol a 200 K y el doble a 230 K. Estas diferencias indican claramente una mayor movilidad de las moléculas en el tiol como consecuencia de la menor asociación molecular en este compuesto. Podemos cuantificar este efecto considerando que para moléculas isomorfas cabría esperar que las constantes de difusión se ajustasen a una ley de escala del tipo:  $(M_1/M_2)^{1/2}$  (siendo  $M_i$  las masas moleculares) si las fuerzas intermoleculares fuesen comparables. Teniendo en cuenta que las masas de estas dos

moléculas son 35 y 51 a.m.u. para el alcohol y el tiol, respectivamente; la constante de difusión, y en consecuencia las anchuras cuasielásticas, deberían ser un 83% de las del metanol si las interacciones intermoleculares fuesen similares. Otras leyes de escala (quizás más apropiadas para líquidos moleculares) toman en consideración el cociente de los momentos de inercia, en cuyo caso se predice que la constante de difusión del tiol sería un 60% de la del metanol. Sin embargo, experimentalmente se encuentra (extrapolando las anchuras a  $Q \rightarrow 0$ ) que la constante de difusión del tiol es unas cinco veces mayor que la del alcohol. Hecho que pone de relieve los efectos de la asociación molecular en la dinámica del metanol.

También en la Figura 7.4 puede apreciarse el distinto comportamiento que siguen las anchuras en los dos compuestos al aumentar  $Q$ . En el alcohol se observa una dependencia esencialmente lineal mientras que las anchuras del tiol exhiben una gran curvatura e incluso saturación a  $Q$  grande. El comportamiento del tiol es típico de líquidos no asociados (es decir, con interacciones intermoleculares no muy fuertes) y se puede explicar por medio de modelos de difusión por saltos [90] obteniéndose constantes de difusión de  $1.45$  y  $2.74 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a  $200$  y  $230 \text{ K}$ , respectivamente.

Por último, se ha aplicado el principio de estados correspondientes siguiendo las mismas líneas que se emplearon en la Ref. 138 para el dúo agua/ $\text{H}_2\text{S}$ . Para ello se han de computar los coeficientes de difusión reducidos dados por [138]

$$D_{red}(T) = D(T)/D(0.667 T_c)$$

siendo  $T_c$  la temperatura crítica. La temperatura de referencia se escoge para normalizar los valores hacia la mitad del intervalo de estabilidad del líquido. Los resultados del alcohol y del tiol se muestran en la Figura 7.5 junto con los datos del par agua/ $\text{H}_2\text{S}$  [138]. Como puede apreciarse, los datos de los líquidos no asociados:  $\text{H}_2\text{S}$  y

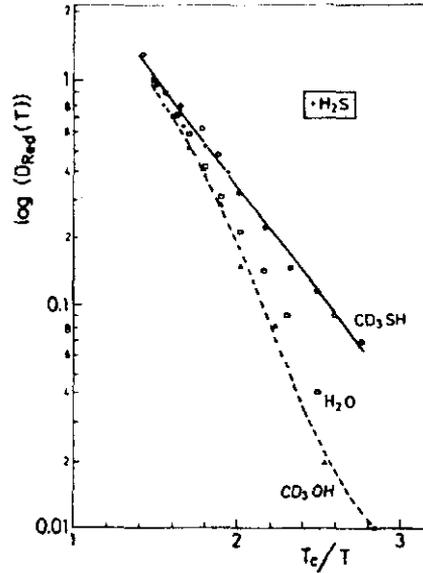


Figura 7.5: Coeficientes de difusión reducidos en función del inverso de la temperatura reducida (la procedencia de los datos se menciona en la Ref. 11). Las líneas se han incluido simplemente como guías visuales.

$CD_3SH$  siguen aproximadamente una ley de escala universal. En cambio las curvas del metanol y el agua se desvían sustancialmente de dicho comportamiento. El comportamiento de estos fluidos muestra claramente que los compuestos sulfurados son válidos como estados de referencia carentes de enlaces de hidrógeno y, al menos en potencia, muy útiles para el tipo de estudios efectuados en este trabajo.

### 7.1.2. Dinámica de centros de masa simulada

La función de autocorrelación de velocidades correspondiente a los centros de masa moleculares:

$$\psi_{cm}(t) = \frac{\langle \vec{V}_\alpha(t+t_0) \cdot \vec{V}_\alpha(t_0) \rangle}{\langle |\vec{V}_\alpha(t_0)|^2 \rangle}$$

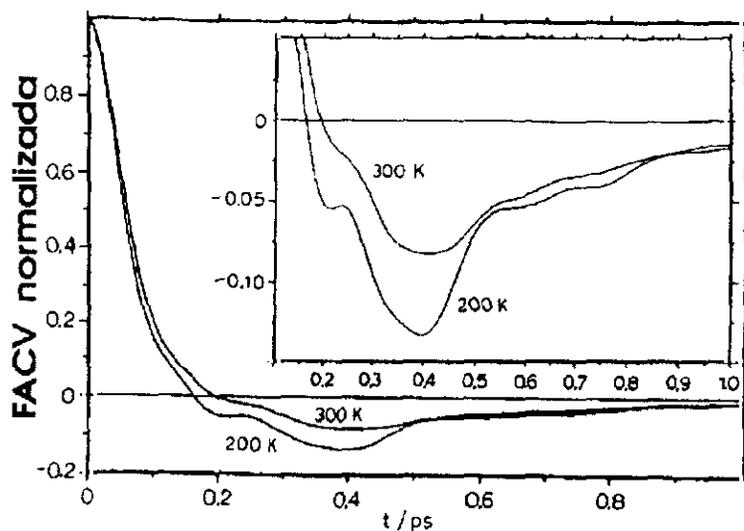


Figura 7.6: Función de autocorrelación de velocidades de centros de masa normalizada para metanol-d4 a 200 y 300 K. Obsérvese la escala vertical expandida en el recuadro.

constituye una herramienta básica para el estudio de los mecanismos difusivos en líquidos. En la Figura 7.6 se puede observar que la FACV de los centros de masa en el metanol tiene un comportamiento bastante complejo. Al disminuir la temperatura el efecto de confinamiento (*cage effect* en inglés) también denominado retrodispersión cobra mayor importancia: el mínimo principal a 200 K es el doble de profundo que a 300 K, lo que indica un aumento de rigidez en la respuesta del líquido a frecuencias de unos pocos THz. Una característica interesante de la FACV a 200 K es la aparición de un pequeño máximo local a unos 0.25 ps que es observable a 300 K tan solo como un hombro. El comportamiento de la FACV normalizada a tiempos cortos es débilmente dependiente del estado termodinámico; como se desprende de la expansión de  $\psi_{cm}(t)$  en serie de Taylor [Ec. (4.10)] y de los valores de  $(\Omega_0^{cm})^2$  dados en las Tablas 6.1 y 6.2.

Las transformadas de Fourier de las FACVs,  $\psi_{cm}(\omega)$ , se muestran en la Figura 7.7. A 200 K se puede observar un hombro ancho a frecuencias cercanas a la de Einstein que

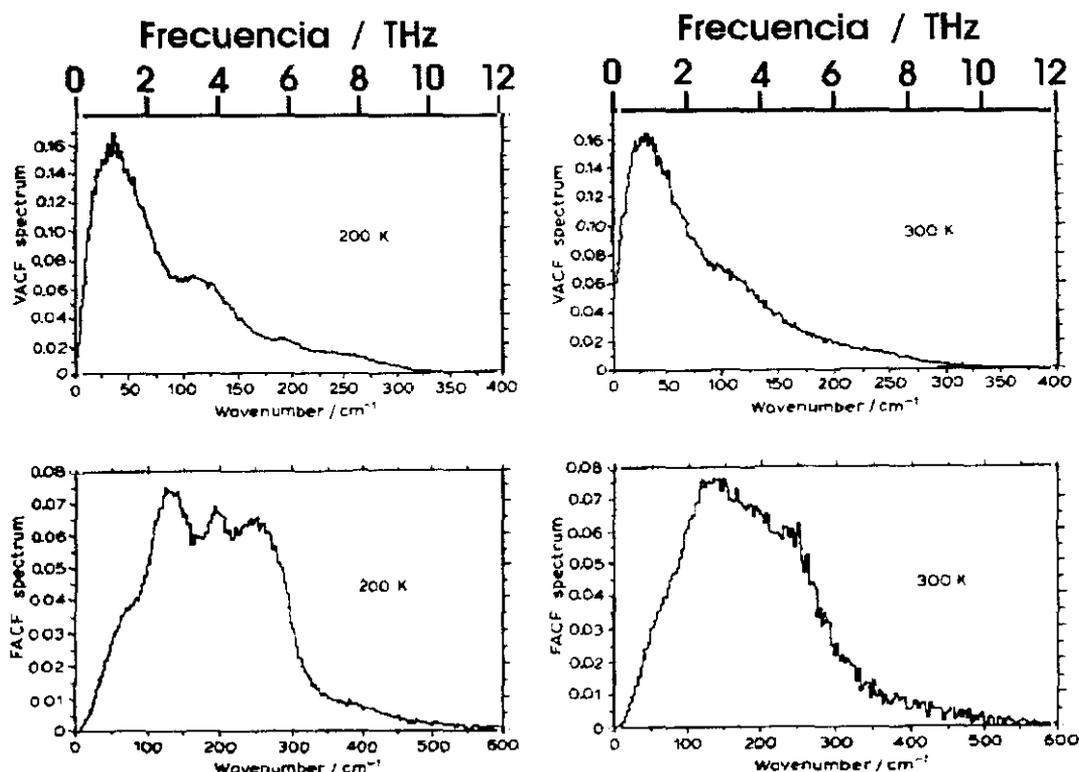


Figura 7.7: Transformadas de Fourier de las FACVs y FACFs normalizadas a 200 y 300 K. Nota:  $33.35 \text{ cm}^{-1}$  equivalen a 1 THz.

desaparece a 300 K. Las variaciones con la temperatura resultan aún más evidentes en el espectro de la función de autocorrelación de fuerzas normalizada que está relacionado con el espectro de la FACV mediante

$$\chi_{cm}(\omega) = \left( \frac{\omega}{\Omega_{cm}^0} \right)^2 \psi_{cm}(\omega)$$

Resulta muy interesante ver la forma en que la estructura fina de la banda centrada a  $200 \text{ cm}^{-1}$ , presente a 200 y 250 K, desaparece en la simulación a 300 K haciendo patente un cambio cualitativo en la respuesta del líquido a frecuencias intermedias.

Asumiendo que la dinámica del metanol líquido a frecuencias de unos pocos THz está dominada por la presencia de una extensa red de enlaces de hidrógeno, estos

resultados indican claramente un ablandamiento de los modos responsables de estos picos al pasar de 200 a 300 K. Los resultados de simulación por DM de Matsumoto y Gubbins [78] usando el potencial OPLS de Jorgensen sugieren que el metanol líquido simulado está, casi con toda seguridad, percolado a 200 K mientras que no lo está a 300 K. Quizás este hecho tuviera algo que ver con el ablandamiento de los modos observado aunque, ante la ausencia de un estudio profundo de la percolación de la red de EH en metanol, no es posible afirmar nada.

La mayor complejidad de la FACV de centros de masa con respecto a las de sustancias monoatómicas también se pone de manifiesto estudiando su función memoria [2, 3]. La función memoria de la FACV,  $m(t)$ , se ha obtenido resolviendo la ecuación [3, 139]

$$m(t) = \phi(t) - \int_0^t ds m(t-s) \dot{\psi}(s)$$

donde  $\dot{\psi}(t)$  y  $\phi(t)$  son la primera y la segunda (cambiada de signo) derivadas de la FACV normalizada con respecto al tiempo. La función memoria obtenida a 200 K se muestra en la Figura 7.8 junto con las correspondientes FACs de velocidades y de fuerzas. Sin duda, la característica más sobresaliente de la función memoria es su carácter oscilatorio, heredado de la FACF con la que está estrechamente relacionada, al menos, a tiempos cortos. Este comportamiento contrasta con el de las funciones memoria descritas en la literatura para líquidos monoatómicos que suelen ser funciones más simples que las correspondientes FACVs (de ahí su utilidad desde el punto de vista teórico) y muy distintas de las obtenidas para los centros de masa en metanol. De hecho, las aproximaciones empleadas en líquidos simples (por ejemplo Rb), que no toman en consideración la dinámica rotacional, fallan estrepitosamente al intentar reproducirla. En general, para fluidos moleculares el centro de fuerzas de la molécula

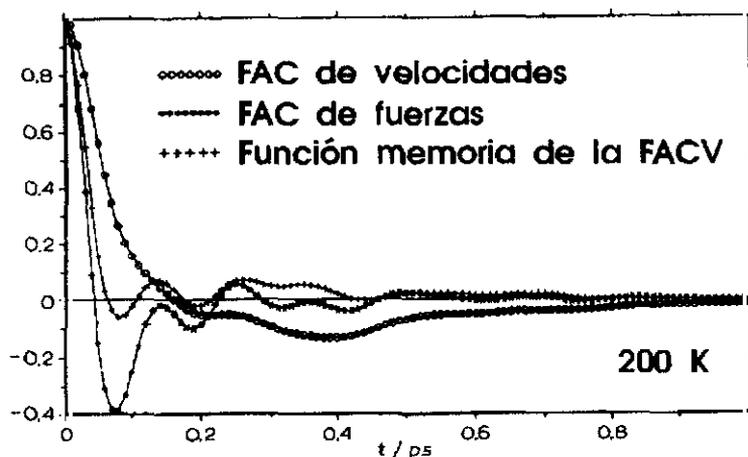


Figura 7.8: FAC de velocidades, FAC de fuerzas y función memoria de la FACV normalizadas para metanol a 200 K.

no coincide con su centro de masas —lo que se traduce en un fuerte acoplamiento entre la traslación y la rotación moleculares— haciendo que la FACV sea más compleja que en el caso de fluidos monoatómicos. En metanol, la fuerte anisotropía del potencial de interacción es responsable de que al comportamiento esperado para un monoatómico se superpongan oscilaciones muy rápidas, ya que por definición

$$\vec{V}_\alpha(t) = \sum_{i=1}^{n_\alpha} m_{i\alpha} \vec{v}_{i\alpha}(t) / M$$

y por lo tanto la FAC de velocidades del centro de masas corresponde a una combinación lineal de funciones de correlación de velocidades atómicas.

Recientemente Bertolini *et al.* [135] han formulado una aproximación teórica de la difusión para líquidos asociados que toma en consideración la existencia de distintos estados de asociación moleculares. Dicha aproximación ha sido empleada en el caso del agua y también en el metanol (véase la sección anterior). La base física de la aproximación se puede poner a prueba investigando la región cuasielástica del espacio

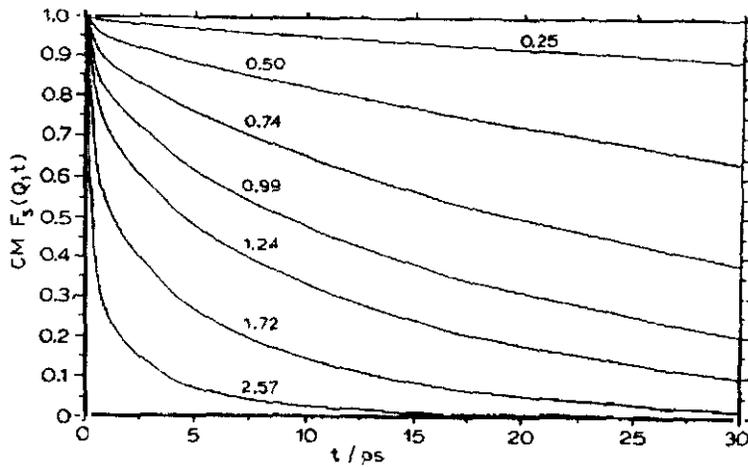


Figura 7.9: Cortes a  $Q$  constante de la parte *self* de la función intermedia de dispersión para el centro de masas a 250 K. Los valores de  $Q$  (en  $\text{\AA}^{-1}$ ) se dan en la figura.

$(Q, \omega)$  por medio de la función intermedia de dispersión de partícula única para centros de masa, definida como

$$F_{cm}^{self}(Q, t) = \langle \exp\{i\vec{Q} \cdot [\vec{R}_\alpha(t + t_0) - \vec{R}_\alpha(t_0)]\} \rangle$$

donde, como es usual, el promedio se toma respecto de las moléculas,  $\alpha$ , las condiciones iniciales,  $t_0$ , y vectores de onda  $\vec{Q}$  de módulo  $Q$ . Algunos cortes a  $Q$  constante de esta función calculada a partir de los datos de la simulación a 250 K se muestran en la Figura 7.9, donde puede observarse que no hay indicios de comportamiento espúreo a tiempos mayores que el tiempo de recurrencia de la simulación (alrededor de 1.5 ps, véase la Sección 5.2). Teniendo esto en cuenta, incrementaremos la resolución en frecuencia usando la función intermedia calculada para tiempos bastante mayores que el de recurrencia.

Las funciones  $F_{cm}^{self}(Q, t)$  simuladas recuerdan en gran medida las obtenidas en simulaciones del agua. Siendo su dependencia temporal cualitativamente la misma en

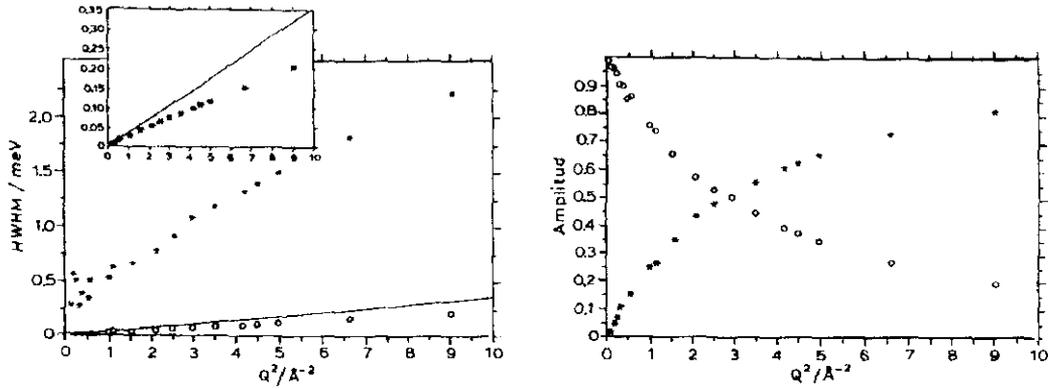


Figura 7.10: Semianchuras a mitad del máximo (izquierda) y amplitudes (derecha) obtenidas en los ajustes de  $F_{cm}^{self}(Q, t)$  usando un modelo biexponencial. La semianchura de la componente más estrecha se muestra expandida en dirección vertical en el recuadro. La línea recta representa el régimen fickiano:  $D^{DM}Q^2$  del sistema simulado.

todo el rango de valores de  $Q$  explorado: decaimiento muy rápido durante el primer picosegundo seguido por una relajación mucho más lenta a tiempos largos. Aunque las funciones correspondientes al centro de masas no son directamente observables en el laboratorio, sin embargo a  $Q$  suficientemente bajo pueden ser comparadas con la parte traslacional de la función de dispersión incoherente medible mediante técnicas de dispersión de neutrones cuasielástica (QENS) [11,69]. Debido a la presencia de, al menos, dos escalas temporales en  $F_{cm}^{self}(Q, t)$  y con el propósito de llevar a cabo comparaciones con los datos experimentales de dispersión de neutrones (sección anterior), los datos de simulación se han ajustado mediante un modelo biexponencial

$$f^{mod}(Q, t) = C_1 \exp(-t/\tau_1) + C_2 \exp(-t/\tau_2)$$

donde los coeficientes  $C_i$  son números positivos con suma igual a uno. Las funciones modelo de tipo multiexponencial violan varias reglas de suma de  $F_{cm}^{self}(Q, t)$  ya que

no son correctas a tiempos cortos; sin embargo, describen adecuadamente su comportamiento asintótico a tiempos largos (difusión).

Las semianchuras a mitad del máximo correspondientes a las dos componentes se pueden estimar como  $\tau_i^{-1}$ . Estas anchuras junto con las amplitudes  $C_i$  correspondientes se muestran en la Figura 7.10 como una función de  $Q^2$ , donde también se muestra el régimen fickiano  $D^{DM}Q^2$  como referencia<sup>2</sup>. La componente más estrecha parece corresponder a un proceso difusivo y evoluciona siguiendo la línea fickiana a  $Q$  bajo, desviándose progresivamente de esta al aumentar  $Q$ . Para  $Q$  mayor de  $1.0 \text{ \AA}^{-1}$  la anchura de la componente más ancha tiene una dependencia aproximadamente lineal con  $Q^2$  y parece tener anchura no nula en el límite  $Q \rightarrow 0$ , lo cual es indicativo de la naturaleza no difusiva de esta componente. Sin embargo, resulta extremadamente complicado extraer una conclusión definitiva al respecto ya que los ajustes están mal condicionados a bajo  $Q$  (donde la componente ancha deviene inestable debido a su pequeña amplitud) y las deficiencias de la función modelo a que se aludió anteriormente. Las amplitudes de ambas componentes muestran que si bien la componente estrecha —difusiva— es importante a bajo  $Q$ , al aumentar  $Q$  los procesos inelásticos cobran mayor importancia y de ahí la necesidad de la componente ancha<sup>3</sup>.

Para  $Q > 1.0 \text{ \AA}^{-1}$  se puede emplear un modelo tri-exponencial aunque debido al mal condicionamiento de los ajustes la dependencia con  $Q$  de los parámetros obtenidos resulta más errática. El mayor cambio con respecto al ajuste bi-exponencial es que la componente estrecha se divide en dos.

<sup>2</sup>El régimen fickiano corresponde al límite hidrodinámico en que el modelo de difusión simple:

$$F(Q, t) = \exp[-DQ^2|t|]$$

resulta apropiado.

<sup>3</sup>Recuérdese que

$$\lim_{Q \rightarrow \infty} F_{cm}^{self}(Q, t) = F^{id}(Q, t) = \exp\left[-\frac{k_B T}{2M} Q^2 t^2\right]$$

y por tanto una exponencial no puede nunca representar correctamente este límite.

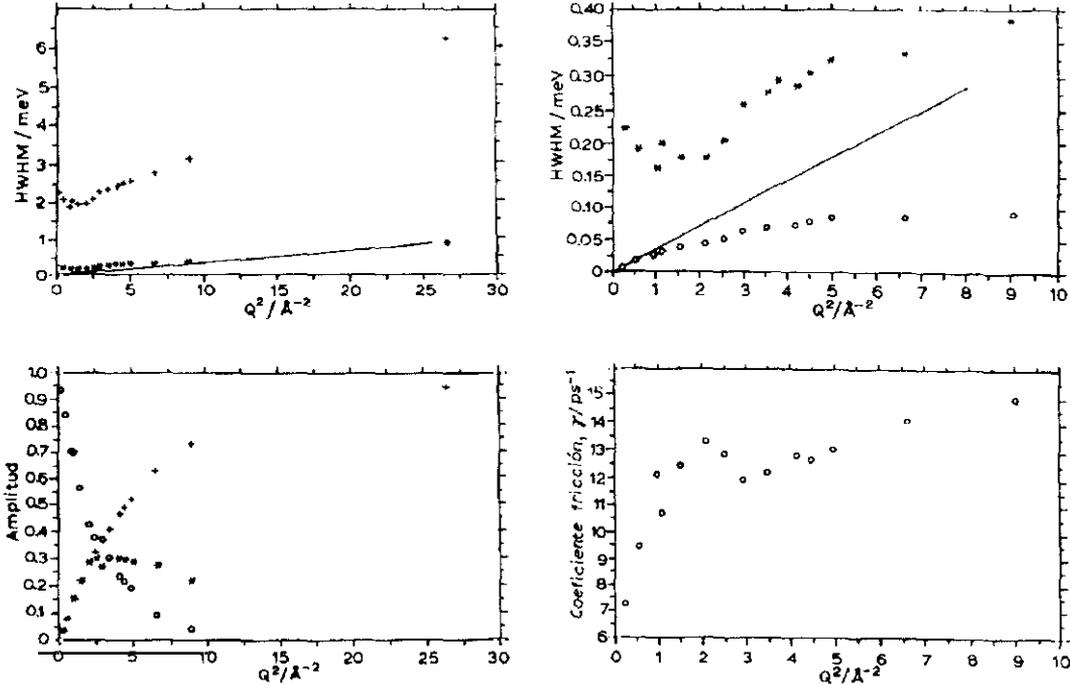


Figura 7.11: Dependencia con  $Q$  de los parámetros ajustables del modelo basado en las funciones de tipo Egelstaff-Schofield. Los recuadros superiores muestran las semi-anchuras de las dos componentes más anchas (izquierda) y las dos más estrechas (derecha); la línea recta representa el régimen fickiano como en la Fig. 7.10. En los recuadros inferiores se muestran las amplitudes de las tres componentes y el coeficiente de fricción.

Finalmente, para superar las deficiencias de los modelos multiexponenciales a tiempos cortos e investigar en cierta medida la dependencia de los resultados respecto de la función modelo empleada se han realizado ajustes con la función

$$f^{mod}(Q, t) = \sum_{i=1}^3 C_i \exp \left\{ -\frac{1}{\tau_i} \left[ \left( t^2 + \frac{1}{\gamma^2} \right)^{1/2} - \frac{1}{\gamma} \right] \right\}$$

donde  $\{C_i, \tau_i, \gamma\}$  son parámetros ajustables sujetos a las restricciones:  $C_i > 0$  y  $\sum_i C_i = 1$ . Funciones similares a las que aparecen en el miembro de la derecha de la ecuación anterior fueron introducidas por Egelstaff y Schofield (Ref. 90, p.129) precisamente para paliar las deficiencias del modelo de difusión simple. El nuevo modelo

tiene un comportamiento matemático adecuado para representar una función de auto-correlación clásica ya que tiene la derivada correcta a  $t = 0$ . Además, existe una ventaja adicional ya que una sola de estas funciones (eligiendo  $\tau^{-1} = DQ^2$ ) es capaz de interpolar entre los límites de difusión libre (a bajo  $Q$ ) y del gas ideal (a  $Q$  elevado).

Los resultados de ajustes usando este nuevo modelo se presentan en la Figura 7.11. Como puede verse, las amplitudes están mucho mejor determinadas que las anchuras o que el coeficiente de fricción,  $\gamma$ . De nuevo, la componente más estrecha tiende a mostrar un comportamiento fickiano a  $Q$  bajo (de hecho, para  $Q < 1 \text{ \AA}^{-1}$  casi basta una sola función para describir  $F_{cm}^{self}(Q, t)$ ). La componente más ancha se comporta de manera similar a como lo hacía en los modelos multiexponenciales; aunque basta una única función de tipo Egelstaff-Schofield para representar  $F_{cm}^{self}(Q, t)$  correctamente a  $Q > 5 \text{ \AA}^{-1}$ . Este hecho está en concordancia con el comportamiento asintótico de estas funciones ya que en el límite  $Q \rightarrow \infty$  las funciones de tipo Egelstaff-Schofield se reducen a la de una partícula libre (es decir, a la de un gas ideal).

Los resultados de simulación muestran que la dinámica de partícula única —a nivel de centros de masa— en metanol líquido evidencia una complejidad que no está presente en líquidos simples [2,3,90]. Existen descripciones adecuadas en los límites de bajo  $Q$  (difusión simple) y alto  $Q$  (partícula libre); sin embargo, en la región intermedia, donde los acoplamientos roto-traslacionales son importantes, se requiere urgentemente un modelo cinético que pueda proporcionar información sobre la dinámica de líquidos moleculares en la escala temporal del picosegundo. La aproximación de Bertolini *et al.* [135], que toma en consideración varios estados moleculares de enlace, pretende ser de utilidad en este régimen; aunque, ni el análisis de la red de enlaces de hidrógeno ni el de las funciones intermedias de partícula única para centros de masa aportan evidencia alguna a favor de dicho modelo. Quizás sí que va en contra del modelo el hecho de

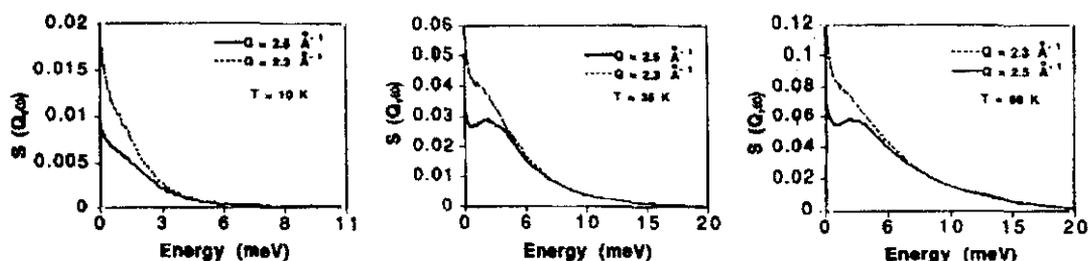


Figura 7.12: Espectros a  $Q$  constante (ganancia de energías solamente) para las muestras de metanol-h4 amorfo a tres temperaturas diferentes. Nota: el intenso pico elástico se ha suprimido para facilitar la presentación.

que los espectros cuasielásticos de centros de masa simulados se puedan describir sin dificultad mediante un modelo biexponencial que toma en consideración solamente dos procesos: uno difusivo y otro inelástico no difusivo.

## 7.2. Metanol amorfo y policristalino

### 7.2.1. Dispersión incoherente de neutrones

Varios espectros representativos de los experimentos de dispersión incoherente de neutrones descritos en la Sección 5.4.2 se muestran en las figuras 7.12 y 7.13. En estas figuras puede verse con claridad que existe una respuesta a frecuencias finitas (es decir, inelástica) importante en todos los espectros, aunque a los valores de  $Q$  más bajos solo es visible como un hombro no resuelto. Además, el pico inelástico visible a valores de  $Q$  elevados aparece a frecuencias mayores en el policristal que en el amorfo. La dependencia de la posición del máximo de este pico,  $\omega_p$ , con  $Q$  se ilustra en la Figura 7.14 para el policristal y el vidrio a varias temperaturas. Obsérvese que una dependencia aproximadamente parabólica como la observada es típica de procesos de retroceso.

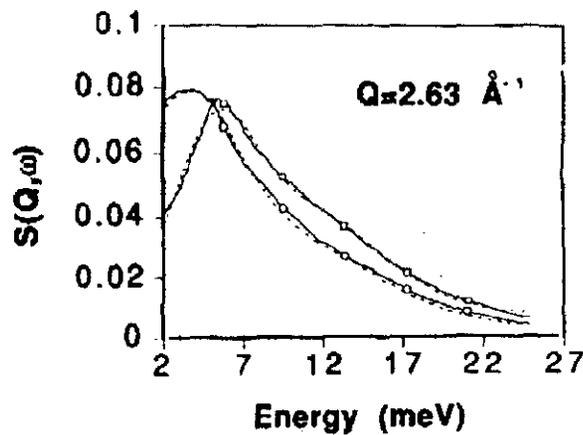


Figura 7.13: Espectros de ganancia de energía para el policristal a 135 K (línea continua con cuadrados) y para el amorfo a 110 K (línea con círculos). Las líneas a trazos representan ajustes con la función que se describe en el texto [Ec. (7.4)].

En consecuencia, los datos del policristal se analizaron en términos de dispersión por retroceso de la red asumiendo el comportamiento asintótico a  $Q$  alto. En este caso, la contribución de procesos de un único fonón al factor de estructura dinámico  $S^1(Q, \omega)$  se asume que tiene la forma de una suma de gaussianas. Por tanto, la función  $S(Q, \omega)$  total se puede escribir como:

$$S(Q, \omega) = \exp[-2W(Q)] [n(\omega) + 1] [S^1(Q, \omega) + S^M(Q, \omega)] \quad (7.4)$$

donde

$$S^1(Q, \omega) = \sum_j \frac{2}{\pi\tau_j^2} \exp \left[ - \left( \hbar\omega - \hbar\omega_0 - \frac{\hbar^2 Q^2}{2M_j} \right)^2 / 2\tau_j^2 \right]$$

En la Ec. (7.4) la exponencial es un factor de Debye-Waller,  $[n(\omega) + 1]$  es un factor de ocupación de Bose que da cuenta del balance detallado, y  $S^M(Q, \omega)$  es la contribución de procesos multifonónicos que se evalúa mediante la aproximación de convolución. En los términos de la suma los  $M_j$  representan masas efectivas,  $\omega_0$  la frecuencia del modo

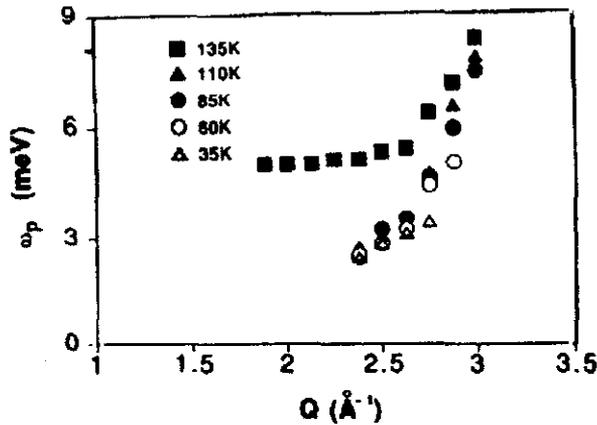


Figura 7.14: Dependencia con  $Q$  de la posición del pico de baja frecuencia. Las medidas a 135 K corresponden al policristal y el resto al vidrio.

en ausencia de retroceso, y el término proporcional a  $\hbar^2 Q^2$  es la energía de retroceso. Las anchuras  $\tau_j$  tienen el siguiente comportamiento asintótico en el límite  $Q \rightarrow \infty$ :

$$\tau_j^2 = \frac{\hbar Q^2}{2M_{av}} \int Z(\omega) n(\omega) \omega d\omega$$

Una aproximación de este tipo representa el factor de estructura dinámico  $S(Q, \omega)$  en términos de un conjunto de gaussianas centradas a una energía que es la suma del modo de red y del retroceso y cuyas anchuras solo llegan a ser independientes de  $Q$  en el límite de partícula libre. Los valores de  $Q$  explorados en este estudio están bastante alejados de este límite y en consecuencia las anchuras de las gaussianas se tomaron como parámetros ajustables. De hecho varios intentos utilizando las anchuras de la ecuación anterior fracasaron al intentar reproducir las intensidades experimentales.

Sin embargo, se obtuvieron resultados muy buenos dejando las anchuras como parámetros libres (véase la Fig. 7.13). Empíricamente se observa que bastan dos gaussianas para describir los espectros en la región  $0 \leq E \leq 25$  meV (unos 6 THz). En el policristal las frecuencias de los modos de red son 5.0 y 12.0 meV; la dependencia con

$Q$  de los picos se explica enteramente con los movimientos de retroceso de los átomos participando en los modos de red de baja frecuencia. La masa de retroceso efectiva obtenida en los ajustes es 1.36 u.m.a. y concuerda muy bien con la masa de Sachs-Teller de los átomos de hidrógeno en la molécula de metanol. También resulta muy similar a la masa de átomo libre de 1.35 u.m.a. calculada promediando las masas atómicas usando las secciones eficaces como pesos.

Los espectros de la muestra vítrea fueron también analizados empleando el mismo modelo. La única diferencia en los resultados es que la componente de frecuencia más baja está ahora localizada a 2 meV mientras que la masa de retroceso obtenida es 1.93 u.m.a. Resulta difícil interpretar las diferencias entre los valores obtenidos para el policristal y para el vidrio aunque cualitativamente se podrían explicar teniendo en cuenta la variación de las constantes de fuerza del vidrio con respecto a las del cristal. En la Figura 7.14 puede apreciarse que la frecuencia del pico en la muestra amorfa depende muy poco de la temperatura, lo que lleva a pensar que la excitación que origina este pico es muy armónica.

Para investigar el origen de estos picos se ha calculado la densidad de estados vibracionales  $Z(\omega)$ . A pesar de que en la aproximación cuasiarmónica la contribución vibracional a la densidad de estados es independiente de la temperatura, se ha procedido a calcular esta magnitud para todas las temperaturas en que se realizaron medidas para así investigar la posible influencia de la anarmonicidad. A cada temperatura, la densidad de estados ha sido calculada por medio de la aproximación de dispersión incoherente usando una fórmula que la relaciona con el factor de estructura dinámico

$$S(Q, \omega) \approx \exp[-2W(Q)] (\hbar Q^2 / M_{av}) [n(\omega) + 1] Z(\omega) / \omega \quad (7.5)$$

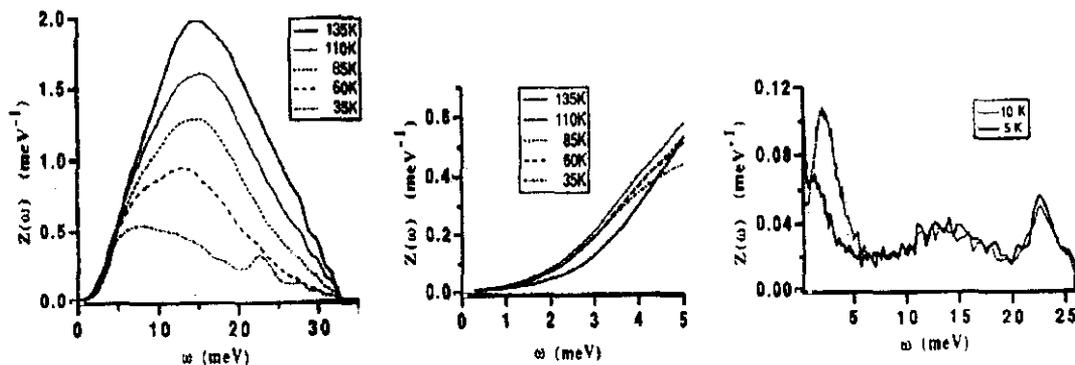


Figura 7.15: Densidades de estados vibracionales obtenidas invirtiendo los datos del factor de estructura dinámico (la curva a 135 K corresponde al policristal). La figura central es simplemente una ampliación de la región de baja energía de la figura de la izquierda. Todas las curvas se han normalizado a  $3k_B T$ .

donde la exponencial es un factor de Debye-Waller o de Lamb-Mossbauer,  $M_{av}$  es una masa efectiva promedio obtenida de los datos de retroceso, y  $[n(\omega) + 1]$  es, nuevamente, un factor de Bose.

