

¿ES EL PLASMÓN MAGNÉTICO UNA EXCITACIÓN COLECTIVA POSIBLE DEL GAS DE ELECTRONES?

Marcelo del Castillo Mussot, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México

Jorge S. Helman, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rua Xavier Sigaud 150, Urca,

RESUMEN

El plasmón magnético es un modo acústico del gas degenerado de electrones que presenta una modulación del spin pero que es eléctricamente neutro. Un cálculo de la vida media del plasmón magnético indica que podría ser observado en metales simples con altas densidades electrónicas como el aluminio.

ABSTRACT

The magnetic plasmon is an acoustic mode of the degenerated electron gas that exhibits spin modulation but not charge modulation. A calculation of the lifetime of the magnetic plasmon shows that it could be observed in simple metals with high electronic densities like Aluminum.

I. INTRODUCCIÓN

Gran parte de las excitaciones magnéticas ocurren en presencia de un campo magnético externo. En este artículo presentamos un modo colectivo magnético del gas de electrones que creemos existe en ausencia de un campo magnético externo. Este modo colectivo, que denominamos plasmón magnético, debe presentarse, en principio, en los metales simples. Este modo fue inicialmente descrito en un estudio de la dispersión inelástica de electrones polarizados por metales ferromagnéticos¹.

- Cuando consideramos el gas de electrones como un plasma formado por dos componentes; electrones con spin para arriba ("up") y electrones con spin para abajo ("down"), este gas puede presentar dos tipos de excitaciones colectivas; el conocido plasmón óptico (PO) y el plasmón magnético (PM) (según la nomenclatura utilizada en la referencia¹). Estas excitaciones se originan en la interacción de Coulomb en la dependencia del spin de la interacción electrón-electrón, debida al principio de exclusión de Pauli, es decir, en

la diferencia entre la interacción de los electrones con spin paralelo y spin antiparalelo.

II. ORIGEN DE PLASMÓN MAGNÉTICO.

Si separamos la fluctuación de la densidad electrónica $\rho(x)$ en la suma de sus componentes con spin "up" y "down"; $\rho(x) = \rho_{\uparrow}(x) + \rho_{\downarrow}(x)$ pueden existir dos tipos de oscilaciones independientes. En la Figura 1 podemos observar estas oscilaciones en las fluctuaciones de densidad electrónica. El plasmón óptico describe un modo colectivo caracterizado por una modulación de carga en la que los electrones con spin "up" están en fase con los electrones con spin "down", mientras que no existe una modulación magnética ya que localmente el número de electrones con spin "up" es igual al número de electrones con spin "down". Por otro lado, el plasmón magnético describe un modo caracterizado por una modulación magnética, ya que localmente existe un exceso de electrones de un tipo de spin y una deficiencia con el otro tipo de spin mientras que no existe una modulación

los de la compresibilidad y no localización de los electrones debidos al principio de

Pauli y $\omega_p = (4\pi e^2 N / m)^{1/2}$ es la frecuencia de plasma que describe los efectos del campo coulombiano, siendo e y m la carga efectiva de los electrones y N la densidad electrónica total.

Como que la dependencia de ambas frecuencias en el tiempo es con frecuencia ω , se obtiene de (1) los valores de la matriz característica

$$\omega^2 = \omega_p^2 + Dk^2 \quad (\text{plasmón óptico}) \quad (2)$$

$$\omega^2 = Dk^2 \quad (\text{plasmón magnético}) \quad (3)$$

En la Figura 2 se representan estas relaciones de dispersión. El plasmón óptico es una excitación longitudinal colectiva muy conocida², cuya frecuencia en el límite de longitudes de onda largas está dada por ω_p . El plasmón magnético es un modo acústico ($\omega=0$ para $k=0$), cuya relación de dispersión yace dentro del continuo de las excitaciones de una partícula y por lo tanto está amortiguado.

III. ¿"VIVE" EL PLASMÓN MAGNÉTICO EL TIEMPO SUFICIENTE ?

Fermi y la destrucción

q es el espacio de fases disponible para este proceso. Para el cálculo de τ_q utilizamos los operadores de creación y destrucción de plasmones magnéticos en segunda cuantización dados en la referencia 1. Obtenemos³ que P es independiente de q dentro del rango $q/k_F=0.96$ y

que P es proporcional aproximadamente a k_F^{-2} . En la Tabla 1 presentamos los valores de P calculados en la referencia 3 para varios metales junto con los valores correspondientes del vector de Fermi k_F (calculados con $m^* = m$, la masa libre del electrón).

IV. CONCLUSIONES

El plasmón magnético es una excitación colectiva bien definida para altas densidades

electrónicas para las cuales $P = (\tau\Omega)^{-1}$ es mucho menor que 1. En particular, según la Tabla 1, el

aluminio parece ser el mejor candidato por tener τ más pequeña.

Es importante mencionar que a pesar de la simplicidad conceptual del plasmón magnético y de su importancia desde el punto de vista teórico, este (según nuestra búsqueda bibliográfica) sólo se ha estudiado para el gas de electrones degenerado en ausencia de un campo magnético externo en este trabajo y en la referencia 3. Por otra parte, se debe hacer un estudio sistemático de los posibles experimentos para observar al plasmón magnético en el

laboratorio. En este sentido la dispersión inelástica de partículas con spin polarizado en metales parece ser el mejor medio para crear y detectar plasmones magnéticos. Estas partículas podrían ser electrones o neutrones. En el primer caso, por ser los electrones partículas cargadas, se crearían simultáneamente plasmones ópticos y magnéticos, mientras que en el segundo caso sólo se crearían plasmones magnéticos.

Tabla I

Elemento	$k_F (\text{\AA}^{-1})$	P
Al	1.75	0.12
Sn	1.63	0.15
Pb	1.58	0.16
In	1.50	0.19
Au	1.20	0.42

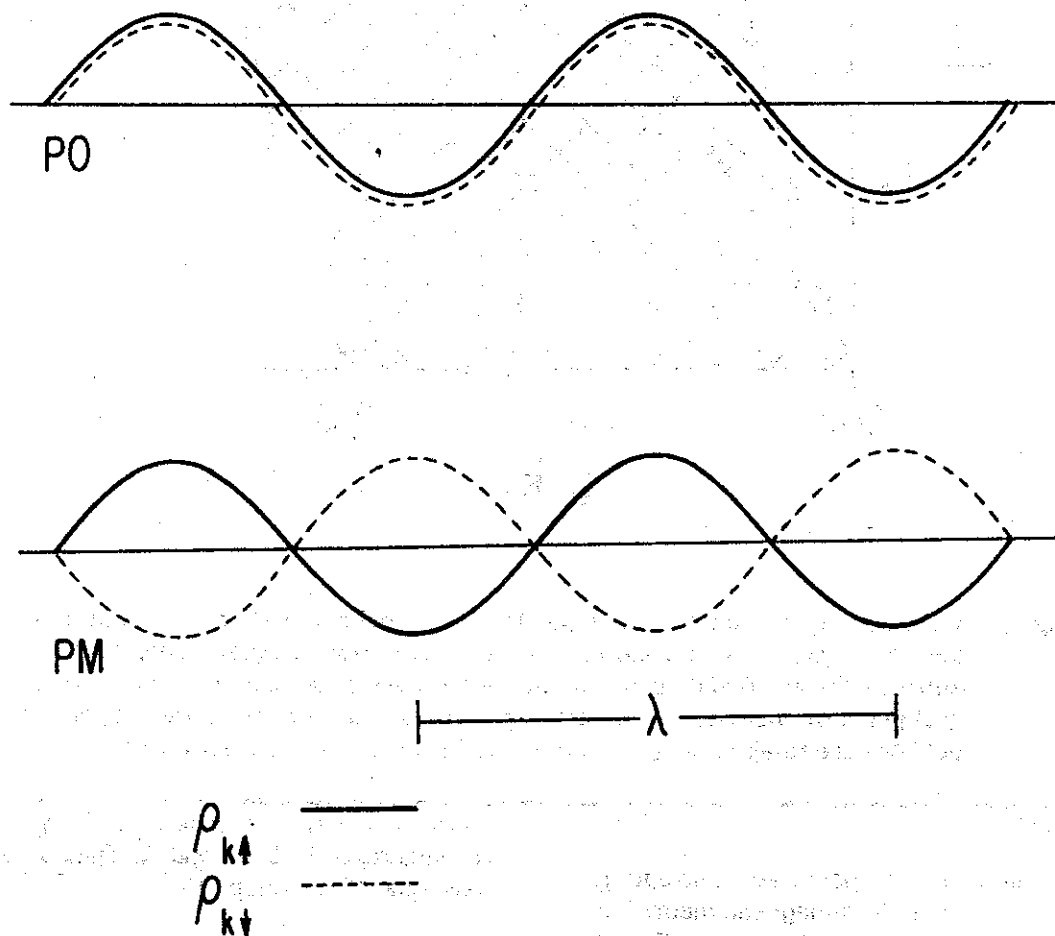


Figura 1: Se representan esquemáticamente las oscilaciones espaciales de las fluctuaciones de densidad con spin "up" y "down" correspondientes al plasmón óptico (PO) y al plasmón magnético (PM).