En la Figura 7.15 se muestran las densidades de estados obtenidas por este procedimiento a varias temperaturas; pudiéndose ver que a 35 K y temperaturas inferiores comienzan a ser visibles varios picos. A 5 y 10 K se distinguen claramente una banda ancha a unos 14 meV (3.4 THz) y un pico más estrecho a 23 meV (5.6 THz) que también es visible a 35 K. Este último pico aparece a 14 meV en muestras completamente deuteradas y casi con toda seguridad corresponde a la torsión del grupo metilo alrededor del enlace C-O. El que  $Z(\omega)$  sea muy dependiente de la temperatura se puede interpretar en base a contribuciones anarmónicas cuya importancia aumenta con la temperatura. Comparando las densidades de estados correspondientes al policristal y al amorfo se aprecia que en el vidrio la región de bajas frecuencias (por debajo de 4 meV) aparece más intensa debido a un exceso de este tipo de modos. También se

ha investigado el intervalo de energías en que hacen aparición los efectos anarmónicos analizando el comportamiento de las intensidades inelásticas a varios valores de  $\omega$  en función de la temperatura (Fig. 6 de la Ref. 39). Claramente, la excitación a 2 meV correspondiendo al máximo de  $S(Q, \omega)$  en el amorfo se comporta de forma armónica pero al aumentar la energía transferida entra en juego la anarmonicidad.

La dependencia con  $Q$  de la intensidad del pico elástico se ha analizado y se han obtenido estimaciones de las amplitudes vibracionales cuadráticas medias:  $r_s$ , y su dependencia con la temperatura. Dichas magnitudes se definen habitualmente a través de términos de Lamb-Mossbauer:  $f_s = \exp(-r_s Q)^2$ , que de acuerdo con las teorías cinéticas se pueden interpretar como longitudes de localización y proporcionar información sobre la extensión espacial de los movimientos atómicos. La dependencia de las amplitudes con la temperatura exhibe dos regímenes distintos: a baja temperatura (por debajo de 10 K) la dependencia es lineal; por encima de esta temperatura la desviación de la linealidad es patente a pesar de estar aún bastante alejados de la transición vítrea en contraste con otros vidrios en que las desviaciones aparecen solo a temperaturas cercanas a  $T_g$ . También se observa que los valores para el policristal a 135 K se encuentran por debajo de la curva que une los resultados del vidrio con los del líquido a 200 K; lo que no hace más que confirmar el ablandamiento de las constantes de fuerza en el vidrio con respecto al cristal.

### 7.2.2. Dinámicas molecular y reticular

Para complementar los resultados de los experimentos de dispersión de neutrones y simulación por dinámica molecular se ha recurrido a los cálculos de dinámica de red<sup>4</sup> usando el modelo de potencial H1 de Haughney *et al.* [53]. La comparación de los

---

<sup>4</sup>Los detalles técnicos de estos cálculos realizados en su totalidad por el Profesor A Criado se dan en el Apéndice B.

resultados de dinámica reticular para el metanol policristalino (fase  $\alpha$ ) con los datos (seudo) experimentales permite explorar en mayor profundidad el origen de los numerosos modos observados.

En la Figura 7.16 se muestran las densidades de estados vibracionales obtenidas mediante los cálculos de Dinámica Reticular (DR) y una simulación por Dinámica Molecular<sup>5</sup>. Como puede verse, la distribución de frecuencias del cristal tiene picos muy estrechos e intensos a ciertas frecuencias. En el amorfo también pueden apreciarse picos bastante anchos aproximadamente a las mismas frecuencias que en el cristal; lo que sugiere que los modos responsables de estos picos en el cristal sobreviven de alguna forma en el vidrio. Los resultados de la fase cristalina indican que los picos intensos se deben a modos que experimentan muy poca dispersión dando origen a relaciones de dispersión casi planas:  $\omega = \omega(\vec{q})$ , que son proyectadas en un único pico de la distribución de frecuencias.

Resulta llamativo el hecho de que los vectores de polarización de los modos que conforman cada pico sean muy similares; la única excepción es el pico a 7.9 THz que está originado por dos conjuntos de modos diferentes. Estas dos observaciones muestran que el cristal se comporta para modos con  $\hbar\omega > 10$  meV (2–2.5 THz) como si de un conjunto de osciladores de Einstein se tratara. Donde cada molécula vibra en el pozo de potencial creado por las moléculas vecinas, y estando desacoplados los movimientos de moléculas en diferentes celdas unidad. De esta manera se explica fácilmente el

---

<sup>5</sup>Los resultados de DR y DM que aquí se presentan corresponden a metanol-d4. Además, en las densidades de estados calculadas por DM que se presentan en esta sección solo se muestra la contribución de los átomos de deuterio a la Ec. (7.9) ya que su sección eficaz para dispersión incoherente es unas 100 veces mayor que la del oxígeno y el carbono (Tabla C.1). Esta es probablemente una situación apropiada a bajo  $Q$  (dispersión incoherente), sin embargo, a  $Q$  elevado sería más correcto considerar todos los átomos ya que las secciones eficaces totales para dispersión son parecidas para el deuterio, el carbono y el oxígeno. En cualquier caso, la densidad de estados calculada con la Ec. (7.9) y teniendo en cuenta todos los átomos se parece bastante al espectro de la corriente longitudinal para  $Q = 2.41 \text{ \AA}^{-1}$  mostrado en la Fig. 8.32 y solo difiere de la aquí mostrada en la intensidad relativa de los picos a 2 y 7 THz.

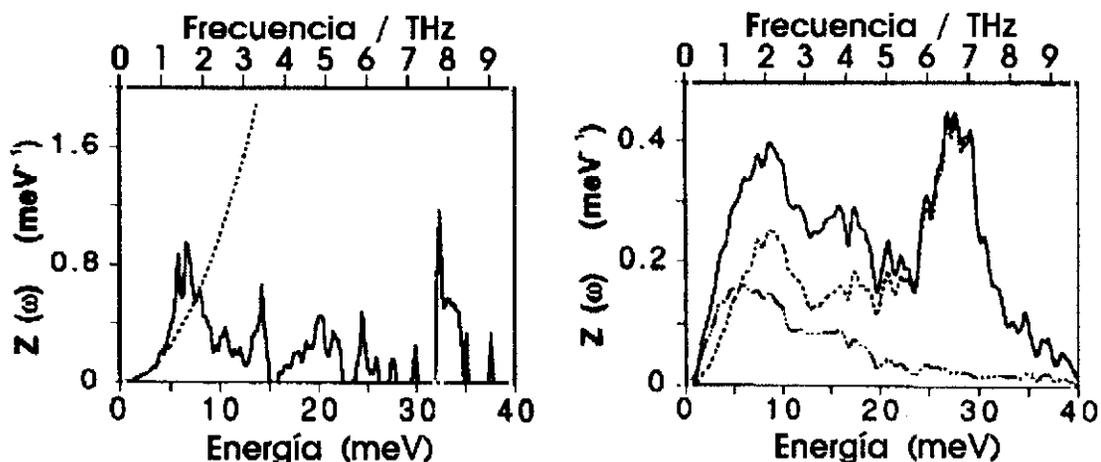


Figura 7.16: Densidades de estados vibracionales calculadas por dinámica reticular (izquierda) y dinámica molecular (derecha). La línea punteada que aparece junto a los resultados de DR es la contribución de Debye (estimada). Los resultados de dinámica molecular corresponden a 35 K; nótese que las contribuciones total (línea continua), rotacional (línea a trazos) y centro de masas (línea a trazos y puntos) se muestran por separado.

que estos modos puedan sobrevivir en el vidrio ya que solo están influenciados por el entorno más inmediato de las moléculas, que como vimos en el Capítulo 6 resulta muy similar en todas las fases condensadas del metanol.

En la Tabla 7.3 se dan los vectores de polarización normalizados promediados sobre los modos contribuyendo a cada pico. Cada vector se ha descompuesto en sus componentes traslacionales y rotacionales expresadas en el sistema de ejes principales de inercia de la molécula (véase la Fig. 3.1). Como evidencia la tabla todos los modos tienen un carácter mixto (traslacional y rotacional). El pico a 1.6 THz es predominantemente rotacional; sin embargo, en el pico a 3.5 THz ambas contribuciones están mucho más equilibradas; los picos a 4.9 y 5.9 THz tienen mayor carácter traslacional; y, por último, los modos a 7.9 THz tienen una contribución rotacional aún mayor.

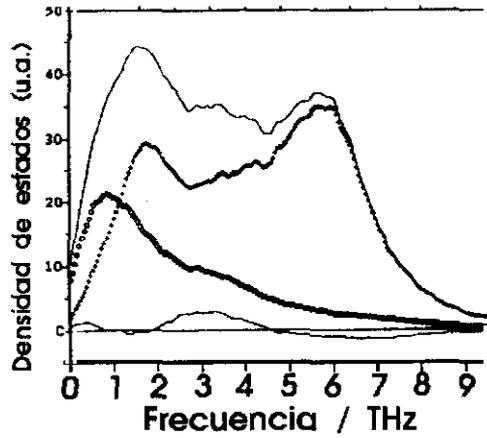


Figura 7.17: Densidad de estados vibracionales para el líquido a 300 K calculada por dinámica molecular. Las contribuciones total (línea continua superior), rotacional (cruces), centro de masas (círculos) y acoplamiento roto-traslacional (línea continua inferior) se muestran por separado.

$\nu$ (THz)	$\hbar\omega$ (meV)	$T_a$	$T_b$	$T_c$	$R_a$	$R_b$	$R_c$
1.6	6.7	0.200	0.228	0.356	0.742	0.468	0.105
3.5	14.4	0.212	0.223	0.670	0.238	0.617	0.140
4.9	20.4	0.448	0.529	0.143	0.074	0.132	0.690
5.9	24.6	0.877	0.124	0.082	0.137	0.049	0.433
7.9	32.5	0.282	0.515	0.083	0.276	0.117	0.747
		0.022	0.016	0.187	0.920	0.344	0.018

Tabla 7.3: Promedios normalizados de las componentes rotacional y traslacional (en el sistema de ejes principales de la figura 3.1) de los vectores de polarización moleculares sobre todos los modos que contribuyen al mismo pico de la densidad de estados del policristal. Obsérvese que aparecen dos movimientos distintos a 7.9 THz.

En los cálculos de DM es posible descomponer los movimientos atómicos en términos de traslación de centros de masa y rotación como se mencionó en la sección 4.1.1, y calcular sus contribuciones respectivas a la densidad de estados vibracionales por separado [Ec. (4.12)] como se ilustra en las Figuras 7.16 y 7.17. Existe un término de acoplamiento roto-traslacional que se muestra en la Figura 7.17 para el líquido y que solo tiene cierta importancia a frecuencias entre 2.4 y 4.5 THz; en consecuencia, se puede sencillamente ignorar en el vidrio a baja temperatura.

Las bandas observables en la densidad de estados se pueden asignar analizando por separado la contribución de cada uno de los átomos (Figura 7.18). A partir de las Figuras 7.16 y 7.18 se observa lo siguiente:

- (i) La función del centro de masas sigue un comportamiento proporcional a  $\omega^2$  a baja frecuencia (hasta unos 0.3 THz). A partir de ahí y hasta 0.85 THz todos los espectros calculados exhiben un exceso de estados vibracionales con respecto a un comportamiento de Debye ( $\propto \omega^2$ ). Más allá de 0.85 THz la dependencia con  $\omega$  es menor que  $\omega^2$ . Las mismas observaciones se aplican a los espectros de las FACV atómicas aunque las desviaciones con respecto a  $\omega^2$  aparecen a frecuencias ligeramente menores.
- (ii) Las contribuciones atómicas a las bandas centradas a 1.7, 3.6 y 6.5 THz son muy distintas como se puede apreciar en la Figura 7.18.
- (iii) El pico a 6.5 THz se debe casi exclusivamente a contribuciones rotacionales de los deuterios.
- (iv) Los picos a 1.7 y 3.6 THz se deben a contribuciones tanto traslacionales (centros de masa) como rotacionales. En especial el pico a 3.6 THz tiene una contribución muy importante de acoplamiento entre los dos movimientos. Así, por ejemplo, los átomos de carbono y oxígeno tienen contribuciones traslacional y rotacional

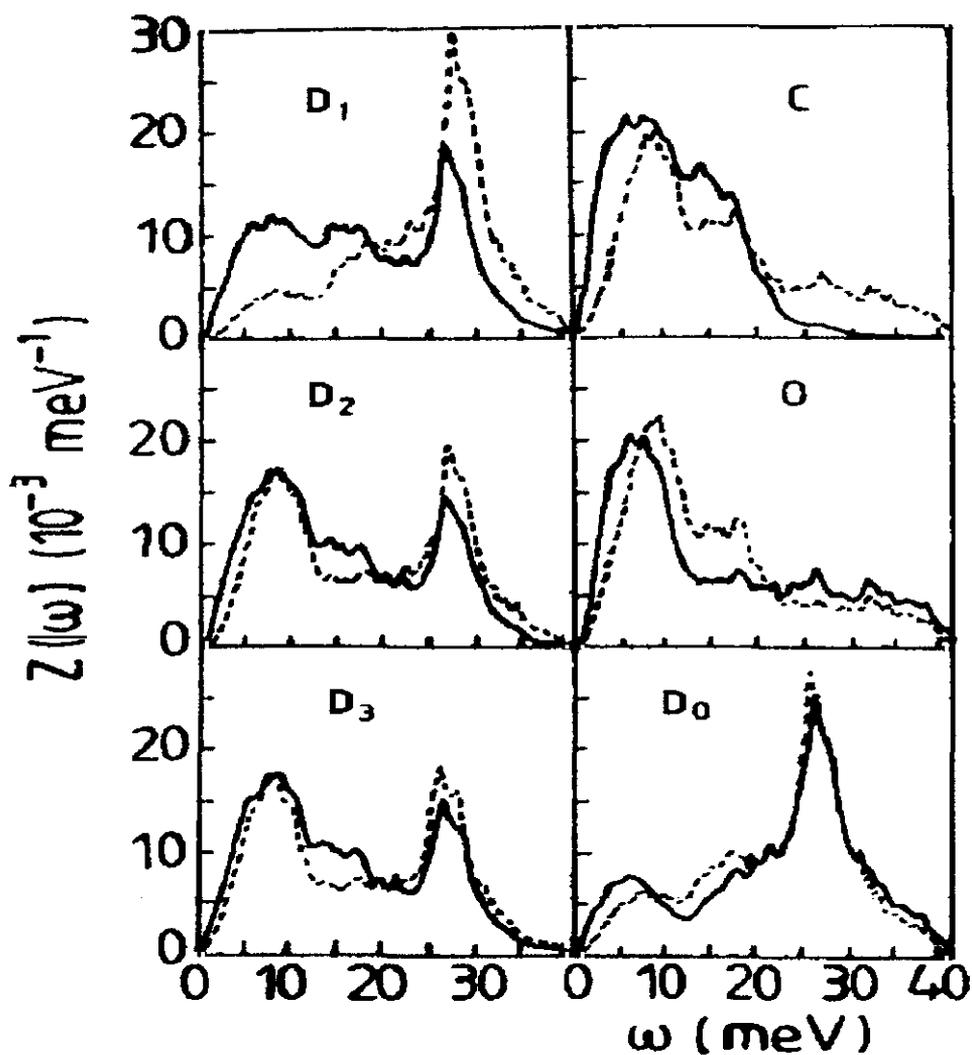


Figura 7.18: Espectros de las funciones de autocorrelación de velocidades atómicas para metanol amorfo a 35 K calculados a partir de la dinámica molecular. Los átomos se han etiquetado como en la Figura 3.1. Los espectros de las FACV totales se indican con líneas continuas mientras que los de las FACV rotacionales se indican con líneas a trazos. [Nota: 10 meV equivalen a 2.42 THz.]

casi idénticas pero el signo del acoplamiento es distinto y de ahí las diferencias en sus espectros de la FACV total. Fenómeno que también se puede observar con el deuterio hidroxílico y cualquiera de los deuterios metílicos.

También es posible obtener información similar a la proporcionada por los vectores de polarización a partir de las simulaciones por dinámica molecular. Así, una posible forma —no la única— de asignar los modos ópticos libracionales se basa en diseñar densidades microscópicas del tipo de la Ec. (4.22) escogiendo las  $a_i$  de manera que se satisfagan las condiciones<sup>6</sup>:

$$\begin{aligned} \sum_{i \in \alpha} a_{i\alpha} &= 0 \\ \sum_{i \in \alpha} a_{i\alpha} \vec{s}_{i\alpha}(t) &= (\text{cualquier vector intramolecular}) \end{aligned}$$

Como se vio en la Sección 4.2.3 la expansión a bajo  $Q$  de la FAC de este tipo de densidades tendrá la misma forma que la Ec. (4.25); es decir, a bajo  $Q$  la FAC es proporcional a la FAC de la componente longitudinal de la densidad microscópica del vector intramolecular seleccionado. En la Tabla 7.4 se dan los coeficientes  $a_i$  que seleccionan varios vectores intramoleculares: ejes principales de inercia ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$ ); junto con algunos otros vectores que yacen en el plano de los átomos C, O y D<sub>O</sub>.

Se han calculado los espectros de las FAC de las densidades microscópicas mencionadas más arriba para metanol-d4 a  $Q \approx 0.25 \text{ \AA}^{-1}$  y a 35 K de temperatura. Multiplicando estos espectros por  $\omega^2$  se consigue aumentar la intensidad en la región de altas frecuencias y a la vez eliminar las regiones elástica y cuasielástica de los espectros. Los resultados más importantes de este análisis se suman a continuación:

1. Vector  $\vec{a}$ : hay un pico a 2.2 THz y un hombro prominente en la región 3–5 THz.

<sup>6</sup>Obsérvese que, aunque estas densidades son coordenadas colectivas, al haber eliminado los términos de centro de masas permiten estudiar fundamentalmente los modos ópticos.

Atomo, $i$	Pesos $a_i$ para vectores						
	$\vec{a}$	$\vec{b}$	$\vec{c}$	$\vec{\mu}$	$\vec{r}_{CO}$	$\vec{r}_{D_0O}$	$\perp \vec{r}_{D_0O}$
C	-0.675	-0.305	0	0.297	1	0	1
O	0.563	1.416	0	-0.728	-1	-1	-0.546
D <sub>0</sub>	0.112	-1.111	0	0.431	0	1	-0.454
D <sub>1</sub>	0	0	0	0	0	0	0
D <sub>2</sub>	0	0	0.563	0	0	0	0
D <sub>3</sub>	0	0	-0.563	0	0	0	0

Tabla 7.4: Coeficientes que permiten obtener los vectores intramoleculares dados como combinación lineal de las coordenadas atómicas.

2. Vector  $\vec{b}$ : casi toda la intensidad espectral se concentra en un pico muy intenso a 6.5–7 THz.
3. Vector  $\vec{c}$ : aparecen dos picos resultados casi por completo a frecuencias de 2.2 y 6.5 THz, siendo este último más intenso.
4. Vector  $\vec{\mu}$ : es similar al vector  $\vec{c}$  aunque el pico a 2.2 THz es menos intenso y la intensidad en la región  $\sim 4$  THz es mayor.
5. Vector  $\vec{r}_{CO}$ : es muy similar al vector  $\vec{a}$ .
6. Vector  $\vec{r}_{D_0O}$ : similar al vector  $\vec{b}$  pero la intensidad en la región  $\sim 4$  THz es mayor.
7. Vector  $\perp \vec{r}_{D_0O}$ : similar a los vectores  $\vec{a}$  y  $\vec{r}_{CO}$  aunque la intensidad a 6.5–7 THz comienza a aumentar.

Para asignar los picos observados a rotaciones o libraciones específicas de la molécula haremos uso del principio heurístico siguiente: en toda rotación los puntos cercanos al eje de rotación apenas experimentan ese movimiento por lo que el pico estará ausente en los espectros correspondientes al eje de rotación. Si consideramos tres libraciones independientes (cada una alrededor de uno de los ejes principales de inercia) su asignación sería la siguiente:

- Pico a 6.5–7 THz: libración en torno al eje  $\vec{a}$  ( $\sim \vec{r}_{\text{CO}}$ ). Lo que explica que la intensidad de este pico sea aproximadamente proporcional a la componente del vector perpendicular a  $\vec{a}$ .
- Pico a 2.2 THz: libración en torno al eje  $\vec{b}$  ( $\sim \vec{r}_{\text{D}_2\text{O}}$ ). Razones similares a las anteriores, la intensidad del modo es mínima para estos vectores.
- Hombro a 4 THz: ¿libración en torno a  $\vec{c}$ ? Intensidad mínima para este eje.

Podemos correlacionar fácilmente estas libraciones con los vectores de polarización de la Tabla 7.3. Así, el pico a 2.2 THz en el amorfo corresponde *grosso modo* al modo de 3.5 THz en el policristal; el de 4 THz al de 4.9 THz (lo que explica su gran acoplamiento con la traslación); y por último el de 6.5–7 THz correspondería al segundo modo a 7.9 en el policristal. Por otra parte, Matsumoto y Gubbins [78] han calculado las FAC de las velocidades angulares por simulación para el modelo de potencial OPLS de Jorgensen. Tras descomponer la velocidad angular en sus componentes principales calculan las FAC para cada una de ellas por separado. Los picos de los correspondientes espectros corroboran nuestra asignación aunque debido a las diferencias en los modelos su libración alrededor del eje principal  $\vec{a}$  aparece a unos 17–18 THz (véanse los Apéndices C y D para la explicación de esta discrepancia).

### 7.2.3. Comparación de los cálculos con los experimentos

Comparando las densidades de estados experimental y calculada para el policristal se evidencia que para energías algo mayores que las del primer máximo de la distribución calculada (1.35 THz ó 5.6 meV) las contribuciones anarmónicas dominan en los datos experimentales a 135 K. Este hecho complica las comparaciones entre el experimento y los cálculos de DR ya que estos últimos se realizan dentro de la aproximación armónica.

Sin embargo, se observa una buena concordancia a bajas frecuencias; por ejemplo, en la posición del pico de menor energía. Además los resultados experimentales a 5 y 10 K (Figura 7.15) muestran una gran semejanza con los calculados vía simulación o dinámica reticular (Figura 7.16); como cabría esperar ya que a estas temperaturas la contribución anarmónica es muy pequeña.

Los cálculos de DR resultan especialmente valiosos para investigar el origen microscópico de los modos responsables de los picos principales de la densidad de estados. Para ello, se han calculado los factores de estructura inelásticos [es decir,  $S(Q, \omega = \text{cte})$ ] ya que cuando se calculan para las frecuencias de los picos aportan información sobre la longitud de coherencia de las excitaciones asociadas a ese pico. En este sentido, vale la pena recordar que a baja frecuencia se espera que las excitaciones evidencien su carácter acústico mediante factores de estructura inelásticos en fase con la magnitud  $Q^2 S(Q)$ . En cambio, otros tipos de excitaciones exhibirán picos centrados a valores de  $Q$  que definen una longitud de coherencia promedio para los modos responsables del pico en la densidad de estados. En la Figura 7.19 se presentan los factores de estructura inelásticos para frecuencias coincidentes con los picos de la densidad de estados calculada. A baja frecuencia se pueden observar dos picos a  $Q = 1.5$  y  $1.9 \text{ \AA}^{-1}$  que están en fase con la función  $Q^2 S(Q)$ , lo que indica que las excitaciones existentes a baja frecuencia son de naturaleza acústica. Sin embargo, al aumentar la frecuencia se pierde la concordancia de fase con  $Q^2 S(Q)$  como ocurre por ejemplo a  $3.5 \text{ THz}$ . A otras frecuencias aparecen picos a  $Q = 1.4$  y  $0.7 \text{ \AA}^{-1}$  que corresponden a distancias características de  $4.5$  y  $8.9 \text{ \AA}$  en el espacio real. De estos valores se puede deducir que la extensión espacial de las excitaciones no acústicas parece estar confinada a una región de unos  $10 \text{ \AA}$ . Este pequeño valor está en completo acuerdo con el carácter de osciladores de Einstein de muchos de los modos.

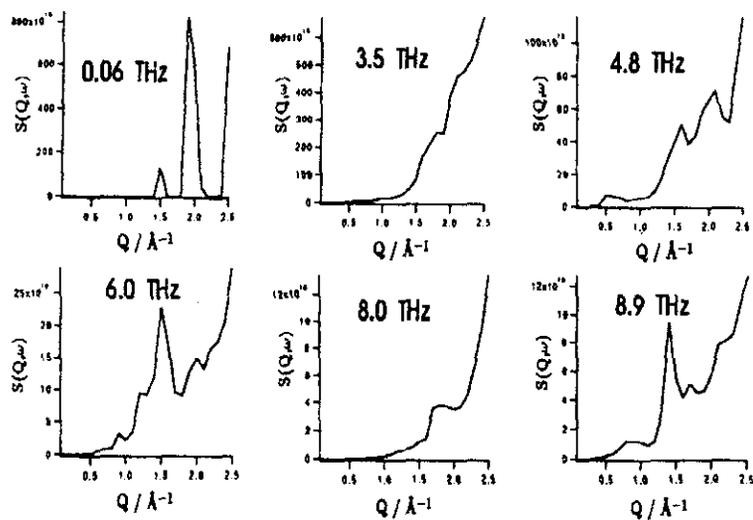


Figura 7.19: Factores de estructura inelásticos:  $S(Q, \omega = \text{cte})$ , para valores de la frecuencia coincidentes con los picos más intensos observados en la densidad de estados calculada mediante dinámica reticular.

Al comparar las densidades de estados calculadas por DM y DR se observan diferencias bastante representativas de las que se observan entre vidrios y policristales en el mundo real. En primer lugar, la densidad de estados calculada para el policristal sigue un comportamiento de Debye a baja frecuencia con  $\Theta_D = 162$  K, mientras que los resultados de DM para el vidrio se desvían de una ley  $\omega^2$ . En el vidrio simulado se puede observar con claridad un exceso de modos de baja frecuencia en relación al policristal; exceso que tiene su origen en la contribución de los centros de masa como puede apreciarse en las Figuras 7.16 y 7.17 (a pesar de que en estas figuras no se ha incluido la contribución del carbono y el oxígeno que continenen una mayor contribución de centros de masa que los deuterios).

Las densidades de estados  $Z(\omega)$  calculadas por DR y DM han sido empleadas para calcular el factor de estructura dinámico  $S(Q, \omega)$  —usando la aproximación de dispersión incoherente [Ec. (7.5)]— que se muestra en la Figura 7.20. En ambos casos

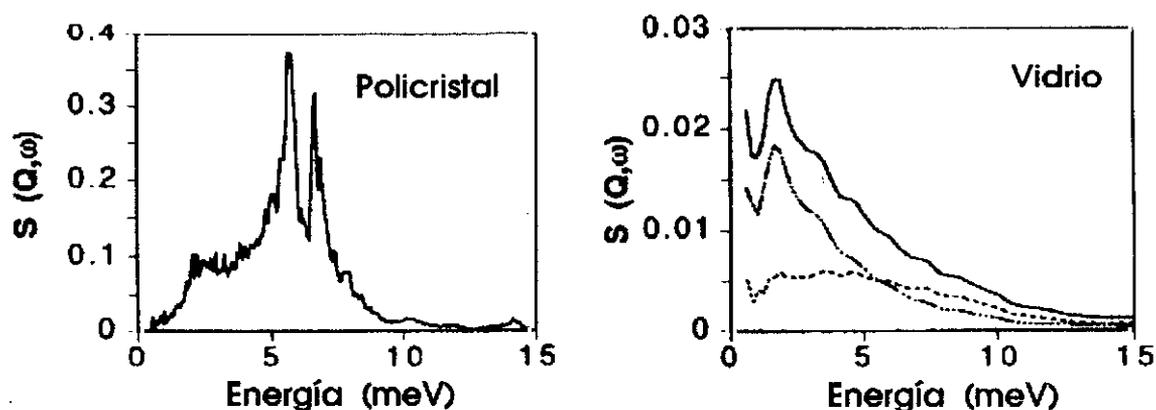


Figura 7.20: Factores de estructura dinámicos incoherentes,  $S_{inc}(Q, \omega)$ , calculados a partir de las densidades de estados,  $Z(\omega)$ , obtenidas por dinámica reticular para el policristal (izquierda) y dinámica molecular para el vidrio (derecha) para un valor de  $Q = 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ . En el caso del vidrio, la función total (línea continua) se ha descompuesto en sus componentes rotacional (línea discontinua) y de centros de masa (línea a trazos y puntos). Obsérvese como el pico de baja frecuencia visible en el vidrio se debe a la componente de centros de masa.

es visible un pico inelástico a baja frecuencia aunque las frecuencias son diferentes. En el policristal este pico aparece aproximadamente a 1.5 THz en buena concordancia con los resultados experimentales de la Figura 7.13 y está originado por los tres modos acústicos y algunos de los modos ópticos de menor frecuencia (véase la Tabla 7.3). Por otra parte, el pico a 0.5 THz que aparece en las muestras amorfas se debe a la parte de bajas frecuencias de la densidad de estados que como se mencionó anteriormente muestra un exceso de modos con respecto al policristal. Los resultados de DM permiten atribuir el origen de dicho exceso de modos a los movimientos de los centros de masas como se ve en la figura. Algunas otras características de los espectros experimentales se pueden correlacionar con los resultados de dinámica reticular como por ejemplo la banda ancha a 3 THz o el pico a 5–6 THz que aparecen en las densidades de estados experimentales a baja temperatura. Aunque tal correlación resulta un tanto dudosa a

menos que se corrobore por medio de cálculos empleando un modelo molecular flexible (véase el Apéndice D para una discusión más extensa del tema).

El uso concurrente de la dispersión inelástica de neutrones, los cálculos de dinámica reticular y las simulaciones por dinámica molecular ha permitido poner de manifiesto el carácter traslacional (por tanto, acústico) de los modos de exceso a baja frecuencia que constituyen unas de las características más universales de los vidrios. La dependencia con la temperatura de las intensidades inelásticas indica que las excitaciones son en gran medida armónicas. Por otra parte, al comparar el vidrio con el policristal se aprecia un ablandamiento de los modos en el amorfo. Este hecho puede explicarse invocando el desorden topológico característico del estado amorfo (tensiones locales junto con algún tipo de inestabilidad), o la aparición de movimientos muy anarmónicos.

#### 7.2.4. Capacidad calorífica

En la termodinámica de equilibrio la capacidad calorífica a volumen constante se define como

$$C_V(T) = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (7.6)$$

siendo  $E$  la energía interna del sistema. Esta definición no es aplicada con mucha frecuencia en el ámbito de la simulación por ordenador ya que es necesario realizar varios experimentos o *runs* para poder estimar numéricamente la derivada a volumen constante.

Otra vía para obtener  $C_V$  mediante simulación es a través de las fluctuaciones de la energía. En el caso de simulaciones que usan la técnica de la dinámica molecular,  $C_V$  se puede obtener a partir de las fluctuaciones de la energía cinética o potencial —recuérdese que ambas son idénticas en este colectivo—. Cheung ha obtenido una fórmula

<i>Run</i>	<i>T/K</i>	$C_V(T)$	$C_V^{an}(T)$	Observaciones
77	9.81	52.38	2.52	metanol-h4
78	9.92	59.97	1.80	metanol-h4 + torsión
76	10.20	50.18	0.32	
71	35.21	50.51	0.65	
66	104.47	52.25	2.39	
57	202.30	57.7	7.84	
89	202.74	58.12	8.26	
56	248.14	83.1	33.24	
68	296.31	73.0	23.14	
59	297.73	75.02	25.16	

Tabla 7.5: Valores de  $C_V$  (en  $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) obtenidos mediante la Ec. (7.7) para distintas simulaciones. Todas las simulaciones excepto aquellas de metanol-h4 tienen al menos 100 ps de longitud. La cuarta columna contiene las contribuciones anarmónicas calculadas como:  $C_V^{an}(T) = C_V(T) - 6R$  ( $\equiv C_V(T) - 7R$  para el *run* 78).

aplicable a moléculas rígidas no lineales dentro del marco de la mecánica estadística clásica [136]

$$C_V(T) = \frac{3R}{1 - \beta^2 \frac{\langle (\delta K)^2 \rangle}{3N_m}} \quad (7.7)$$

donde  $\beta = (k_B T)^{-1}$ ;  $\langle (\delta K)^2 \rangle$  es la desviación cuadrática media de la energía cinética total; y  $N_m$  es el número de moléculas. En la Tabla 7.5 se dan los valores calculados usando la Ec. (7.7) para una serie de simulaciones, las incertidumbres estadísticas son típicamente del 5–10% para este método cuando las simulaciones son largas.

Por tratarse de simulaciones clásicas,  $C_V$  no tiende a cero al disminuir la temperatura, como debiera, sino a  $6R$  para sustancias compuestas por moléculas rígidas no lineales. Esto es una consecuencia del hecho de que un sistema clásico se comporta como un sólido armónico a temperatura suficientemente baja; y del Principio de

Equipartición de la Energía. Por tanto, en este caso la ley de Dulong y Petit resulta aplicable a bajas temperaturas. En la Sección 2.5.1 se mencionaron los límites de aplicabilidad de los cálculos clásicos; en especial, se vio que la mecánica estadística clásica resulta aplicable solo para frecuencias menores que  $k_B T/h$  (valores numéricos de esta frecuencia límite a distintas temperaturas se dan en la Tabla 2.1). Teniendo en cuenta esta restricción resulta imperativo tratar el sistema cuánticamente o al menos aplicar alguna corrección cuántica a los cálculos clásicos.

En la aproximación armónica, el material se trata como un conjunto de osciladores armónicos independientes cuya distribución de frecuencias es precisamente igual a la densidad de estados. La capacidad calorífica se puede obtener a partir de esta ya que según la mecánica estadística cuántica

$$C_V^{ar}(T) = R \int_0^\infty d\nu Z(\nu) \left[ \frac{(\beta h \nu)^2 e^{\beta h \nu}}{(1 - e^{\beta h \nu})^2} \right] \quad (7.8)$$

donde la densidad de estados,  $Z(\nu)$ , está normalizada al número total de osciladores por molécula. La densidad de estados a introducir en la ecuación anterior puede ser obtenida experimentalmente, por ejemplo mediante dispersión de neutrones, o teóricamente, por ejemplo mediante cálculos de dinámica reticular.

Por otra parte, Berens *et al.* [137] han propuesto un método, basado también en la aproximación armónica, que permite hacer correcciones cuánticas a los resultados obtenidos por simulación usando la Ec. (7.6) o la (7.7). Esta corrección viene dada por

$$\begin{aligned} \Delta^{cl} C_V(T) &= R \int_0^\infty d\nu Z^{DM}(\nu) \left[ \frac{(\beta h \nu)^2 e^{\beta h \nu}}{(1 - e^{\beta h \nu})^2} - 1 \right] \\ &= C_V^{ar}(T) - nR \end{aligned}$$

donde  $n$  es el número de grados de libertad por molécula. En este caso, la densidad de estados  $Z^{\text{DM}}(\nu)$  es estimada mediante los espectros de las funciones de autocorrelación de velocidades atómicas

$$Z^{\text{DM}}(\nu) = 4\pi\beta \sum_{i=1}^{n_a} m_i \psi_i(2\pi\nu) \quad (7.9)$$

donde  $\beta = (k_{\text{B}}T)^{-1}$ ;  $\psi_i(2\pi\nu)$  es el espectro de la función de autocorrelación de velocidades del átomo  $i$ ; y la suma se extiende a todos los átomos de la molécula. Obsérvese que este método de corrección es exacto para sistemas armónicos.

La aproximación armónica [Ec. (7.8)], empleando densidades de estados experimentales y calculadas, ha sido aplicada con bastante éxito en el estudio de la capacidad calorífica del metanol amorfo realizado por el grupo de F J Bermejo [39,42]. En dicho estudio se ha efectuado un intento de reproducir la dependencia con la temperatura de la capacidad calorífica a volumen constante:  $C_V(T)$ . Las diversas capacidades caloríficas obtenidas se muestran en la Figura 7.21, donde también se han incluido datos de  $C_p$  (capacidad calorífica a presión constante) obtenidos por calorimetría adiabática [42].