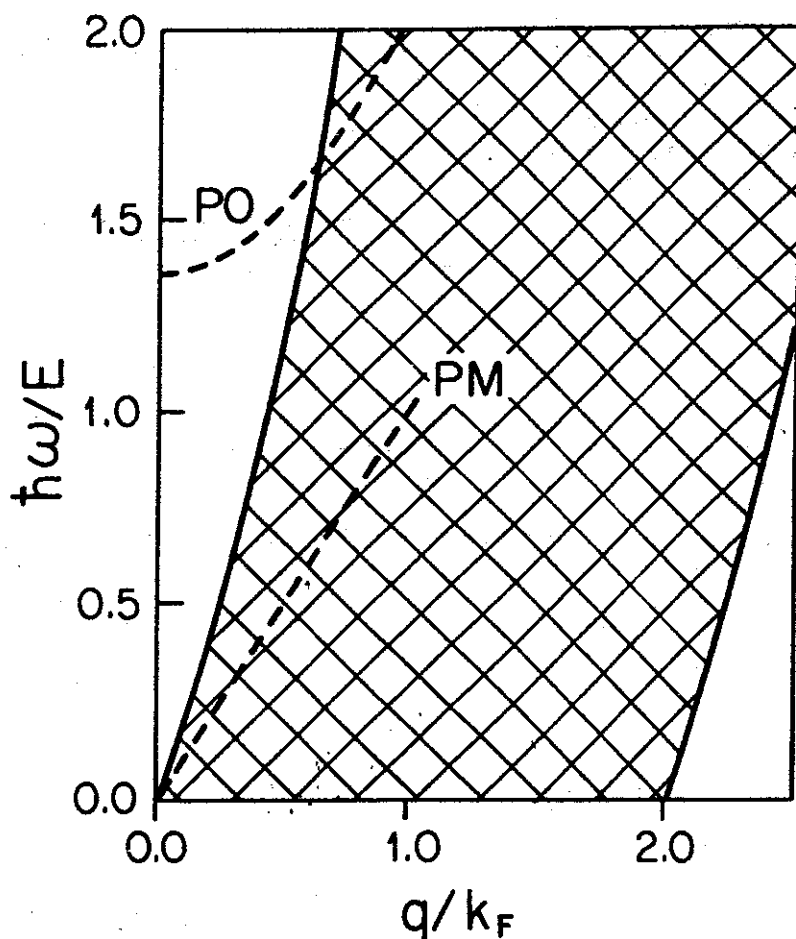


Figura 2: Espectro de excitación del gas de electrones incluyendo la región continua correspondiente a la creación de pares electrón-hoyo (región sombreada entre las líneas sólidas) y la relación de dispersión del plasmón óptico (PO) y el plasmón magnético (PM) acústico. Nótese que la relación de dispersión del PM yace totalmente del continuo de las excitaciones electrón-hoyo.

REFERENCIAS.

"Inelastic scattering of polarized low-energy electrons by plasmons in ferromagnetic metals", J. S. Helman y W. Baltensperger, Phys. Rev. B, Vol. 22, 1300 (1980).

The theory of quantum liquids, D. Pines and Ph. Nozières, (Benjamin, New York, 1966), P. M.

Platzman and Wolff, en *solid State Physics*, Ed. por H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull (Academic, New York, 1973), Suppl. 13.

"Life-time of acoustic plasmons in an electron gas and detection by polarized neutrons", M. del Castillo-Mussot y J. S. Helman, Notas de Física, CBPF-NF-017/94 (preprint del Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas).

MECANISMOS DE REACCIÓN NOVEDOSOS EN COLISIONES ENTRE IONES PESADOS A ENERGÍAS DEL ORDEN DE 10 MEV/N

E. Chávez Lomelí¹, M. E. Ortíz y A. Dacal.

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México,
A. P. 20-364, De. A. Obregón. México D. F., México.

RESUMEN

La determinación de los mecanismos de reacción dominantes en reacciones inducidas por iones pesados a energías intermedias (entre 10 y 100 MeV por nucleón) ha despertado el interés de grupos de investigación por todo el mundo en los últimos 20 años. En este trabajo, se presentan algunos de los últimos resultados obtenidos por nuestro grupo en el estudio de colisiones centrales y rompimiento del proyectil en este intervalo de energía.

ABSTRACT

The determination of the principal reaction mechanisms in heavy ions induced reactions at intermediate energies (between 10 and 100 MeV per nucleon) has excited the interest of the world wide research groups during the last 20 years. In this work, the latest results obtained by our group in central collisions and break of the projectile studies in this energy interval are presented.

I.- INTRODUCCION.

El uso de sondas elementales (nucleones, electrones, fotones) para el estudio de los núcleos, ha sido de gran utilidad para el establecimiento tanto de las propiedades generales de los mismos (tamaño, carga, masa) como para la determinación de muchas de sus propiedades estructurales (estados excitados, deformación, etc).

Sin embargo, existe un límite en cuanto al momento angular y energía de excitación que puede comunicarse a un núcleo utilizando únicamente este tipo de sondas. Es necesario recurrir a proyectiles más masivos para aportar estas cantidades en mayor cuantía al momento de la interacción proyectil - blanco.

Los haces de iones pesados responden a esta necesidad. Gracias a su uso, por ejemplo, se han podido encontrar nuevos estados excitados en los núcleos [1] y configuraciones estructurales inobservadas en experimentos con proyectiles ligeros (por ejemplo superdeformaciones, estructuras de cúmulos y moleculares).

En el caso de colisiones entre núcleos complejos, resulta indispensable diferenciar las contribuciones a los resultados experimentales que son consecuencia de las propiedades estructurales de cada uno de los participantes en la colisión, de los efectos dinámicos de la misma.

¹Trabajo presentado en el VI Simposio de la Sociedad Cubana de Física. La Habana, enero de 1994.

Esta diferenciación no es necesariamente sencilla y ha dado lugar a un gran número de trabajos. Mientras mayor es la energía (dentro del intervalo de interés) y más complejos los participantes, resulta más difícil.

A energías relativas de colisión del orden de la barrera Coulombiana o inferiores y para sistemas poco masivos ($A_1 + A_2 < 50$), solamente tenemos unos pocos canales abiertos, típicamente: fusión, difusión elástica e inelástica. En estos casos la dinámica es sencilla y las consecuencias estructurales de los núcleos en colisión en los datos experimentales resultan fácilmente identificables.

Al aumentar la energía relativa entre los núcleos que chocan se abren otros muchos canales y se presenta la posibilidad de producir una misma distribución final de productos de la reacción mediante distintos mecanismos.

Un ejemplo típico es el rompimiento de un núcleo en fragmentos. Este puede ocurrir como consecuencia directa de la perturbación producida por la sonda, mediante una transición directa del estado fundamental del núcleo a otro en el que los fragmentos se encuentran ya formados moviéndose cada uno de ellos en el campo formado por los demás. La alternativa, es que para fragmentarse, el núcleo proceda en varias etapas mediante transiciones a estados excitados de un cierto núcleo primario, seguido de desintegraciones sucesivas hasta agotar el exceso de energía.

La simple determinación del carácter dominante del mecanismo de reacción, involucrado en el rompimiento de un cierto núcleo bajo ciertas condiciones, resulta muchas veces objeto de estudios completos. Para dar una idea de lo complejo que esto puede resultar, mencionaremos aquí el caso del rompimiento del ${}^7\text{Li}$ [2]. En este caso, se ha demostrado que el mismo núcleo, bajo las mismas condiciones puede romperse en una partícula alfa y un tritón (${}^7\text{Li} \rightarrow \alpha + t$), por medio de ambos mecanismos de reacción. El mecanismo secuencial dominando para grandes energías relativas del sistema $\alpha - t$, mientras que el directo domina para las pequeñas.

Este, así como muchos otros ejemplos similares, han provocado que el estudio de los mecanismos de reacción inducidos por iones pesados, se convierta en una rama en sí de la física nuclear moderna.

En la sección II del presente trabajo, presentaremos una selección de resultados experimentales recientes discutiendo en cada caso, los tipos de mecanismos de reacción a dilucidar así como la interpretación encontrada. En la sección III, presentaremos nuestras conclusiones.

II.- EVIDENCIAS EXPERIMENTALES.

En esta sección presentaremos resultados experimentales que nos han permitido llegar a determinar el tipo de mecanismo de reacción dominante en el caso del estudio de dos problemas: 1.- El estudio del rompimiento del ${}^{16}\text{O}$ y 2.- El estudio de la fusión del sistema ${}^{79}\text{Br} + {}^{27}\text{Al}$ a 12 MeV/nucleón.

II.A.- Rompimiento del oxígeno.

La finalidad de este estudio es la de determinar el mecanismo dominante en el rompimiento del ${}^{16}\text{O}$ en un ${}^{12}\text{C}$ y una α . La disyuntiva es: Directo vs Secuencial.

Para llevar a efecto este estudio, se utilizó un haz de ${}^{16}\text{O}$ de 520 MeV del laboratorio Lawrence, en Berkeley California, E. U. Dicho haz se hizo incidir sobre blancos de Oro, Torio y Plomo [3].

Para identificar el canal de interés experimentalmente, se requiere de la detección simultánea de ambos fragmentos, su identificación y la medición de su energía. En el caso en que la suma de las energías de estos fragmentos agota la disponible en el sistema, sabemos que no existen productos adicionales de la reacción que hayan escapado a la detección; tenemos un rompimiento en dos cuerpos

puro. Analizando exclusivamente estos eventos, aislamos aquellos en los que con certeza, ambos fragmentos proceden del proyectil original (^{16}O).

La Figura 1 muestra un diagrama de la situación experimental con la que se adquirieron los datos que aquí discutiremos. En una cámara de reacción tenemos dos detectores colocados muy cerca uno del otro, a aproximadamente seis grados de la dirección del haz de lados opuestos al mismo. Uno de ellos especializado en la detección del fragmento pesado (carbón) y el otro del ligero (α).

La Figura 2 (panel inferior) muestra el espectro crítico obtenido: la energía de las partículas α cuando éstas se encuentran en coincidencia con un núcleo de ^{12}C (una vez seleccionados los eventos de interés, ver más arriba). Notamos la existencia de dos picos entre los cuales no hay ninguna otra contribución apreciable. En la parte alta de la misma Figura, se muestra el resultado obtenido con una simulación de Monte Carlo del caso del rompimiento secuencial. Con lo que queda demostrado en este caso, que el rompimiento del oxígeno ocurre preferencialmente en forma secuencial. Contribuciones de un mecanismo de rompimiento directo hubieran aparecido en el espacio entre los picos del espectro experimental, en donde como ya vimos, el número de eventos es despreciable (ver referencias 3 y 4 para mayor información respecto a este estudio).

II.B.- Fusión de Bromo y Aluminio.

El sistema es: ^{79}Br (930 MeV) + ^{27}Al . Nos encontramos en una región de energía incidente en la que se ha encontrado sistemáticamente [5-7] que la transferencia completa de momento o fusión completa ya no ocurre todo el tiempo. La emisión (o producción) de partículas de reequilibrio (nucleones principalmente), que es un proceso rápido, comienza a dominar. Estas partículas de preequilibrio escapan al resto del sistema que puede entonces producir un núcleo compuesto, pero incompleto. También se conoce a este proceso como fusión incompleta. Otros procesos resultan de gran interés para estudiar este sistema, como puede ser la determinación de las distribuciones y características de los fragmentos de masa intermedia producidos en estas colisiones. Pero en este momento nos concentraremos en el primer problema.

El experimento se llevó a cabo en el "Holifield Heavy Ion Research Facility", del laboratorio nacional de Oak Ridge, en Oak Ridge Tennessee, E. U. Utilizando al HILI [8] como sistema de detección.