En la figura puede verse que existen ciertas diferencias entre la capacidad calorífica calculada por DM y la calculada para el policristal (estado de referencia) por DR. Por debajo de 5 K el cristal exhibe aproximadamente un comportamiento  $T^3$  con una constante de proporcionalidad de  $10^{-3} \text{ J K}^{-4} \text{ mol}^{-1}$  aunque aparecen desviaciones con respecto a este comportamiento por debajo de 1 K. Los datos del vidrio simulado muestran mayor dependencia con la temperatura, siendo el coeficiente de  $T^3$  en este caso  $3.71 \times 10^{-3} \text{ J K}^{-4} \text{ mol}^{-1}$ ; aunque las desviaciones con respecto a una ley  $T^3$  son bastante grandes. Resulta posible describir la dependencia de  $C_V$  con la temperatura (hasta  $T = 5 \text{ K}$ ) introduciendo términos lineales y cuadráticos; sin embargo, los valores obtenidos para los coeficientes carecen de sentido físico ya que son negativos.

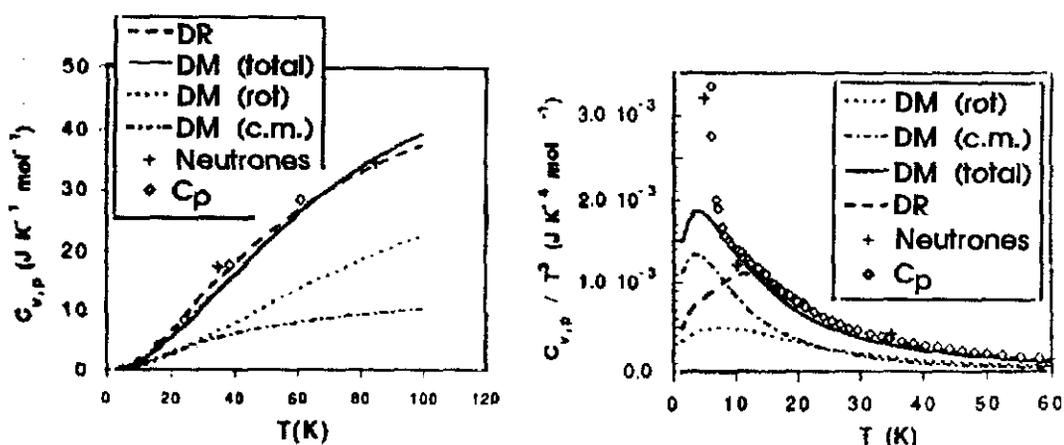


Figura 7.21: (Izquierda) Dependencia con la temperatura de la capacidad calorífica del metanol amorfo y policristalino obtenida por medio de la aproximación armónica. (Derecha) Idem de  $C_V/T^3$ . DR representa los resultados de dinámica reticular, DM los de dinámica molecular (total, y componentes rotacional y de centros de masa), los de dispersión inelástica de neutrones, y finalmente los puntos etiquetados como  $C_p$  representan los datos de calorimetría adiabática de la Ref. 42.

El hecho de que los datos calorimétricos experimentales sean mayores que los obtenidos a partir de la DM (especialmente al aumentar la temperatura) se podría interpretar como una indicación de la presencia de contribuciones anarmónicas que en la aproximación armónica de la Ec. (7.8) simplemente se desprecian. En el caso de la dinámica molecular, estas contribuciones fueron recopiladas en la Tabla 7.5 (cuarta columna) y *grosso modo* serían del orden de  $0\text{--}3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  para el amorfo, dependiendo de la temperatura. Otra diferencia entre los datos calorimétricos y los de simulación es la contribución de los modos internos, ausentes en las simulaciones ya que las moléculas se consideran cuerpos rígidos. La contribución de los modos internos se muestra en la Figura 7.22 y ha sido calculada empleando fórmulas estándar de la mecánica estadística cuántica y asumiendo que los modos intramoleculares no se acoplan con los intermoleculares. La única contribución intramolecular a la capacidad calorífica que resulta apreciable se debe a los modos de menor energía, principalmente: la torsión del

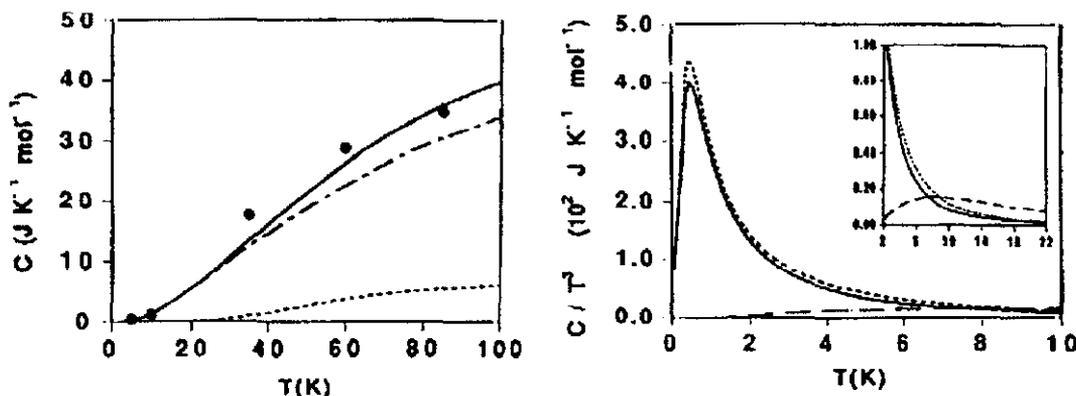


Figura 7.22: Comparación de  $C_V(T)$  calculada a partir de la simulación y los datos de neutrones. (Izquierda)  $C_V$ : círculos, neutrones; línea a trazos, contribución de los modos internos [42]; línea a puntos y trazos, resultado de dinámica molecular; línea continua, suma de ambas. (Derecha) La anomalía a baja temperatura de  $C_V/T^3$ : las líneas continua y a trazos cortos corresponden a datos de neutrones a 5 y 10 K, respectivamente; la línea de trazos largos corresponde a los resultados de simulación por DM.

grupo metilo alrededor del eje C–O, la vibración del enlace C–O, y los acoplamientos entre ambos. La contribución intramolecular viene dada por la expresión [42]:

$$C_V^{intra}(T) = R \left( \sum_i \frac{x_i^2 e^{x_i}}{(e^{x_i} - 1)^2} + Z_{tors}^{(2)}/Z_{tors}^{(0)} - (Z_{tors}^{(1)}/Z_{tors}^{(0)})^2 \right)$$

donde el sumatorio abarca los cuatro primeros modos de combinación debidos al acoplamiento de la vibración del enlace C–O con la torsión y las vibraciones de ángulos de enlace;  $Z_{tors}^{(0)}$  es la función de partición de los modos torsionales; y el resto de los símbolos vienen dados por

$$\begin{aligned} x_i &= E_i/k_B T \\ Z_{tors}^{(n)} &= \sum_l [(E_l - E_0)/k_B T]^n \exp[-(E_l - E_0)/k_B T] \\ E_l &= (l + \frac{1}{2})\hbar\omega_{tors} \\ \omega_{tors} &= 3\sqrt{V_0/2I_r} \end{aligned}$$

siendo  $E_t$  los niveles de energía torsionales que se calculan a partir de la barrera de potencial ( $V_0 = 48.3$  meV) y del momento de inercia reducido del grupo metilo ( $I_r = 5.232 \times 10^{-47}$  kg m<sup>2</sup>). La contribución debida al enlace C-O es completamente despreciable a las temperaturas consideradas; sin embargo, la contribución de la torsión es alrededor del 25% del valor de  $C_V$  a 100 K.

No obstante, se debe tener en cuenta que a baja temperatura las intensidades inelásticas son muy débiles; además, por debajo de 1 meV los datos de neutrones obtenidos con la resolución de los estudios presentes no pueden proporcionar valores suficientemente precisos como para calcular  $Z(\omega)$  con precisión debido a la dificultad de separar la vasta contribución elástica de la inelástica. En consecuencia, los datos a 5 y 10 K probablemente están sujetos a grandes errores difíciles de cuantificar (como parece indicar la Fig. 5 de la Ref. 42).

Una representación de  $C_V$  más conveniente para estudiar su comportamiento a baja temperatura es vía la función  $C_V/T^3$  (Figs. 7.21 y 7.22). Una primera observación acerca de estas figuras es que se observa un exceso de capacidad calorífica del vidrio con respecto del cristal a baja temperatura que da origen a un máximo bien definido a  $T = 4$  K. En cambio en el cristal solo es visible un pico bastante más ancho a  $T = 12$  K. Los resultados de DM se han descompuesto en sus contribuciones de centro de masas y rotación (de manera similar a como se hiciera con las densidades de estados) que también se muestran en la Fig. 7.21. Puede verse con claridad como la componente rotacional apenas exhibe curvatura y que la componente de centro de masas es la responsable del pronunciado pico a  $T = 4$  K. Así pues, en última instancia el exceso de modos traslacionales de baja frecuencia con respecto al cristal observado en las densidades de estados vibracionales es también responsable de las anomalías observadas en la dependencia de  $C_V$  con la temperatura. Los datos experimentales calorimétricos para

el vidrio también presentan un máximo a baja temperatura aunque mucho más alto que en los datos de simulación (fuera de escala en la Fig. 7.21). Posiblemente, las discrepancias se podrían explicar en base a efectos anarmónicos y/o efectos cuánticos que son dominantes a altas y bajas temperaturas, respectivamente. Resulta muy difícil separar los efectos de la anarmonicidad de los otros efectos característicos de los amorfos a baja temperatura; sin embargo, a baja temperatura la anarmonicidad de los movimientos se ve reducida y habría que buscar la razón de las discrepancias en aquellos efectos que una simulación completamente clásica no puede reproducir. Por ejemplo, en la Tabla 2.1 se muestra que, a  $T = 10$  K, la mecánica estadística clásica solo sería aplicable a excitaciones con energías menores de unos 0.2 THz (alrededor de 1 meV). Aunque quizás el problema no radica en la estadística clásica (al fin y al cabo la Ec. (7.8) es una fórmula cuántica) sino en la incapacidad de la mecánica newtoniana para dar cuenta de movimientos que involucran el efecto tunel. En efecto, esta contribución tiene una dependencia lineal en  $T$  y se piensa que es la dominante a temperaturas menores de 1 K en sistemas con dos estados; aunque, los datos calorimétricos [42] solo llegan hasta 5 K y por tanto no ha sido posible observar experimentalmente este término lineal.



# Capítulo 8

## Dinámica colectiva

Sin duda, la mejor manera de caracterizar el comportamiento colectivo es mediante el estudio de las funciones de autocorrelación de las fluctuaciones de las densidades y corrientes microscópicas colectivas introducidas en la Sección 4.2.2, así como de sus funciones espectrales. Experimentalmente estos estudios se pueden efectuar mediante, por ejemplo, la dispersión coherente de neutrones y las simulaciones por dinámica molecular. Las intensidades medidas en un experimento de dispersión de neutrones son proporcionales al factor de estructura dinámico,  $S(Q, \omega)$ ; mientras que las simulaciones permiten estudiar cualquier tipo de función de correlación temporal como las funciones de van Hove o las funciones intermedias de dispersión que, recuérdese, no son más que las transformadas de Fourier de  $S(Q, \omega)$ .

### 8.1. Dispersión inelástica de neutrones

#### 8.1.1. Metanol-d4 líquido

Algunos espectros representativos de los experimentos realizados en IN8 (véase la Sección 5.4.1) se muestran en la Figura 8.1. A modo de ejemplo de las dificultades

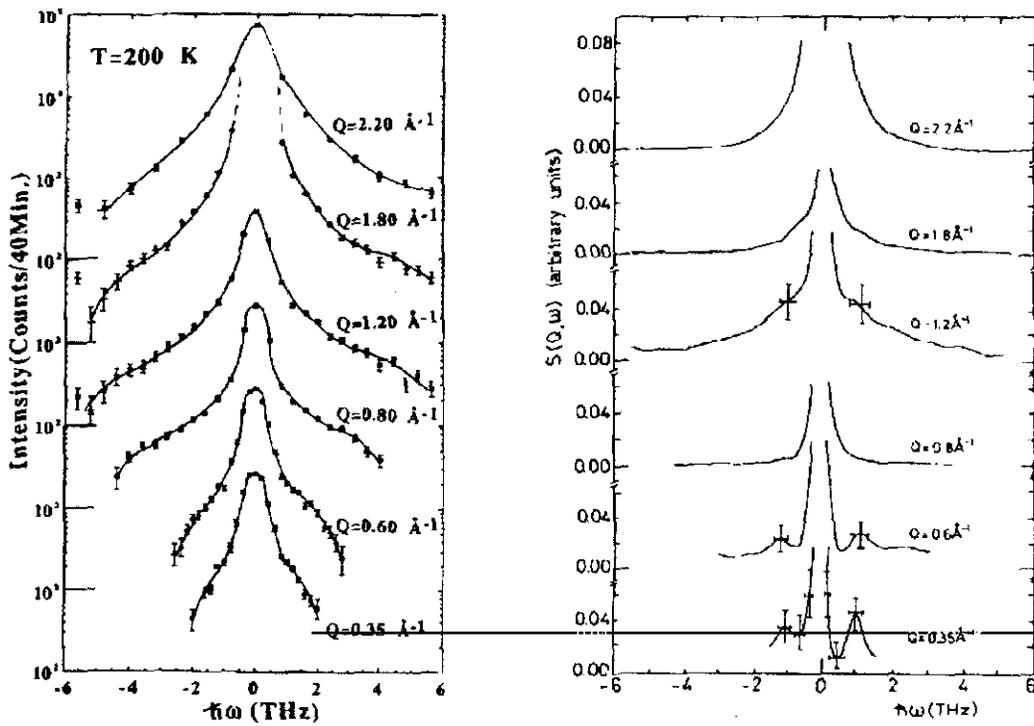


Figura 8.1: (Izquierda) Espectros en bruto (en escala logarítmica) correspondientes a los experimentos con metanol-d4 líquido realizados en IN8 (puntos). Las líneas son simplemente una interpolación para ayuda del lector.

Figura 8.2: (Derecha) Espectros deconvolucionados mediante el algoritmo MAXENT. El pico central es una componente cuasielástica con una anchura (estimada tras la deconvolución) aproximadamente igual a 0.05 THz.

experimentales que conlleva este tipo de estudios, en la Figura 8.3 se muestra uno de los espectros ( $Q = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ ) junto con la resolución experimental y un espectro cuasielástico medido en experimentos de media resolución efectuados en IN6 [69]. En la figura se puede apreciar que los espectros de metanol-d4 presentan cierta intensidad inelástica a frecuencias de aproximadamente 1 THz. Sin embargo, la intensidad inelástica es pequeña y resulta crucial tomar rigurosamente en cuenta los efectos debidos a la resolución. Para ello se han empleado dos métodos distintos:

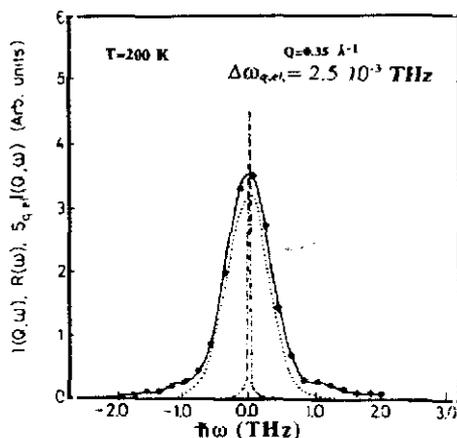


Figura 8.3: Espectro inelástico de baja resolución obtenido con el espectrómetro IN8 (puntos unidos por línea continua). La línea punteada es la resolución experimental medida con un estándar de vanadio. Por último, la línea a trazos y puntos es un espectro cuasielástico de la Ref. 69.

- Deconvolucionar los espectros experimentales para, así, obtener una estimación de los espectros subyacentes que no depende de ningún modelo.
- Analizar los datos experimentales usando modelos debidamente convolucionados con la resolución.

### Deconvolución de los espectros

La mayor virtud de este enfoque es que proporciona estimaciones de los espectros independientes de cualquier modelo. Por otra parte, en la Figura 8.1 puede verse que las alas inelásticas de los espectros —que es donde está contenida la información más relevante— son muy débiles. Por esta razón, los ajustes de los datos en términos de modelos se pueden beneficiar de cualquier conocimiento previo; por ejemplo, delimitando los posibles valores de los parámetros del modelo.

El algoritmo utilizado para la deconvolución se basa en la técnica de máxima entropía (MAXENT); y se escogió porque frente a situaciones similares en varios campos de la física es uno de los que permite obtener mejores resultados. Este algoritmo maximiza la función [71]:

$$H_{\lambda\mu} = \sum_{i=1}^M P_i \log(P_i/m_i) - \frac{\lambda}{2} \sum_{i=1}^M (F_i - D_i)^2 / \sigma_i^2 - \mu \left( \sum_{i=1}^M P_i - N \right)$$

donde el conjunto de valores  $\{P_i\}$  son los puntos del espectro deconvolucionado (a determinar);  $M$  es el número de puntos en el espectro experimental;  $\{m_i\}$  es una distribución de probabilidad *a priori* (que contiene toda nuestra información útil sobre el espectro);  $\{D_i\}$  son los datos experimentales con incertidumbres  $\{\sigma_i\}$ ; y finalmente  $\{F_i\}$  representa la convolución de  $\{P_i\}$  con la función resolución  $O(\omega)$ . Los multiplicadores de Lagrange,  $\lambda$  y  $\mu$ , se introducen para mantener un valor razonable del estadístico  $\chi^2$  y conservar el número de cuentas,  $N$ , en el espectro, respectivamente. Otros detalles del algoritmo se describen en la referencia 71.

La distribución *a priori* empleada fue simplemente la función  $S_{\text{QENS}}(Q, \omega)$  determinada en los estudios cuasielásticos de media resolución [69]. Una vez convolucionada con la resolución, la componente cuasielástica da cuenta de casi toda la intensidad observada entre  $\pm 0.6$  THz. La elección de esta distribución *a priori* implica asumir que los espectros carecen de estructuras inelásticas. Varios espectros deconvolucionados se muestran en la Figura 8.2. En ellos se observa que aparecen picos de Brillouin a frecuencias finitas hasta  $Q = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ ; a partir de  $Q = 0.9 \text{ \AA}^{-1}$  dichos picos aparecen sobreamortiguados y solo son visibles como una componente ancha centrada a frecuencia cero que se superpone al pico cuasielástico. La anchura aparente del modo sobreamortiguado se reduce de manera apreciable en las cercanías de  $Q = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$  (es decir, la región en que  $S(Q)$  es máximo). La posible existencia de una “relación de dispersión” se ha investigado representando la frecuencia del máximo de los picos laterales

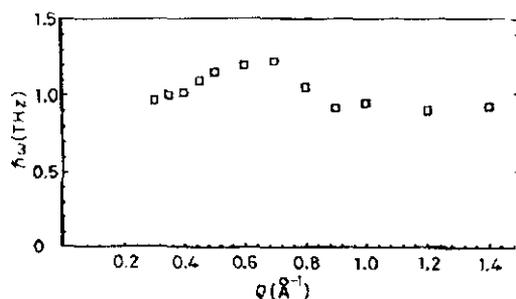


Figura 8.4: Frecuencia de los picos laterales de los factores de estructura dinámicos  $S(Q, \omega)$  deconvolucionados en función del momento transferido  $Q$ .

en función del momento transferido  $Q$  (Figura 8.4). En la región en que dichos picos están sobreamortiguados se ha utilizado la frecuencia del máximo de los espectros de la corriente longitudinal, calculados como:  $\omega^2 S(Q, \omega)/Q^2$ , ya que esta función exhibe picos laterales a cualquier valor de  $Q$ . Las frecuencias de los máximos no pueden identificarse con la frecuencia de las excitaciones ya que el amortiguamiento de los modos desplaza los máximos de los picos de la “frecuencia física” de la excitación; no obstante, proporcionan una primera aproximación que nos permite explorar la dependencia espacial de la excitación.

Finalmente, se ha estudiado la dependencia de los factores de estructura reconstruidos con la temperatura (Figura 8.5). De la figura puede verse claramente que al aumentar la temperatura los espectros se ensanchan considerablemente y el fondo de intensidad inelástica también aumenta ya que los estados excitados están más poblados. Además, los espectros a 300 K muestran que el amortiguamiento es suficientemente grande como para que los picos laterales de los espectros a  $Q = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$  apenas puedan ser resueltos.

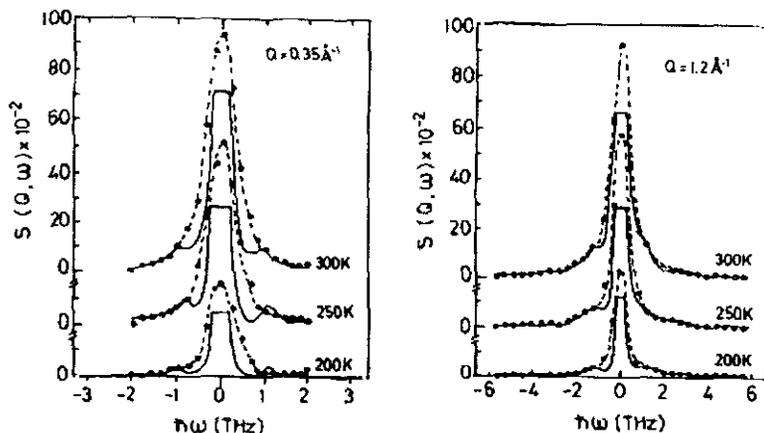


Figura 8.5: Dependencia de los espectros reconstruidos con la temperatura para  $Q = 0.35$  y  $1.2 \text{ \AA}^{-1}$ . Los puntos unidos por líneas discontinuas corresponden a los espectros medidos; mientras que las líneas continuas representan los espectros reconstruidos.

### Análisis de $S(Q, \omega)$ empleando modelos

Los espectros deconvolucionados se han comparado con un análisis de los factores de estructura dinámicos en términos de modelos. Se han empleado dos modelos diferentes para así poder establecer la posible dependencia de los resultados con respecto al modelo empleado. Tras especificar una función modelo  $f^{mod}(Q, \omega)$  para la componente inelástica en términos de unos pocos parámetros, las intensidades experimentales se comparan con las computadas mediante la expresión:

$$I^{mod}(Q, \omega) = S_{cm}(Q) \exp(-\mu Q^2) \left\{ C_1 S_{QENS}(Q, \omega) + C_2 \frac{\beta \hbar \omega}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} f^{mod}(Q, \omega) \right\} \otimes O(\omega) \quad (8.1)$$

donde  $S_{cm}(Q)$  es el factor de estructura estático para centros de masa; la exponencial es un término de Debye-Waller con amplitud  $\mu$ ; y  $\otimes$  representa una convolución en frecuencia con la función resolución  $O(\omega)$  medida experimentalmente. El factor de estructura estático puede obtenerse de experimentos de difracción de neutrones o simulaciones

por ordenador; mientras que la amplitud del término de Debye-Waller y la contribución cuasielástica  $S_{\text{QENS}}(Q, \omega)$  pueden tomarse de los estudios cuasielásticos descritos en el capítulo anterior. El factor que precede a la función modelo es la corrección de balance detallado semiclásica debida a Lovesey, ya que los dos modelos considerados en nuestro estudio son clásicos. Este modelo puede considerarse una generalización para el caso de líquidos moleculares del modelo empleado para monoatómicos, habiéndose sustituido el pico elástico central por la función de respuesta cuasielástica.

El primer modelo considerado proviene de la hidrodinámica linearizada y su límite de validez se extiende hasta momentos transferidos en que el amortiguamiento del sonido es del orden de  $c_0 Q$ , siendo  $c_0$  la velocidad adiabática del sonido. Este modelo fue escogido en parte debido a que fue previamente empleado para analizar los experimentos de dispersión inelástica de neutrones del agua líquida [12]. El modelo viene especificado en términos de la frecuencia armónica  $\omega_j$  y del amortiguamiento  $\Gamma_j$  de un oscilador armónico amortiguado:

$$f^{\text{mod}}(Q, \omega) = \frac{\Gamma_j}{(\omega^2 - \omega_j^2)^2 + (\Gamma_j \omega)^2} \quad (8.2)$$

En todo momento se debe tener en cuenta el límite de validez del modelo ya enunciado. Además, cuando el modo se torna sobreamortiguado solo resulta posible estimar el cociente  $\omega_j/\Gamma_j$ . Los valores de las frecuencias armónicas y del amortiguamiento obtenidos mediante ajustes de las intensidades experimentales con el modelo se muestran en la Figura 8.6 junto con los resultados obtenidos para  $Q \leq 1.0 \text{ \AA}^{-1}$  por Teixeira *et al.* [12] para el agua.

El segundo modelo empleado se basa en una aproximación viscoelástica debida a Lovesey [4] que representa una variante de la familia de teorías basada en la hidrodinámica generalizada. Este modelo trata de extender el dominio de aplicación

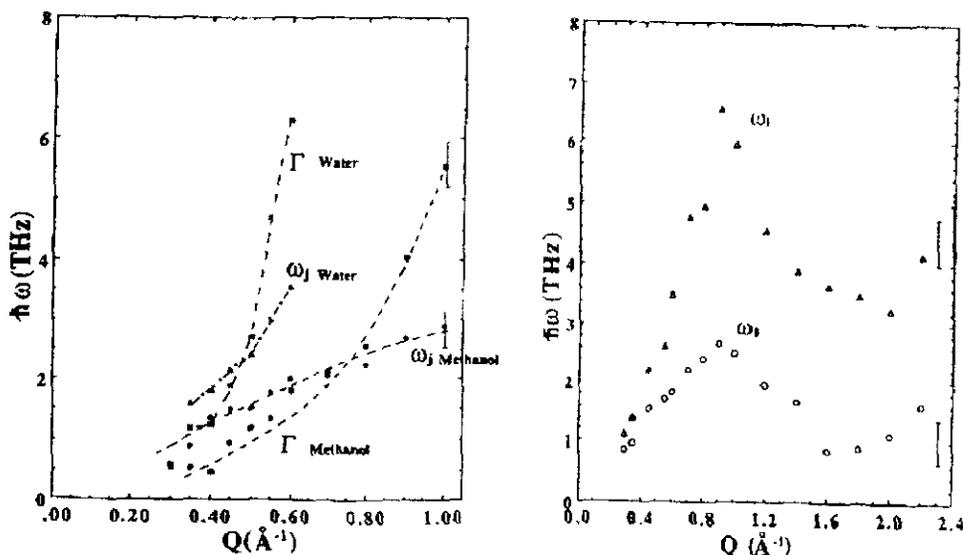


Figura 8.6: (Izquierda) Frecuencias y amortiguamientos armónicos en función del momento transferido usando el modelo del oscilador amortiguado. Los datos corresponden a metanol-d4 a 200 K [71] y a agua pesada a temperatura ambiente [12] como se indica en la figura.

Figura 8.7: (Derecha) Momentos reducidos segundo y cuarto,  $p_0(Q)$  y  $p_4(Q)$ , de la componente viscoelástica estimados mediante ajustes de las intensidades experimentales del metanol-d4 líquido a 200 K. Los errores son del orden de  $\pm 0.4$  THz para ambas magnitudes.

hasta la región cinética y es una adaptación de la fórmula de tres polos, a la que se ha añadido la contribución cuasielástica, de una manera heurística, para mejorar el comportamiento del modo térmico (línea elástica) ya que la aproximación viscoelástica no predice un comportamiento adecuado de este modo. De hecho, los parámetros obtenidos mediante ajustes con el modelo viscoelástico muestran que la anchura del pico térmico viscoelástico es de solo unos pocos GHz en todo el intervalo de  $Q$  estudiado y, por tanto, es necesario introducir la respuesta cuasielástica.

La componente viscoelástica del modelo se formula en términos de los momentos

reducidos del factor de estructura dinámico

$$f^{mod}(Q, \omega) = \frac{p_0^2(p_\ell^2 - p_0^2)\tau}{[\omega\tau(\omega^2 - p_\ell^2)]^2 + (\omega^2 - p_0^2)^2} \quad (8.3)$$

donde los parámetros<sup>1</sup>:  $p_0$ ,  $p_\ell$  y  $\tau$  son los momentos reducidos segundo y cuarto (respectivamente), y el tiempo de relajación maxweliano que, para mantener el número de parámetros libres del modelo lo más reducido posible, se ha estimado por medio de una aproximación también debida a Lovesey [4]

$$\tau^{-1} = 2 \left( (p_\ell^2 - p_0^2)/\pi \right)^{1/2}. \quad (8.4)$$

Ajustando por mínimos cuadrados las secciones eficaces experimentales con el modelo se obtienen estimaciones de los parámetros libres del modelo; fundamentalmente los momentos reducidos de la componente viscoelástica que se muestran en la Figura 8.7.

### Comparación de ambos métodos

A partir de los resultados presentados en las figuras 8.6 y 8.7 se puede apreciar que las frecuencias armónicas,  $\omega_j(Q)$ , del modelo hidrodinámico linearizado coinciden razonablemente con los segundos momentos reducidos,  $p_0(Q)$ , del modelo viscoelástico a bajo  $Q$  (hasta  $0.6 \text{ \AA}^{-1}$ ). Esta coincidencia es comprensible si se tiene en cuenta que a bajo  $Q$  los dos modelos son válidos y los dos conjuntos de parámetros tienen significado físico. A partir de  $Q \simeq 0.6 \text{ \AA}^{-1}$  el modelo hidrodinámico se viene abajo ya que el modo se torna sobreamortiguado y los parámetros no se pueden determinar con fiabilidad suficiente sino solo su cociente. La aproximación viscoelástica en cambio

<sup>1</sup>Obsérvese que todos los parámetros del modelo viscoelástico (y del oscilador amortiguado) son implícitamente funciones del momento transferido  $Q$ .

resulta aplicable en un intervalo de momentos transferidos más amplio (de hecho en todo el intervalo de  $Q$  explorado en los experimentos).

En el límite  $Q \rightarrow 0$  la ecuación (4.39) permite estimar la velocidad isoterma,  $c_T$ , del sonido a partir de  $p_0(Q)$ . Mientras que, en el mismo límite, la frecuencia armónica permite estimar la velocidad adiabática,  $c_0 = \sqrt{\gamma} c_T$  (siendo  $\gamma$  el cociente de los calores específicos, que es del orden de uno para el metanol). Extrapolando a  $Q \rightarrow 0$  el comportamiento de  $\omega_j$  y/o de  $p_0$  se obtiene una velocidad de propagación del sonido de  $2450 \pm 215$  m/s, que resulta ser bastante mayor que la obtenida en experimentos recientes de dispersión de luz (1460 m/s) [72]. En el caso, del agua se ha postulado la existencia de excitaciones adicionales de alta frecuencia con carácter propagativo que coexisten con el sonido normal para explicar un fenómeno similar [12, 13]. Aunque tampoco se puede descartar la posibilidad de que se trate simplemente de una prolongación del sonido normal (con dispersión positiva) en la región cinética como predicen las teorías hidrodinámicas generalizadas. Por tanto, resulta necesario disponer de mayor información, obtenida por ejemplo mediante simulaciones por ordenador, para tratar de explicar este comportamiento. Aunque los resultados parecen ser consistentes con una dispersión positiva del sonido y no requerir la introducción de modos de alta frecuencia específicos de fluidos moleculares.

Por su parte el cuarto momento reducido permite estimar la velocidad de propagación de las ondas perfectamente elásticas (límite de alta frecuencia) vía la expresión

$$c_\infty = \lim_{Q \rightarrow 0} \omega_\ell(Q)/Q$$

Extrapolando los valores de  $p_\ell(Q)$  a  $Q \rightarrow 0$  se obtiene una velocidad a alta frecuencia,  $c_\infty = 3298 \pm 183$  m/s. La magnitud de este valor refuerza la hipótesis de la dispersión positiva como responsable de las anomalías, ya que incorporando constantes

elásticas dependientes de  $Q$  la aproximación viscoelástica da cuenta sin dificultad de tales efectos.

En el límite  $Q \rightarrow 0$  también resulta posible efectuar una comparación entre los términos de amortiguamiento de ambos modelos. Para ello basta tener en cuenta que para  $\gamma \approx 1$  se verifica la siguiente igualdad [71]:

$$2\Gamma_j = \lim_{Q \rightarrow 0} \frac{p_l^2 - p_0^2}{Q} \tau.$$

Usando los valores de los momentos viscoelásticos obtenidos mediante los ajustes resulta evidente que la relación anterior no reproduce los resultados obtenidos empleando el modelo hidrodinámico sino que se obtienen valores del amortiguamiento bastante por encima de estos. En este punto resulta adecuado recordar los límites en que cada modelo predice que los modos devienen sobreamortiguados. Usualmente el criterio se basa en la existencia de máximos locales en la función modelo, en este caso se obtiene

$$2\omega_j^2 > \Gamma_j^2 \quad (\text{modelo hidrodinámico})$$

$$3p_0^2 > p_l^2 \quad (\text{modelo viscoelástico})$$

Los datos presentados en las Figuras 8.6 y 8.7 establecen que estos límites son  $Q \approx 0.8 \text{ \AA}^{-1}$  para el modelo hidrodinámico y  $Q \approx 0.55 \text{ \AA}^{-1}$  para el viscoelástico. Un criterio independiente para establecer este límite se obtiene inspeccionando los espectros deconvolucionados con la técnica MAXENT que fueron presentados en la Figura 8.2. Si consideramos que los modos están sobreamortiguados cuando cualquiera de los dos picos (ganancia o pérdida de energía) desaparece en los espectros, entonces se ve que la frontera es  $Q \approx 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ , en razonable acuerdo con los resultados del modelo viscoelástico.

La frecuencia del máximo de los picos  $\omega_m(Q)$  presentados en la Figura 8.4 se puede comparar con aquellas predichas por ambos modelos:

$$\omega_m = \begin{cases} \omega_j - \Gamma_j^2/2 & \text{(hidrodinámico)} \\ [\{2p_l^2 - \tau^{-2} + [p_l^4 + \tau^{-4} - 2\tau^{-2}(2p_l^2 - 3p_0^2)]\}/3]^{1/2} & \text{(viscoelástico)} \end{cases}$$

Para el modelo del oscilador amortiguado se observa una buena concordancia a  $Q = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$  pero a  $0.6 \text{ \AA}^{-1}$  la frecuencia predicha solo se puede reconciliar con la observada si asumimos que  $\Gamma_j$  es sustancialmente menor que el valor obtenido mediante los ajustes (1.06 THz frente a 1.8 THz). Por otra parte, el modelo viscoelástico predice frecuencias del pico algo más altas que las de la Figura 8.4 ( $\omega_m = 1.22$  y  $1.33$  THz para  $Q = 0.35$  y  $0.6 \text{ \AA}^{-1}$ ) aunque la forma de la “relación de dispersión” se reproduce cualitativamente en la región en que la excitación no está sobreamortiguada.

### 8.1.2. Metanol-d4 amorfo

#### Estudios de baja resolución en IN8

El primer paso en el análisis de los datos de IN8 (sección 5.4.2) consistió en ajustar las intensidades experimentales —figura 8.8— con el modelo del oscilador amortiguado descrito en la sección anterior [ecuaciones (8.1) y (8.2)]. Sin embargo, un único oscilador resultó insuficiente para reproducir satisfactoriamente los datos experimentales del amorfo y fue necesario introducir una nueva componente espectral [véase la Ec. (8.5) más adelante]. Los nuevos datos del líquido a 200 K (que sirvieron de referencia) también fueron analizados empleando el modelo viscoelástico simplificado —ya descrito— ya que el gran amortiguamiento existente en el líquido hace inútil el modelo hidrodinámico linearizado (oscilador amortiguado).

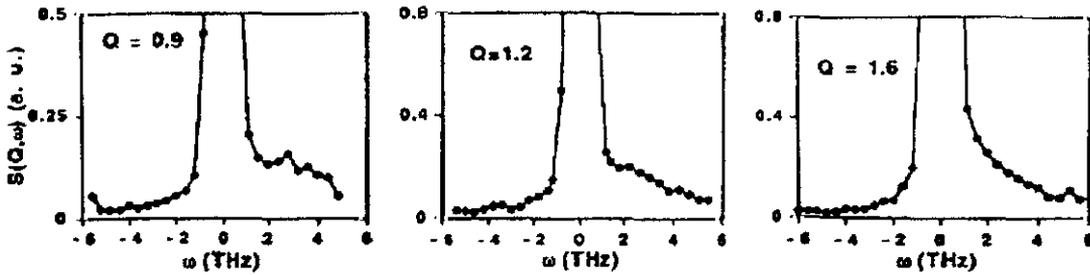


Figura 8.8: Conjunto de espectros representativos de los experimentos en IN8. Los puntos corresponden al vidrio a 60 K y las líneas son simplemente interpolaciones entre ellos (guías visuales).

Los parámetros más relevantes obtenidos en los ajustes concuerdan con los obtenidos a partir de los experimentos de dispersión de luz [43, 72]; siendo las velocidades del sonido a frecuencias cero e infinita de 1460 y 2600 m/s, respectivamente. La parte a bajo  $Q$  de la relación de dispersión permite obtener valores similares de la velocidad del sonido. Los momentos reducidos segundo y cuarto obtenidos en los ajustes con el modelo viscoelástico se muestran en la Figura 8.9.

El modelo viscoelástico también resultó incapaz de describir los espectros del amorfo y a la vez de proporcionar parámetros físicamente significativos para un amorfo. Posteriormente, se encontró que las intensidades de los espectros del amorfo se podían reproducir de forma adecuada siempre que se introdujese una componente débil centrada a frecuencia cero y con una semianchura de unos pocos THz. Por lo tanto, los espectros se analizaron empleando el modelo de la Ec. (8.1) donde ahora el modelo viene representado por la función:

$$f^{mod}(Q, \omega) = \frac{\Gamma_j}{(\omega^2 - \omega_j^2)^2 + (\Gamma_j \omega)^2} + C_3 \frac{\Upsilon}{\omega^2 + \Upsilon^2} \tag{8.5}$$

donde los únicos parámetros nuevos son la intensidad de la componente extra,  $C_3$ , que se asume lorentziana y su semianchura:  $\Upsilon$ . El desorden topológico característico de

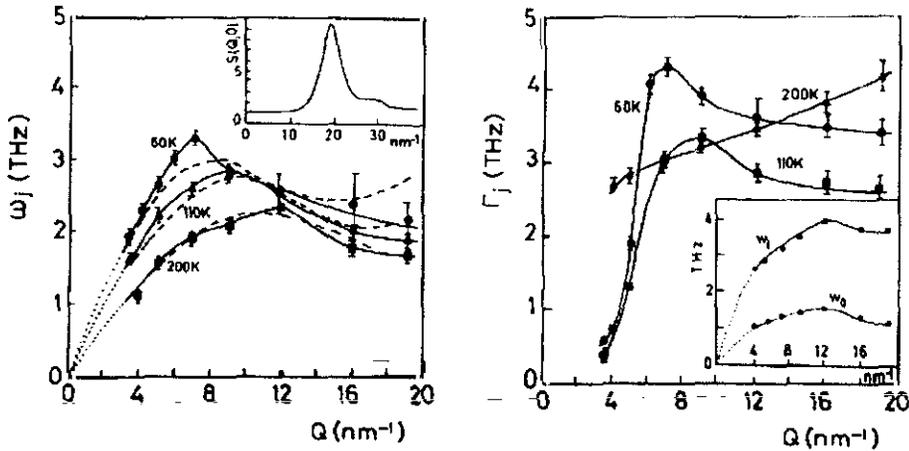


Figura 8.9: Frecuencias armónicas y amortiguamientos en función del momento transferido  $Q$  para metanol líquido (200 K) y amorfo (60 y 110 K). También se muestran los momentos reducidos obtenidos con el modelo viscoelástico en el recuadro pequeño.

los vidrios hace que los modos cristalinos degeneren en una distribución de modos con frecuencias parecidas. Por lo tanto, las estructuras inelásticas observadas representan envolventes de estos modos y las anchuras  $\Gamma_j$  contienen dos componentes: una homogénea debida al amortiguamiento de los modos individuales; y otra inhomogénea atribuible a la distribución de frecuencias de un mismo modo en el vidrio.

Los resultados obtenidos empleando este modelo se presentan en las figuras 8.9 (frecuencias y amortiguamientos armónicos) y 8.10 (semianchura de la componente central extra). En la Figura 8.9 puede verse que los máximos de las tres relaciones de dispersión para la frecuencia armónica:  $\omega_j$ , aparecen a valores de  $Q$  distintos: 0.7, 0.9 y 1.2  $\text{\AA}^{-1}$  (y no a un valor próximo a  $Q_p/2$  para todas las temperaturas como cabría esperar de argumentos basados en la zona de Brillouin correspondiente); y todas ellas presentan un mínimo en la vecindad de  $Q_p$  (es decir, del valor de  $Q$  a que  $S(Q)$  tiene su máximo principal). La velocidad del sonido se puede estimar a partir de  $\lim_{Q \rightarrow 0} \omega_j(Q)/Q$ ; obteniéndose 1579, 1913 y 2250 m/s para temperaturas de 200, 110 y 60 K, respectivamente.

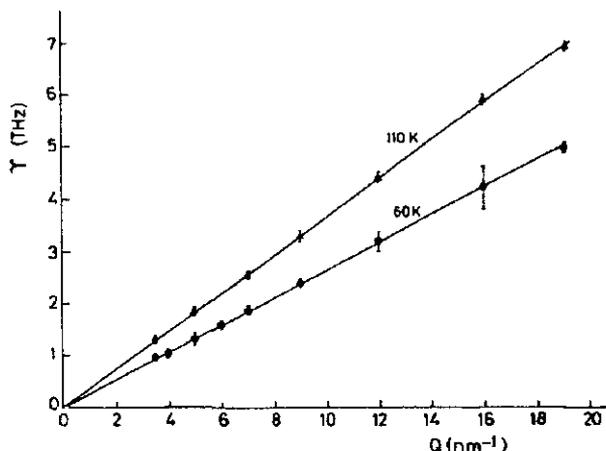


Figura 8.10: Semianchuras a mitad del máximo de la componente lorentziana central para  $T = 60$  y  $110$  K.

Los factores de amortiguamiento también exhiben un máximo característico en el amorfo que prácticamente coincide con el de la relación de dispersión. Como puede apreciarse en la gráfica este máximo no aparece en el líquido y puede considerarse como una señal del paso de un régimen de propagación libre a un comportamiento más localizado. La distancia de esta transición es alrededor de  $9 \text{ \AA}$  a una temperatura de  $60 \text{ K}$  y  $7 \text{ \AA}$  a  $110 \text{ K}$ . Contrariamente a lo que predicen los cálculos que emplean modelos simples, el amortiguamiento disminuye a partir de la transición aunque no se comprenden las causas de este comportamiento. Por otra parte, el amortiguamiento a  $200 \text{ K}$  se desvía de una dependencia en  $Q^2$  como la observada en el caso del alcohol puro [71] (véase la Sección 8.1.1). Pudiéndose correlacionar este comportamiento con las propiedades anómalas de la atenuación del sonido observadas recientemente mediante dispersión de luz a la misma temperatura [72].

La dependencia con la temperatura de los factores de amortiguamiento también resulta anómala ya que como puede verse en la Figura 8.9 es menor a  $110 \text{ K}$  que a  $60$

K; aunque este comportamiento está correlacionado con las anomalías en las anchuras de los espectros de Brillouin observadas en la mayoría de los vidrios moleculares.

Finalmente, la existencia de una componente central cuasielástica en los espectros de alta frecuencia de varios vidrios se conoce desde hace tiempo tanto desde el punto de vista experimental como teórico. La mayoría de los datos experimentales confirman la existencia de una componente lorentziana central en los espectros cuasielásticos de los vidrios; aunque su origen físico sigue siendo un misterio. La dependencia con  $Q$  y con la temperatura de la anchura de esta componente para metanol/6% agua se muestra en la Figura 8.10 donde puede apreciarse una dependencia lineal con  $Q$ . Mientras que su dependencia con la temperatura parece sugerir que el responsable de esta componente pudiera ser algún tipo de proceso difusivo o de saltos. Sin embargo, en un vidrio no es posible invocar mecanismos de difusión de masa que expliquen esta componente; no obstante, el hecho de que dicha componente sea específica del vidrio (no puede ser observada en el líquido) permite afirmar que su origen es algún proceso específico de los vidrios aún por determinar.

### Estudios de alta resolución en IN6

La serie de experimentos en el espectrómetro IN6 [38] tuvo como objetivo principal estudiar en mayor detalle —empleando mayor resolución en energía— la componente central cuasielástica observada en los estudios previos en IN8 [37] que se acaban de describir. Ya que dicha componente se reveló como una de las características más distintivas del estado vítreo. Las secciones eficaces medidas se calibraron a una escala común usando los valores del factor de estructura elástico  $S(Q, \omega = 0)$  obtenidos en la serie de experimentos en IN8. Por otra parte, los factores de Debye-Waller, estimados a partir de la dependencia de la línea elástica con  $Q$ , sirvieron para acotar la

contribución multifonónica. Esta fue evaluada por medio de la aproximación gaussiana que se describe en la Ref. 4 y empleando la densidad de estados vibracionales “medida experimentalmente” en el lugar del espectro de excitaciones. Una vez calculada, la contribución multifonónica resultó ser despreciable para temperaturas menores de 10 K pero aumenta considerablemente al subir la temperatura (aunque en el intervalo de energías transferidas que se considera en nuestro estudio se mantiene bastante pequeña).

En la Figura 8.11 se muestran algunos espectros a ángulo constante representativos de las medidas de tiempo de vuelo para metanol amorfo a dos temperaturas (60 y 110 K) y el policristal (135 K). En ellos puede apreciarse claramente la presencia de picos inelásticos completamente resueltos que pueden ser observados hasta temperaturas de 35 K. Al cristalizar, los picos se desplazan a frecuencias mayores que en el vidrio. En ambas fases se observa que la intensidad de los picos decrece más allá del límite de zona ( $Q_p/2$ ) y es mínima a  $Q_p$ . Tras convertir los espectros a ángulo constante a  $Q$  constante por medio de programas estándar [38] se procedió a estimar la dispersión de los picos. Para ello, en la Figura 8.12 se ha representado la frecuencia del máximo de los picos de  $S(Q, \omega)$  en función del momento transferido a varias temperaturas. La relación de dispersión obtenida se parece mucho a las observadas en otros vidrios (por ejemplo en los vidrios metálicos) en que también se observa un mínimo a  $Q_p$ . Sin embargo, se observan grandes diferencias con respecto a las medidas obtenidas en IN8 empleando mayor energía incidente ya que las frecuencias de los máximos son bastante menores que las observadas en aquel caso (compárense, por ejemplo, las figuras 8.9 y 8.12). Además, la presencia de esta segunda excitación de menor energía podría explicar la necesidad de introducir una segunda componente central en la Ec. (8.5) así como algunas de las anomalías observadas en la dependencia con  $Q$  del amortiguamiento de los modos acústicos. Por otra parte, como ya se observara en los factores de estructura a

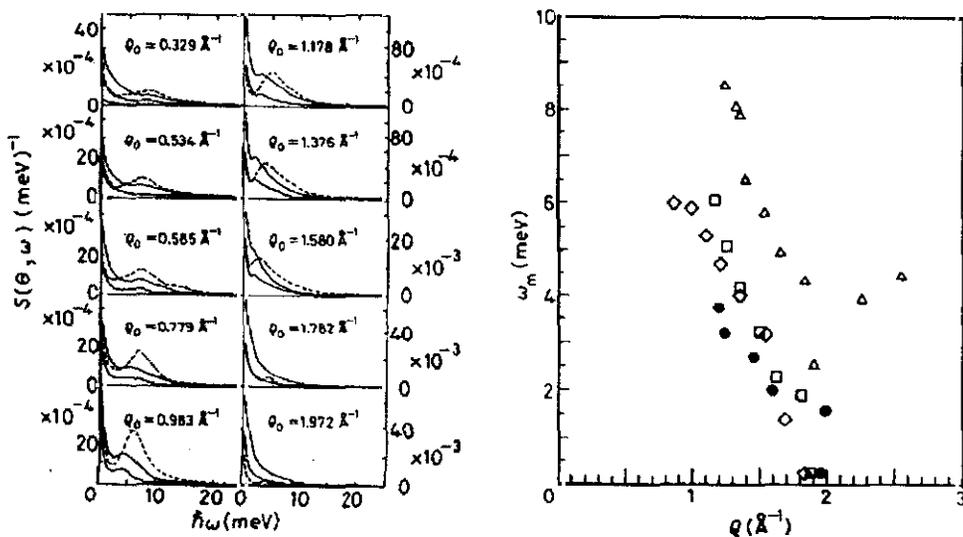


Figura 8.11: (Izquierda) Factores de estructura dinámicos a ángulo constante  $S(\Theta, \omega)$  para metanol-d4 a 60 K (líneas continuas inferiores), 110 K (idem superiores) y 135 K (líneas a trazos). La contribución de la dispersión múltiple para  $Q = 0.329 \text{ \AA}^{-1}$  y la contribución multifonónica (hasta décimo orden) para  $Q = 1.98 \text{ \AA}^{-1}$  se muestran como líneas punteadas.

Figura 8.12: (Derecha) Frecuencias de los picos de  $S(Q, \omega)$  en función del momento transferido  $Q$  a varias temperaturas.  $\bullet T = 35 \text{ K}$ ,  $\square T = 60 \text{ K}$ ,  $\diamond T = 110 \text{ K}$ , y  $\triangle T = 135 \text{ K}$  (policristal).

ángulo constante las frecuencias de los picos son menores en las muestras amorfas que en el policristal en todo el intervalo de  $Q$  explorado.

Las frecuencias de los máximos observados en la función  $\omega^2 S(Q, \omega)$  —corriente longitudinal— se muestran en la Figura 8.13 como una función del momento transferido  $Q$  y para ambas series de experimentos (IN8 e IN6). En la misma figura se han incluido los máximos de los espectros de la corriente longitudinal calculada mediante DM. Hasta  $Q \approx 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  se observa una concordancia muy buena entre las frecuencias observadas por dispersión de neutrones en IN8 y aquellas calculadas por simulación. Al aumentar  $Q$  aparecen desviaciones entre ambos conjuntos de datos ya que los modos

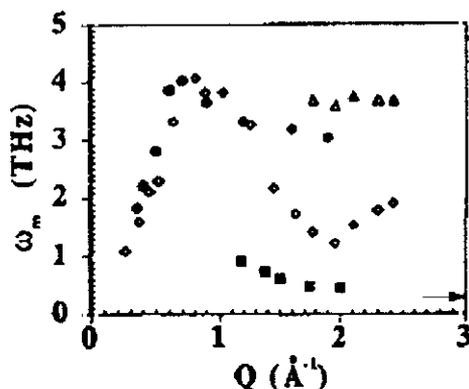


Figura 8.13: Frecuencias de los máximos en la componente coherente de la corriente longitudinal ( $\omega^2 S_{coh}(Q, \omega)$ ) en metanol amorfo. Los máximos observables en los resultados de simulación (hasta 5 THz) se indican con  $\diamond$  y  $\triangle$ . Los resultados de baja resolución de IN8 se representan por  $\bullet$  y los de alta resolución de IN6 a 35 K mediante cuadrados negros. La flecha indica la frecuencia límite del pico experimental de baja energía observada en los experimentos de dispersión incoherente.

ópticos comienzan a ganar intensidad y el análisis de los datos de IN8 —efectuado en términos de una única excitación— es incapaz de describir la rica fenomenología que tiene lugar en este intervalo de valores de  $Q$ . También se observa cierta similitud entre los resultados de IN6 a 35 K y los del pico de baja frecuencia en los resultados de simulación, aunque las frecuencias son mayores en estos últimos y exhiben una mayor dependencia con  $Q$ . [De hecho, las frecuencias de este pico obtenidas por simulación concuerdan mucho mejor con las experimentales para el policristal que con las del amorfo.]

### Intensidades inelásticas

Al objeto de establecer el origen de las excitaciones, se midieron las intensidades inelásticas para varios valores de la energía transferida (Figura 8.14). Estos experimentos se efectuaron en IN8 ya que la región permitida cinemáticamente es sustancialmente mayor en este instrumento. En la figura puede apreciarse que la coherencia de

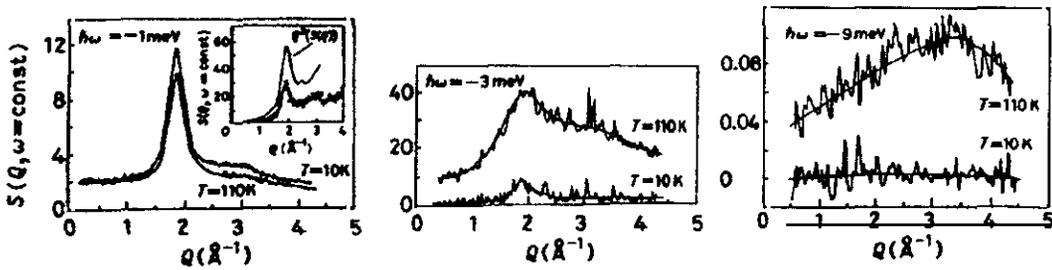


Figura 8.14: Intensidades inelásticas en función de  $Q$  para las dos temperaturas extremas y tres valores de la energía. En el recuadro se muestran las intensidades calculadas por medio de la aproximación de Buchenau *et al.* para  $\hbar\omega = -3$  (círculos) y  $-6$  meV (línea continua inferior) junto con  $Q^2 S(Q)$  (línea continua superior). Las líneas continuas se han trazado como ayuda visual.

fase de las oscilaciones se comienza a perder para energías transferidas mayores de 3 meV a 110 K. Y para 9 meV la oscilación proveniente del pico principal en el factor de estructura estático ha desaparecido por completo. Debido a la relativamente baja resolución en energía alcanzada en el experimento se observa que las intensidades para  $\hbar\omega = -1$  meV todavía contienen bastante intensidad elástica. La característica más notable a las tres temperaturas medidas es la aparición de un pico centrado a  $Q \approx 3.0$   $\text{\AA}^{-1}$  que es la estructura más prominente para energías por encima de 9 meV a 110 K y que resulta también visible a 35 K. La estadística de las medidas a 10 K es bastante pobre, sin embargo las curvas a esta temperatura parecen indicar que las únicas excitaciones presentes a dicha temperatura son las acústicas.

La contribución de los modos acústicos se pone de manifiesto comparando las intensidades experimentales con las calculadas empleando una aproximación debida a Buchenau *et al.* (Ref. 38 y referencias allí citadas) y que para procesos de un solo fonón toma la forma

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

donde  $M_{av}$  es la masa atómica promedio;  $n(\omega)$  un factor de ocupación de Bose;  $Z_D(\omega)$  una densidad de estados de Debye (calculada usando las velocidades del sonido estimadas en la Ref. 37); y por último la magnitud  $I^0(Q)$  así definida debería ser proporcional al factor de estructura estático  $S(Q)$ . Las intensidades inelásticas calculadas mediante esta ecuación se muestran en el recuadro de la Figura 8.14 junto con el producto  $Q^2 S(Q)$ . Como puede apreciarse a partir de la comparación con las intensidades experimentales, los modos acústicos no bastan para explicar la dependencia con  $Q$  observada. Aunque resulta complicado asignar un origen microscópico a la excitación que aparece a  $Q = 3 \text{ \AA}^{-1}$ , su longitud de coherencia ( $2\pi/Q$ ) de unos  $2 \text{ \AA}$  indica claramente que su origen son modos localizados y, por tanto, de carácter no propagativo. Tanto los estudios de infrarrojo [28] y Raman [33] del metanol puro como los cálculos de dinámica reticular del sólido [35] indican que los modos de flexión (es decir, no ligados a la propagación del sonido) de menor energía aparcan a unos  $22 \text{ meV}$  ( $5.3 \text{ THz}$ ) y estarían bien separados de los modos acústicos aunque serían capaces de acoplarse con estos debido a la proximidad de sus energías. De hecho, el análisis de las densidades de estados obtenidas por DR y por DM del capítulo anterior indica que excepto a bajas energías y  $Q$  pequeño el grado de mezcla entre movimientos traslacionales y rotacionales es considerable.

## 8.2. Dinámica colectiva de centros de masa

Probablemente, la mejor manera de estudiar los modos acústicos sin interferencias de los numerosos modos ópticos es a través de la dinámica colectiva de los centros de masa. Con anterioridad se vio que esta dinámica se puede describir empleando el mismo formalismo que se emplea en sustancias monoatómicas y que muchos de los resultados siguen siendo válidos cuando se extrapolan a centros de masa (Sección 4.5). Aunque la

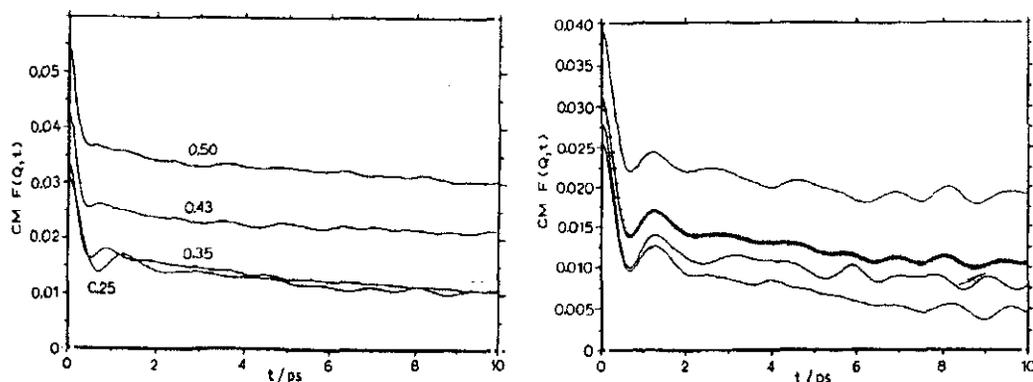


Figura 8.15: (Izquierda) Cortes a  $Q$  constante de la función intermedia de dispersión para metanol-d4 líquido simulado a 200 K. Los valores de  $Q$  se muestran en la figura.

Figura 8.16: (Derecha) Función intermedia de dispersión para centros de masa simulada a 200 K y  $Q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ . Debido a la longitud finita de la simulación, reducido número de moléculas y a la relativamente baja temperatura se observa una respuesta anisotrópica del sistema. La línea con cruces corresponde al promedio; mientras que las líneas continuas son para  $\vec{Q}$  a lo largo del eje  $z$  (línea superior), a lo largo del eje  $y$  (central), y a lo largo del eje  $x$  (inferior) del sistema de ejes de laboratorio.

dinámica de centros de masa no es accesible experimentalmente en el laboratorio; sin embargo, las trayectorias de los centros de masas obtenidas por simulación permiten calcular las funciones de autocorrelación dadas por las Ecs. (4.30–4.32).

### 8.2.1. Fluctuaciones de densidad y corriente longitudinal

La función intermedia de dispersión para los valores de  $Q$  más pequeños accesibles mediante simulación a 200 K se muestra en la Figura 8.15. Las oscilaciones a tiempos cortos son la firma inconfundible de excitaciones colectivas que se tornan sobre-amortiguadas al aumentar  $Q$ . Para tiempos mayores de 3 ps se puede observar algo de ruido como consecuencia de la longitud temporal finita de la simulación. Otra consecuencia de esta duración finita es que el sistema simulado, a 200 K, exhibe cierta

anisotropía a valores de  $Q$  bajos (véase la Figura 8.16); este problema tiene su origen en que los tiempos de relajación son extremadamente largos en el metanol líquido a baja temperatura y solo podría ser superado realizando simulaciones con mayor número de moléculas y/o de al menos un nanosegundo de duración. Sin embargo, al aumentar la temperatura los sistemas simulados se comportan de manera esencialmente isotropa debido a la mayor facilidad de ruptura de los enlaces de hidrógeno (en la Tabla 6.5 se puede ver que el tiempo de vida medio de los enlaces se reduce en un orden de magnitud al pasar de 200 a 300 K, con independencia del criterio elegido para definir éste).

El factor de estructura dinámico,  $S_{cm}(Q, \omega)$ , obtenido mediante la transformada de Fourier temporal de la función intermedia de dispersión<sup>2</sup> [vía la Ec. (4.36)] se muestra en la Figuras 8.17 y 8.18 para los valores más bajos de  $Q$  y a temperaturas de 200 y 300 K. A 200 K los espectros a  $Q$  más bajo ( $0.25$  y  $0.35 \text{ \AA}^{-1}$ ) exhiben claramente picos de Brillouin a frecuencias,  $\nu_B$ , de  $0.7$  y  $0.9 \text{ THz}$ , respectivamente (Fig. 8.17). Al aumentar el valor del momento transferido el pico de Brillouin se torna sobre-amortiguado; aunque todavía aparece como un pequeño hombro hasta  $Q < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ . Inspeccionando esta serie de espectros para distintos valores de  $Q$  se observa que el valor de  $S_{cm}(Q, \omega)$  se incrementa notablemente al aumentar  $Q$  para frecuencias  $\sim 3.2 \text{ THz}$ . A  $Q = 0.86 \text{ \AA}^{-1}$  se puede observar claramente la presencia de un hombro en este rango de frecuencias (Fig. 8.17). La presencia de este hombro —que aparece casi exactamente a la frecuencia de Einstein para centros de masa— sugiere la existencia de una segunda excitación longitudinal en el líquido junto con el modo acústico normal. A 300 K la situación es similar excepto que los picos de Brillouin aparecen sobre-amortiguados a todos los valores de  $Q$  accesibles a la simulación (Fig. 8.18). Aunque para  $Q < 0.45 \text{ \AA}^{-1}$  se puede observar un hombro prominente a las frecuencias en que debería aparecer el pico de Brillouin.

<sup>2</sup>Véanse detalles en la sección 5.2 sobre el cálculo numérico de transformadas de Fourier.

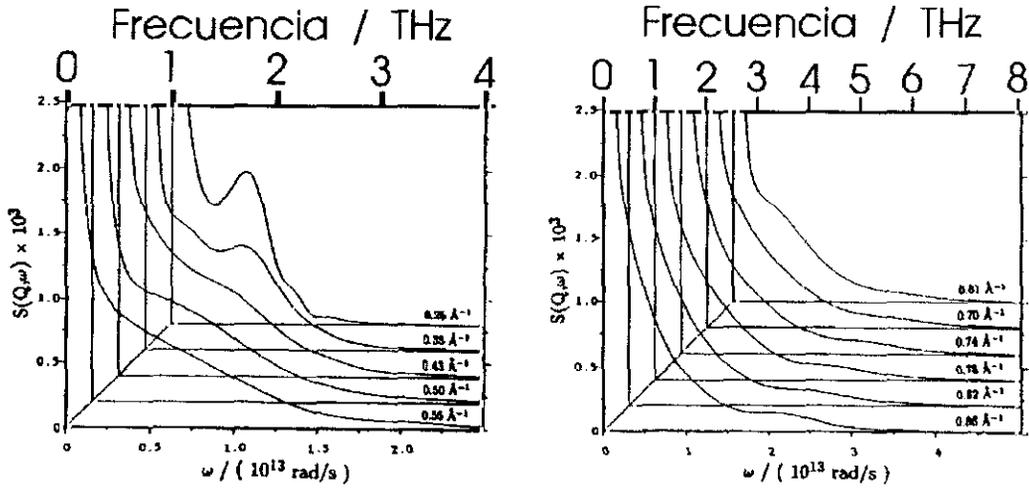


Figura 8.17: Cortes a  $Q$  constante del factor de estructura dinámico simulado para los centros de masa a 200 K. Los valores de  $Q$  se muestran en la figura y corresponden a los 11 valores más pequeños accesibles por simulación. Las unidades de  $S(Q, \omega)$  son  $(10^{12} \text{ rad/s})^{-1}$ .

La frecuencia del pico de Brillouin muestra un comportamiento dispersivo, al menos, hasta  $0.4 \text{ \AA}^{-1}$ . La velocidad de propagación de esta excitación se puede estimar a partir de la frecuencia de los máximos laterales de  $S_{cm}(Q, \omega)$ ,  $\omega_B$ , usando la expresión [3]

$$c_B(Q) = \omega_B(Q)/Q = 2\pi\nu_B(Q)/Q$$

y que en el límite hidrodinámico se reduce a la velocidad adiabática del sonido. Sustituyendo las frecuencias mencionadas anteriormente se obtienen velocidades del sonido de 1760 y 1600 m/s para  $Q = 0.25$  y  $0.35 \text{ \AA}^{-1}$ , respectivamente. Los resultados de simulación concuerdan razonablemente bien con medidas recientes de la velocidad del sonido [72]; ya que experimentalmente se obtienen velocidades adiabáticas del sonido de 1475 y 1080 m/s para metanol-d4 líquido a 200 y 300 K, respectivamente. El que los valores simulados a 200 K sean mayores a  $Q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$  no implica necesariamente

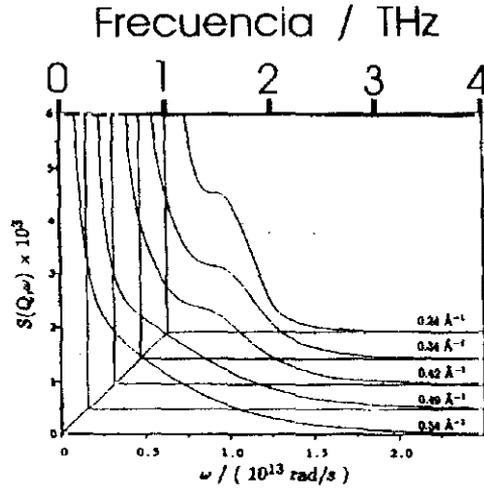


Figura 8.18: Igual que la figura anterior pero a 300 K.

un fallo de la simulación sino que puede deberse a una dispersión positiva del sonido en el sistema simulado.

Para investigar de forma exhaustiva la dispersión del modo de Brillouin y aclarar la posible existencia de un segundo modo longitudinal se han estudiado los espectros de la FAC de la componente longitudinal de la corriente de moléculas<sup>3</sup>,  $J_{cm}^l(Q, \omega)$ , que se relaciona con  $S_{cm}(Q, \omega)$  mediante la Ec. (4.20). El estudio de los espectros de la corriente longitudinal tiene varias ventajas:

- (i)  $J_{cm}^l(Q, t)$  es muy oscilatoria y decae más rápido que  $F_{cm}(Q, t)$ ; por lo tanto, sus espectros están mucho menos afectados por efectos de truncamiento, etc. de la transformada de Fourier temporal.
- (ii) Sus espectros no tienen pico central elástico ( $\omega = 0$ ) y por tanto, los picos a

<sup>3</sup>A lo largo de este Capítulo se emplean por brevedad expresiones tales como: "... espectros de la corriente longitudinal (o transversal)..." o similares; cuando en realidad lo que se quiere decir es: "... espectros de la FAC [de las fluctuaciones] de la componente longitudinal (o transversal) de la corriente de moléculas..."

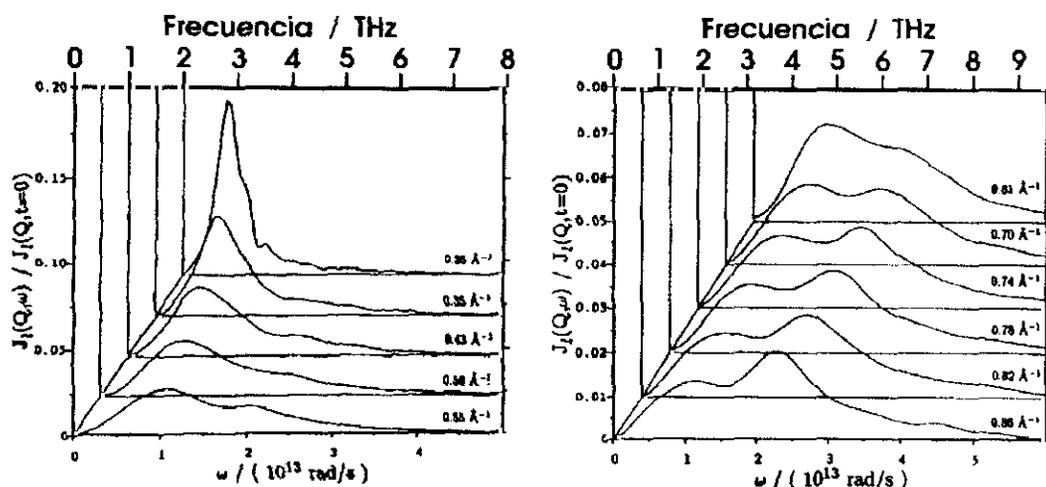


Figura 8.19: Secciones a  $Q$  constante del espectro simulado de la FAC de la corriente longitudinal para los centros de masa a 200 K. Los valores de  $Q$  se muestran en la figura. Las unidades de la ordenada son  $(10^{12} \text{ rad/s})^{-1}$ .

frecuencia finita no pueden solapar con el intenso pico cuasielástico típico de  $S(Q, \omega)$ .

- (iii) Los espectros siempre tienen, al menos, un par de picos (Stokes y anti-Stokes).
- (iv) La parte de alta frecuencia del espectro aparece magnificada con respecto a  $S(Q, \omega)$  por un factor  $\omega^2$  permitiendo la observación de excitaciones débiles de alta frecuencia.

En la Figura 8.19 se muestran cortes a  $Q$  constante de los espectros de la FAC de la corriente longitudinal a 200 K. A primera vista, la característica más sobresaliente es la aparición de un segundo máximo a frecuencias cercanas a 3.6 THz que llega ser el dominante en el intervalo  $0.70 < Q < 1.25 \text{ \AA}^{-1}$ . La dependencia con  $Q$  de la frecuencia a que aparecen estos máximos se muestra en la Figura 8.20. Es claro que el modo de baja frecuencia representa el modo longitudinal acústico y está relacionado con el pico que aparece en  $S_{cm}(Q, \omega)$  a bajo  $Q$  (cuadrados en la figura); aunque ahora

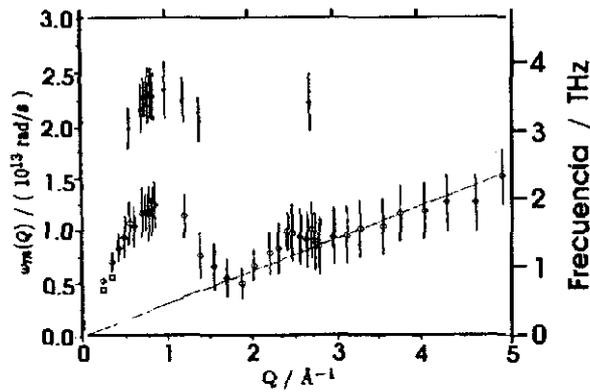


Figura 8.20: Frecuencias a las que aparecen los máximos de los espectros de la FAC de la corriente longitudinal para metanol a 200 K como una función del momento transferido  $Q$ . El modo acústico se ha representado mediante circunferencias; usándose asteriscos para la segunda excitación. Los dos cuadrados a  $Q \approx 0.3 \text{ \AA}^{-1}$  indican los máximos observados en  $S_{cm}(Q, \omega)$ . La línea recta punteada representa el límite asintótico a  $Q \rightarrow \infty$  (gas ideal). Nota: las barras de error se han estimado como la semianchura a mitad del máximo (HWHM) de la función ventana usada en la transformada de Fourier.

aparece a frecuencias algo más altas debido al factor  $\omega^2$  de la Ec. (4.20). Su “relación de dispersión” no muestra ninguna diferencia cualitativa con respecto a las que se encuentran en fluidos monoatómicos [3]. A bajo  $Q$  los efectos estructurales influyen de manera decisiva [véase, por ejemplo, el mínimo tan pronunciado que tiene lugar en las inmediaciones de  $Q_p$  —es decir, la posición del máximo de  $S_{cm}(Q)$ —] pero más allá de  $2.5 \text{ \AA}^{-1}$  los efectos cinéticos se hacen predominantes como puede verse a través de la comparación con el valor asintótico correspondiente al gas ideal:  $\omega_m^{id} = Q(2k_B T/M)^{1/2}$ .

El segundo modo evidencia un comportamiento más complejo. En primer lugar, este pico no puede ser resuelto como tal en todo el rango de  $Q$  estudiado; aunque usualmente se puede observar un hombro a frecuencias  $\sim 3.2 \text{ THz}$  en aquellos espectros que no muestran el pico. En segundo lugar, los dos picos solapan apreciablemente —al menos, a la resolución espectral de este estudio— y en consecuencia resulta muy difícil decidir si el modo de alta frecuencia muestra un comportamiento dispersivo por sí

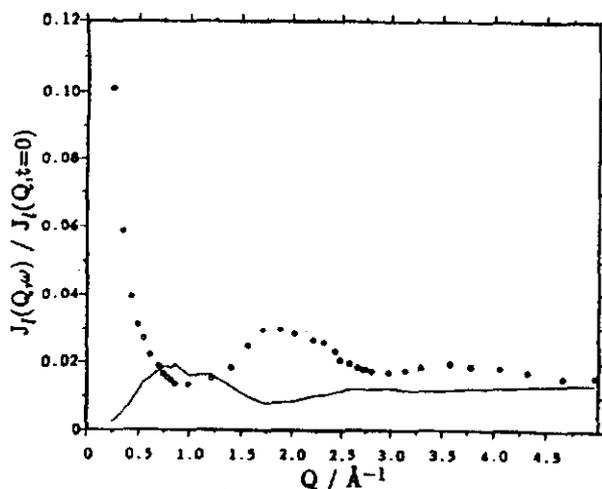


Figura 8.21: Altura de los picos en los espectros de la corriente longitudinal como una función de  $Q$  para metanol a 200 K. Las circunferencias corresponden al modo acústico mientras que la línea continua es un corte de  $J_{cm}^l(Q, \omega)$  a  $\omega = 2.25 \times 10^{13}$  rad/s (3.6 THz) que coincide aproximadamente con la posición del segundo máximo en el espectro. Las unidades de la ordenada son  $(10^{12} \text{ rad/s})^{-1}$ .

mismo o no. Por otra parte, el espectro de la FACV de centros de masa, presentado en el capítulo anterior, también tiene un máximo secundario a 3.25 THz que concuerda con la posición observada aquí. Además, el hecho de que la FACV corresponda al límite cuando  $Q \rightarrow 0$  de las FAC de las corrientes (tanto longitudinal como transversal) tiende a reforzar la idea de que esta excitación tiene una contribución muy importante de dinámica de partícula única. La dependencia con respecto a  $Q$  de la altura de los picos se muestra en la Figura 8.21. La intensidad de los dos modos experimenta oscilaciones muy pronunciadas a bajo  $Q$  que se amortiguan progresivamente al aumentar  $Q$ ; sin embargo, las oscilaciones de los dos modos tienen signo contrario. Así, la intensidad del modo a alta frecuencia es aproximadamente proporcional a la frecuencia del máximo,  $\omega_m(Q)$ ; mientras que la intensidad del modo acústico sería proporcional a la inversa de dicha frecuencia (lo que concuerda con sus límites hidrodinámico,  $Q \rightarrow 0$ , e ideal,  $Q \rightarrow \infty$ ).