El HILI, es un sistema de detección complejo, pero que permite la detección simultánea de un gran número de fragmentos producidos en la reacción. En particular nos ofrece la posibilidad de detectar en coincidencia a los residuos de evaporación del núcleo compuesto, con una gran parte de las partículas ligeras emitidas.

La Figura 3 muestra el espectro de energía de algunos de los residuos de evaporación detectados e identificados por su carga. Habiendo impuesto adicionalmente, una condición de "alta multiplicidad" de partículas ligeras para seleccionar a las colisiones más centrales. En la misma figura se muestra el resultado de una simulación de Monte Carlo, basada en el programa LILITA [9], que realiza cálculos de decaimiento de núcleos excitados según el formalismo de Hausser - Feshbach, donde se ha supuesto que ocurre una fusión completa.

Puede apreciarse el corrimiento de los centroides de los espectros experimentales hacia energías menores a los cálculos. Estos corrimientos son característicos de la existencia de fusión incompleta, sólo que las sistemáticas [5-7] predicen que en nuestro caso el corrimiento debería ocurrir hacia las energías mayores que las esperadas para fusión completa.

Al estudiar los espectros en energía de las partículas ligeras en coincidencia con nuestros residuos de evaporación, encontramos que protones, deuterios y tritios, se ajustan razonablemente bien a las

predicciones del modelo estadístico de fusión completa, salvo en la parte de más baja energía, probable evidencia de que son emitidos por un núcleo con carga ligeramente menor en promedio que la que resulta de fusión completa o bien emitidos por un sistema deformado.

La Figura 4, muestra espectros en energía de las partículas α en coincidencia con los residuos de evaporación de la Figura 3. Igualmente en la Figura se muestra el resultado de los cálculos de modelo estadístico de fusión completa. Resulta evidente que hay una gran diferencia en este caso. Esta no puede explicarse simplemente apelando a fenómenos de deformación del núcleo emisor, no tomadas en cuenta en los cálculos y que producirían menores barreras coulombianas, ya que implicarían valores poco realistas de la deformación para ajustar los centroides de estos espectros.

La evidencia de los espectros de las Figuras 3 y 4 nos condujo a investigar seriamente la posibilidad de estar realmente frente al caso de emisión de preequilibrio de partículas que se moverían hacia adelante en el sistema de laboratorio, provenientes probablemente del proyectil (Bromo), a pesar de tratarse de un fenómeno contrario a lo observado sistemáticamente en otros sistemas en los que el núcleo ligero es quien emite preferencialmente las partículas de preequilibrio. En nuestro caso éste sería el Aluminio que se encuentra en reposo en el sistema de laboratorio.

Al examinar los espectros de la Figura 3, concluimos que bastaría con que una partícula α fuese emitida hacia adelante previa a la fusión para producir los corrimientos observados. Sin embargo, en la dirección hacia adelante es justamente donde nuestro sistema es altamente eficiente para la detección de partículas cargadas. De modo que si éstas existen, más allá de un artificio de cálculo, deberíamos detectar una fracción apreciable de ellas.

Las Figuras 5 y 6 muestran ahora el resultado de la simulación donde se incluye la emisión de preequilibrio de una partícula α hacia adelante con aproximadamente la velocidad del proyectil y con una distribución angular exponencial centrada en cero grados. La Figura 5 muestra que efectivamente el nuevo cálculo de la energía de los residuos de evaporación produce espectros que se ajustan muy bien a los datos experimentales, tal como se esperaba. Sin embargo, lo que resulta notable, es que al incluir estas partículas α de preequilibrio, la simulación genera ahora espectros de energía igualmente concordantes con los obtenidos experimentalmente, tal como se muestra en la Figura 6.

De esta manera se obtiene una visión coherente del mecanismo dominante en la producción de nuestros residuos de evaporación: El proyectil (^{79}Br) al entrar en colisión con el blanco (^{27}Al) emite, previamente a la consumación de la fusión, una partícula α hacia adelante, misma que es registrada por nuestros detectores.

III- CONCLUSIONES.

Hemos visto como en los dos casos mencionados, se ha determinado el mecanismo de reacción dominante para las reacciones estudiadas.

En el caso del rompimiento del oxígeno, al determinarse que el mecanismo secuencial es el dominante, se puede proceder a analizar los espectros de energía relativa del sistema $^{12}\text{C} + \alpha$ en términos de estados excitados de ^{16}O , y determinar cuáles de ellos son los que se comportan como "compuestas" (doorway states) para dicho rompimiento. Se trata de estados cuya estructura interna puede interpretarse como constituida de cúmulos preformados (un ^{12}C y una α) en interacción. Conclusión que se verifica al estudiar las funciones de excitación de la difusión inelástica del sistema $^{12}\text{C} + \alpha$.

El segundo caso, resulta mucho más novedoso e intrigante. La emisión de preequilibrio de nucleones está bien entendida, sin embargo la de partículas α no lo es tanto. Primeramente para emitir rápidamente una α de manera tan consistente, es una indicación de la preexistencia de la misma en el núcleo emisor, o bien de algún proceso rápido para formarla en los primeros instantes posteriores a la

colisión. Podemos estar nuevamente frente a evidencia de que en el ^{79}Br ocurren con gran probabilidad estados con estructura de cúmulos, tal como ocurre en núcleos ligeros como los $n-\alpha$. Por otro lado, la emisión de preequilibrio de nucleones se ha entendido como un proceso en el que se compone la velocidad del núcleo emisor en el centro de masa con la de los nucleones individuales en su movimiento interno. Esta velocidad interna se conoce relativamente bien. Sin embargo si el núcleo emisor está compuesto de cúmulos, la velocidad relativa de dichos cúmulos debe modelarse en cada caso.

Probablemente es una coincidencia el hecho de que en los dos casos presentados aquí de estudios de mecanismos de reacción, acabamos subrayando la posibilidad de la presencia de estados nucleares con estructura en cúmulos (clusters). Es sin embargo un camino que habrá que explorar con detalle examinando otros canales de salida en estas y otras reacciones.

Agradecimientos

Uno de los autores (EC) agradece la amable invitación por parte del Dr. Edwin Pedrero, rector del Instituto Superior de Ciencia y Tecnología Nuclear de la Habana, Cuba, a presentar este trabajo en el VI Simposio de la Sociedad Cubana de Física, que se verificó en enero de 1994 en ese instituto, así como al comité organizador del evento, en particular a la Dra María Elena Montero, por la hospitalidad brindada.

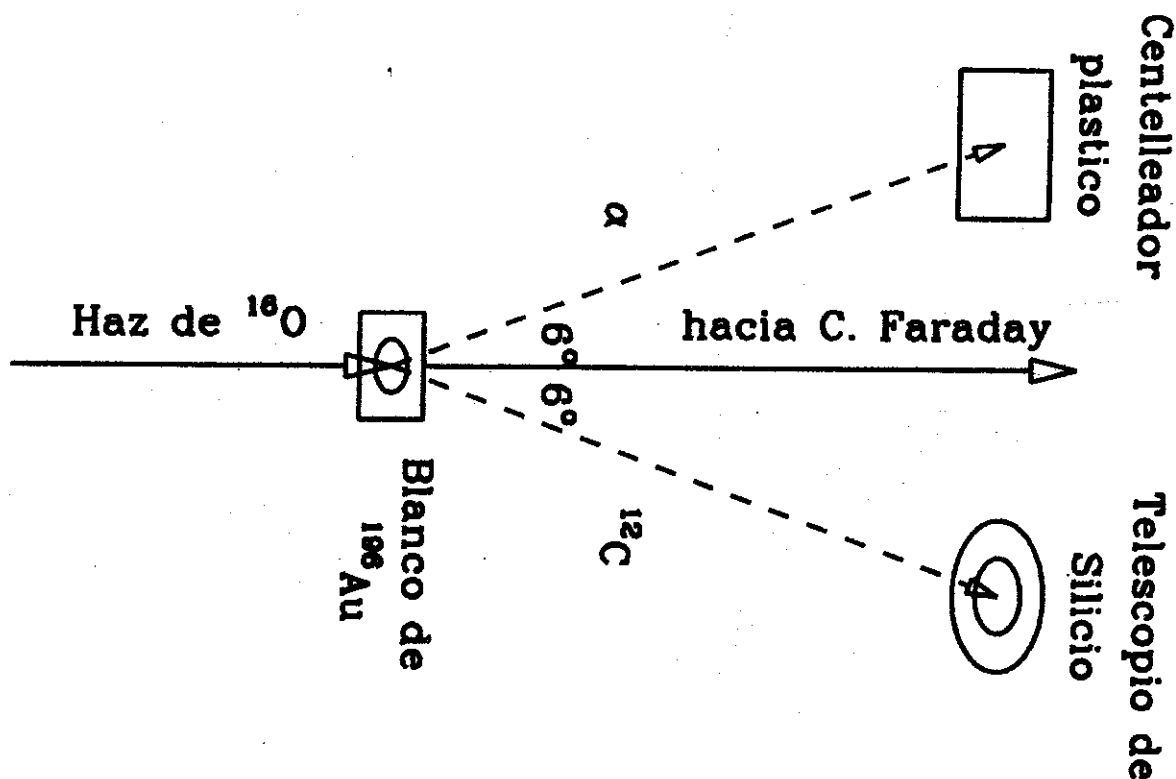


Figura 1. Representación esquemática del dispositivo experimental con el que se adquirieron los datos del rompimiento del ^{16}O . Para los fragmentos pesados (^{12}C) se usó un telescopio formado por dos detectores de silicio con un colimador que definía el ángulo a $6^\circ \pm 0.8^\circ$. La detección de un fragmento pesado disparaba la electrónica y definía el tiempo para las coincidencias. Para las partículas ligeras (α), se dispuso un detector centelleador plástico de tipo "phoswich" [10,11] que permite la identificación de la partícula detectada y proporciona su energía. Este detector se colocó a 6° del haz al lado contrario del telescopio, sobre el mismo plano y cubría aproximadamente 4° en el plano y en la dirección perpendicular a él.