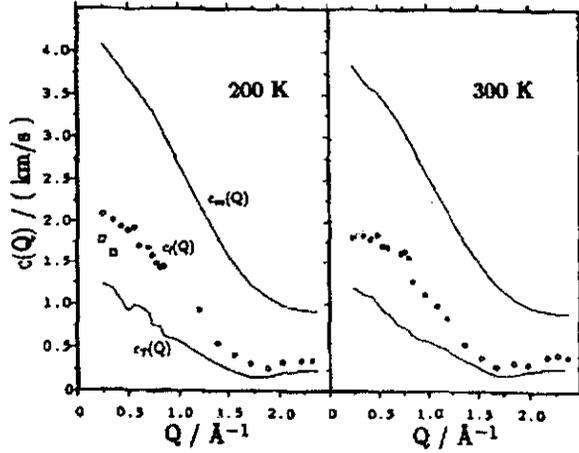


Figura 8.22: Velocidades del sonido en metanol-d4 simulado a 200 y 300 K:  $c_T(Q)$  y  $c_\infty(Q)$  [líneas continuas],  $c_l(Q)$  [circunferencias] y  $c_B(Q)$  [cuadrados] en función del momento transferido  $Q$ .

Es posible definir “otra” velocidad del sonido  $c_l(Q)$  definida de manera similar a  $c_B(Q)$  pero usando ahora la frecuencia del máximo en los espectros de la corriente longitudinal en lugar de los de  $S_{cm}(Q, \omega)$ . Los límites a alta y baja frecuencia de la velocidad (de fase) del sonido se denotan por  $c_\infty(Q)$  y  $c_0(Q)$  respectivamente; y están dados por

$$c_\infty(Q) = \omega_l(Q)/Q$$

$$c_0(Q) = \sqrt{\gamma} c_T(Q) = \sqrt{\gamma} \omega_0(Q)/Q$$

siendo  $\gamma$  el cociente de los calores específicos. Todos los resultados concernientes a velocidades del sonido se han recogido en la Figura 8.22. Obsérvese que se ha dibujado  $c_T(Q)$  en lugar de  $c_0(Q)$  ya que se carece de información sobre  $\gamma$  para el sistema simulado. Las diferencias entre  $c_B(Q)$ ,  $c_l(Q)$  y  $c_T(Q)$  a bajo  $Q$  son indicativas de la dispersión positiva del sonido en el metanol líquido simulado. [Nótese que los valores de  $c_B(Q)$  y  $c_0(Q)$  son irreconciliables a menos que se asuma que  $\gamma \sim 2$ .] A 200 K,

incluso  $c_B(Q)$  y  $c_t(Q)$  no coinciden ya que los picos de Brillouin son muy anchos y solapan considerablemente con el pico central. Por otra parte, a 300 K se observa que  $c_t(Q)$  experimenta un cambio cualitativo en su comportamiento a bajo  $Q$ ; ya que permanece constante en el intervalo  $0.25 < Q < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ , y muy posiblemente comenzaría a converger hacia  $c_0(Q)$  para  $Q < 0.25 \text{ \AA}^{-1}$  aunque esto no resulta visible en la simulación ya que simulando 256 moléculas no es posible ir más allá de  $0.25 \text{ \AA}^{-1}$ .

### 8.2.2. Fluctuaciones de corriente transversal

También se ha emprendido el cálculo de la FAC de la componente transversal de la corriente para así obtener información acerca de una parte de la dinámica colectiva que resulta extremadamente difícil de obtener experimentalmente. Las técnicas experimentales tales como la dispersión de neutrones se acoplan principalmente a los modos longitudinales y solo es posible un cierto grado de acoplamiento con los modos transversales —en el caso de líquidos y amorfos— si se invocan procesos “umklapp” difusos. De hecho, hasta la fecha la simulación por dinámica molecular es la fuente de información más fiable sobre excitaciones transversales en medios desordenados en el rango cinemático de interés.

En la Figura 8.23 se muestran varios espectros correspondientes a la corriente transversal para el líquido a 200 K. Resulta sorprendente la capacidad del metanol líquido a baja temperatura para soportar ondas transversales propagativas hasta valores de  $Q$  bastante bajos. La “dispersión” del modo transversal es evidente a primera vista ya que la forma de los espectros —normalizados a área unidad— cambia apreciablemente con  $Q$ . La frecuencia a la que tiene lugar el máximo del espectro se muestra en la Figura 8.24 como una función de  $Q$ . Ajustando la porción a  $Q$  bajo de la “relación de dispersión” a una línea recta se obtiene una estimación de la velocidad de propagación

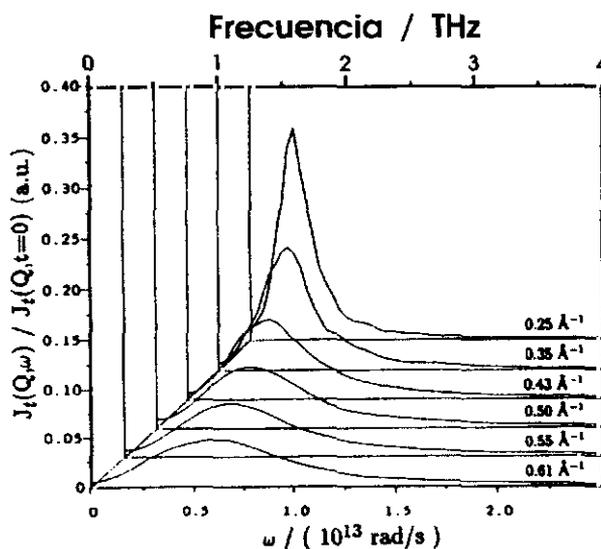


Figura 8.23: Espectros de la FAC normalizada de la corriente transversal a 200 K como una función de la frecuencia para varios valores de  $Q$ . Las unidades de la ordenada son  $(10^{12} \text{ rad/s})^{-1}$ .

de la onda transversal que es  $940 \pm 20 \text{ m/s}$  a 200 K. Los espectros y relación de dispersión a 300 K resultan cualitativamente similares. Sin embargo, a esta temperatura los picos Stokes y anti-Stokes solapan apreciablemente a los valores de  $Q$  más pequeños y la relación de dispersión aparece algo distorsionada; por ejemplo, a  $Q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$  el valor de  $J_t^{cm}(Q, \omega = 0)$  es  $1/2$  del valor del máximo, mientras que a 200 K es solo  $1/20$  de él. Por otra parte, la velocidad de propagación a 300 K es de solo  $750 \pm 25 \text{ m/s}$ . Rahman y Stillinger [16] han estimado el tiempo de vida de la excitación como el inverso de la semianchura a mitad del máximo del pico correspondiente. Siguiendo este procedimiento se obtienen tiempos de 1.06, 0.71, 0.42, y 0.35 ps a 200 K y para valores de  $Q = 0.25, 0.35, 0.43, \text{ y } 0.50 \text{ \AA}^{-1}$ , respectivamente; mientras que a 300 K los tiempos son 0.64, 0.49, 0.35, y 0.30 ps para valores similares de  $Q$ . Extrapolando la relación de dispersión hacia valores de  $Q$  menores se ve que, a 300 K, los picos a  $\pm\omega_m(Q)$  se fundirían en uno para  $Q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ; aunque, a 200 K, no hay ninguna indicación de

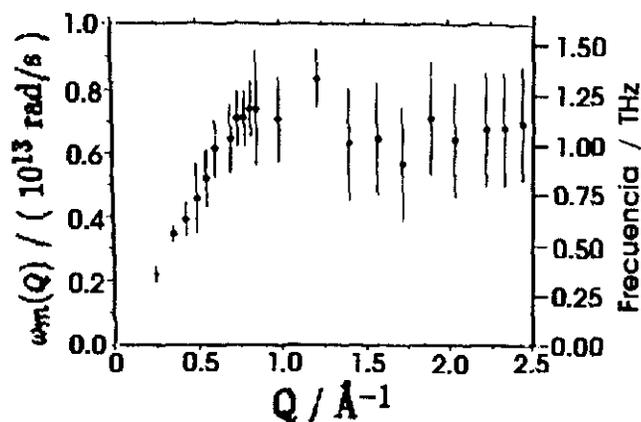


Figura 8.24: Frecuencias a las que aparecen los máximos de los espectros de la FAC de la corriente transversal para metanol a 200 K como una función del momento transferido  $Q$ . Las barras de error se han estimado como en la Fig. 8.20.

que esto vaya a ocurrir para ningún valor finito de  $Q$ . Sin lugar a dudas, la razón por la que ondas transversales con longitudes de onda tan grandes como 50–100 Å se pueden propagar en el metanol líquido está conectada con la existencia de una red de enlaces de hidrógeno particularmente estable; lo que a su vez está relacionado con la gran direccionalidad de los enlaces de hidrógeno.

Para momentos transferidos mayores de  $1 \text{ \AA}^{-1}$  la componente transversal de la corriente pierde su carácter colectivo y se comporta casi como una coordenada de partícula única, es decir

$$J_t^{cm}(Q, t) \approx J_t^{cm, self}(Q, t)$$

La similitud entre los espectros de la corriente transversal y la FACV sugiere que las contribuciones cinética y configuracional a la corriente no están acopladas para  $Q > 1 \text{ \AA}^{-1}$ , así

$$\frac{J_t^{cm, self}(Q, t)}{J_t^{cm, self}(Q, t=0)} \approx \psi_{cm}^{norm}(t) F_{cm}^{self}(Q, t)$$

donde  $\psi_{cm}^{norm}(t)$  es la FACV normalizada y  $F_{cm}^{self}(Q, t)$  es la parte de partícula única de la función intermedia de dispersión de centros de masa. Por lo tanto, a  $Q$  grande el espectro de la FAC de la corriente transversal viene dado aproximadamente por la convolución de los espectros de la FACV y la componente *self* del factor de estructura dinámico,  $S_{cm}^{self}(Q, \omega)$ . Teniendo esto en cuenta, no sorprende en absoluto que para  $Q > 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  la posición del máximo del espectro de la corriente transversal permanezca fija a 1.05 THz que es precisamente la frecuencia del máximo principal del espectro de la FACV de centros de masa.

Finalmente, antes de concluir esta sección, se ha de mencionar que aparecen máximos secundarios en los espectros de la corriente transversal. Entre ellos uno a 5.7 THz, que es visible en casi todos los espectros con  $0.5 < Q < 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ , aunque es extremadamente débil. Lamentablemente, las oscilaciones (*ripples* en inglés) que aparecen en los espectros para los  $Q$ 's más bajos impiden observar señales tan débiles como este pico.

### 8.2.3. Modelado de $S_{cm}(Q, \omega)$

Los experimentos de dispersión inelástica de neutrones de Bermejo y colaboradores [71] han establecido la existencia de excitaciones colectivas en metanol-d4 líquido para momentos transferidos  $Q < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ . En el Capítulo 2 se vio que la doble sección eficaz diferencial para un experimento de dispersión de neutrones se puede expresar en términos de factores de estructura dinámicos parciales átomo-átomo

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \left(\frac{k_1}{k_0}\right) \left\{ \sum_{dd'} c_d^{1/2} c_{d'}^{1/2} \overline{b_d^* b_{d'}} S_{coh}^{dd'}(Q, \omega) + \sum_d c_d \frac{\sigma_i^d}{4\pi} S_{inc}^d(Q, \omega) \right\}$$

donde  $c_d = N_d/N_a$  es la concentración del elemento  $d$  y el resto de los símbolos han sido ya introducidos. Aunque la expresión anterior es rigurosa, su valor práctico como modelo es casi nulo ya que cualquier modelización de las funciones parciales conllevaría

introducir un elevado número de parámetros libres en el modelo. En consecuencia, Bermejo *et al.* [71] optaron por un modelo simplificado basado en una aproximación viscoelástica [4] —que ha resultado muy adecuada para líquidos simples— para interpretar los resultados experimentales. El modelo, introducido en la sección 8.1.1, viene dado por las ecuaciones (8.1), (8.3) y (8.4); siendo todos los parámetros del modelo:  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $p_0$ ,  $p_l$  y  $\tau$  implícitamente funciones del momento transferido  $Q$ . Un proceso de ajuste por mínimos cuadrados de las secciones eficaces experimentales con el modelo permite estimar todos los parámetros libres; siendo los más importantes desde el punto de vista físico los momentos reducidos de la componente viscoelástica.

El modelo viscoelástico de las ecuaciones (8.1) y (8.3) ha sido puesto a prueba empleándolo para representar la componente coherente de los factores de estructura dinámicos obtenidos por simulación. Para ello se ha empleado un modelo muy similar al empleado por Bermejo *et al.* dado por<sup>4</sup>:

$$I^{mod}(Q, \omega) = \frac{S_{cm}(Q)}{\pi} \left( C_1 \frac{\Gamma/2}{\omega^2 + (\Gamma/2)^2} + C_2 \frac{p_0^2(p_l^2 - p_0^2)\tau}{[\omega\tau(\omega^2 - p_l^2)]^2 + (\omega^2 - p_0^2)^2} \right) \quad (8.6)$$

Aquí también se ha empleado la aproximación de Lovesey [Ec. (8.4)] para el tiempo de relajación maxweliano. La lorentziana introducida en la ecuación anterior reemplaza la componente cuasielástica del modelo original y mejora sustancialmente el modelo, en especial, en la región de bajas frecuencias donde la aproximación viscoelástica resulta un tanto pobre. De nuevo, siguiendo un proceso de ajuste por mínimos cuadrados se obtienen estimaciones para los parámetros del modelo:  $C_1$ ,  $\Gamma$ ,  $C_2$ ,  $p_0$ , y  $p_l$ .

En una primera etapa, este modelo se ha usado para representar el factor de estructura dinámico coherente de los centros de masa. Posteriormente, en una segunda

<sup>4</sup>Obsérvese que a diferencia del modelo empleado para analizar los datos experimentales este modelo es completamente clásico y no es necesario introducir factores de balance detallado; por otra parte, la función ventana empleada en las transformadas de Fourier [Ec. (5.1)] es estrecha y se han despreciado los efectos debidos a la resolución finita en frecuencias.

etapa, el modelo se ha empleado para representar la componente coherente del factor de estructura dinámico total —es decir, emulando los obtenidos por dispersión de neutrones— calculado por simulación.

En el caso de las funciones de centro de masas se ha de tener presente en todo momento que estas funciones no se corresponden con las observables en el laboratorio. Como se vio en el Capítulo 2 los neutrones son una sonda que se acopla a las fluctuaciones de densidad de longitud de dispersión del sistema; y por tanto “perciben” la dinámica del sistema a un nivel atómico. Aunque, en principio, la dinámica atómica podría descomponerse en traslación —centro de masas—, rotación y vibración; sin embargo no hay manera de expresar la sección eficaz únicamente en términos de dinámica de centros de masa excepto que se recurra a aproximaciones bastante drásticas para los movimientos rotacionales y vibratoriales (véase por ejemplo la Sección 7.1.1). No obstante, el estudio de la dinámica de los centros de masa resulta muy interesante ya que permite obtener información sobre la validez de la aproximación viscoelástica a nivel de centros de masa en fluidos moleculares.

Los modelos presentados reproducen satisfactoriamente las intensidades espectrales en todo el rango de  $Q$  estudiado. En lo que sigue haremos hincapié en los momentos reducidos de la componente viscoelástica ( $p_0$  y  $p_l$ ); así como, en los de la función de dispersión completa ( $\omega_0$  y  $\omega_l$ ). En la Figura 8.25 se dan los resultados obtenidos para las funciones de centros de masa simuladas. Los resultados de  $\omega_0^{cm}(Q)$  y  $\omega_l^{cm}(Q)$  obtenidos a partir de las derivadas a  $t = 0$  de las funciones de dispersión (presentados en el Capítulo 6) también han sido incluidos en las figuras como referencia junto con los resultados experimentales de Bermejo *et al.* [71]. Los momentos del modelo de la Ec. (8.6) concuerdan cualitativamente con  $\omega_0^{cm}(Q)$  y  $\omega_l^{cm}(Q)$  y tienen una dependencia con  $Q$  correcta (es decir, incremento lineal desde cero, tienen un máximo aproximadamente a  $Q_p/2$ , luego un mínimo a  $Q_p, \dots$ ). Sin embargo, la concordancia es bastante

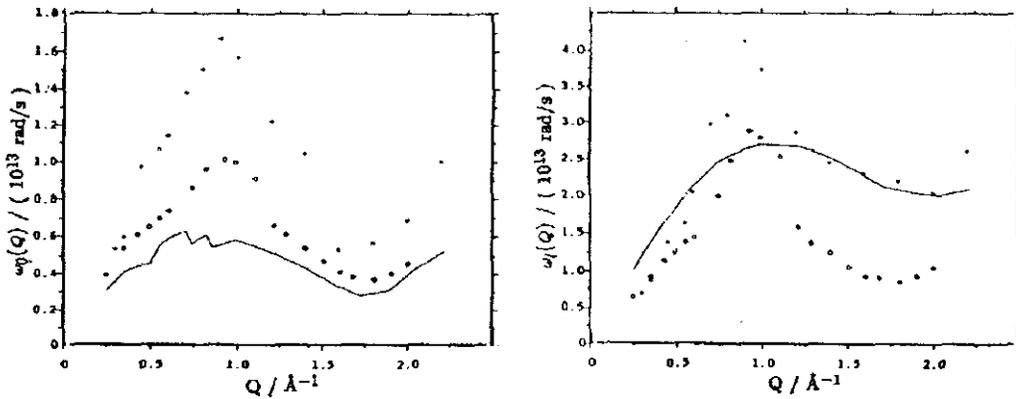


Figura 8.25: Dependencia con  $Q$  de los momentos reducidos segundo (izquierda) y cuarto (derecha) de la componente viscoelástica. Los círculos son resultados de ajustes de las funciones de centros de masa simuladas con el modelo de la Ec. (8.6). Los asteriscos corresponden a ajustes de los datos experimentales de dispersión de neutrones [71] que ya fueron presentados en la Fig. 8.7. Por último, las líneas continuas son los resultados de simulación para  $\omega_0^{cm}$  y  $\omega_l^{cm}$  de la Fig. 6.8. [Nota:  $10^{13}$  rad/s equivalen a 1.59 THz.]

mala cuantitativamente hablando ya que  $p_0(Q)$  es siempre mayor que  $\omega_0(Q)$ . La razón de esta discrepancia hay que buscarla en que  $p_0$  y  $p_l$  no son realmente los momentos reducidos de los modelos sino solo de la componente viscoelástica<sup>5</sup>. De ahí que, incluso si la función introducida para modelar la componente cuasielástica es muy estrecha y

<sup>5</sup>En el caso más general de un modelo clásico compuesto por una combinación de un número arbitrario de componentes

$$I^{mod}(Q, \omega) = S(Q) \sum_i C_i R_i(Q, \omega)$$

siendo  $R_i(Q, \omega)$  funciones arbitrarias normalizadas a uno, es decir:  $\int R_i(Q, \omega) d\omega = 1$ . Además  $\sum_i C_i$  debe ser igual a uno para que el momento de orden cero sea correcto. Para este modelo los momentos reducidos vendrían dados por

$$\begin{aligned} (\omega_0^{mod})^2 &= \frac{\sum_i C_i (p_0^i)^2}{\sum_i C_i} \\ (\omega_l^{mod})^2 &= \frac{\sum_i C_i (p_0^i)^2 (p_l^i)^2}{\sum_i C_i (p_0^i)^2} \end{aligned}$$

donde  $p_0^i$  y  $p_l^i$  son los momentos reducidos de la componente  $i$ -ésima, y los coeficientes  $\{C_i\}$  se determinan en el ajuste.

tiene un segundo momento despreciable frente al viscoelástico, sea necesario tener en cuenta su poder espectral  $C_{QENS}$  para re-normalizar el segundo momento viscoelástico ya que en este caso tendríamos

$$(\omega_0^{mod}(Q))^2 \approx \frac{C_{vis}}{C_{QENS} + C_{vis}} (p_0^{vis}(Q))^2 \quad (8.7)$$

De manera similar, si la componente cuasielástica es estrecha se puede considerar que  $\omega_t^{mod}(Q) \approx p_t^{vis}(Q)$ . Las componentes re-normalizadas<sup>6</sup> (que no se muestran en la figura) concuerdan mucho mejor con los momentos  $\omega_0^{cm}(Q)$  obtenidos a partir de las derivadas a  $t = 0$ . De esto se deduce que resulta imperativo emplear al menos una fórmula aproximada como la Ec. (8.7) para analizar los espectros experimentales y estimar las velocidades isotermales del sonido a partir de la Ec. (4.35).

Contrariamente a lo que ocurre con los momentos reducidos, la frecuencia a que  $S(Q, \omega)$  tiene sus máximos laterales sí se puede reproducir con precisión considerando únicamente la componente viscoelástica del modelo. Sin embargo, los picos de Brillouin aparecen sobre-amortiguados ya a valores de  $Q$  relativamente bajos. Una alternativa es seguir la posición del máximo de Brillouin en el espectro de la corriente longitudinal; empleando la Ec. (4.20) se obtiene el espectro de la corriente longitudinal viscoelástica:

$$J_{vis}^t(Q, \omega) = \frac{\omega^2}{Q^2} \frac{S_{cm}(Q)}{\pi} \frac{p_0^2(p_t^2 - p_0^2)\tau}{[\omega\tau(\omega^2 - p_t^2)]^2 + (\omega^2 - p_0^2)^2} \quad (8.8)$$

que tiene siempre picos laterales a frecuencias  $\pm\omega_m^{vis}(Q)$  para cualquier valor de  $Q$ . En la Figura 8.26 se comparan los máximos de la componente viscoelástica de la corriente longitudinal obtenidos a partir de la ecuación anterior con los máximos de la corriente

---

<sup>6</sup>Un problema del modelo (8.6) es que los momentos de la lorentziana son infinitos. Una forma de evitar esto es emplear modelos para la componente cuasielástica cuyos momentos sean finitos; aunque si limitamos la discusión a un rango finito de frecuencias  $(-\omega_{max}, \omega_{max})$  los momentos de la lorentziana calculados en este intervalo no divergirán y las conclusiones seguirán siendo válidas.

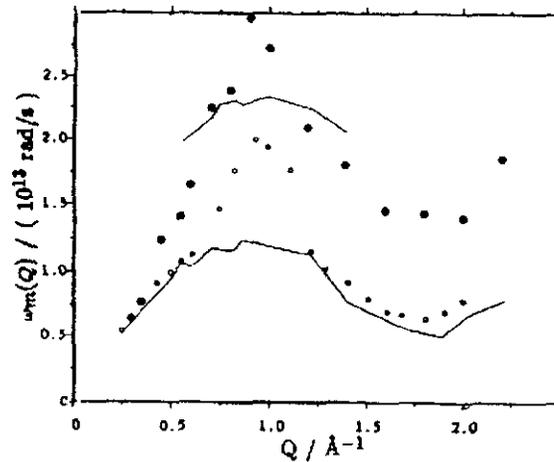


Figura 8.26: Frecuencias de los máximos en los espectros de las FAC de la corriente longitudinal de centros de masa (simulado a 200 K). Todos los símbolos tienen el mismo significado que en la Figura 8.25 excepto los resultados de neutrones que se representan mediante círculos. [Nota:  $10^{13}$  rad/s equivalen a 1.59 THz.]

longitudinal previamente expuestos en la Figura 8.20. A simple vista, puede verse que cuando se sustituyen los momentos reducidos de la componente viscoelástica, obtenidos mediante ajustes con la Ec. (8.6), en la ecuación (8.8) la posición del pico acústico se reproduce muy bien excepto en la región en que el modo de alta frecuencia es más intenso:  $0.6 < Q < 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ . En cambio, si se introducen los momentos obtenidos mediante ajustes de los datos de dispersión de neutrones mediante las Ecs. (8.1) y (8.3) se ve que los máximos predichos aparecen invariablemente a frecuencias mayores que las observadas en los espectros de la corriente de centros de masa simulados excepto para  $Q < 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ .

El modelo de la Ec. (8.6) propuesto para representar la función de dispersión de centros de masa si bien es muy similar al empleado para analizar las intensidades experimentales presenta severas deficiencias. Por una parte, se debe considerar el significado físico de los parámetros  $p_0(Q)$  y  $p_l(Q)$  en las Ecs. (8.3) y (8.6) ya que

las magnitudes con sentido físico son, en realidad,  $\omega_0(Q)$  y  $\omega_l(Q)$ ; estas últimas se relacionan de forma natural con la velocidad del sonido isoterma y con la constante elástica  $c_{11}(Q)$  (Sección 4.5). Por otra parte, el modelo no es satisfactorio desde el punto de vista matemático ya que debido a la inclusión de la lorentziana todos los momentos de orden par excepto el cero son infinitos; una mejora en este sentido sería representar la componente cuasielástica mediante gaussianas, funciones similares a las propuestas por Egelstaff-Schofield (véase el Capítulo 7), o incluso otra componente viscoelástica (Sección 5.3 del libro de Lovesey [4]). Otra posibilidad es “incorporar” la lorentziana en el modelo viscoelástico empleando una fórmula de mayor orden; por ejemplo, la fórmula de cinco polos:

$$I^{mod}(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \Re \left( \frac{S_{cm}(Q)}{s + \frac{\omega_0^2}{s + \frac{\omega_l^2 - \omega_0^2}{s + \frac{\delta_3}{s + \frac{\delta_4}{s + \delta_5}}}}} \right)_{s = i\omega} \quad (8.9)$$

siendo  $\Re(x)$  la parte real de  $x$ . Esta fórmula de quinto orden es formalmente equivalente a una suma de cinco lorentzianas cuyos centros, anchuras y amplitudes han sido escogidos de tal manera que la suma de las cinco posee momentos finitos hasta orden diez. Este modelo es capaz de aproximar mejor el comportamiento del pico central —cuasielástico— que la aproximación viscoelástica habitual (que es de tercer orden); eliminando por tanto la necesidad de introducir una componente cuasielástica adicional. La fórmula de cinco polos ha sido puesta a prueba de forma preliminar para representar las funciones de dispersión simuladas de metanol a temperatura ambiente y de tetracloruro de carbono [140] dando, en general, buenos resultados [similares a los obtenidos mediante la Ec. (8.6)]. Sin embargo, la Ec. (8.9) falla para el metanol a baja

temperatura ya que la componente cuasielástica es sumamente estrecha y la fórmula no tiene flexibilidad suficiente. Otra ventaja de la Ec. (8.9) es que los momentos reducidos coinciden con aquellos obtenidos a partir de las derivadas a  $t = 0$  de las FACs. Por otra parte, este modelo tan solo tiene un parámetro libre más que el de la Ec. (8.6); aunque este número se puede reducir introduciendo una ligadura, similar a la aproximación de Lovesey para el tiempo de relajación maxwelliano, de manera que  $I^{mod}(Q, \omega = 0)$  se reduzca al caso ideal a  $Q$  alto; es decir

$$\delta_5 = 2 \frac{\delta_4}{\delta_3} \left( (\omega_l^2 - \omega_0^2) / \pi \right)^{1/2}.$$

### 8.3. Cálculos de la función de dispersión coherente: $S_{coh}(Q, \omega)$

#### 8.3.1. Resultados de dinámica reticular para el policristal

Una comparación directa entre los factores de estructura dinámicos  $S(Q, \omega)$  calculados por simulación y dinámica reticular carece de sentido a menos que se sustraiga el intenso pico (cuasi)elástico presente en los espectros calculados por DM para el líquido y el vidrio. No obstante, sí es posible establecer dicha comparación entre los espectros de las corrientes longitudinales (es decir,  $\omega^2 S(Q, \omega)$ ) ya que en este caso el factor  $\omega^2$  elimina casi por completo la región cuasielástica de los espectros.

A partir de las relaciones de dispersión de los 24 modos —correspondientes a las traslaciones y rotaciones de las cuatro moléculas en la celda unidad— calculadas por dinámica de red se puede obtener una magnitud que es directamente comparable con los espectros de la FAC de las fluctuaciones de la componente coherente —pesada por las longitudes de dispersión— de la corriente longitudinal. En la Figura 8.27 se muestran varias gráficas correspondientes a distintos valores de  $Q$  que cubren aproximadamente

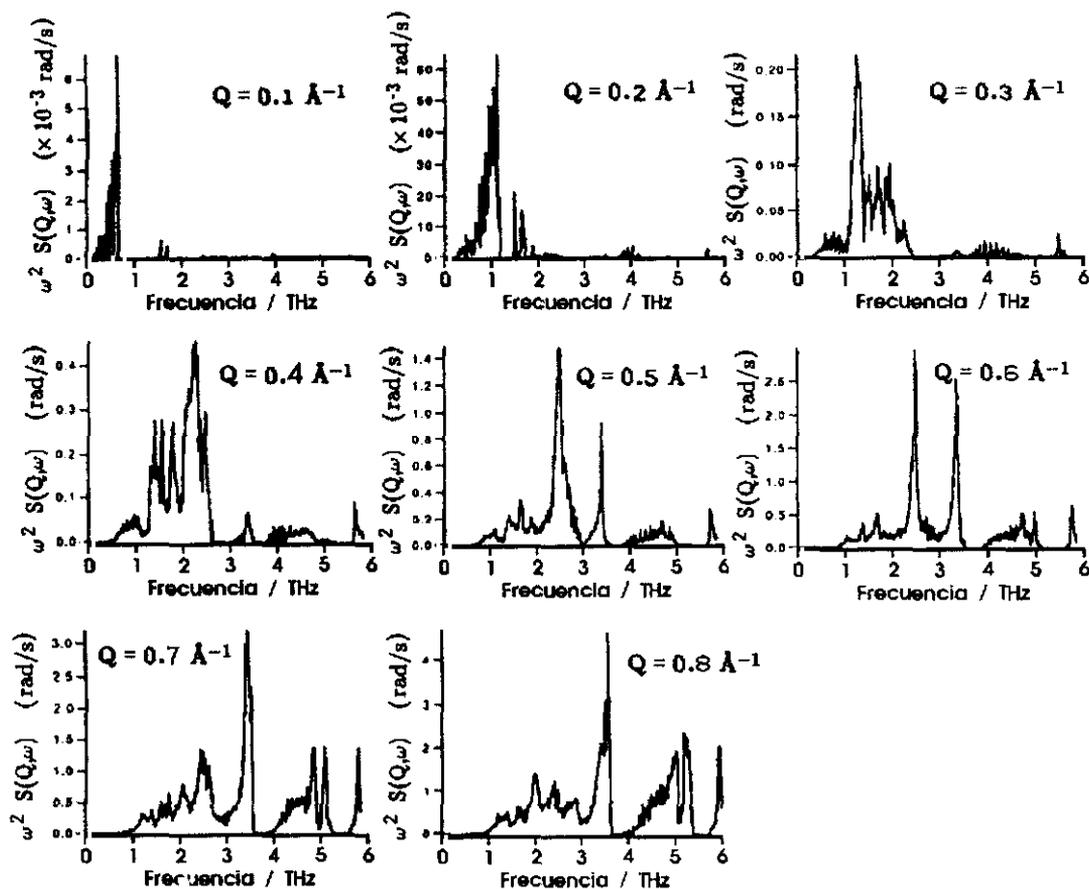


Figura 8.27: Espectros de la corriente longitudinal (o lo que es lo mismo  $\omega^2 S(Q, \omega)$ ) calculados mediante cálculos de dinámica de red para varios valores del momento transferido.

el mismo rango de  $Q$  que los espectros de las corrientes longitudinales de centros de masa presentados en la Fig. 8.19. Comparando ambas figuras puede observarse cómo el modo de alta frecuencia presente en la dinámica de centros de masa en el líquido ya existe en la fase cristalina. Siendo muy similar en ambas fases la dependencia de su intensidad con  $Q$  (relativa a los modos acústicos). En las Figs. 8.20 y 8.30 puede observarse así mismo la similitud entre las relaciones de dispersión en la fase líquida y policristalina.

A partir de la figura 8.27 se puede afirmar que: (i) la envolvente de los modos acústicos aparece bien definida hasta aproximadamente  $Q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ , mostrando una clara dispersión; (ii) a partir de  $Q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  aparecen dos series de picos —asociados a modos que corresponden a una mezcla de traslaciones y rotaciones moleculares— centrados a frecuencias de 3.5 y 4.8 THz. Estos picos se pueden correlacionar fácilmente con los que aparecen en la densidad de estados vibracional calculada también mediante cálculos de dinámica de red (Figura 7.16). A partir de las densidades de estados del policristal y del amorfo y/o del líquido (Figs. 7.16 y 7.17) se puede observar que:

- Los modos acústicos puros son visibles en el policristal como una contribución de Debye (es decir, con dependencia  $\omega^2$ ) hasta frecuencias de 0.8 THz. Los dos picos intensos que aparecen centrados alrededor de 1.6 THz corresponden a una mezcla de traslaciones y rotaciones de las moléculas dentro de la celda unidad como se deduce del análisis de los vectores de polarización de estos modos.
- La región por debajo de 2.4 THz en el policristal se correlaciona claramente con un pico similar centrado a la misma frecuencia aunque más ancho que aparece en la densidad de estados del líquido. La contribución de los modos acústicos —traslacionales o de centros de masa— aparece en el líquido como una distribución ancha centrada en torno a 0.8 THz que da origen para valores de  $Q$  bajos a picos a frecuencia finita en  $S(Q, \omega)$ . También puede observarse que existe un cierto acoplamiento entre la traslación y la rotación en el líquido. La existencia del acoplamiento roto-traslacional pone de manifiesto el hecho de que los modos intermoleculares en sustancias moleculares no tienen en general un carácter traslacional puro o rotacional puro; sino que se produce una mezcla considerable de estos modos en la región cinemática accesible mediante la dinámica molecular o la dispersión de neutrones.

- La serie de picos intensos que aparece en el policristal a 3.5, 4.8, y 6.0 THz se transforma en una estructura bastante ancha (de 2.4 hasta 4.8 THz) en el líquido, precisamente en la región en que el acoplamiento roto-traslacional es más importante. El intenso pico a 8.0 THz en el sólido se correlaciona con el que aparece a 5.9 THz en el líquido, aunque la reducción de la frecuencia indica que los modos que contribuyen a él son en el líquido considerablemente más “blandos” que en el sólido.

Analizando los vectores de polarización promedio de los modos que contribuyen a cada uno de los picos en la densidad de estados del policristal (dados en la Tabla 7.3) se obtiene información acerca del tipo de movimiento involucrado y es posible “explicar” el fuerte acoplamiento entre rotación y traslación en la región entre 2.5 y 4 THz.

Otra magnitud calculable a partir de las relaciones de dispersión obtenidas por DR es la velocidad del sonido en el policristal. La velocidad media del sonido en el policristal se ha estimado efectuando un promedio esférico sobre las seis direcciones de mayor simetría del cristal obteniéndose un valor de 2716 m/s.

### 8.3.2. Cálculo de $S_{coh}(Q, \omega)$ mediante simulaciones

También se puede calcular la componente coherente del factor de estructura dinámico —observable mediante dispersión de neutrones— a partir de las trayectorias simuladas, ya que éste no es más que la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de las fluctuaciones de la densidad de longitud de dispersión coherente de la muestra:

$$F_{coh}^N(Q, t) = \frac{1}{N_m} \langle \rho_b(\vec{Q}, t) \cdot \rho_b^*(\vec{Q}, 0) \rangle \quad (8.10)$$

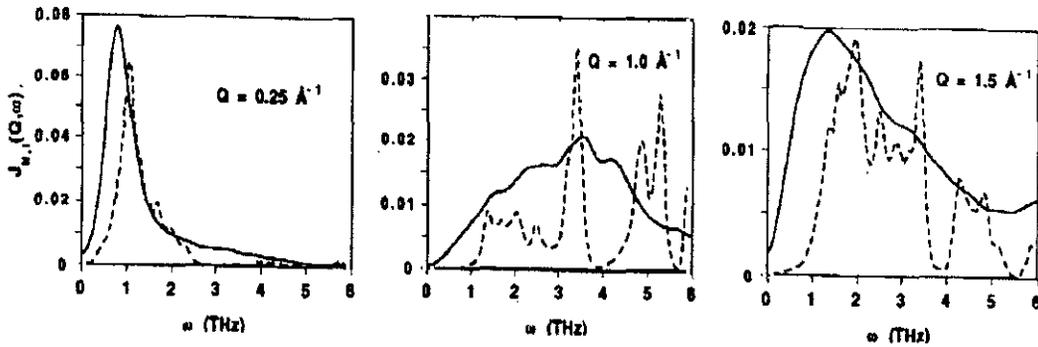


Figura 8.28: Espectros de la corriente longitudinal de la densidad de longitud de dispersión coherente. Líneas continuas: cálculos de DM para el líquido a 200 K; líneas a trazos: idem DR para el policristal.

así como la FAC de la corriente longitudinal correspondiente

$$J_{coh}^{l,N}(Q, t) = \frac{1}{N_m} \langle [\hat{Q} \cdot \vec{j}_b(\vec{Q}, t)] \cdot [\hat{Q} \cdot \vec{j}_b(\vec{Q}, 0)] \rangle$$

donde  $\rho_b(\vec{Q}, t)$  es la densidad microscópica de longitud de dispersión coherente —introducida en la Sección 4.2.2— y  $\vec{j}_b(\vec{Q}, t)$  su corriente asociada.