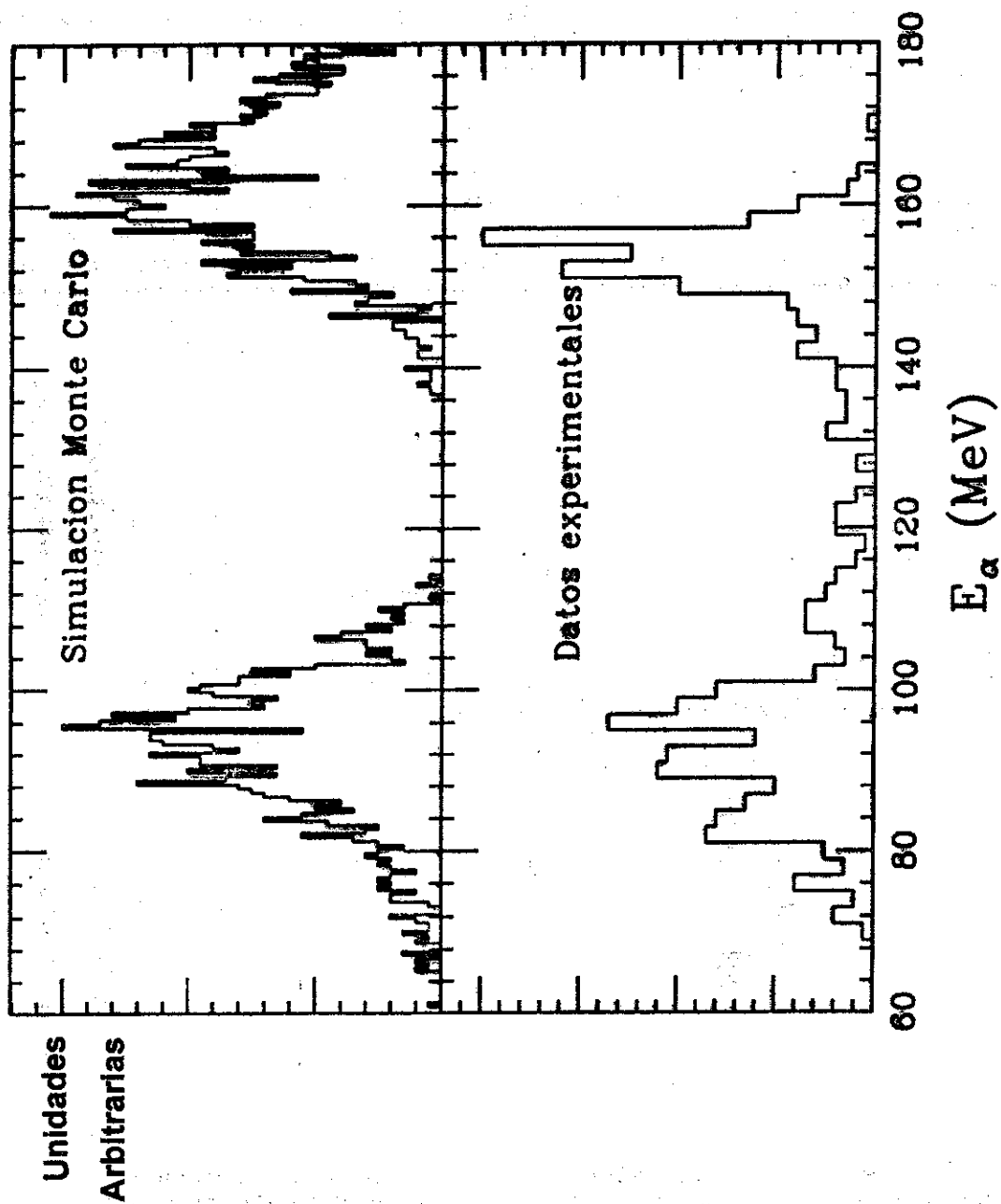


Figura 2 : (Abajo) espectro de energia de las partículas α en (coincidencia con ^{12}C) detectados en el telescopio.
 (Arriba) espectro equivalente obtenido con una simulación de Monte Carlo basada en la suposición de que el mecanismo de reacción es puramente secuencial.

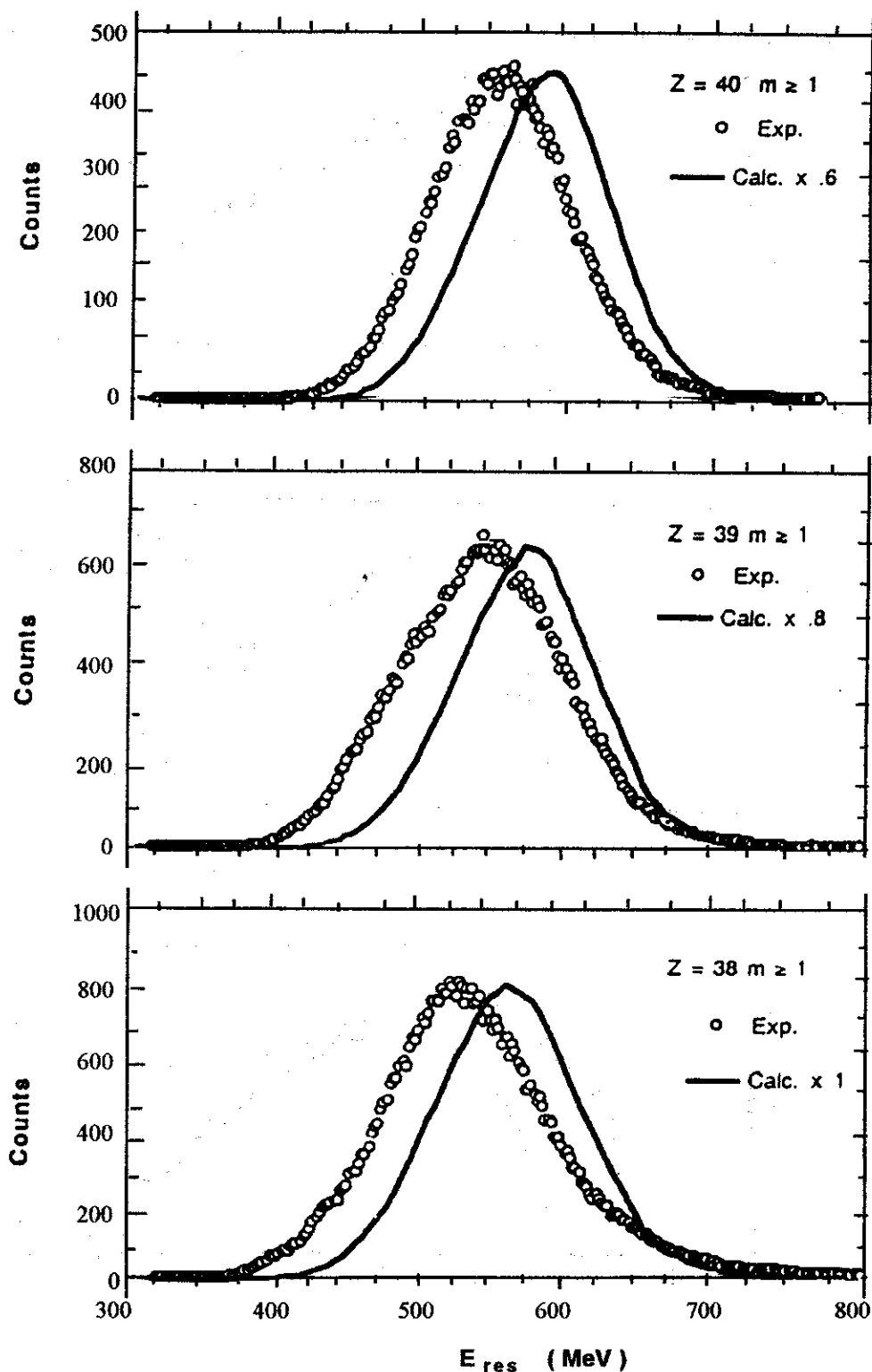


Figura 3: Espectros en energía para residuos de evaporación con $Z = 38, 39$ Y 40 , que tienen asociado al menos una partícula ligera en coincidencia detectada en el hodógrafo del HILI. Los puntos representan los datos experimentales, la línea continua el resultado de la simulación Monte Carlo de fusión completa con el programa LILITA