De la definición anterior y las Ecs. (4.30) y (4.27) se obtiene la relación

$$\lim_{Q \rightarrow 0} F_{coh}^N(Q, t) = \left( \sum_{i=1}^{n_a} \overline{b_i} \right) F_{cm}(Q, t) \quad (8.11)$$

que expresa la equivalencia de estas funciones en el límite hidrodinámico.

Varios cortes a  $Q$  constante de los espectros de la corriente longitudinal [relacionados con  $S(Q, \omega)$  vía la Ec. (4.20)] calculados mediante dinámica molecular para el líquido a 200 K y dinámica reticular para el policristal se muestran en la Figura 8.28.

Al valor de  $Q$  más pequeño que resulta accesible por simulación (unos  $0.25 \text{ \AA}^{-1}$ ), el límite de la Ec. (8.11) ya se ha alcanzado y las funciones de centros de masa y atómicas

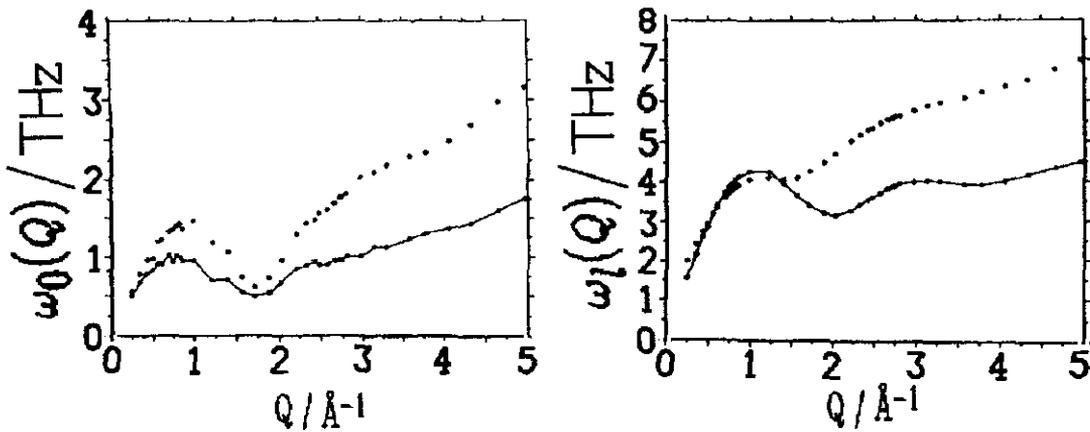


Figura 8.29: Momentos reducidos de las funciones de dispersión de centros de masa (líneas) y componente coherente (circunferencias) simuladas para metanol-d4 a 200 K.

resultan equivalentes. No obstante, ya a  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$  se pueden observar desviaciones muy importantes con respecto al límite aludido debido a que los modos ópticos de alta frecuencia comienzan a contribuir de manera apreciable a las funciones atómicas. Una manera alternativa de visualizar estas desviaciones es comparando los momentos reducidos (calculados a partir de las derivadas a  $t = 0$ ) de las funciones de dispersión de centros de masa y las de la componente coherente como se hace en la Figura 8.29. A valores de  $Q$  bajos, las funciones calculadas mediante DM para el líquido corresponden básicamente a una envolvente de las mismas excitaciones obtenidas por DR para el policristal excepto en la región de bajas frecuencias.

Para  $Q > 0.7 \text{ \AA}^{-1}$  los espectros, tanto del líquido como del policristal, están dominados por las excitaciones ópticas; particularmente las que aparecen a 3.5 y 4.9 THz en el cristal que corresponden a excitaciones mayormente rotacionales (véase la Tabla 7.3). En todos los casos, la parte de bajas frecuencias de los espectros del líquido es mucho más intensa que en el policristal. Sin embargo, las frecuencias promedio [es decir, el primer momento de la distribución de frecuencias:  $\omega_m = 2 \int_0^\infty d\omega \omega S(Q, \omega) / S(Q)$ ] del líquido y del cristal no difieren demasiado.

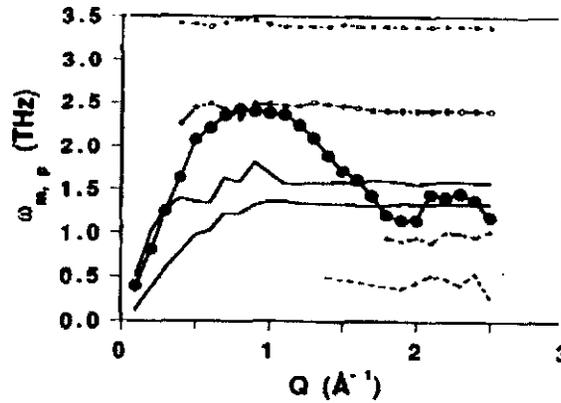


Figura 8.30: Dependencia con  $Q$  de la frecuencia de los picos principales de  $S(Q, \omega)$  calculado por dinámica reticular (líneas continuas y a trazos). Los valores de la frecuencia promedio  $\omega_m$  calculada a partir de los resultados de dinámica molecular para el líquido se muestran como puntos gruesos unidos por una línea.

A valores de  $Q$  elevados apenas existe relación entre los espectros del cristal y del líquido. Por ejemplo, a  $Q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  puede observarse en la figura que la frecuencia del máximo es bastante menor en el líquido que en el cristal. Además, en las funciones para el líquido solo son visibles picos muy anchos y casi sin características distintivas. En esta región ( $Q > Q_p/2$ ) también se observa una gran diferencia entre las frecuencias promedio,  $\omega_m$ , de ambas fases.

La dependencia con  $Q$  de las frecuencias de los picos más prominentes de  $S(Q, \omega)$  en el policristal, que se denotan por  $\omega_p$ , se muestra en la Figura 8.30 junto con las frecuencias promedio  $\omega_m$  del líquido calculada a partir de los resultados de simulación. En la figura se pueden apreciar dos relaciones de dispersión para los modos acústicos bien definidas que cubren todo el intervalo de valores de  $Q$  explorado (líneas continuas). A  $Q < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ , estas relaciones de dispersión son muy similares a las observadas en monocristales; mientras que al aumentar  $Q$  otras ramas de carácter óptico resultan visibles.

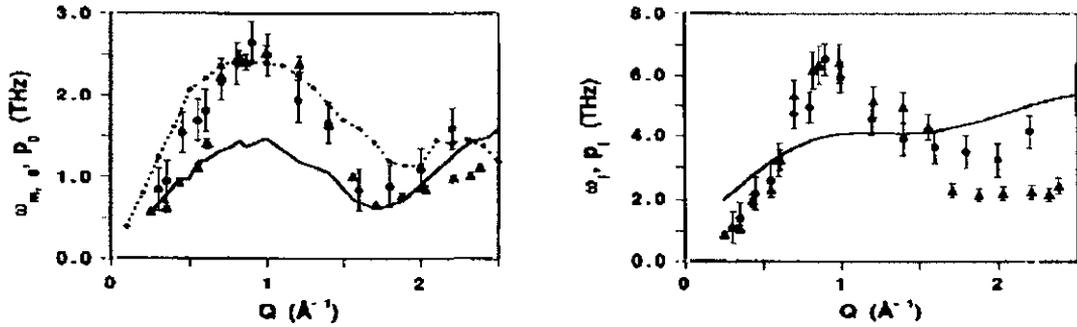


Figura 8.31: Dependencia con  $Q$  de los momentos reducidos segundo (izquierda) y cuarto (derecha) para el metanol líquido a 200 K. Las líneas continuas representan los momentos calculados a partir de las derivadas a  $t = 0$  de la función intermedia. Los triángulos son los momentos obtenidos mediante ajustes de los espectros simulados con la Ec. (8.6). Las circunferencias con barras de error son esta misma magnitud obtenida mediante ajustes de las intensidades experimentales vía la Ec. (8.1) y que han sido mostrados previamente en las Figs. 8.7 y 8.25. Por último, los círculos pequeños unidos por trazos son la frecuencia promedio  $\omega_m$  obtenida para el policristal mediante DR.

La pendiente de la frecuencia promedio  $\omega_m(Q)$  a bajo  $Q$  [es decir:  $\lim_{Q \rightarrow 0} \omega_m(Q)/Q$ ] puede utilizarse para definir una “velocidad aparente del sonido”, obteniéndose 2545 m/s lo que concuerda muy bien con la velocidad promedio del policristal (2716 m/s) mencionada anteriormente. Por otra parte,  $\omega_m(Q)$  alcanza un máximo a  $Q \approx Q_p/2$ , un mínimo a  $Q \approx Q_p$ , y en el límite de  $Q$  elevado oscila en torno a la frecuencia del modo acústico transversal del policristal.

Para poder comparar los resultados de DM con los experimentos se han calculado los momentos reducidos segundo y cuarto:  $\omega_0^2(Q)$  y  $\omega_l^2(Q)$  a partir de las derivadas a  $t = 0$  de la función intermedia de dispersión coherente  $F_{coh}^N(Q, t)$ . Estas magnitudes se muestran en la Figura 8.31 junto con las obtenidas mediante ajustes de las intensidades experimentales [71] (Sección 8.1.1). Ya que la resolución en energía alcanzada en los experimentos es relativamente pobre, los datos experimentales se analizaron en base a un modelo que posteriormente se convolucionó con la resolución experimental [Ec.

(8.1)]. Consecuentemente, los espectros calculados por DM se han analizado siguiendo un procedimiento muy similar al descrito en la Sección 8.2.3 para el caso de los espectros de centros de masa. La componente coherente del factor de estructura dinámico evaluado a partir de la DM se ajustó por mínimos cuadrados mediante la Ec. (8.6) y los resultados también se presentan en la Figura 8.31.

Como puede verse en la figura, la concordancia entre los parámetros  $p_0(Q)$  y  $p_l(Q)$  obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales y simulados es excelente. También se observa una mejora, especialmente con  $\omega_0(Q)$ , al comparar con los momentos obtenidos a partir de las derivadas a  $t = 0$  de la función intermedia con respecto a cuando se usaban las mismas magnitudes calculadas para los centros de masa (véase la Figura 8.25). Las discrepancias entre los valores de  $\omega_0$  (calculados a partir de las derivadas a  $t = 0$ ) y  $p_0$  (obtenidos mediante ajustes a los datos experimentales o simulados) parecen deberse principalmente a despreciar la contribución de la intensidad cuasielástica a los momentos reducidos, como se discutió en la Sección 8.2.3.

En las simulaciones del amorfo las funciones intermedias de dispersión,  $F_{coh}^N(Q, t)$ , definidas en la Ec. (8.10) no decaen a cero en el límite  $t \rightarrow \infty$  sino a cierto valor  $F_{coh}^N(Q, t = \infty)$ . Dicho valor ha de ser sustraído<sup>7</sup> antes de efectuar la transformada de Fourier temporal para obtener  $S_{coh}(Q, \omega)$  ya que de otro modo la presencia de la componente elástica  $F_{coh}^N(Q, t = \infty) \delta(\omega)$  introduce serias complicaciones numéricas y da origen a oscilaciones muy pronunciadas (*ripples* en inglés). A modo de ejemplo, en la Fig. 8.32 se muestran algunos espectros de la componente inelástica de  $S_{coh}(Q, \omega)$  y de la corriente longitudinal para varios valores de  $Q$ . Examinando el factor de estructura dinámico como una función de  $Q$  se observa que existen excitaciones bien

<sup>7</sup>La sustracción es equivalente a calcular la FAC de la parte fluctuante de la densidad de longitud de dispersión [Ec. (4.3) en lugar de la Ec. (4.29)] y el espectro total: elástico más inelástico puede siempre ser recuperado vía la Ec. (4.5).

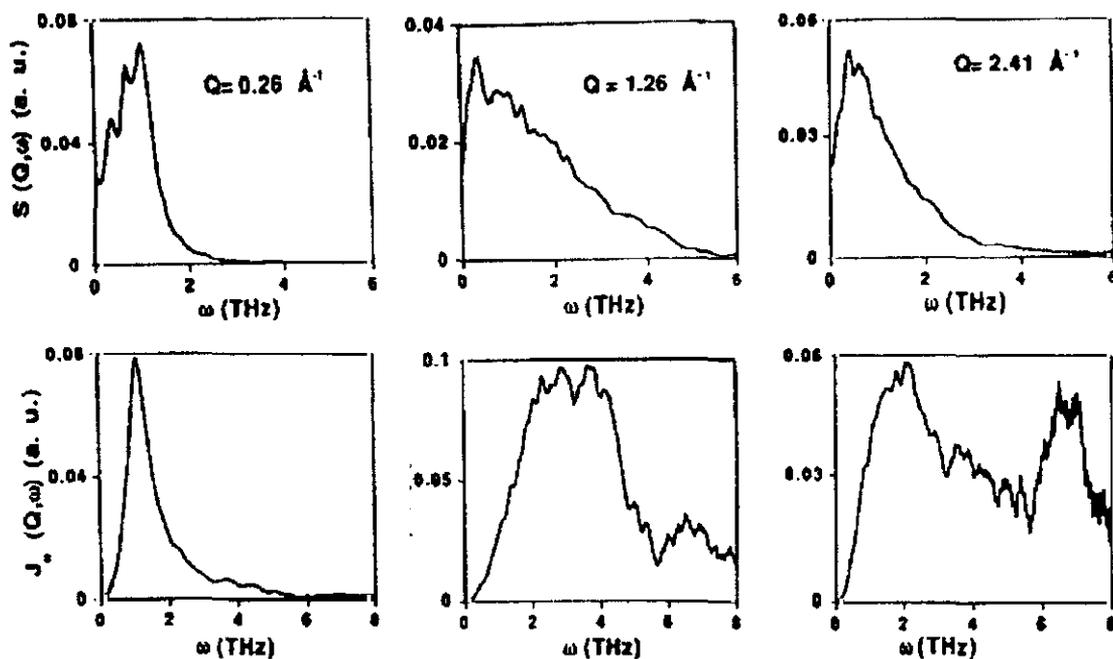


Figura 8.32: Factores de estructura dinámicos inelásticos (fila superior) y espectros de la FAC de la corriente longitudinal (fila inferior) para metanol amorfo simulado para varios valores de  $Q$ .

definidas por debajo de  $Q \approx 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ . Por otra parte, al aumentar  $Q$  la intensidad inelástica a frecuencias mayores crece espectacularmente, apareciendo picos bastante anchos a las frecuencias de los modos ópticos en  $J_{coh}^{L,N}(Q, \omega)$ . Como cabría esperar, esta última función tiende a la densidad de estados  $Z(\omega)$  —pesada por las secciones eficaces de dispersión coherente— a los valores de  $Q$  más grandes que se han explorado. Siendo perfectamente visibles el intenso pico rotacional a aproximadamente 7 THz y un hombro (o pico muy ancho) a unos 3.5 THz, junto con la envolvente de los modos acústicos y los ópticos de menor frecuencia que aparece a unos 2 THz.

Los modelos viscoelástico y oscilador amortiguado empleados para representar la parte colectiva inelástica [vía la Ec. (8.1)] pueden resultar adecuados para  $Q < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ . Aunque, para un análisis correcto de las magnitudes físicas derivadas también

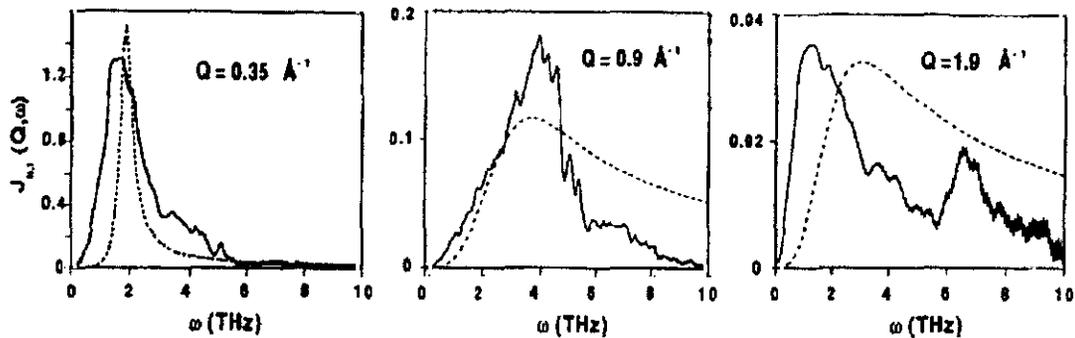


Figura 8.33: Comparación de los espectros de la FAC de la corriente longitudinal simulados mediante DM para el vidrio (línea continua) y aquellos obtenidos multiplicando por  $\omega^2$  los espectros ajustados [usando el modelo del oscilador de las Ecs. (8.1) y (8.5)] a los datos experimentales de IN8.

se debe tener en consideración la componente cuasielástica ya que puede llegar a contribuir una fracción importante del poder espectral. Sin embargo, para valores de  $Q$  mayores los modos ópticos de alta frecuencia comienzan a ganar intensidad y tanto la fórmula viscoelástica habitual —de tres polos— como un modelo basado en un único oscilador amortiguado —dos polos— son incapaces de reproducir la rica fenomenología que exhiben las funciones espectrales. En la Fig. 8.31 se ilustra esta deficiencia del modelo viscoelástico cuando se usa para describir los resultados de simulación. En la región  $Q \approx Q_p/2$  se observa cómo la intensidad de los modos ópticos “despista” al modelo viscoelástico que dado el limitado número de parámetros solo puede describir los espectros en una forma promedio. Este hecho se pone de manifiesto en la Figura 8.33 donde se comparan los espectros de las corrientes longitudinales obtenidos por simulación con los obtenidos al multiplicar por  $\omega^2$  el modelo del oscilador de la Ec. (8.5) usando los valores de los parámetros obtenidos al ajustar los espectros experimentales de IN8. Como puede verse en la figura, hasta  $Q \approx 0.9 \text{ \AA}^{-1}$  se reproduce la posición del pico con precisión aunque el espectro del modelo no decae con la frecuencia con la rapidez requerida. Además, a  $Q \approx 0.7 \text{ \AA}^{-1}$  los espectros simulados presentan

un pico doble con máximos aproximadamente a 2.5 y 4 THz aunque, al no aparecer completamente resueltos, el modelo llega a dar cuenta de ambos con un pico más ancho localizado a frecuencia intermedia. Finalmente, se observa que a partir de  $Q_p/2$  el modelo que considera un único oscilador no puede reproducir los múltiples picos ópticos que aparecen en los espectros simulados y, en el mejor de los casos, solamente puede reproducir algunas propiedades promedio de los espectros como son los valores de los primeros momentos.

Las  $S_{coh}(Q, \omega)$  calculadas por simulación para el amorfo y por dinámica reticular para el policristal han sido comparadas entre sí (Fig. 8.34) de manera similar a cómo se hizo con los espectros de las corrientes en el líquido y el policristal (Fig. 8.28). Las conclusiones derivadas de dicha comparación se sumarizan en:

- (i) La intensidad a frecuencias menores de 1 THz es considerablemente mayor en el amorfo que en el policristal. En el caso del amorfo, se observa que para valores de  $Q \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$  y mayores aparece un pico bastante bien definido a unos 0.5 THz. En el policristal se produce un fenómeno similar aunque el pico aparece a 1.5 THz.
- (ii) La forma de los espectros del vidrio y el cristal exhibe una mayor coincidencia al aproximarnos al límite hidrodinámico ( $Q \rightarrow 0$ ). De hecho, a  $Q \simeq 0.26 \text{ \AA}^{-1}$  la concordancia es excelente excepto a frecuencias menores de 0.5 THz.
- (iii) Al aumentar  $Q$  una gran parte de la intensidad se transfiere a los modos ópticos de alta frecuencia.
- (iv) Para vectores de onda mayores de  $2 \text{ \AA}^{-1}$  los dos espectros tienen la misma forma —cualitativamente hablando— aunque la frecuencia del pico varía (0.5 THz en el amorfo y 1.5 THz en el cristal). Además, la intensidad decae con la frecuencia mucho más rápido en el cristal que en el vidrio.

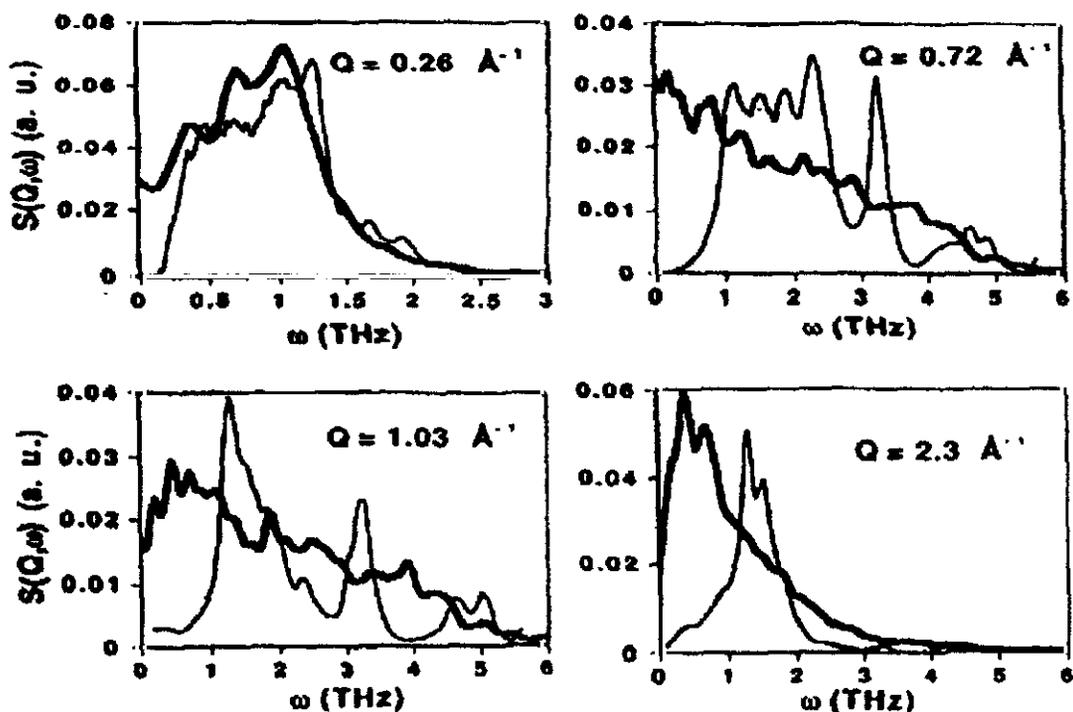


Figura 8.34: Comparación entre  $S_{coh}(Q, \omega)$  calculadas por simulación para el amorfo (línea gruesa) y por dinámica reticular para el policristal (línea delgada). [Nota: los datos de DR han sido suavizados combinando los valores de 20 puntos cercanos en frecuencia para eliminar su carácter discontinuo.]

Las frecuencias de los picos principales de los espectros de la FAC de la corriente longitudinal en función de  $Q$  han sido presentadas previamente en las Figs. 8.13 y 8.30 (para DM y DR, respectivamente). No se han mostrado las relaciones de dispersión de los modos de mayor frecuencia tales como el pico a 7 THz presente en los espectros del amorfo cuya frecuencia no exhibe ninguna dependencia con  $Q$  en todo el intervalo de  $Q$  en que es visible. La misma falta de dependencia con  $Q$  también se aplica al pico a 3.7 THz que se debe a una combinación de contribuciones rotacionales y, sobre todo, al acoplamiento roto-traslacional (de ahí que pueda observarse en las funciones de centros de masa) como se estableció en el capítulo anterior.

## 8.4. Propiedades dieléctricas

Hasta el inicio de la década de los '80 no pudo abordarse el estudio de propiedades dieléctricas mediante técnicas de simulación por ordenador de una manera coherente. Las razones fueron múltiples: en primer lugar, todas las formulaciones teóricas habían sido derivadas para el potencial dipolar y se desconocían los efectos de truncar o modificar dicho potencial; en segundo lugar, a consecuencia de esta laguna teórica se desconocían las fórmulas aplicables a los resultados de las simulaciones y resultados obtenidos mediante distintos métodos (por ejemplo, sumas de Ewald y campo de reacción) aparecían como contradictorios dependiendo de los detalles; por último, la convergencia de las propiedades dieléctricas es muy lenta y es necesario realizar simulaciones extremadamente largas y costosas —casi imposibles de realizar hace tan solo una década— para obtener una estadística apropiada (es decir, resultados reproducibles).

Sin embargo, a comienzos de los ochenta varios grupos de investigadores —entre ellos Neumann y colaboradores— obtuvieron fórmulas aplicables a las simulaciones por ordenador. Las propiedades dieléctricas estáticas vienen determinadas únicamente por el factor  $g_K$  de Kirkwood para el sistema finito:  $G_K$ , definido como [110]

$$G_K = \left\{ \sum_{\beta=1}^{N_m} \vec{\mu}_\alpha \cdot \vec{\mu}_\beta \right\} / \mu^2 = \frac{\langle \vec{M}^2 \rangle}{N_m \mu^2}$$

siendo

$$\vec{M}(t) = \sum_{\alpha=1}^{N_m} \vec{\mu}_\alpha(t)$$

el momento dipolar total de la celda de simulación. La relación entre este factor  $G_K$  y el factor  $g_K$  de Kirkwood, definido de la manera usual (esto es, para un sistema infinito) viene dada por [110]

$$g_K = G_K \frac{(2\epsilon + 1)(\epsilon - 1)}{9\epsilon} \left[ 1 - \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{\epsilon_{CR} - 1}{\epsilon_{CR} + \frac{1}{2}} \right]$$

donde  $\epsilon_{CR}$  es la constante dieléctrica asociada al campo de reacción. La constante dieléctrica estática, para valores arbitrarios de  $\epsilon_{CR}$ , se puede obtener a partir de la expresión<sup>8</sup> [110,111]

$$yG_K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{4\pi \langle \vec{M}^2 \rangle}{3} \frac{1}{3Vk_B T} \right] = \frac{\epsilon - 1}{3} \frac{2\epsilon_{CR} + 1}{2\epsilon_{CR} + \epsilon} \quad (8.12)$$

Despejando  $\epsilon$  de esta ecuación se obtiene

$$\epsilon = \frac{1 + 2\epsilon_{CR}(1 + 3yG_K)}{1 + 2\epsilon_{CR} - 3yG_K}$$

siendo

$$y = \frac{N_m \mu^2}{9Vk_B T \epsilon_0}$$

En algunos casos especiales la Ec. (8.12) se reduce a

$$yG_K = \begin{cases} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} & \epsilon_{CR} = 1 \\ \frac{(2\epsilon + 1)(\epsilon - 1)}{9\epsilon} & \epsilon_{CR} = \epsilon \\ \frac{\epsilon - 1}{3} & \epsilon_{CR} = \infty \end{cases} \quad (8.13)$$

La fórmula para  $\epsilon_{CR} = 1$  es de tipo Clausius-Mossotti; mientras que la expresión para  $\epsilon_{CR} = \epsilon$  se conoce como la ecuación de Kirkwood-Fröhlich. Despejando  $\epsilon$  en estas ecuaciones

$$\epsilon \equiv \epsilon(0) = \begin{cases} \frac{1 + 2yG_K}{1 - yG_K} & \epsilon_{CR} = 1 \\ \left( 1 + 9yG_K + \sqrt{(1 + 9yG_K)^2 + 8} \right) / 4 & \epsilon_{CR} = \epsilon \\ 1 + 3yG_K & \epsilon_{CR} = \infty \end{cases}$$

<sup>8</sup>Obsérvese que Neumann usa unidades gaussianas y de ahí la introducción del factor  $(4\pi\epsilon_0)^{-1}$ .

Además, teniendo en cuenta que  $1 \leq \epsilon \leq \infty$  es posible establecer restricciones sobre los posibles valores de  $G_K$ ; por ejemplo, para  $\epsilon_{CR} = 1$  se ha de satisfacer  $yG_K \leq 1$ .

En nuestras simulaciones del estado líquido las interacciones electrostáticas han sido truncadas esféricamente y, por tanto, corresponden al caso  $\epsilon_{CR} = 1$ . Sin embargo, al aplicar la fórmula de Clausius-Mossotti surge un problema numérico ya que la Ec. (8.13) es muy poco sensible al valor de  $\epsilon$  para  $\epsilon \geq 10$ . Por este motivo se han realizado algunas simulaciones de prueba a 300 K empleando un campo de reacción con  $\epsilon_{CR} = \infty$  que se detallan en la Tabla 8.1. Las simulaciones con campo de reacción predicen constantes dieléctricas del mismo orden que las experimentales aunque la convergencia de este tipo de propiedades es muy lenta y es necesario prolongar las simulaciones hasta 500 ps o más para obtener promedios y fluctuaciones del momento dipolar característicos de una sustancia isotrópica. También parece que la convergencia es más rápida si se emplea el campo de reacción sin función moduladora.

Recientemente han aparecido estudios dieléctricos por simulación empleando tanto el potencial H1 de Haughney *et al.* [53] como el OPLS de Jorgensen [51] y que tratan las interacciones electrostáticas mediante la suma de Ewald. Tanto en un caso [56,79,103] como en el otro [80] las constantes dieléctricas calculadas concuerdan razonablemente con las experimentales. Fonseca y Ladanyi [103] calculan  $\epsilon = 24 \pm 2$  para el potencial H1 a 300 K, para este mismo potencial Svishchev y Kusalik [56] obtienen  $31.5 \pm 4.0$ ; y finalmente, Casulleras y Guardia [80] obtienen  $32 \pm 4$  para el potencial OPLS. Mientras que el valor experimental a temperatura ambiente de la constante dieléctrica es 31–32 [73,74].

La constante dieléctrica dependiente de la frecuencia:  $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ , se obtiene mediante la relación [111,141]

$$\mathcal{L}_{i\omega}[-\dot{\Phi}] = \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(0) - 1} \frac{2\epsilon_{CR} + \epsilon(0)}{2\epsilon_{CR} + \epsilon(\omega)}$$

Magnitud	Unidades	Run 69	Run 93	Run 68	Run 74
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	0.8850	0.8850	0.8850	0.8850
Energía total	kJ/mol	-27.37	-27.23	-27.33	-27.15
$\epsilon_{CR}$		1	1	$\infty$	$\infty$
F. moduladora		Si	No	Si	No
$R_L$	Å	12.25		12.25	
$R_U$	Å	12.65	12.65	12.65	12.65
Tiempo simulado	ps	100.10	500	150	100
Temperatura	K	299.2	300.1	296.7	300.2
$U^{inter}$	kJ/mol	-34.82	-34.70	-34.71	-34.62
Presión	Atm	1054	979.4	1140	1078
$D$ (aprox)	10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /s	1.72	1.66	1.78	1.78
$G_K$		0.350	0.345	2.06	4.13
$\epsilon(0)$		58.4	41.9	17.9	34.5
$M_x$	D		1.8	-7.73	22.2
$M_y$	D		1.6	3.09	24.4
$M_z$	D		0.47	1.18	26.4
$\sigma(M_x)$	D		12.9	18.5	42.6
$\sigma(M_y)$	D		12.7	11.6	31.4
$\sigma(M_z)$	D		12.0	7.84	44.3

Tabla 8.1: Detalles de algunas simulaciones del líquido a 300 K incorporando un campo de reacción. No se han efectuado correcciones de largo alcance ni a la energía ni a la presión. El *run* 69 es simplemente una continuación del 59 que sirve como control; por otra parte, los *runs* 68 y 74 usan el campo de reacción dado por la Ec. (3.6) siendo la única diferencia que mientras que en el 68 se emplea una función moduladora, en el 74 (y en el 93) se sustituye por una función paso. En todos los casos se utilizó la misma configuración inicial: una configuración equilibrada del *run* 59; y el mismo paso de tiempo  $\delta t = 10^{-14}$  s. Nota: el *run* 93 también es de control y sirve para ilustrar los problemas numéricos de la fórmula de Clausius-Mossotti (compárense los resultados de los *runs* 69 y 93).

donde  $\mathcal{L}_{i\omega}[\dots]$  denota una transformada de Fourier-Laplace, es decir

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_{i\omega}[-\dot{\Phi}] &= \int_0^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \left( -\frac{d\Phi}{dt} \right) \\ &= 1 - i\omega \mathcal{L}_{i\omega}[\Phi]\end{aligned}$$

donde la segunda igualdad sigue de las propiedades de la transformada de Fourier-Laplace. La función  $\Phi(t)$  es la función de autocorrelación de las fluctuaciones del momento dipolar total, que para medios isótropos es idéntica a la FAC del momento dipolar total

$$\Phi(t) = \frac{\langle \vec{M}(t+t_0) \cdot \vec{M}(t_0) \rangle}{\langle |\vec{M}(t_0)|^2 \rangle}$$

ya que, en este caso,  $\langle \vec{M}(t_0) \rangle = 0^9$ .

En la Figura 8.35 se presentan los resultados de simulación a 300 K junto con los valores experimentales (combinación de los resultados de baja frecuencia de J Colmenero [76] y de alta frecuencia de Barthel *et al.* [75] así como medidas espectroscópicas). Como puede verse en la figura, la simulación reproduce satisfactoriamente el comportamiento de  $\epsilon'(\omega)$  entre 0.1 y 3 THz, y el de  $\epsilon''(\omega)$  entre 1 y 8 THz. La razón de las discrepancias a alta frecuencia hay que buscarlas en que para un sistemas de moléculas no polarizables (como el simulado)  $\epsilon'$  tiende a uno a alta frecuencia en lugar de a  $\epsilon_{\infty}$ . La discrepancia a bajas frecuencias se explica fácilmente teniendo en cuenta que los datos presentados corresponden a una simulación sin campo de reacción. Otros datos dieléctricos publicados solo llegan hasta frecuencias de 200 GHz [75] o incluso menos [74]; y son muy similares a la recopilación de medidas experimentales efectuada

<sup>9</sup>En el caso de sustancias ferroeléctricas con  $\langle \vec{M}(t_0) \rangle \neq 0$  habría que usar:

$$\Phi(t) = \frac{\langle \delta \vec{M}(t+t_0) \cdot \delta \vec{M}(t_0) \rangle}{\langle |\delta \vec{M}(t_0)|^2 \rangle}$$

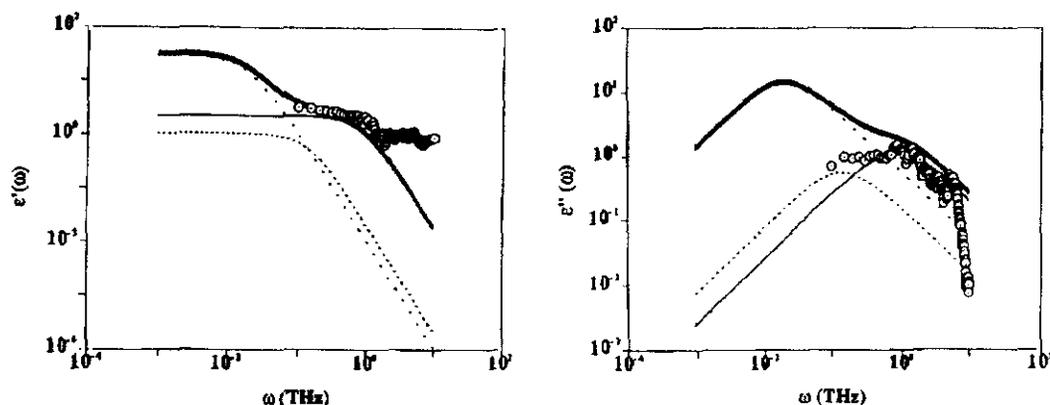


Figura 8.35: Partes real e imaginaria ( $\epsilon'$  y  $\epsilon''$ , respectivamente) de la constante dieléctrica dependiente de la frecuencia. Los círculos son resultados de simulación a 300 K (*run 59*); la línea gruesa continua es una combinación de medidas experimentales de varias fuentes (véase texto), y las distintas líneas delgadas corresponden a un ajuste de los datos experimentales mediante tres procesos de Debye.

por J Colmenero excepto por la posición del pico de  $\epsilon''(\omega)$  (relajación  $\alpha$ ) que estos investigadores localizan a frecuencias algo más bajas (unos 3 GHz). No obstante, estas diferencias no son excesivamente importantes ya que la frecuencia a que aparece la relajación  $\alpha$  depende de varios factores como son el historial de la muestra y la frecuencia a que opera el dispositivo experimental. Por otra parte, resulta muy interesante constatar que incluso simulaciones que no emplean el campo de reacción son capaces de reproducir la relajación  $\beta$  (hombro en  $\epsilon''$  en la región de 1–5 THz) observada experimentalmente (téngase en cuenta la escala logarítmica de la Fig. 8.35).

Las propiedades dieléctricas a frecuencias menores de 1 THz siguen siendo hoy día las más difíciles de simular. Por una parte, son extremadamente sensitivas a la forma de tratar las interacciones dipolares de largo alcance. Por otra, los estudios de Casulleras y Guardia [80] parecen indicar que en el caso del metanol es necesario simular sistemas con un mínimo de  $\sim 350$  moléculas durante largos periodos de tiempo para obtener la precisión estadística necesaria. Estudios con menos moléculas o más cortos o a baja

temperatura pueden dar origen a posibles comportamientos ferroeléctricos del metanol simulado, al menos, en la escala de tiempos y/o distancias accesibles mediante estudios de simulación típicos<sup>10</sup>. Aunque las correlaciones orientacionales son extremadamente sensibles a la forma de tratar las interacciones dipolares; sin embargo, afortunadamente, las propiedades estáticas y dinámicas a nivel de centros de masa parecen no serlo. Por otra parte, sería muy interesante investigar si las excitaciones colectivas aquí estudiadas son sensibles a la manera de tratar las interacciones dipolares (truncado y campo de reacción —en versiones modulada y sin modular—), aunque tal estudio estaría más allá del marco de esta tesis.

---

<sup>10</sup>A temperaturas cercanas a la de fusión (175.4 K para metanol-h4) los procesos de relajación se tornan muy lentos y los tiempos de relajación asociados alcanzan escalas temporales de nanosegundos. Esta particularidad hace que la simulación de metanol en este rango de temperaturas sea particularmente difícil ya que los enlaces de hidrógeno se tornan extraordinariamente longevos y el metanol se comporta en gran medida como si fuese un polímero. Apareciendo los problemas habituales al simular este tipo de sustancias como, por ejemplo, la anisotropía espacial y la no ergodicidad del sistema simulado; y haciendo necesario efectuar simulaciones muy largas para poder obtener buenos promedios estadísticos. Así, los resultados de simulación tanto para el líquido a baja temperatura (Figura 8.16) como para el amorfo parecen indicar que es necesario simular sistemas con mayor número de moléculas para que las propiedades exhiban la isotropía espacial característica de estos estados de la materia; aunque en el caso del líquido quizás fuese suficiente realizar simulaciones más largas (del orden de 1 ns de tiempo real simulado).



## **Conclusiones**



El estudio de la dinámica microscópica en las fases condensadas del metanol presentado en esta Tesis ha permitido profundizar en nuestro conocimiento de las propiedades de las sustancias moleculares; en especial, de aquellas con interacciones por enlace de hidrógeno.

A continuación se enumeran las principales conclusiones derivadas de este estudio:

1. Los resultados obtenidos mediante técnicas de simulación empleando el potencial intermolecular de Haughney *et al.* reproducen de manera satisfactoria muchas de las propiedades del metanol real observadas experimentalmente. En particular, los factores de estructura dinámicos experimental (dispersión de neutrones) y simulado exhiben picos de Brillouin; siendo sus “relaciones de dispersión” respectivas muy similares.
2. Teniendo en cuenta el punto anterior, parece razonable asumir que el metanol simulado es suficientemente realista como para tomar en serio toda la detallada información microscópica proporcionada por las simulaciones. Es decir, dado el paralelismo entre el metanol real y el simulado se puede argumentar que los procesos microscópicos en uno y otro sistema también guardan dicho paralelismo.
3. Las interacciones intermoleculares en el metanol son muy fuertes —enlaces de hidrógeno— lo que determina muchas de sus propiedades. Las moléculas se organizan formando cadenas de gran estabilidad más o menos ramificadas y entrecruzadas; gozando, por tanto, de algunas características de los polímeros. Por

esta razón, aparecen numerosos modos ópticos intermoleculares, que pueden ser observados tanto por dinámica molecular como por dinámica reticular, que complican enormemente el análisis de los espectros obtenidos mediante dispersión de neutrones.

4. La presencia de dichos modos ópticos dificulta la observación de los modos acústicos en la región  $Q > 0.25 \text{ \AA}^{-1}$  donde la mezcla entre los modos traslacionales y libracionales es ya considerable. Los resultados de dinámica reticular indican que solo para  $Q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$  sería posible observar modos traslacionales —acústicos— puros.
5. Los dos puntos anteriores hacen patente la necesidad de emplear modelos que tengan en cuenta la naturaleza molecular de las sustancias al interpretar los resultados de dispersión inelástica de neutrones. Ignorar su naturaleza molecular y emplear modelos hidrodinámicos aplicables tan solo a líquidos simples (tales como osciladores amortiguados o modelos viscoelásticos) conlleva el riesgo de malinterpretar la física de estos sistemas y dar origen a falsos conceptos. Claros ejemplos de esto son el *sonido rápido* o la *dispersión positiva anómala* observados en el agua líquida; siendo, en realidad, manifestaciones del hecho de que no existen excitaciones acústicas puras en el intervalo de  $Q$  estudiado.
6. El estado vítreo posee gran similitud con el estado líquido. La transición entre ambos estados tiene lugar de forma gradual y sin discontinuidades en las propiedades físicas. Algunas de las propiedades más características del estado amorfo se encuentran ya presentes —si bien de forma embrionaria— en el estado líquido. En consecuencia, es posible visualizar el vidrio como un líquido en el que los procesos difusivos se han ralentizado enormemente hasta quedar efectivamente congelados.

7. La existencia de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de metanol determina en gran medida la estructura intermolecular de esta sustancia. Dado que la red de enlaces existe en todas las fases condensadas, se observa una gran similitud entre las estructuras locales (es decir, a distancias por debajo de unos 10 Å) en las fases cristalinas, amorfa e, incluso, líquida. Debido a ello y a la fortaleza de la interacción por enlace de hidrógeno existen numerosos modos ópticos con marcado carácter de osciladores de Einstein que son capaces de sobrevivir en las fases amorfa y líquida. En este sentido se podría decir que muchas excitaciones presentes en las fases condensadas tienen un origen reticular.
  
8. El uso concurrente de la dispersión de neutrones, la dinámica molecular y la dinámica reticular ha permitido, por ejemplo, esclarecer el origen del exceso de modos de baja frecuencia en el vidrio. Esta es quizás la propiedad más universal de los vidrios aunque los mecanismos subyacentes permanecían hasta hace poco ignorados. En este estudio se ha encontrado que, al menos, en el caso del metanol amorfo este exceso de modos de baja frecuencia es debido a excitaciones traslacionales del centro de masas molecular. Además, este mismo exceso de modos traslacionales de centro de masas es el responsable de la mayor parte de las anomalías observadas en la capacidad calorífica a baja temperatura.



# Apéndices



## **A. Alternativas a la celda de simulación cúbica**

Junto al cubo, el octaedro truncado (OT) y el dodecaedro rómbico (DR) son los poliedros más usados como celdas de simulación en el estudio de fases isotropas (como son los líquidos y los amorfos). Adams [142] en un estudio comparativo, analiza las virtudes relativas de estas celdas y su uso en simulación. Sin embargo, su estudio se centra en los méritos de las celdas cuando se usa el espacio real pero no cuando se usa el espacio recíproco. Por esta razón, extenderemos su análisis a este caso.

### **Esfericidad de la celda e imágenes mínimas**

Tradicionalmente la comparación de las celdas se realiza considerando el radio de la mayor esfera que es posible inscribir en ellas y la sencillez del cálculo de imágenes mínimas [97,143]. El segundo factor es también importante ya que encontrar la réplica de una molécula más cercana a otra molécula dada es esencial en el cálculo de la energía y las fuerzas de interacción entre las partículas. Además, este cálculo ha de mantenerse tan simple como sea posible ya que está incluido en el computacionalmente costoso bucle del cálculo de fuerzas. La dificultad de encontrar la imagen mínima es menor en el cubo y mayor en el dodecaedro rómbico; ocupando el octaedro truncado una posición intermedia [143].

Por otra parte, el radio de la mayor esfera inscrita da una idea de la escala de distancias en que las magnitudes calculadas en la simulación estarán libres de artefactos

celda	arista/ $L$	volumen/ $L^3$	$r^{max}/L$	$Q_{min}/(2\pi/L)$
cubo	1.	1.	0.5	1.
OT	1.	0.5	0.4330	1.4142
	1.1547	0.7698	0.5	1.2247
	1.2599	1.	0.5455	1.1225
	1.4142	1.4142	0.6123	1.
DR	1.	0.25	0.3536	1.7321
	1.4142	0.7071	0.5	1.2247
	1.5874	1.	0.5613	1.0911
	1.7321	1.2990	0.6125	1.

Tabla A.1: Características geométricas de algunas celdas empleadas en simulación. Para OT y DR la arista corresponde al cubo que los circunscribe;  $r^{max}$  es el radio de la mayor esfera que se puede inscribir en el poliedro.

debidos a las condiciones de contorno periódicas empleadas. En la Tabla A.1 puede verse que a radios iguales, los volúmenes del OT y el DR son el 77 y el 71% de los del cubo, respectivamente. Así pues, empleando menos partículas es posible obtener resultados de “calidad” comparable —en lo que respecta a artefactos introducidos por las condiciones de contorno periódicas— cuando se usa un OT o un DR como celda de simulación.

Teniendo en cuenta la mayor complejidad del cálculo de imágenes mínimas del dodecaedro rómbico y la pequeña diferencia de volumen, es quizás preferible emplear siempre el octaedro truncado. Sin embargo, las celdas no cúbicas poseen ciertas desventajas respecto de la cúbica cuando se consideran sus propiedades en el espacio recíproco.

## Red recíproca

Debido al uso de condiciones de contorno periódicas en simulación, los únicos vectores en el espacio recíproco que se pueden emplear han de ser múltiplos enteros de los vec-

tores de la red recíproca correspondiente al empaquetamiento de la celda de simulación dada. Es decir

$$\vec{Q} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3$$

donde los vectores  $\vec{b}_i$  son los vectores base de la red recíproca. Las redes recíprocas que corresponden a las celdas que estamos considerado aquí son [142]:

- Cubo, se empaqueta en una red cúbica simple y por tanto la red recíproca es también cúbica simple.
- Octaedro truncado, lo hace en una red cúbica centrada en el cuerpo y su red recíproca es cúbica centrada en las caras.
- Dodecaedro rómbico, se empaqueta en una red cúbica centrada en las caras y su red recíproca es cúbica centrada en el cuerpo.

Usando las expresiones de los vectores de las redes recíprocas correspondientes [4] se obtiene para el cubo:

$$\vec{Q} = \frac{2\pi}{L} \{n_1 \vec{e}_x + n_2 \vec{e}_y + n_3 \vec{e}_z\};$$

para el octaedro truncado:

$$\vec{Q} = \frac{2\pi}{L} \{(n_2 + n_3) \vec{e}_x + (n_1 + n_3) \vec{e}_y + (n_1 + n_2) \vec{e}_z\};$$

y, finalmente, para el dodecaedro rómbico:

$$\vec{Q} = \frac{2\pi}{L} \{(-n_1 + n_2 + n_3) \vec{e}_x + (n_1 - n_2 + n_3) \vec{e}_y + (n_1 + n_2 - n_3) \vec{e}_z\}.$$

En estas ecuaciones  $L$  es la arista del cubo que circunscribe la celda considerada (véase la Fig. 1.10 de la Ref. 97);  $\vec{e}_x$ ,  $\vec{e}_y$  y  $\vec{e}_z$  son vectores unitarios en las direcciones de los ejes coordenados —paralelos a las caras del cubo—. Alternativamente, estas tres ecuaciones se pueden condensar en una sola

$$\vec{Q} = \frac{2\pi}{L} \{k_x \vec{e}_x + k_y \vec{e}_y + k_z \vec{e}_z\}$$

donde  $k_x$ ,  $k_y$  y  $k_z$  son enteros que satisfacen las restricciones siguientes:

- Cubo: arbitrarios.
- Octaedro truncado: todos pares, o bien dos impares y el otro par.
- Dodecaedro rómbico: todos pares, o bien todos impares.

Los vectores más cortos compatibles con estas restricciones tienen los módulos dados en la Tabla A.1, donde se puede ver que a igualdad de volúmenes —y por tanto, de número de partículas— es la celda cúbica la que permite explorar un  $Q_{min}$  más pequeño; aunque como se expuso anteriormente los resultados en este caso son mas susceptibles de exhibir “artefactos anisótropos” que las celdas no cúbicas.

## B. Cálculos de dinámica de red

En este apéndice se recogen los detalles de los cálculos de dinámica de red relativos al metanol-d4 cristalino (fase  $\alpha$ ) realizados por el profesor A Criado usando el mismo potencial de Haughney *et al.* empleado en las simulaciones por dinámica molecular [144].

A lo largo de los años, han sido publicados varios análisis en términos de modos normales así como estudios sobre la dinámica de red de las fases cristalinas del metanol. Los más antiguos usan modelos unidimensionales (es decir, cadenas aisladas de moléculas unidas mediante enlaces de hidrógeno) [35] o bien modelos tridimensionales simplificados [34, 145] para tratar de explicar los desdoblamientos espectrales observados en el infrarrojo y Raman [27, 31, 33–35]. Recientemente la fase cristalina  $\alpha$  ha sido objeto de cálculos detallados usando un modelo bastante realista [32] y se observa una buena concordancia con los datos experimentales de difracción de neutrones [25] y espectroscopía Raman e infrarroja [31]. Los cálculos del profesor Criado aunque usan un modelo molecular y de potencial más rudo tienen, sin embargo, la virtud de corresponder exactamente al modelo simulado mediante dinámica molecular.

### Minimización de la energía de red

El modelo adoptado para las interacciones intermoleculares también ha sido aplicado a la fase cristalina  $\alpha$  —estable a baja temperatura— del metanol-d4. La estructura

crystalina de equilibrio correspondiente a este modelo de potencial ha sido obtenida como la configuración de energía mínima. Con este propósito, se ha llevado a cabo una minimización de la energía reticular usando el programa WMIN [146] —que emplea un método de Newton-Raphson—; partiendo de la estructura cristalina determinada experimentalmente [25] y tomando los parámetros de la celda y las traslaciones y rotaciones moleculares como variables. En este caso, las interacciones electrostáticas han sido tratadas con el método de Ewald [97]; mientras que las interacciones de tipo Lennard-Jones han sido truncadas para distancias mayores de 12 Å.

Los cambios experimentados en el proceso por los parámetros de la celda  $a$ ,  $b$  y  $c$  son 2.9, 3.8 y 1.6%, respectivamente; mientras que el desplazamiento atómico máximo es de 0.3 Å. Discrepancias entre las estructuras cristalinas calculada y experimental de este orden son bastante comunes en los cálculos de empaquetamientos cristalinos cuando se usan potenciales de interacción de tipo centro-centro. Por tanto, se puede asumir que el modelo de potencial propuesto reproduce suficientemente bien la estructura cristalina experimental.

## Dinámica reticular

Un cálculo de dinámica reticular ha sido llevado a cabo por A Criado para la configuración de energía mínima aludida anteriormente usando sus propios programas [147]. La matriz dinámica  $D(\vec{q})$  es construida en términos de las traslaciones y rotaciones de un sólido rígido usando el formalismo de Born-von Karman dentro de la aproximación armónica [148]

$$D_{\alpha\beta}^{\prime\prime\prime}(\vec{q}lk k') = [m_{\alpha}^i(k)m_{\beta}^j(k')]^{-1/2} \sum_{l'} \phi_{\alpha\beta}^{\prime\prime\prime}(lk, l'k') \exp\{i\vec{q}[\vec{x}(l'k') - \vec{x}(lk)]\}$$

Aquí  $k$  y  $k'$  se refieren a moléculas distintas en la celda unidad;  $i$  e  $i'$  representan desplazamientos traslacionales ( $t$ ) o rotacionales ( $r$ );  $\alpha$  y  $\beta$  son las componentes  $x$ ,  $y$  y  $z$  tomadas en el sistema de ejes principales moleculares; y  $m_\alpha^i(k)$  es la masa molecular para  $i = t$  y el momento principal de inercia  $I_\alpha(k)$  para  $i = r$ . El tensor de constantes de fuerza es  $\phi_{\alpha\beta}^{ii'}(lk, l'k')$  cuyas componentes son las derivadas segundas de la energía reticular con respecto a las traslaciones y rotaciones moleculares; por último,  $\vec{x}(lk)$  es el vector de posición del centro de masas de la molécula  $k$  en la celda unidad  $l$ .

Los modos vibracionales del cristal se obtienen de la ecuación de valores propios de la matriz dinámica [149]

$$D(\vec{q}) \vec{e}(\vec{q}) = \omega^2(\vec{q}) \vec{e}(\vec{q})$$

donde  $\omega(\vec{q})$  y  $\vec{e}(\vec{q})$  son la frecuencia y el vector de polarización —normalizado a la unidad— del modo con vector de ondas  $\vec{q}$ . La densidad de modos normales (también conocida como densidad de estados) viene dada por

$$g(\omega) = \sum_j [\delta(\omega - \omega_j(\vec{q} = 0)) + \delta(\omega + \omega_j(\vec{q} = 0))].$$

## Dispersión de neutrones por un cristal

La intensidad del proceso de dispersión coherente e inelástica de neutrones ha sido obtenida dentro de la aproximación de dispersión por un único fonón. La dispersión a cierto vector  $\vec{Q}$  está gobernada por las leyes de conservación de momento lineal y energía:  $\vec{Q} = \vec{G} - \vec{q}$  y  $E - E_0 = \pm \hbar \omega(\vec{q})$ . Aquí  $E$  y  $E_0$  son las energías final e inicial del neutrón dispersado, respectivamente;  $\vec{G}$  es un vector de la red recíproca; y  $\omega(\vec{q})$  es la frecuencia del fonón ( $\vec{q}_j$ ) involucrado en el proceso.

La parte coherente del factor de estructura dinámico  $S(\vec{Q}, \omega)$  —considerando únicamente procesos con un solo fonón— se puede escribir para sistemas moleculares en la forma [150]

$$S(\vec{Q}, \omega) \quad (\text{modo } \vec{q}_j) = [(n_j + 1)\delta(\omega - \omega_j(\vec{q})) + n_j\delta(\omega + \omega_j(\vec{q}))] \\ \times \frac{1}{\omega_j(\vec{q})} |F_1(\vec{Q}, \vec{q}_j)|^2$$

con

$$n_j = \{\exp[\hbar\omega_j(\vec{q})/k_B T] - 1\}^{-1}$$

y

$$F_1(\vec{Q}, \vec{q}_j) = \sum_k \sum_i \bar{b}_i e^{-W_i} \vec{Q} \cdot [\vec{e}^u(\vec{q}, k_j) + \vec{e}^{lr}(\vec{q}, k_j) \wedge \vec{x}(ki)] \\ \times \exp[i\vec{Q}\vec{x}(ki)] \exp[i\vec{G}\vec{x}(k)]$$

donde  $i$  denota los distintos átomos de la molécula  $k$ ;  $\bar{b}_i$  es la longitud de dispersión coherente del átomo  $i$ ;  $W_i$  es el factor de Debye-Waller;  $\vec{x}(k)$  es el vector de posición del centro de masas de la molécula  $k$ ; y  $\vec{x}(ki)$  es el vector de posición del átomo  $i$  perteneciente a la molécula  $k$  relativo a su centro de masa. Las componentes del vector de polarización —sin pesar por la masa— se definen como

$$e_\alpha^i(\vec{q}, k_j) = [m_\alpha^i(k)]^{-1/2} e_\alpha(\vec{q}, k_j)$$

Para un policristal, la función  $S(Q, \omega)$  se ha de obtener mediante un promedio sobre todas las orientaciones del vector de ondas  $\vec{Q}$  [151]. Este proceso ha sido llevado a cabo dividiendo el espacio  $\vec{Q}$  por medio de una fina rejilla ( $40 \times 40 \times 40$  puntos en la primera zona de Brillouin).

De manera similar, la distribución de frecuencias del cristal (densidad de estados) ha sido calculada dividiendo la zona de Brillouin mediante una rejilla de  $18 \times 18 \times 18$  puntos.

## C. Influencia de la hidrogenación

Los resultados de simulación presentados en esta Tesis corresponden casi exclusivamente a metanol tetradeuterado:  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Mientras que los datos experimentales de dispersión de neutrones han sido obtenidos para varias composiciones isotópicas de los hidrógenos metílicos e hidroxílico. Por tanto, parece apropiado recordar aquí algunas de las diferencias y similitudes entre las distintas variantes isotópicas del metanol.

### C.1. Dispersión de neutrones

La sustitución isotópica H/D modifica notablemente los factores de estructura dinámicos  $S(Q, \omega)$  ya que las secciones eficaces coherentes e incoherentes de ambos isótopos son muy distintas (véase la Tabla C.1). El hidrógeno es un dispersor fundamentalmente incoherente mientras que el deuterio es mejor dispersor coherente que incoherente. Además, la sección eficaz incoherente del hidrógeno es tan grande que en cualquier molécula de metanol con uno o más hidrógenos la contribución incoherente superará a la coherente, como puede verse en la Tabla C.2 donde se muestran las secciones eficaces respectivas. El metanol tetradeuterado es un dispersor preferentemente coherente y resulta apto para estudios de dinámica colectiva; sin embargo, sustituyendo cualquiera de los deuterios por hidrógeno la dispersión se torna mayoritariamente incoherente por

Atomo, $i$	$\bar{b}_i/(10^{-15} \text{ m})$	$\sigma_s^i/(10^{-28} \text{ m}^2)$	$\sigma_c^i/(10^{-28} \text{ m}^2)$	$\sigma_i^i/(10^{-28} \text{ m}^2)$
H (natural)	-3.741	81.67	1.758	79.7
H <sup>2</sup> o D	6.674	7.63	5.597	2.0
C (natural)	6.648	5.564	5.6	< 0.02
O (natural)	5.805	4.234	4.23	< 0.02

Tabla C.1: Longitudes de dispersión coherentes y secciones eficaces totales, coherentes e incoherentes de los átomos constituyentes de la molécula de metanol. [Datos tomados de las Refs. 4 ( $\bar{b}$  y  $\sigma_s$ ) y 86 ( $\sigma_c$  y  $\sigma_i$ ).]

lo que es posible realizar estudios sobre la dinámica de partícula única (la existencia de distintas variantes hidrogenadas permite estudiar selectivamente las posiciones hidroxílica y metílicas).

Por ser la longitud de dispersión coherente del hidrógeno negativa, la longitud de dispersión coherente de la molécula, definida como

$$\bar{b}_{mol} = \sum_{i=1}^{n_a} \bar{b}_i$$

y el “momento dipolar” de la longitud de dispersión coherente

$$\sum_{i=1}^{n_a} \bar{b}_i \vec{s}_i(t)$$

también cambian mucho al realizar la sustitución isotópica. En la ecuación anterior  $\vec{s}_i$  son vectores de posición atómicos relativos al centro de masas molecular. En las Tablas C.2 y C.3 se dan los valores de estas magnitudes calculadas usando la geometría de la Figura 3.1 (es decir, sin tener en cuenta la ligera variación en la posición del centro de masa al hidrogenar parcial o totalmente).

Como se vio en la Sección 4.2.3, la expansión a bajo  $Q$  de la componente coherente del factor de estructura dinámico se divide en un término proporcional al factor de

Molécula	$\sum_{i=1}^{n_a} \sigma_s^i$	$\sum_{i=1}^{n_a} \sigma_c^i$	$\sum_{i=1}^{n_a} \sigma_i^i$	$\sum_{i=1}^{n_a} \bar{b}_i$	$\left(\sum_{i=1}^{n_a} \bar{b}_i\right)^2$	$\sum_{i=1}^{n_a} (\bar{b}_i)^2$
CH <sub>3</sub> OH	336.5	16.9	318.8	-2.511	6.2	134.14
CH <sub>3</sub> OD	262.4	20.7	241.1	7.904	62.9	164.69
CD <sub>3</sub> OH	114.4	28.4	85.7	28.734	827.1	225.80
CD <sub>3</sub> OD	40.3	32.2	8.0	39.149	1534.6	256.35

Tabla C.2: Secciones eficaces y longitudes de dispersión coherentes moleculares para las distintas variedades isotópicas del metanol. Las unidades son  $10^{-28} \text{ m}^2$  para las secciones eficaces,  $10^{-15} \text{ m}$  (quinta columna) y  $10^{-30} \text{ m}^2$  (sexta y séptima columnas).

Molécula	$\left  \sum_{i=1}^{n_a} \bar{b}_i \vec{s}_i \right $	$\sum_{i=1}^{n_a} \bar{b}_i a_i$	$\sum_{i=1}^{n_a} \bar{b}_i b_i$	$\sum_{i=1}^{n_a} \bar{b}_i c_i$
CH <sub>3</sub> OH	8.391	7.380	3.993	0
CH <sub>3</sub> OD	19.599	19.253	-3.662	0
CD <sub>3</sub> OH	25.329	-25.229	2.253	0
CD <sub>3</sub> OD	14.407	-13.356	-5.402	0

Tabla C.3: “Dipolos de longitud de dispersión coherente” (módulo y componentes en el sistema de ejes de la Figura 3.1, respectivamente) para las distintas variedades isotópicas del metanol. Las unidades son  $10^{-25} \text{ m}^2$ .

estructura de los centros de masa, cuya constante de proporcionalidad es precisamente  $\overline{b_{mol}}^2$ , más una serie de términos involucrando a las funciones de correlación de los momentos dipolar, cuadrupolar, etc. de la longitud de dispersión coherente y que serían el origen de los numerosos modos ópticos colectivos. Los valores de las tablas indican que los modos traslacionales de centros de masa resultan más fácilmente observables en CD<sub>3</sub>OD; mientras que los modos ópticos colectivos resultarían visibles con mayor facilidad en CD<sub>3</sub>OH y CH<sub>3</sub>OD.

## C.2. Dinámica molecular

La sustitución isotópica también altera las propiedades inerciales (masa y momentos de inercia) de la molécula como se ilustró en la Tabla 3.3 para la geometría del modelo H1 de Haughney *et al.* [53]. La situación real, en que la molécula es flexible, resulta difícil de racionalizar introduciendo solo la masa y los momentos de inercia moleculares ya que estos parámetros no pueden explicar la variación de las frecuencias vibracionales de la molécula por sí solos. Sería, al menos, necesario introducir momentos de inercia reducidos, etc. Por esta razón solo consideraremos aquí el efecto de la hidrogenación sobre la dinámica de moléculas rígidas como las empleadas en las simulaciones; mientras que en el Apéndice D se estudiarán las consecuencias de introducir un grado de libertad torsional en el modelo molecular.

Casi todas las simulaciones de metanol publicadas se han llevado a cabo para la variedad tetrahidrogenada. Incluso, en muchas de ellas, el grupo metilo se ha considerado como un átomo unido y su masa ( $-\text{CH}_3$ ) se ha concentrado en la posición del átomo de carbono [51, 52, 78, 152]. Una consecuencia inmediata de esto es que el momento de inercia más pequeño se reduce aproximadamente a la cuarta parte del valor dado en la Tabla 3.3 (o lo que es equivalente, las frecuencias de libración asociadas a este eje *grosso modo* se duplican —asumiendo:  $\omega \propto (I_\alpha)^{-1/2}$ —). En cambio, en otras simulaciones la localización de las masas es correcta y los valores de los momentos de inercia realistas [53, 55].

De la tabla aludida se desprende que las frecuencias de libración alrededor de los ejes principales ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$ ) serían 1.4, 1.14 y 1.15 veces mayores, respectivamente, en el metanol-h4 que en el metanol-d4. En consecuencia, el modo más afectado por la hidrogenación es la libración alrededor del eje principal  $\vec{a}$  que es casi paralelo al enlace C–O y que involucra fundamentalmente a los átomos de hidrógeno. Dado que

la dinámica del hidrógeno hidroxílico está dominada por esta libración, la función de autocorrelación de velocidades para el  $D_0$  obtenida por nosotros a 300 K debería poder superponerse con la publicada por Haughney *et al.* (Figura 5 de la Ref. 53) una vez que nuestra escala de tiempos se contrae por un factor 1.4. Experimentalmente se verifica que esto es efectivamente así.

También hemos llevado a cabo una simulación de  $CH_3OH$  amorfo a 10 K (50 ps de tiempo real simulado, exactamente en las mismas condiciones que el *run* 76) para poder determinar los cambios en las funciones de autocorrelación y sus espectros de manera más minuciosa. Como era de esperar, los espectros de las funciones de autocorrelación de velocidades de los hidrógenos exhiben picos similares a los de los deuterios pero desplazados en frecuencia. Por ejemplo, el espectro de la FACV del  $H_0$  muestra picos a 2.3, 4.5, 7.7, 9.5 y 11 THz; mientras que el del centro de masas los tiene a 1.5 y 4.5 THz, existiendo indicios de picos débiles adicionales a 7.7, 9.5 y 11 THz. Los picos a 7.7 y 11 THz parecen ser picos satélites del de 9.5 THz que es mucho más intenso. Resulta fácil correlacionar estos picos con los observados en las simulaciones de metanol-d4 (véanse, por ejemplo, las Figuras 7.16 y 7.18).



## D. Influencia de los grados de libertad internos

En primera aproximación, es común en el campo de la simulación por ordenador no considerar los efectos de los grados de libertad internos de las moléculas en la dinámica intermolecular ya que esto permite una reducción sustancial del tiempo de cómputo requerido para realizar una simulación. En el caso del metanol, argumentos basados en la simetría molecular y datos referentes a las frecuencias de vibración intramoleculares muestran que esta aproximación es, cuando menos, razonable para todas las vibraciones con la posible excepción de la torsión. En fases líquida y gaseosa, las frecuencias de todos los modos fundamentales de la molécula  $\text{CH}_3\text{OH}$ , excluyendo la torsión, son mayores de  $1000\text{ cm}^{-1}$  (unos 30 THz) [34,106]; por lo que su acoplamiento con los modos intermoleculares con frecuencias menores de  $200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$  será pequeño. Sin embargo, la rotación interna o torsión aparece a  $270\text{ cm}^{-1}$  en el vapor [106]. Además se sabe que este modo se acopla en las fases cristalinas con el movimiento rotacional alrededor del eje principal de inercia que es aproximadamente paralelo al enlace C–O [34] (eje  $\vec{a}$  en la Figura 3.1).

Lees y Baker han determinado por espectroscopía milimétrica la altura efectiva del potencial torsional [108], que resulta ser  $375.6$ ,  $371.8$ , y  $370.3\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{OH}$ , y  $\text{CH}_3\text{OD}$ , respectivamente.

Las únicas simulaciones que conozcamos en las que se haya permitido el movimiento torsional son las de Jorgensen [23] y Hawlicka *et al.* [77]. Ambos estudios se

centran fundamentalmente en propiedades estáticas y no proporcionan ningún dato sobre la dinámica de este grado de libertad molecular. Hawlicka *et al.* permiten el movimiento de torsión pero no incluyen ningún potencial torsional en su modelo molecular. Jorgensen en cambio, usa el potencial más simple con la simetría triple requerida y ajusta la altura de la barrera al valor obtenido por microondas [108]. Es decir, el potencial torsional para una molécula  $\alpha$  viene dado por [23]

$$V_{\alpha}(\phi_{\alpha}) = \frac{V_0}{2} \{1 + \cos 3(\phi_{\alpha} - \phi_{eclíp})\}$$

donde  $V_0 = 1.07$  kcal/mol es la altura de la barrera;  $\phi_{\alpha}$  es el ángulo diédrico de la molécula  $\alpha$ ; y  $\phi_{eclíp}$  es el valor de  $\phi$  para uno de los conformeros eclipsados tomado como origen de ángulos.

Jorgensen [23] realiza dos simulaciones Monte Carlo empleando el mismo potencial intermolecular —denominado MHL— aunque solo una de ellas incorpora la torsión en el modelo. Por lo tanto, sus simulaciones permiten investigar la influencia del grado de libertad torsional en algunas propiedades estáticas del metanol líquido. Las funciones de distribución radial obtenidas en ambas simulaciones son idénticas excepto por diferencias menores en aquellas que involucran a los átomos del grupo metilo. Además, se observa que la red formada por los enlaces de hidrógeno no es sensible a la inclusión de la torsión. Por lo que respecta a la distribución de densidad de probabilidad del ángulo diédrico, Jorgensen no observa ningún cambio significativo al pasar del gas al líquido, como era de esperar ya que el momento dipolar molecular no depende del ángulo diédrico  $\phi$ .

Con el objeto de determinar la influencia de la torsión en las propiedades dinámicas obtenidas mediante las simulaciones por ordenador y de contribuir a esclarecer el origen de algunas de las excitaciones observadas experimentalmente por dispersión

Run	$\delta t/\text{fs}$	$T/\text{K}$	Inter	Torsión	Observaciones
77	10	10	Si	No	metanol-h4 rígido
78	10	10	Si	Si	metanol-h4 + torsión
79	10	10	No	Si	Gas ideal: metanol-h4 + torsión
80	2.5	10	No	Si	Gas ideal: metanol-h4 + torsión
81	10	10	No	No	Gas ideal: metanol-h4 rígido
82	2.5	10	Si	Si	metanol-h4 + torsión
83		35	Si	Si	metanol-h4 + torsión
84		100	Si	Si	metanol-h4 + torsión
85		100	Si	Si	metanol-h4 + torsión ( $V_0 = 0.535$ kcal/mol)

Tabla D.1: Descripción de las simulaciones de metanol-h4 con y sin torsión realizadas. Los *runs* 78 y 82, y 79 y 80 solo difieren en el valor del paso de tiempo usado para integrar las ecuaciones de movimiento. El *run* 77 es la contrapartida tetrahidrogenada del *run* 76; mientras que el 78, 83 y 84 representan estados termodinámicos similares a los *runs* 76, 71 y 66.

inelástica de neutrones [70] se han realizado algunas simulaciones cortas (véase la Tabla adjunta) usando un modelo molecular en el que se considera la torsión. Por tratarse de una investigación preliminar hemos adoptado el potencial H1 de Haughney *et al.* para la parte intermolecular y el potencial torsional de Jorgensen mencionado anteriormente para la intramolecular.

La distribución de densidad de probabilidad del ángulo diédrico,  $s(\phi)$ , viene dada para el gas ideal por la distribución de Boltzmann

$$s^{id}(\phi) = \frac{\exp[-V(\phi)/k_B T]}{\int_0^{2\pi} \exp[-V(\phi)/k_B T] d\phi}$$

Los cálculos de  $s^{id}(\phi)$  a varias temperaturas indican que las moléculas de metanol no serían capaces de remontar la barrera por debajo de 100 K. Por tanto, la torsión se comporta *grosso modo* como una vibración por debajo de dicha temperatura y como rotación libre por encima de ella (lo que engloba a toda la fase líquida).

Todas nuestras simulaciones incluyendo la torsión se han llevado a cabo para el metanol-h4, aunque los resultados son directamente extrapolables a metanol-d4 una vez se escalen las frecuencias. Por tanto, los resultados del *run 77* (CH<sub>3</sub>OH rígido) descrito en el Apéndice C servirán como referencia. En primer lugar se realizaron dos simulaciones (con y sin torsion) en las que se desconectaron las interacciones intermoleculares y que corresponden, por tanto, a los respectivos gases ideales. La torsión aparece claramente en los espectros de las FACV como un pico a una frecuencia de 9.25 THz (unos 310 cm<sup>-1</sup>) lo que concuerda razonablemente bien con el valor experimental de 270 cm<sup>-1</sup> dado por Shimanouchi [106]. Como se vio en el Apéndice C la frecuencia de la libración en torno al eje principal con menor momento de inercia aparece a unos 9.5 THz. Como consecuencia de la coincidencia de frecuencias así como de los ejes principal y de torsión cabe esperar un fuerte acoplamiento de estos dos movimientos. En efecto, al introducir la torsión los espectros de las FACV se alteran drásticamente: desaparecen los picos libracionales y torsionales; y aparecen en cambio un pico centrado a 3.9 THz (asociado a los hidrógenos metílicos) y una banda ancha centrada a unos 22 THz pero diseminada entre 17 y 25 THz (asociada casi exclusivamente al hidrógeno hidroxílico). También aparece una región intermedia entre 11 y 16 THz en que el espectro es esencialmente cero. [Obsérvese que la presencia de excitaciones con frecuencias de 25 THz requiere usar pasos de tiempos menores para integrar las ecuaciones de movimiento con precisión.]

Resulta ciertamente cuestionable el uso del potencial intermolecular de Haughney *et al.* para estas indagaciones siquiera preliminares. En este potencial los hidrógenos metílicos no interaccionan con otras moléculas excepto de manera indirecta a través de la torsión y las interacciones intermoleculares del C, O y H<sub>2</sub>O. Por otra parte, no se ha permitido que las distancias y ángulos de enlace varíen en las simulaciones lo que tiene consecuencias no triviales para la dinámica del sistema (véase, por ejemplo, la Tesis de

N G Almarza [153]). Debido a esto, el pico de los espectros asociado a los hidrógenos metílicos es excesivamente alto y estrecho. Aunque se ha comprobado que aumentando la temperatura y/o asociando cargas parciales —es decir: centros de interacción— a estos hidrógenos dicho pico se ensancha y pierde altura.