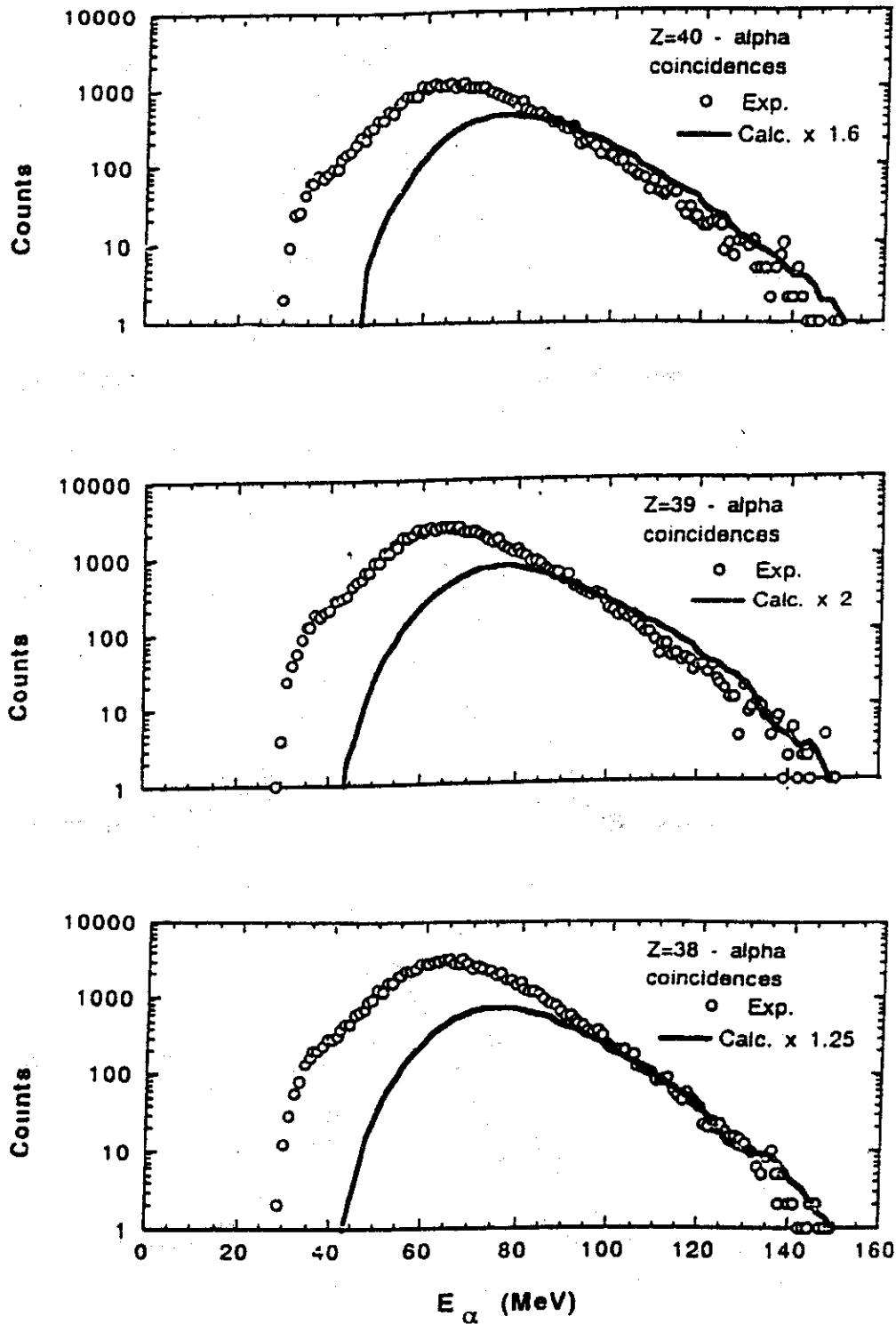


Figura 4: En escala logarítmica, espectros de energía de las partículas α en coincidencia con residuos de evaporación de $Z = 38, 39$ y 40 . Los puntos representan los datos, la línea el resultado de la simulación de Monte Carlo de fusión completa con el programa LILITA.

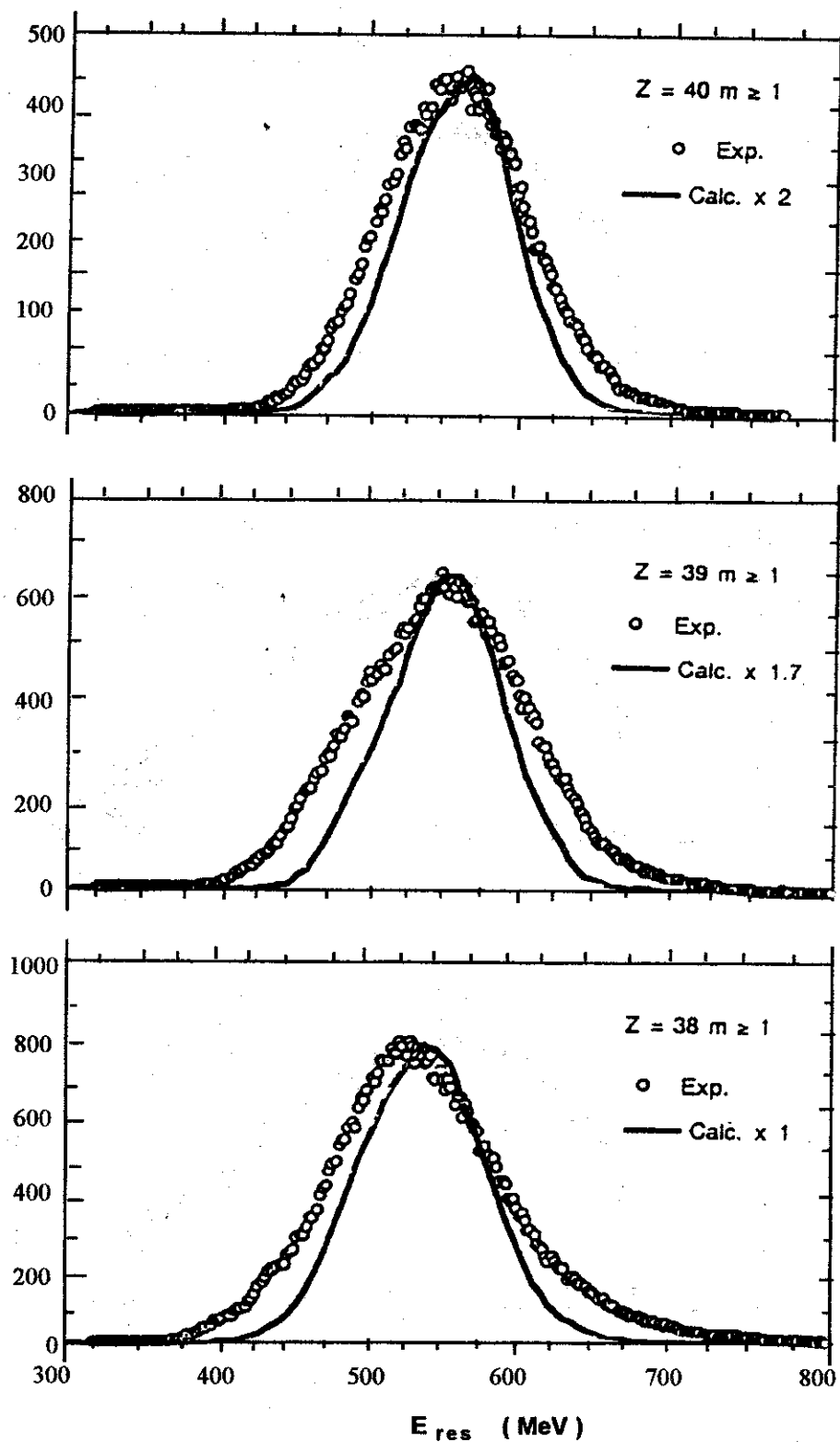


Figura 5: Espectros de energía de residuos de evaporación (puntos) en comparación con cálculos de modelo estadístico (LILITA) suponiendo la emisión de preequilibrio de una partícula α (línea continua).

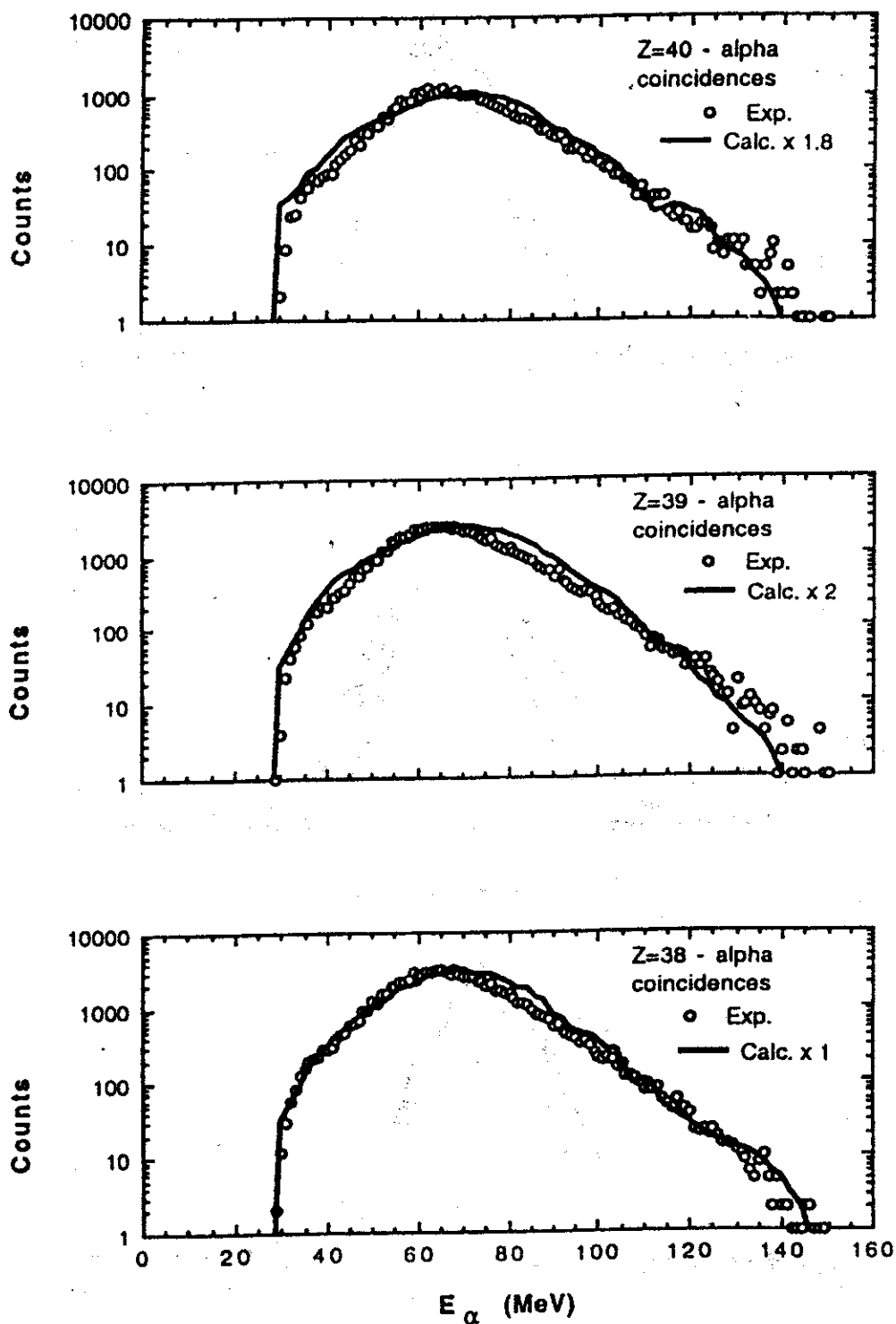


Figura 6: Espectros de energía, en escala logarítmica, de partículas α en coincidencia con residuos de evaporación (puntos) en comparación con cálculos de modelo estadístico (LILITA) suponiendo la emisión de preequilibrio de una partícula α (línea continua).

REFERENCIAS

Ver por ejemplo Ajzenberg Selove F. , Nucl Phys A460 (1986) 1.

A. C. Shotter, A. N. Bice, J. M. Wouters, W. D. N. Rae and J. Cerny, Phys Rev Lett 46 (1981) 12.

E. Chávez Lomelí, Tesis doctoral presentada en la "Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay" con título: "Cassure sequentielle du projectile O à 520 MeV d'énergie incidente sur des cibles lourdes", en junio de 1988.

E. Chávez-Lomelí, A. Dacal, M. E. Ortiz, S. B. Gazes, Y. Chan, R. G. Stokstad, E. Plagnol, KSiwek-Wilczynska, J. Wilczynsky, Phys Rev C 48 (1993) 699.

H. Morgenstern, W. Bohne, W. Galster, K. Grabisch and A. Kyanowski. Phys Rev Lett 52 (1984) 1104.

Y. Chan, M. Murphy, R. G. Stokstad, I. Tserruya and S. Wald. Phys Rev C 27 (1983) 447.

V. E. Viola Jr, B. B. Back, K. L. Wolf, T. C. Awes, C. K. Gelbke and H. Breuer. Phys Rev C 26 (1982) 178.

D. Shapira, K. Teh, J. Blankenship, B. Burks, L. Foutch, H. J. Kim, M. Korolija, J. W. McConnell, M. Messick, R. Novotny, D. Rentsch, J. Shea and J. P. Wieleczko. Nucl Inst Meth A301 (1991) 76.

J. Gómez del Campo and R. G. Stokstad, Reporte interno Oak Ridge National Laboratory ORNL/TM-7295 (1981).

M. Bantel, R. G. Stokstad, Y. D. Chan, S. Wald and P. J. Countryman, Nucl Instrum Methods A226 (1984) 394.

H. R. Schmidt, M. Bantel, Y. Chan, S. B. Gazes, S. Wald and R. G. Stokstad, Nucl Instrum. Methods A242 (1985) 111.

CONCENTRACIONES DE LOS ELEMENTOS TRAZA EN LAS ROCAS DEL YACIMIENTO MARTÍN MESA

M.E. Montero¹, E. Herrera¹, N. Rodríguez², A. Menéndez³, M. Gómez⁴,
O. Díaz¹, G. Capote⁵, M.C. López⁶, S. Valdés⁷, C. Núñez⁷.

¹Instituto Superior de Ciencias y Tecnología Nucleares, ²Empresa Nacional de Geofísica, MINBAS,
³Facultad de Física, Universidad de la Habana, ⁴Instituto de Oceanología, A.C.C., ⁵Centro de Estudios
Aplicados al Desarrollo Nuclear, ⁶Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, México,
⁷Centro de Investigaciones y Desarrollo del Petróleo, MINBAS.

RESUMEN

Se presentan las concentraciones de 24 elementos traza en un número de muestras de las rocas reservorio de petróleo y gas, así como de las que forman el sello del yacimiento de Martín Mesa, obtenidas mediante el Análisis por Activación Neutrónica y la Fluorescencia de Rayos X. Se aplicaron métodos relativos y el de estandarización K_0 para obtener los contenidos de 8 elementos de las tierras raras y otros elementos trazas, con límites de detección de hasta 10^{-2} ppm, dependiendo del elemento.

ABSTRACT

Concentrations of 24 trace elements in rock samples from petroleum and gas reservoirs and seals at the Martín Mesa ore were obtained by Neutron Activation and X-Ray Fluorescence Analyses. Relative and K_0 standardization methods were applied to obtain 8 rare earths and other elements contents, with detection limits up to 10^{-2} ppm, depending of the element.

INTRODUCCIÓN

Las concentraciones absolutas y relativas de los elementos de las tierras raras (ETR) y otros elementos litófilos a nivel de trazas en rocas sedimentarias han sido estudiadas para identificar las fuentes de los mismos, el mecanismo de su incorporación y los ambientes de deposición. También constituyen una valiosa información sobre los posibles procesos de transporte y meteorización después de la deposición.

La distribución de los ETR en los esquistos europeos y americanos es prácticamente constante, así como en los condritos. Por este motivo se han establecido los patrones de concentraciones de los ETR en diferentes tipos de rocas relativas a las concentraciones de condritos, y para rocas sedimentarias, también respecto de

los esquistos [1]. De ellos se sacan conclusiones sobre los procesos geoquímicos arriba citados.

El objetivo de este trabajo es establecer criterios comparativos y de similitud entre las distintas secuencias y mantos tectónicos en el yacimiento gasopetrolífero de Martín Mesa, y a la vez caracterizar estas rocas desde el punto de vista de aquellos elementos que puedan afectar los métodos geofísicos, en especial los métodos neutrónicos.

GEOLOGÍA DEL YACIMIENTO MARTÍN MESA

Las muestras investigadas son porciones de núcleos extraídos de pozos petrolíferos durante su perforación. Nuestro estudio se basa en los pozos del área Martín Mesa, de la unidad tectono-

estratigráfica de Sierra del Rosario, al oeste de La Habana, aunque no abarcamos todos los cortes descubiertos por los mismos.

El yacimiento tiene una estructura caótica, con clastos de edades más antiguas sumergidas en rocas del Paleógeno, que constituyen el sello de las formaciones productivas. La litología de las muestras, sus edades, etc., aparecen en las Tablas 1 y 2.

MATERIALES Y MÉTODOS

La determinación de los contenidos se realizó aplicando Análisis por activación neutrónica instrumental (AANI) y fluorescencia de rayos X dispersiva en energía (FRX).

Las muestras fueron pulverizadas, secadas y empaquetadas en contenedores de Al. Las irradiaciones se realizaron durante 40 horas en el reactor Triga Mark III del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares de México. En el AANI se aplicaron el análisis relativo, usando el material certificado IAEA SOIL-7 como referencia, y el semiabsoluto por el método de K_0 [2].

Las mediciones de la radiactividad inducida se realizaron entre 11 y 30 días después de terminada la irradiación, en detectores de Ge de alta pureza acoplados a analizadores de altura de pulsos. Los espectros se elaboraron mediante el programa SPAN [3], y otros programas en FORTRAN y en QBASIC en computadoras AT IBM compatibles. Se elaboraron en total 116 espectros de AANI.

El análisis por FRX se aplicó a 20 muestras representativas de las litologías estudiadas, mediante la excitación con fuentes de ^{109}Cd y ^{55}Fe , y un detector de Si(Li) acoplado a una PC, que hizo las funciones de multicanal y se usó para el procesamiento de los espectros y obtención de las concentraciones elementales.

RESULTADOS

Se obtuvieron las concentraciones de los elementos Nd, Ce, Th, Sr, Hf, Ta, Zr, Cs, Rb, Sc, Co, Cr, Tb, Zn, Eu, Yb, La, Lu, Fe. En algunos espectros se observó con menor calidad (error del orden del 25-30 %) en pico del 810 keV del ^{58}Co , correspondiente a la reacción (n,p) con el Ni. El Gd se determinó en un número de muestras, pero

en calidad de análisis semicuantitativo, como límite de determinación.

La aplicación de la FRX permitió determinar las concentraciones de elementos mayoritarios, minoritarios y algunas trazas. Estos son: Ca, Mn, K, Ti, Fe, Sr, Cu, Pb, Mo, Nb, y Zr. El Fe, determinado por los dos métodos, sirvió para comprobar la reproducibilidad de los resultados de FRX. Las concentraciones obtenidas permitieron confirmar la litología de las muestras, determinada por métodos ópticos.

Las concentraciones de los elementos químicos resultantes de aplicar el AANI se obtuvieron a partir de líneas analíticas con 20% o menos de error relativo de las áreas. Para interpretar los resultados se promediaron los contenidos según el origen de las muestras, de acuerdo a que fueran semejantes en litología, edad y papel que desempeñan en el yacimiento, ya sea gasífero como petrolífero.

Los promedios de los ETR se normalizaron por las concentraciones de los condritos, tomadas de [4,5]. Para los demás elementos, se compararon los resultados con los promedios sobre la corteza terrestre (CLARKE) de cada tipo de roca sedimentaria, tomados de [6]. Los patrones de condritos de los ETR se agruparon en gráficos de acuerdo a las edades y al papel en el yacimiento, con la litología como parámetro, y separadamente se agruparon por litología, con la edad como parámetro. Como ilustración, se presentan en la Figura 1 los patrones de condritos para los reservorios del yacimiento petrolífero; en la Figura 2, los patrones de condritos de las rocas arcillosas; y en la Figura 3, la comparación de las concentraciones de los demás elementos con los CLARKE.

La descripción de los gráficos es la siguiente:

En los patrones de ETR agrupados por edades se observa relativamente poco fraccionamiento, así como enriquecimiento respecto de los condritos mayor para los ETR ligeros (del La al Eu) que para los pesados (del Gd al Lu). No se observa prácticamente anomalía del Eu. No se observa una diferencia significativa entre los gasíferos y los petrolíferos, aunque son menores las diferencias en el enriquecimiento de ligeros y pesados para los patrones de las rocas sellantes (del Paleógeno) que en los reservorios. El gabro

que aparece en el sello del yacimiento petrolífero se presenta más enriquecido respecto de los condritos que el resto de las rocas de ambos yacimientos, lo que puede explicarse por su origen ígneo.

Al agruparse por litologías, los patrones de condritos de los ETR presentan un enriquecimiento semejante en cada tipo de roca, y parecido es el enriquecimiento de ETR ligeros en comparación con los pesados para calizas y arcillas. Ambos tipos presentan un fraccionamiento descendente en el Lu. Y las rocas arcillosas, como se observa en la Figura 2, tienen fraccionamiento positivo en el Sm en la mayoría de los casos. La caliza del Campaniense tipo II está más enriquecida relativamente que la de tipo I. En las rocas silicoclásticas hay poco fraccionamiento y el patrón del Hauteriviense está más enriquecido que los demás.

La comparación de los promedios obtenidos para los demás elementos de interés con los CLARKE apropiados presenta relativamente poca dispersión en los casos de las calizas y las arcillas, no así para las silicoclásticas. Como se observa en la Figura 3, en las rocas arcillosas la mayoría de los promedios está por debajo del CLARKE, lo que evidencia la mezcla de las arcillas con rocas calizas, que tienen CLARKE menores. En el gráfico de las rocas carbonatadas se observa un comportamiento semejante, que se explica ahora por la mezcla con arcillas.

DISCUSIÓN

Los patrones para rocas sedimentarias que no son monótonos reflejan el fraccionamiento que puede haber tenido lugar de acuerdo a los estados de oxidación o reducción de los distintos ETR en diferentes atmósferas durante la deposición de los sedimentos. Dada la característica caótica de la estructura de los estratos del yacimiento Martín Mesa, es natural encontrar algún fraccionamiento en los patrones de condritos.

La comparación con los CLARKE arroja la posible confusión en los métodos geofísicos para distinguir las rocas arcillosas de las calizas, ya que un elemento clave para la diferenciación, el Th, tiene valores experimentales promedio iguales para ambas rocas.