Pese a todas estas deficiencias, se observa una concordancia muy buena con los datos experimentales. Aldred *et al.* [70] han observado un pico a  $120\text{ cm}^{-1}$  ( $3.6\text{ THz}$ ) en sus estudios de dispersión inelástica de neutrones —usando sustitución isotópica— que han asignado a movimientos de los protones metílicos (muy posiblemente la torsión). Bermejo *et al.* también han observado esta excitación al calcular la densidad de estados vibracionales del metanol amorfo (véase la Fig. 7.15 y el comentario en la página 179). Además, los espectros infrarrojos de todas las fases condensadas del metanol-h4 exhiben una banda ancha entre  $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  ( $21\text{--}24\text{ THz}$ ) [27,28,35] asociada al  $\text{H}_\text{O}$ , que coincide perfectamente con la banda observada en la simulación.

Algunos investigadores han simulado modelos moleculares en que toda la masa del grupo metilo se concentra en la posición del carbono [51,52,78,152]. En mecánica estadística clásica las propiedades estáticas no dependen de la masa de las partículas (siempre que el potencial de interacción no dependa de ellas); sin embargo, la influencia de una re-distribución de las masas puede alterar drásticamente las propiedades dinámicas. Así, en el Apéndice C se mencionó que el hecho de considerar el grupo metilo como un átomo unido reduce el momento de inercia más pequeño a una cuarta parte con lo que las frecuencias asociadas se duplicarán. La libración alrededor de dicho eje aparecerá aproximadamente a unos  $2 \times 9.5 = 19\text{ THz}$  (es decir,  $650\text{ cm}^{-1}$ ) en estos modelos; coincidiendo casi exactamente con la posición de la banda del  $\text{H}_\text{O}$  en el modelo con torsión. Por ejemplo: Matsumoto y Gubbins [78] observan dicha banda a unos  $17.5\text{ THz}$ ; Palinkas *et al.* [52] la observan a  $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ ; y Ladanyi

y Skaf [152] observan bandas centradas a 645 y 460  $\text{cm}^{-1}$  (para  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{CH}_3\text{OD}$ , respectivamente) en el coeficiente de absorción infrarroja simulado. En este último caso, es interesante notar que el cociente de ambas frecuencias es casi exactamente  $\sqrt{2}$ . La razón de la similitud entre las frecuencias obtenidas usando “grupos metilo unidos” y las obtenidas por nosotros para un modelo con torsión; es que en este último el  $\text{H}_\text{O}$  apenas experimenta el lastre inercial de los hidrógenos metílicos y es casi libre de vibrar en el pozo de potencial intermolecular independientemente de estos.

De todo lo dicho se concluye que, para describir el comportamiento del sistema a frecuencias mayores de 2–3 THz de una manera realista, es necesario:

- Considerar explícitamente los efectos inerciales de todos los átomos (hidrógenos metílicos incluidos).
- Utilizar un potencial intermolecular con al menos un centro de interacción asociado a cada átomo.
- Incluir un campo de fuerzas intramolecular para simular moléculas parcial o, incluso mejor, completamente flexibles.

siendo los dos últimos puntos esenciales para amortiguar el pico torsional debido a los hidrógenos metílicos. La única simulación publicada hasta la fecha que satisface estos requisitos es la de Hawlicka *et al.* [77] que como se mencionó no incluye de manera explícita ningún potencial de torsión. Sin embargo, lamentablemente en su artículo la densidad de estados para el metanol líquido aparece de forma muy deficiente para números de onda menores de 300  $\text{cm}^{-1}$  que es precisamente la región en que la influencia de la torsión podría ser observada. No obstante, a diferencia del gas en el líquido aparece una banda bastante ancha centrada a unos 550  $\text{cm}^{-1}$ . Una combinación prometedora *a priori* y que probablemente merece ser investigada en el futuro sería emplear el potencial intermolecular de seis centros de Anwander *et al.* [105] junto con el campo de fuerzas intramolecular de Weng *et al.* [32].

## E. Publicaciones a que ha dado lugar esta Tesis

### Publicaciones sobre metanol

1. F J Bermejo, F Batallán, W S Howells, C J Carlile, E Enciso, M García-Hernández, M Alvarez, y J Alonso, *A quantitative assessment of the effect of hydrogen bonding on microscopic dynamics by neutron quasielastic scattering*, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 5005 (1990).
2. 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).
3. J Alonso, F J Bermejo, M García-Hernández, J L Martínez, y W S Howells, *H-Bond in methanol: a molecular dynamics study*, J. Mol. Struct. **250**, 147 (1991).
4. 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).
5. J Alonso, F J Bermejo, M García-Hernández, J L Martínez, y W S Howells, *A molecular dynamics study of collective excitations in liquid methanol*, Rutherford Appleton Laboratory Report No. RAL-91-083 (1991).
6. J Alonso, F J Bermejo, M García-Hernández, J L Martínez, W S Howells, y A Criado, *Collective excitations in liquid methanol: A comparison of molecular, lattice-dynamics, and neutron-scattering results*, J. Chem. Phys. **96**, 7696 (1992).
7. F J Bermejo, J Alonso, A Criado, F J Mompeán, J L Martínez, M García-Hernández, y A Chahid, *Low-frequency excitations in a molecular glass: Single-particle dynamics*, Phys. Rev. B **46**, 6173 (1992).
8. J Alonso, F J Bermejo, M García-Hernández, J L Martínez, W S Howells, y A Criado, *Collective excitations in a molecular classical liquid*, Phys. Lett. A **172**, 177 (1992).
9. J L Martínez, F J Bermejo, M García-Hernández, J Alonso, y F J Mompeán, *Collective excitations in a molecular glass*, en *Phonon Scattering in Condensed Matter VII*, editado por M Meissner y R O Pohl (Springer-Verlag, 1993).
10. F J Bermejo, M García-Hernández, B Fák, J Alonso, J L Martínez, y T Mason, *Some notes on Debye-Waller factors of molecular glassy materials*, Europhys. Lett. **24**, 545 (1993).
11. F J Bermejo, A Criado, M García-Hernández, J Alonso, C Prieto, y J L Martínez, *Collective low-frequency excitations in a molecular glass*, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 405 (1994).

## Otras publicaciones

1. F J Bermejo, E Enciso, J Alonso, N García, y W S Howells, *How well do we know the structure of simple molecular liquids? CCl<sub>4</sub> revisited*, Mol. Phys. **64**, 1169 (1988).
2. E Enciso, J Alonso, N G Almarza, y F J Bermejo, *Statistical mechanics of small chain molecular liquids. I. Conformational properties of modeled n-butane*, J. Chem. Phys. **90**, 413 (1989).
3. E Enciso, J Alonso, N G Almarza, y F J Bermejo, *Statistical mechanics of small chain molecular liquids. II. Structure and thermodynamic properties of modeled n-butane liquid*, J. Chem. Phys. **90**, 422 (1989).
4. 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<sub>2</sub>*, Mol. Phys. **66**, 397 (1989).
5. M Alvarez, F J Bermejo, W S Howells, P Chieux, E Enciso, J Alonso, y N García, *The structure of liquid 1,2-dichloroethane by neutron diffraction. II. Pulsed neutron and isotope difference studies*, J. Chem. Phys. **91**, 3689 (1989).
6. M Alvarez, F J Bermejo, P Chieux, E Enciso, N García, y J Alonso, *The structure of non-polar molecular liquids: tetrachloroethylene*, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 8595 (1989).
7. N G Almarza, E Enciso, J Alonso, F J Bermejo, y M Alvarez, *Monte Carlo simulations of liquid n-butane*, Mol. Phys. **70**, 485 (1990).
8. J Alonso, M García-Hernández, F J Bermejo, y J L Martínez, *SLABS: A program for absorption and shelf-shielding corrections*, Institut Laue-Langevin Technical Report No. 91AL01T (1991).
9. F J Bermejo, J L Martínez, D Martín, M García-Hernández, F J Mompeán, y J Alonso, *Observation of propagating collective excitations in liquid SO<sub>2</sub>*, J. Chem. Phys. **95**, 5387 (1991).

# Bibliografía

- [1] D L Price y K Sköld, *Introduction to neutron scattering*, en la Ref. 85, Parte A, Capítulo 1.
- [2] J P Hansen e I R McDonald, *Theory of Simple Liquids, 2nd edition*, (Academic Press, London, 1986).
- [3] J P Boon y S Yip, *Molecular Hydrodynamics*, (McGraw-Hill, New York, 1982).
- [4] S W Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter, Vol. 1*, (Clarendon Press, Oxford, 1984).
- [5] J C Dore y J Teixeira (editores), *Hydrogen Bonded Liquids*, Vol. 329 de NATO ASI Series C, (Kluwer, Dordrecht, 1991).
- [6] F H Stillinger, *Water revisited*, *Science* **209**, 451 (1980).
- [7] A Geiger, P Mausbach, J Schnitker, R L Blumberg, y H E Stanley, *Structure and dynamics of the hydrogen bond network in water by computer simulation*, *J. Phys. (Paris)* **45**, C7-13 (1984).
- [8] A Geiger, F H Stillinger, y A Rahman, *Aspects of the percolation process for hydrogen-bond networks in water*, *J. Chem. Phys.* **70**, 4185 (1979).  
A Geiger y H E Stanley, *Low-density "patches" in the hydrogen-bond network of liquid water: Evidence from molecular dynamics computer simulations*, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1749 (1982).  
R L Blumberg, H E Stanley, A Geiger, y P Mausbach, *Connectivity of hydrogen bonds in liquid water*, *J. Chem. Phys.* **80**, 5230 (1984).
- [9] K Krynicky y J G Powles, *Proton magnetic resonance in methyl alcohol and methyl mercaptan*, *Proc. Phys. Soc.* **83**, 983 (1964).
- [10] T E Sampson y J M Carpenter, *Quasielastic scattering of thermal neutrons by CH<sub>3</sub>OH and CH<sub>3</sub>SH*, *J. Chem. Phys.* **51**, 5543 (1969).
- [11] F J Bermejo, F Batallán, W S Howells, C J Carlile, E Enciso, M García-Hernández, M Alvarez, y J Alonso, *A quantitative assessment of the effect of hydrogen bonding on microscopic dynamics by neutron quasielastic scattering*, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 5005 (1990).
- [12] J Teixeira, M C Bellisent-Funel, S H Chen, y B Dorner, *Observation of new short-wavelength collective excitations in heavy water by coherent inelastic neutron scattering*, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2681 (1985).  
— —, — —, — —, y — —, *Observation of collective excitations in heavy water by neutron scattering*, en *Water and aqueous solutions*, editado por G W Neilson y J E Enderby (Adam Hilger, Bristol, 1986).

- [13] M A Ricci, D Rocca, G Ruocco, y R Vallauri, *Collective dynamical properties of liquid water*, Phys. Rev. Lett. **61**, 1958 (1988).  
— — — — —, y — — — — —, *Theoretical and computer simulation study of the density fluctuations in liquid water*, Phys. Rev. A **40**, 7226 (1989).
- [14] R W Impey, P A Madden, e I R McDonald, *Spectroscopic and transport properties of water. Model calculations and the interpretation of experimental results*, Mol. Phys. **46**, 513 (1982).
- [15] M Wojcik y E Clementi, *Collective dynamics in three body water and sound dispersion*, J. Chem. Phys. **85**, 6085 (1986).
- [16] A Rahman y F H Stillinger, *Propagation of sound in water: A molecular-dynamics study*, Phys. Rev. A **10**, 368 (1974).
- [17] (a) J Alonso, F J Bermejo, M García-Hernández, J L Martínez, y W S Howells, *A molecular dynamics study of collective excitations in liquid methanol*, Rutherford Appleton Laboratory Report No. RAL-91-083 (1991).  
(b) J Alonso, F J Bermejo, M García-Hernández, J L Martínez, W S Howells, y A Criado, *Collective excitations in liquid methanol: A comparison of molecular, lattice-dynamics, and neutron-scattering results*, J. Chem. Phys. **96**, 7696 (1992).
- [18] J Alonso, F J Bermejo, M García-Hernández, J L Martínez, W S Howells, y A Criado, *Collective excitations in a molecular classical liquid*, Phys. Lett. A **172**, 177 (1992).
- [19] U Balucani, G Ruocco, A Torcini, y R Vallauri, *Fast sound in liquid water*, Phys. Rev. E **47**, 1677 (1993).
- [20] C -H Chung y S Yip, *Sound dispersion in simple liquids*, Phys. Lett. **50A**, 175 (1974).
- [21] A Criado, F J Bermejo, M García-Hernández, y J L Martínez, *Phonon dispersion in polycrystalline ice: Implications for the collective behaviour of liquid water*, Phys. Rev. E **47**, 3516 (1993).
- [22] W L Jorgensen, *Structure and properties of liquid methanol*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 543 (1980).
- [23] W L Jorgensen, *Transferable intermolecular potential functions. Application to liquid methanol including internal rotation*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 341 (1981).
- [24] K J Tauer y W N Lipscomb, *On the crystal structures, residual entropy and dielectric anomaly of methanol*, Acta Cryst. **5**, 606 (1952).
- [25] B H Torrie, S -X Weng, y B M Powell, *Structure of the  $\alpha$ -phase of solid methanol*, Mol. Phys. **67**, 575 (1989).
- [26] R Tycko y G Dabbagh, *Nuclear Magnetic Resonance crystallography: Molecular orientational ordering in three forms of solid methanol*, J. Am. Chem. Soc. **113**, 3592 (1991).
- [27] M Falk y E Whalley, *Infrared spectra of methanol and deuterated methanol in gas, liquid, and solid phases*, J. Chem. Phys. **34**, 1554 (1961).
- [28] W F Passchier, E R Klompmaker, y M Mandel, *Absorption spectra of liquid and solid methanol from 1000 to 100  $\text{cm}^{-1}$* , Chem. Phys. Lett. **4**, 485 (1970).

- [29] H G Carlson y E F Westrum, Jr., *Methanol: heat capacity, enthalpies of transition and melting, and thermodynamic properties from 5–300° K*, J. Chem. Phys. **54**, 1464 (1971).
- [30] D J Denney y R H Cole, *Dielectric properties of methanol and methanol-1-propanol solutions*, J. Chem. Phys. **23**, 1767 (1955).
- [31] A Anderson, B Andrews, E M Meiering, y B H Torrie, *Raman and far-infrared study of the lattice vibrations of methanol*, J. Raman Spectrosc. **19**, 85 (1988).
- [32] S X Weng y A Anderson, *Lattice dynamics of methanol*, Phys. Stat. Sol. (b) **172**, 545 (1992).
- [33] J R Durig, C B Pate, Y S Li, y D J Antion, *Far-infrared and Raman spectra of solid methanol and methanol-d<sub>4</sub>*, J. Chem. Phys. **54**, 4863 (1971).
- [34] P T T Wong y E Whalley, *Far-Infrared spectrum and normal coordinate analysis of  $\alpha$ -methanol*, J. Chem. Phys. **55**, 1830 (1971).
- [35] A B Dempster y G Zerbi, *Lattice dynamics of methanol: Hydrogen bonding and infrared absorption*, J. Chem. Phys. **54**, 3600 (1971).
- [36] D C Steytler, J C Dore, y D C Montague, *Neutron diffraction studies of amorphous methyl alcohol*, J. Non-Cryst. Solids **74**, 303 (1985).
- [37] 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*, Phys. Lett. A **150**, 201 (1990).
- [38] 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).
- [39] F J Bermejo, J Alonso, A Criado, F J Mompeán, J L Martínez, M García-Hernández, y A Chahid, *Low-frequency excitations in a molecular glass: Single-particle dynamics*, Phys. Rev. B **46**, 6173 (1992).
- [40] F J Bermejo, A Criado, M García-Hernández, J Alonso, C Prieto, y J L Martínez, *Collective low-frequency excitations in a molecular glass*, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 405 (1994).
- [41] F J Bermejo, M García-Hernández, B Fåk, J Alonso, J L Martínez, y T Mason, *Some notes on Debye-Waller factors of molecular glassy materials*, Europhys. Lett. **24**, 545 (1993).
- [42] M García-Hernández, R Burriel, F J Bermejo, C Piqué, y J L Martínez, *Excess heat capacity in a molecular glass: an assessment based on calorimetric and neutron scattering data*, J. Phys.: Condens. Matter **4**, 9581 (1992).
- [43] F J Bermejo, A Criado, M García-Hernández, J Alonso, C Prieto, y J L Martínez, *Low frequency excitations in a molecular glass: II. Collective dynamics*, manuscrito sin publicar (1992). [La mayor parte de este material ha sido publicado posteriormente en la Ref. 40; aunque la parte relativa a la difusión de luz permanece sin publicar.]
- [44] M Marchi y M L Klein, *A computer simulation study of supercooled liquid and amorphous-solid methanol*, Z. Naturforsch. **44a**, 585 (1989).  
P Sindzingre y M L Klein, *A molecular dynamics study of methanol near the liquid-glass transition*, J. Chem. Phys. **96**, 4681 (1992).

- [45] D L Wertz y R K Kruh, *Reinvestigation of the structures of ethanol and methanol at room temperature*, J. Chem. Phys. **47**, 388 (1967).  
M Magini, G Paschina, y G Piccaluga, *On the structure of methyl alcohol at room temperature*, J. Chem. Phys. **77**, 2051 (1982).
- [46] A H Narten y A Habenschuss, *Hydrogen bonding in liquid methanol and ethanol determined by x-ray diffraction*, J. Chem. Phys. **80**, 3387 (1984).
- [47] D G Montague, I P Gibson, y J C Dore, *Structural studies of liquid alcohols by neutron diffraction. I. Deuterated methyl alcohol CD<sub>3</sub>OD*, Mol. Phys. **44**, 1355 (1981).  
D G Montague, J C Dore, y S Cummings, *Structural studies of liquid alcohols by neutron diffraction. III. CD<sub>3</sub>OH, CD<sub>3</sub>OD, and CD<sub>3</sub>OH/D mixtures*, Mol. Phys. **53**, 1049 (1984).  
D G Montague y J C Dore, *Structural studies of liquid alcohols by neutron diffraction. IV. CD<sub>3</sub>OH and CD<sub>3</sub>OD at various temperatures*, Mol. Phys. **57**, 1035 (1986).
- [48] F J Bermejo, F Batallán, E Enciso, R White, y A J Dianoux, *Diffusional dynamics of hydrogen-bonded liquids: methanol*, manuscrito sin publicar (1989). [Se trata de la versión inicial de la Ref. 69; que incluía datos de difracción de neutrones para CD<sub>3</sub>OD que aún no han sido publicados.]
- [49] F J Bermejo, F J Mompeán, J Santoro, D C Steytler, y J C Dore, *Molecular structure of liquid CD<sub>3</sub>OD. A pulsed neutron scattering study*, J. Mol. Liq. **33**, 183 (1987).
- [50] W L Jorgensen y M Ibrahim, *Pressure dependence of hydrogen bonding in liquid methanol*, J. Am. Chem. Soc. **104**, 373 (1982).
- [51] W L Jorgensen, *Optimized intermolecular potential functions for liquid alcohols*, J. Phys. Chem. **90**, 1276 (1986).
- [52] G Pálinkás, E Hawlicka, y K Heinzinger, *A molecular dynamics study of liquid methanol with a flexible three-site model*, J. Phys. Chem. **91**, 4334 (1987). [En la Ref. 81(d) se dan los valores correctos de los parámetros del potencial de Lennard-Jones.]
- [53] M Haughney, M Ferrario, y I R McDonald, *Pair interactions and hydrogen-bond networks in models of liquid methanol*, Mol. Phys. **58**, 849 (1986).  
— — —, — — —, y — — —, *Molecular-dynamics simulation of liquid methanol*, J. Phys. Chem. **91**, 4934 (1987).
- [54] P F W Stouten, B P van Eijck, y J Kroon, *Hydrogen bonds in concreto and in computro: the sequel*, J. Mol. Struct. **243**, 61 (1991).
- [55] J Alonso, F J Bermejo, M García-Hernández, J L Martínez, y W S Howells, *H-Bond in methanol: a molecular dynamics study*, J. Mol. Struct. **250**, 147 (1991). [El valor de  $q_0$  dado en la Tabla 1 de esta referencia es erróneo.]
- [56] I M Svishchev y P G Kusalik, *Structure in liquid methanol from spatial distribution functions*, J. Chem. Phys. **100**, 5165 (1994).
- [57] E V Ivash, J C M Li, y K S Pitzer, *Thermodynamic properties of ideal gaseous methanol*, J. Chem. Phys. **23**, 1814 (1955).
- [58] R L Hurle, A J Easted, y L A Woolf, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I **81**, 769 (1985).
- [59] N B Vargaftik, *Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases, 2nd edition*, (Hemisphere, London, 1983).

- [60] R E Bolz y G L Tuve (editores), *CRC Handbook of Tables for Applied Engineering Science*, 2nd edition, (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1973).
- [61] D E O'Reilly y E M Peterson, *Self-diffusion coefficients and rotational correlation times in polar liquids. II*, J. Chem. Phys. **55**, 2155 (1971).
- [62] H Weingärtner, M Holz, A Sacco, y M Trotta, *The effect of site-specific isotopic substitutions on transport coefficients of liquid methanol*, J. Chem. Phys. **91**, 2568 (1989).
- [63] J Jonas y J A Akai, *Transport processes in compressed liquid methanol*, J. Chem. Phys. **66**, 4946 (1977).
- [64] N Karger, T Vardag, y H-D Lüdemann, *Temperature dependence of self-diffusion in compressed monohydric alcohols*, J. Chem. Phys. **93**, 3437 (1990).
- [65] R L Hurle y L A Woolf, *The effect of isotopic substitution on self-diffusion in methanol under pressure*, Aust. J. Chem. **33**, 1947 (1980).
- [66] J K Vij, C G Reid, y M W Evans, *Molecular dynamics of methanol. Far infra-red laser spectroscopy, interferometry and computer simulation*, Mol. Phys. **50**, 935 (1983).
- [67] W A P Luck, *Spectroscopic studies concerning the structure and the thermodynamic behaviour of H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH*, Disc. Faraday Soc. **43**, 115 (1967).  
W A P Luck y W Ditter, *Die assoziation der alkohole bis in überkritische bereiche*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **72**, 365 (1968).
- [68] C Bourdéron, J -J Péron, y C Sandorfy, *A vibrational overtone study of association in liquid methanol*, J. Phys. Chem. **76**, 869 (1972).  
C Bourdéron y C Sandorfy, *Association and the assignment of the OH overtones in hydrogen bonded alcohols*, J. Chem. Phys. **59**, 2527 (1973).
- [69] 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).
- [70] B K Aldred, G C Stirling, y J W White, *High frequency dynamics of liquid methanol and toluene*, Faraday Symp. Chem. Soc. **6**, 135 (1972).
- [71] 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).  
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).
- [72] F J Bermejo, R Ramírez, J L Martínez, C Prieto, F Batallán, y M García-Hernández, *Hypersonic relaxation in liquid methanol*, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 569 (1991).
- [73] E U Franck y R Deul, *Dielectric behaviour of methanol and related polar fluids at high pressures and temperatures*, Faraday Discuss. Chem. Soc. **66**, 191 (1978).
- [74] D Bertolini, M Cassettari, y G Salvetti, *The dielectric properties of alcohols-water solutions. I. The alcohols rich region*, J. Chem. Phys. **78**, 365 (1983).

- [75] J Barthel, K Bachhuber, R Buchner, y H Hetzenauer, *Dielectric spectra of some common solvents in the microwave region. Water and lower alcohols*, Chem. Phys. Lett. **165**, 369 (1990).
- [76] J Colmenero, *comunicación privada* (1992). [Datos de relajación dieléctrica de metanol líquido y amorfo.]
- [77] E Hawlicka, G Pálinkás, y K Heinzinger, *A molecular dynamics study of liquid methanol with a flexible six-site model*, Chem. Phys. Lett. **154**, 255 (1989).
- [78] M Matsumoto y K E Gubbins, *Hydrogen bonding in liquid methanol*, J. Chem. Phys. **93**, 1981 (1990).
- [79] M S Skaf, T Fonseca, y B M Ladanyi, *Wave vector dependent dielectric relaxation in hydrogen-bonding liquids: A molecular dynamics study of methanol*, J. Chem. Phys. **98**, 8929 (1993).
- [80] J Casulleras y E Guardia, *Computer simulation of liquid methanol. I. Molecular dynamics on a supernode transputer array*, Mol. Sim. **7**, 155 (1991).  
— — y — —, *Computer simulation of liquid methanol. II. System size effects*, Mol. Sim. **8**, 273 (1992).
- [81] (a) P F W Stouten y J Kroon, *Computation confirms contraction: a molecular dynamics study of liquid methanol, water and a methanol-water mixture*, Mol. Sim. **5**, 175 (1990).  
(b) M Ferrario, M Haughney, I R McDonald, y M L Klein, *Molecular-dynamics simulation of aqueous mixtures: methanol, acetone, and ammonia*, J. Chem. Phys. **93**, 5156 (1990).  
(c) G Pálinkás, I Bakó, K Heinzinger, y P Bopp, *Molecular dynamics investigation of the inter- and intramolecular motions in liquid methanol and methanol-water mixtures*, Mol. Phys. **73**, 897 (1991).  
(d) G Pálinkás, E Hawlicka, y K Heinzinger, *Molecular dynamics simulations of water-methanol mixtures*, Chem. Phys. **158**, 65 (1991).
- [82] S -H Chen y J Teixeira, *Structure and dynamics of low-temperature water as studied by scattering techniques*, Adv. Chem. Phys. **64**, 1 (1986).
- [83] G Ciccotti y W G Hoover (editores), *Molecular-Dynamics simulation of Statistical Mechanical systems*, (North Holland, 1986).
- [84] G R Kneller y A Geiger, *Molecular-dynamics studies and neutron-scattering experiments on methylene chloride. I. Structure*, Mol. Phys. **68**, 487 (1989).
- [85] K Sköld y D L Price (editores), *Methods of Experimental Physics, Vol. 23: Neutron scattering*, (Academic Press, 1986).
- [86] C G Windsor, *Pulsed Neutron Scattering*, (Taylor & Francis, London, 1981).
- [87] F Mezei, *Neutron scattering and collective dynamics in liquids and glass*, en *Les Houches, Session LI, 1989: Liquides, cristallisation et transition vitreuse/Liquids, freezing and glass transition*, editado por J P Hansen, D Levesque, y J Zinn-Justin (Elsevier Science Publishers, 1991).
- [88] L van Hove, *Correlations in space and time and Born approximation scattering in systems of interacting particles*, Phys. Rev. **95**, 249 (1954).
- [89] N H March y M P Tosi, *Atomic dynamics in liquids*, (Macmillan Press, London, 1976).

- [90] P A Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State*, (Academic Press, London 1967).
- [91] G R Kneller y A Geiger, *Molecular-dynamics studies and neutron-scattering experiments on methylene chloride. Part II: Dynamics*, *Mol. Phys.* **70**, 465 (1990).
- [92] G R Kneller, *Computersimulation von Neutronenstreuungsexperimenten an molekularen Flüssigkeiten am Beispiel von Dichlormethan*, Ph.D. thesis, RWTH Aachen (1988).
- [93] B Maier (editor), *Neutron Research Facilities at the I.L.L. High Flux Reactor*, (I.L.L., Grenoble, 1986).
- [94] B C Boland (editor), *User Guide to Experimental Facilities at ISIS*, (R.A.L., Didcot, 1990).
- [95] P A Egelstaff, *Classical fluids*, en la Ref. 85, Parte B, Capítulo 14.
- [96] J R D Copley y S W Lovesey, *The dynamic properties of monatomic liquids*, *Rep. Prog. Phys.* **38**, 461 (1975).
- [97] M P Allen y D J Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [98] R Car y M Parrinello, *Unified approach for molecular dynamics and density functional theory*, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [99] M Schoen, R Vogelsang, y C Hoheisel, *The recurrence time in Molecular Dynamics ensembles*, CCP5 Newsletter No. 13, 27 (1984).
- [100] M W Evans, *On the isolation of possible artifacts due to cubic periodic boundary conditions*, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 495 (1990).
- [101] W L Jorgensen, *An intermolecular potential function for the methanol dimer from ab initio calculations*, *J. Chem. Phys.* **71**, 5034 (1979).
- [102] M W Evans, *The diffusional dynamics of liquid methanol*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **82**, 1967 (1986).
- [103] T Fonseca y B M Ladanyi, *Wave vector dependent static dielectric properties of associated liquids: methanol*, *J. Chem. Phys.* **93**, 8148 (1990).
- [104] P F W Stouten y J Kroon, *Hydrogen bonds in concreto and in computro*, *J. Mol. Struct.* **177**, 467 (1988).
- [105] E H S Anwander, M M Probst, y B M Rode, *Intermolecular potential function for methanol dimer interactions from ab initio calculations*, *Chem. Phys.* **166**, 341 (1992).
- [106] T Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies*, *Natl. Std. Ref. Data Ser. Natl. Bur. Std. U.S.* **10**, (1967).
- [107] G Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, (Van Nostrand Rheinhold, Princeton, 1945).
- [108] R M Lees y J G Baker, *Torsion-Vibration-Rotation interactions in methanol. I. Millimeter wave spectrum*, *J. Chem. Phys.* **48**, 5299 (1968).
- [109] M Neumann y O Steinhauser, *The influence of boundary conditions used in machine simulations on the structure of polar systems*, *Mol. Phys.* **39**, 437 (1980).

- [110] M Neumann, *Dipole moment fluctuation formulas in computer simulations of polar systems*, Mol. Phys. **50**, 841 (1983).
- [111] M Neumann, O Steinhauser, y G S Pawley, *Consistent calculation of the static and frequency-dependent dielectric constant in computer simulations*, Mol. Phys. **52**, 97 (1984).
- [112] O Steinhauser, *Computer simulation of polar liquids. The influence of molecular shape*, Mol. Phys. **46**, 827 (1982).
- [113] T A Andrea, W C Swope, y H C Andersen, *The role of long ranged forces in determining the structure and properties of liquid water*, J. Chem. Phys. **79**, 4576 (1983).
- [114] O Steinhauser, *Reaction field simulation of water*, Mol. Phys. **45**, 335 (1982).
- [115] D M F Edwards, P A Madden, y I R McDonald, *A computer simulation study of the dielectric properties of a model of methyl cyanide. I. The rigid dipole case*, Mol. Phys. **51**, 1141 (1984).
- [116] D J Adams, E M Adams, y G J Hills, *The computer simulation of polar liquids*, Mol. Phys. **38**, 387 (1979).
- [117] M Neumann, *Computer simulation and the dielectric constant at finite wavelength*, Mol. Phys. **57**, 97 (1986).
- [118] O Steinhauser, *On the dielectric theory and computer simulation of water*, Chem. Phys. **79**, 465 (1983).
- [119] H C Andersen, *Rattle: A "velocity" version of the Shake algorithm for molecular dynamics calculations*, J Comput. Phys. **52**, 24 (1983).
- [120] G D Harp y B J Berne, *Time-correlation functions, memory functions, and molecular dynamics*, Phys. Rev. A **2**, 975 (1970).  
P A Madden, *Simulation of properties of spectroscopic interest*, en la Ref. 83.
- [121] B J Berne y R Pecora, *Dynamic light scattering*, (John Wiley & Sons, New York, 1976).
- [122] M P Allen, *Atomic and molecular representations of molecular hydrodynamic variables*, Mol. Phys. **52**, 705 (1984).
- [123] G Marechal y J P Ryckaert, *Atomic versus molecular description of transport properties in polyatomic fluids: n-butane as an illustration*, Chem. Phys. Lett. **101**, 548 (1983).
- [124] J G Powles, *The structure of molecular liquids by neutron scattering*, Adv. Phys. **22**, 1 (1973).
- [125] F H Stillinger y T A Weber, *Packing structures and transitions in liquids and solids*, Science **225**, 983 (1984).
- [126] R F Fox, *Long-time tails and diffusion*, Phys. Rev. A **27**, 3216 (1983).
- [127] N Corbin, *How accurate are molecular dynamics trajectories?*, CCP5 Newsletter No. 16, 86 (1985).  
J G Powles, *What Henri might have said to Nigell!*, CCP5 Newsletter No. 21, 25 (1986).  
A Brass, *The stability of hard sphere trajectories*, CCP5 Newsletter No. 21, 32 (1986).

- [128] R Zwanzig y N K Ailawadi, *Statistical error due to finite time averaging in computer experiments*, Phys. Rev. **182**, 280 (1969).
- [129] F H Stillinger y A Rahman, *Improved simulation of liquid water by molecular dynamics*, J. Chem. Phys. **60**, 1545 (1974).
- [130] M Mezei, S Swaminathan, y D L Beveridge, *Convergence characteristics of Monte Carlo-Metropolis computer simulations on liquid water*, J. Chem. Phys. **71**, 3366 (1979).  
W L Jorgensen, *Convergence of Monte Carlo simulations of liquid water in the NPT ensemble*, Chem. Phys. Lett. **92**, 405 (1982).
- [131] C Pangali, M Rao, y B J Berne, *On a novel Monte Carlo scheme for simulating water and aqueous solutions*, Chem. Phys. Lett. **55**, 413 (1978).
- [132] A Geiger, P Mausbach, y J Schnitker, *Computer simulation study of the hydrogen-bond network in metastable water*, en *Water and aqueous solutions*, editado por G W Neilson y J E Enderby (Adam Hilger, Bristol, 1986).
- [133] F Sciortino y S L Fornili, *Hydrogen bond cooperativity in simulated water: Time dependence analysis of pair interactions*, J. Chem. Phys. **90**, 2786 (1989).
- [134] D C Rapaport, *Hydrogen bonds in water. Network organization and lifetimes*, Mol. Phys. **50**, 1151 (1983).
- [135] D Bertolini, M Cassettari, M Ferrario, P Grigolini, G Salvetti, y A Tani, *Diffusion effects of hydrogen bond fluctuations. I. The long time regime of the translational and rotational diffusion of water*, J. Chem. Phys. **91**, 1179 (1989).
- [136] P S Y Cheung, *On the calculation of specific heats, thermal pressure coefficients and compressibilities in molecular dynamics simulations*, Mol. Phys. **33**, 519 (1977).
- [137] P H Berens, D H J Mackay, G M White, y K R Wilson, *Thermodynamics and quantum corrections from molecular dynamics for liquid water*, J. Chem. Phys. **79**, 2375 (1983).
- [138] F P Ricci y D Rocca, en *Molecular Liquids: Dynamics and Interactions (NATO ASI Series C, Vol.135)*, editado por A J Barnes, W J Orville-Thomas, y J Yarwood (Dordrecht, Reidel, 1984) pp.35-8.  
F Dupre, D Piaggese, y F P Ricci, *Self-diffusion coefficient in H<sub>2</sub>S along the coexistence curve*, Phys. Lett. **80A**, 178 (1980).
- [139] C Hoheisel, *Memory functions and the calculation of dynamical properties of atomic liquids*, Comput. Phys. Rep. **12**, 29 (1990).
- [140] M García-Hernández, J L Martínez, F J Bermejo, A Chahid, y E Enciso, *Collective dynamics of liquid carbon tetrachloride studied by inelastic neutron scattering and computer simulation*, J. Chem. Phys. **96**, 8477 (1992).
- [141] M Neumann y O Steinhauser, *On the calculation of the frequency-dependent dielectric constant in computer simulations*, Chem. Phys. Lett. **102**, 508 (1983).
- [142] D Adams, *Alternatives to the periodic cube in computer simulation*, CCP5 Newsletter No. 10, 30 (1983).

- [143] W Smith, *The periodic boundary condition in non-cubic MD cells: Wigner-Seitz cells with reflection symmetry*, CCP5 Newsletter No. 10, 37 (1983).
- [144] A Criado, *comunicación privada* (1992). Véanse también las referencias 17, 18, 39 y 40.
- [145] A Pellegrini, D R Ferro, y G Zerbi, *Dynamics and structure of disordered hydrogen-bonded crystals. Methanol*, Mol. Phys. **26**, 577 (1973).
- [146] W R Busing, *A computer program to aid in the understanding of interatomic forces in molecules and crystals*, Acta Crystallogr. Sec. A **28**, S252 (1972).
- [147] A Criado, A Conde, y R Márquez, *Lattice dynamics and thermal crystallographic parameters in phenothiazine*, Acta Crystallogr. Sec. A **40**, 696 (1984).
- [148] G S Pawley, *Analytic formulation of molecular lattice dynamics based on pair potential functions*, Phys. Stat. Sol. (b) **49**, 475 (1972).
- [149] M Born y K Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, (Clarendon Press, Oxford, 1954).
- [150] W Cochran, *Lattice vibrations*, Rep. Prog. Phys. **26**, 1 (1963).
- [151] F W de Wette y A Rahman, *Inelastic scattering of neutrons by polycrystals*, Phys. Rev. **176**, 784 (1968).
- [152] B M Ladanyi y M S Skaf, *Computer simulation of hydrogen-bonding liquids*, Annu. Rev. Phys. Chem. **44**, 335 (1993).
- [153] N G Almarza, *Simulación de líquidos moleculares flexibles*, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid (1991).