CONCLUSIONES

El comportamiento de los elementos de las tierras raras en rocas sellantes y reservorios de diferentes orígenes puede servir de huella digital para distinguirlas entre sí. Los demás elementos traza también tienen un comportamiento sintomático para cada yacimiento. La comparación de dichos patrones debe continuarse en los demás yacimientos estudiados y en estudio.

La interpretación geoquímica de los datos aquí presentados debe ser objeto de una investigación posterior.

Tabla 1: Muestras estudiadas de pozos gasíferos del yacimiento M.Mesa

Pozo	Edad	Litología	Clasif.
MM3AN1	Paleógeno	argilita + silicoclástico fino	sello
MM11N1	Paleógeno	silicoclástico fino + caliza	sello
MM11N2	Paleógeno	silicoclástico fino + argilita	sello
MM8N1	Paleógeno	caliza + argilita + silic. fino	sello
MM8N2	Cam.Maas.I	caliza *	reservorio
MM11N3	Cam.Maas.II	caliza **	reservorio
MM5N2	Cam.Maas.II	caliza **	reservorio

* Tipo facial I: intrapelmicrita característica del yacimiento gasífero.

** Tipo facial II: roca conglomerática polimictica predominantemente calcárea, característica del yacimiento gasífero.

Tabla 2: Muestras estudiadas de pozos petrolíferos del yacimiento M.Mesa

Pozo	Edad	Litología	Clasif.
MM7N3	Paleógeno	caliza	sello
MM20N1	Paleógeno	caliza	sello
MM24N4	Paleógeno	caliza + argilita + dolomitizac.	sello
MM24N10	Paleógeno	gabro + diabasa	sello
MM26N1	Paleógeno	silicoclástico fino + caliza	sello
MM26N2	Paleógeno	silicoclástico fino	sello
MM29N3	Paleógeno	silicoclástico fino + caliza	sello
MM30N3	Paleógeno	caliza + argilita	sello
MM30N5	Paleógeno	caliza + silic.fino + dolomit.	sello
MM33N5	Paleógeno	argilita + silic.fino cuarcif.	sello
MM35N2	Paleógeno	silic.fino + caliza + argilita	sello
MM3N3	K ₂ ^{cp-m} (II)	caliza + argilita	reservorio
MM23N4	K ₂ ^{cp-m} (II)	caliza	reservorio
MM7N8	K ₁ ^{a-al} (II)	caliza + pedernal	reservorio
MM7N9	K ₁ ^{a-al} (II)	caliza + argil. + silic.f.cuar.	reservorio
MM26N4	K ₂ ^{cp-m} (I)	silicoclástico fino + caliza	reservorio
MM26N6	K ₂ ^{cp-m} (I)	caliza + silicoclástico fino	reservorio
MM30N6	K ₂ ^{cp-m} (I)	caliza	reservorio
MM30N7	K ₂ ^{cp-m} (I)	caliza + silicoclástico fino	reservorio
MM33N3	K ₂ ^{cp-m} (I)	caliza + silicoclástico fino	reservorio
MM20N4	K _{1h-br} (I)	caliza + silic.f.cuar. + argil.	reservorio
MM24N8	K _{1h-br} (I)	caliza + silic.f.cuar.	reservorio
MM24N8	K _{1h-br} (I)	arcilla + caliza	reservorio
MM24N9	K _{1h-br} (I)	silicoclástico fino	reservorio
MM35N7	K ₂ ^{cp-m} (I)	caliza + silicoclástico fino	reservorio

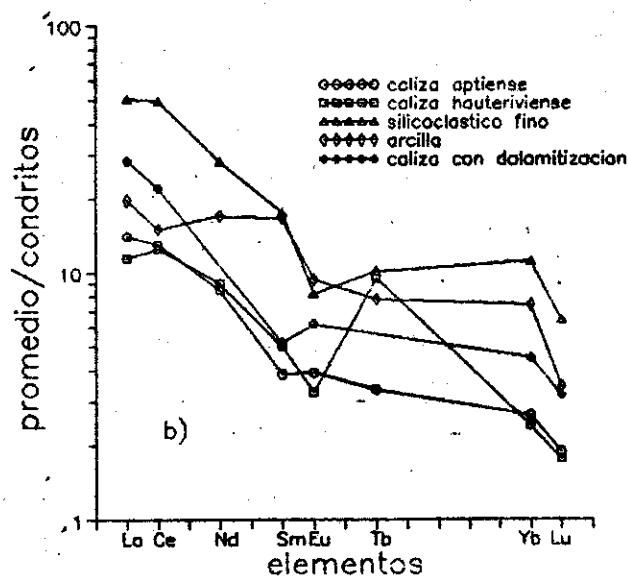
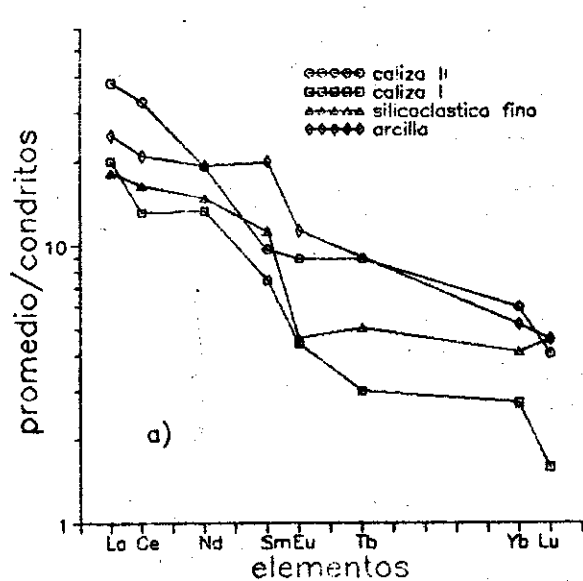


Figura 1: Patrones de condritos de las tierras raras en las rocas reservorio del yacimiento petrolífero de Martín Mesa, agrupados por las edades. a) Rocas del Campaniense, b) Rocas del Hauteriviense y del Aptiense.

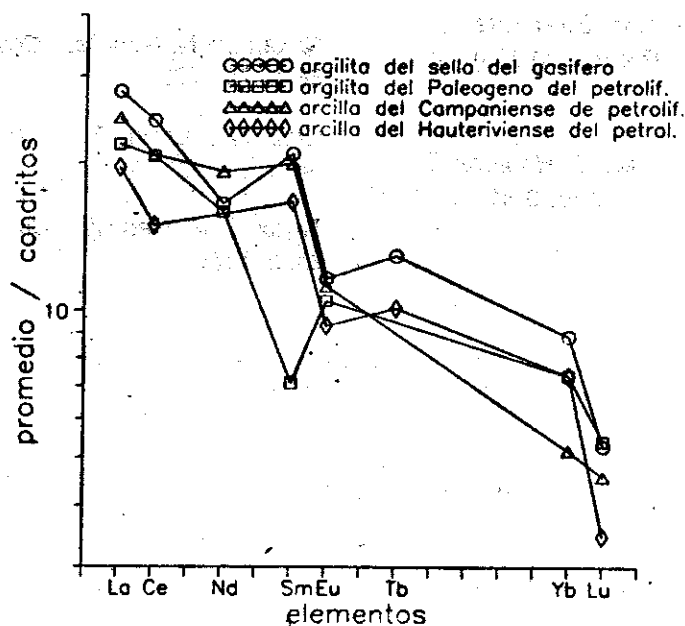


Figura 2: Patrones de condritos de los ETR en las rocas arcillosas del reservorio del yacimiento petrolífero de M. Mesa.

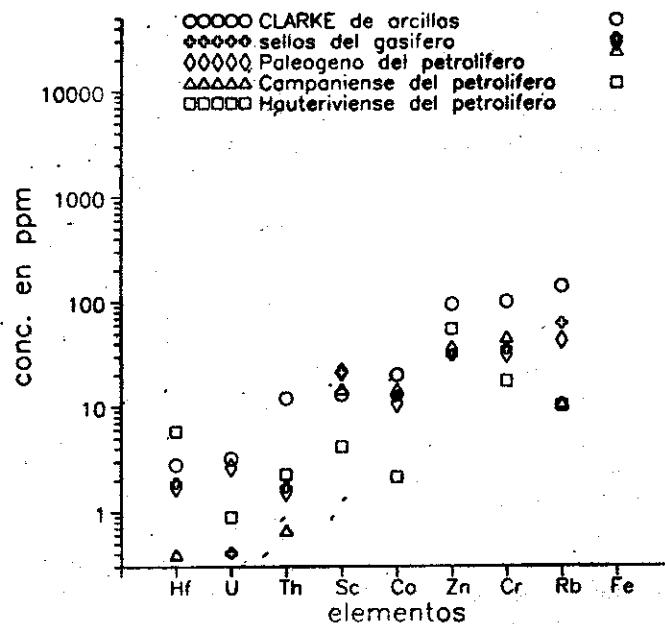


Figura 3: Comparación de las concentraciones de los elementos de las rocas arcillosas promediadas por las edades, la litología y el papel que juegan en el yacimiento de M. Mesa con los valores promedio sobre la corteza terrestre (CLARKE).

REFERENCIAS

Haskin, L.A., Haskin, M.A. et al, En el libro: Origin and Distribution of the Elements. L. Ahrens (Ed.), Pergamon Press, (1968) p. 889-912.

De Corte, F., Simonits, A. et al, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, (1989) V.133, p. 3-42.

Pérez, R., Capote, R., Desdin, L. F. et al. Program SPAN. Neutron Activation Analysis System. Under IAEA contract RC 5014 (1992).

Nakamura N. *Geochim. Cosmochim. Acta*, (1974) V. 38, p. 757-775.

Laul, J.C., Lepel, E. A. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles.*, (1987) V. 112, p. 461-471.

Taylor S. R. *Geochim. Cosmochim. Acta*, (1964) V. 28, p. 1273.

LABORATORIOS INTERACTIVOS DE SIMULACION DE PROCESOS FISICOS

Eduardo Casado Revuelta. Dpto. de Física Teórica. Facultad de Física.
Universidad de La Habana.

RESUMEN

Se señalan las características y utilidad docente de los laboratorios de simulación interactivos, las que se ejemplifican con dos de estos laboratorios dedicados a temas de Mecánica.

ABSTRACT

The main features and the teaching uses of interactive laboratories of simulation are presented. As examples, two of these laboratories devoted to Mechanics are discussed.

1. INTRODUCCION.

Las computadoras personales (PC) por su disponibilidad, rapidez de cálculo, y posibilidades de visualización de los resultados, han sido utilizadas desde hace tiempo como valiosos instrumentos para la simulación de procesos físicos con fines docentes /1,2/, actividad que se ha incrementado en los últimos años (ver, por ej./3/).

La participación del estudiante en la modelación del fenómeno estudiado y en el control de la ejecución de la simulación varía dentro de un amplio rango, que tiene en su extremo inferior los softwares demostrativos (por ej./4/) en los que el estudiante únicamente observa en el monitor de la PC la evolución de un proceso físico, sin saber cómo se modeló, y puede controlar mediante el teclado algunos (pocos) parámetros característicos del fenómeno y observar su influencia en el proceso modelado. Un ejemplo típico es la simulación de la evolución de un paquete de ondas en un medio dispersivo, o del movimiento de una cuerda con condiciones iniciales dadas. Estas demostraciones en PC, aunque valiosas como ilustración animada, son poco efectivas como instrumento de enseñanza, pues la baja participación del estudiante las hacen poco atractivas, y su total desconocimiento de qué es concretamente lo que se está computando y mostrando las

convierten en una especie de "efecto especial" cinematográfico.

En el otro extremo se encuentran los trabajos docentes de simulación en los que se exige al estudiante la modelación de un fenómeno mediante la selección y uso de métodos numéricos para la solución de las ecuaciones que lo rigen, la programación del método escogido en un lenguaje de alto nivel (FORTRAN, PASCAL, etc.) y la presentación gráfica de los resultados /5, 6/. En este caso el estudiante adquiere una gran comprensión del fenómeno estudiado y buen dominio de las técnicas de simulación, pero a costa de una gran inversión de tiempo, lo que es un factor prohibitivo en la mayoría de los cursos de física, no dedicados únicamente a la física computacional. Buena parte de ese tiempo lo consume la presentación gráfica, y es por lo tanto un tiempo en que el estudiante no aprende nada útil de física ni de matemática. Por otra parte, la necesidad de conocer métodos numéricos y lenguajes de programación atenta contra el uso de la simulación en los primeros cursos universitarios.

Un punto intermedio entre estos dos extremos son los Laboratorios Interactivos de Simulación. A explicar sus características esenciales, tal como los desarrollamos nosotros, dedicamos el próximo epígrafe. En el § 3 ejemplificamos esas características basados en dos laboratorios que

hemos confeccionado. Finalmente exponemos nuestras conclusiones.

2. LABORATORIOS INTERACTIVOS DE SIMULACION.

En nuestros Laboratorios Interactivos de Simulación (LIS) al estudiante se le entrega un software que permite simular la evolución de determinado sistema físico bajo condiciones que el propio alumno establece. Éste se ve liberado así de la tarea de seleccionar el algoritmo numérico adecuado al problema que investigará y de su programación. Todo lo que debe hacer es conformar el experimento que desea realizar, determinar las magnitudes que quiere observar (mediante la selección de diferentes posibilidades que le presenta el software en forma de menú), y dar valores apropiados a las variables relevantes para el fenómeno investigado.

Con ese proceder el alumno debe ser capaz de responder preguntas y resolver problemas que se le plantean. Algunos de ellos son difíciles de resolver analíticamente, de otros no se conoce la solución exacta. Sin embargo, su estudio numérico, -es decir, basado esencialmente en operaciones aritméticas y lógicas- es relativamente simple.

Cada LIS consta, además del software, de un folleto de laboratorio en el cual se resumen las características físicas más relevantes del proceso físico que se estudia, se explican las simplificaciones hechas en la modelación que se realiza del fenómeno y los métodos numéricos que se utilizarán, se expone la forma de utilizar el software del LIS y las posibilidades que el mismo brinda y finalmente se proponen al estudiante alrededor de una docena de problemas que debe resolver mediante la simulación del proceso adecuado.

A diferencia de las demostraciones en PC el estudiante en los LIS debe seleccionar entre un gran número de opciones las adecuadas para resolver el problema que enfrenta, dar los valores numéricos convenientes a los parámetros que intervienen en el problema y determinar qué resultado quiere mostrar en el monitor. Es decir, debe conformar su experimento numérico.

Por otra parte, aunque el estudiante no programa el algoritmo numérico que utilizará, sí lo conoce.

Sabe qué está haciendo la PC y puede de esta forma interpretar con conocimiento de causa el resultado que obtiene. De hecho, algunos de los problemas que se le proponen lo llevan a explorar los límites de validez del algoritmo que utiliza y la afectación en los resultados producto de traspasar estos límites. El estudiante no tiene que confiar ciegamente en los resultados de la PC, al contrario, se le enseña a evaluar continuamente la validez de estos resultados.

En los LIS se han incluido problemas que obligatoriamente requieren del uso de la PC para su solución (por ej. interacciones de tres cuerpos, oscilaciones no lineales). Lo que muestra al estudiante la necesidad de la investigación numérica. También se le recalca la ampliación de la cantidad de fenómenos factibles de investigar al usar métodos numéricos (por ej. las oscilaciones no pequeñas de un péndulo).

El manejo masivo de resultados numéricos (por ej. al graficar las trayectorias de fase de un péndulo, o las órbitas alrededor del Sol de dos planetas con interacción mutua) permite al estudiante descubrir comportamientos nuevos en los fenómenos estudiados (como la aparición de caos determinista bajo ciertas condiciones en el péndulo), lo que le demuestra vívidamente la importancia de la experimentación numérica en la ciencia actual.

La rapidez de respuesta del software utilizado y la presentación gráfica animada de los resultados, así como la facilidad para cambiar los parámetros del fenómeno estudiado, permiten y estimulan en el estudiante la creatividad en el planteamiento de preguntas del tipo "¿Qué ocurre si...?", de las que obtiene una rápida respuesta.

3. DOS EJEMPLOS:

GALILEO y KOPERNIK / 7,8 /.

Para la mejor comprensión de las características indicadas de los LIS, describiremos brevemente dos laboratorios interactivos de simulación: *Galileo*, dedicado al estudio del péndulo y las oscilaciones lineales y no lineales, y *Kopernik*, dedicado al estudio de las fuerzas centrales y las interacciones entre partículas.

En *Galileo* el software permite observar el movimiento real y en el espacio de fase de un

péndulo matemático que puede oscilar o rotar alrededor del punto de suspensión. Para ello se resuelve numéricamente mediante el método de Runge-Kutta de orden 2 el problema de Cauchy:

$$mL \frac{d^2 \Theta}{dt^2} = -mg \sin(\Theta) - bL \frac{d\Theta}{dt} + F_0 \cos(\omega t + \phi) \quad (1)$$

$$\Theta(t_0) = \Theta_0$$

$$V(t_0) = \frac{d(\Theta)}{dt}(t_0) = V_0$$

donde m y L son la masa y la longitud del péndulo, respectivamente, Θ es el ángulo que forma la varilla del péndulo con la vertical, F , ω y ϕ son la amplitud, frecuencia y fase, respectivamente de una fuerza externa tangente a la trayectoria del péndulo, t es el tiempo, y g la aceleración de la gravedad.

Mediante varios menús, el estudiante puede seleccionar la región del espacio de fase que quiere observar, determinar el número de curvas de la familia de trayectorias de fase que estudiará, fijar el valor de los parámetros que aparecen en (1), así como el del paso de iteración en el tiempo para el método de Runge-Kutta utilizado. Además puede, si lo desea, trazar la separatriz y el límite de la zona lineal en el espacio de fase, y ver en cada instante la energía total del péndulo, sus coordenadas cartesianas o polares, el ángulo y el valor del instante de tiempo para los cuales la velocidad del péndulo es nula o tiene un extremo. El tiempo transcurrido desde el instante inicial se indica en todo momento.

El estudiante puede fijar cada qué tiempo se situará el punto representativo del péndulo en el espacio de fase, y también seleccionar una opción que permite la construcción de las curvas de resonancia.

Utilizando estas posibilidades el alumno debe, entre otros problemas, determinar la dependencia del periodo de las oscilaciones con la amplitud del movimiento oscilatorio del péndulo, observar el proceso transiente en un péndulo con rozamiento y fuerza externa, dar valores adecuados a los parámetros para observar movimientos sub, sobre y críticamente amortiguados, y estudiar el comportamiento caótico de un péndulo sin

rozamiento pero con fuerza externa en la zona cercana a la separatriz.

En *Kopernik* se muestra el movimiento de hasta tres cuerpos puntuales, siendo la fuerza F_i sobre el cuerpo i -ésimo, con masa m_i y vector de posición $\vec{r}_i$, del tipo

$$\vec{F}_i = -K_1 \frac{m_i}{r_i^{q_1}} \hat{r}_i - K_2 \frac{m_i}{r_i^{q_2}} \hat{r}_i + \quad (2)$$

$$\vec{F}_H = \sum_{j=1, j \neq i}^3 K_I \frac{m_i m_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{q_i+1}} (\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

donde las K , las q y $\vec{F}_H$ son parámetros que fija el estudiante, quien además determina la región del espacio en que estudiará el movimiento de los cuerpos, sus masas, las posiciones y velocidades iniciales de los mismos y la utilización o no de varias variantes, entre las que se encuentran: mostrar el movimiento del centro de masa, la energía total del sistema, el módulo de la cantidad de movimiento angular del sistema, las coordenadas del cuerpo que desee, las coordenadas y tiempo en que la distancia de cada cuerpo al centro de fuerzas alcanza un extremo local, el tiempo y la distancia entre dos cuerpos cuando se produce un acercamiento máximo entre ellos, así como mostrar el movimiento desde un sistema de referencia ubicado en cualquiera de los cuerpos o en el centro de masa del sistema.

También debe fijar el paso de iteración en el tiempo que será utilizado en la solución numérica de la ecuación de movimiento, la cual se obtiene usando (2) y la Segunda Ley de Newton. El método *multi-step* que se utiliza se le explica al estudiante en el folleto de laboratorio en forma simple.

Dadas estas posibilidades, se le pide al alumno, entre otras tareas, que modele y estudie el movimiento alrededor del Sol de diferentes planetas con y sin interacción entre ellos, que determine los parámetros de las órbitas que obtiene de su simulación para varios planetas y los confronte con los valores conocidos, que investigue cómo se afectan la conservación de la energía y la forma de la órbita al seleccionar

diferentes pasos de iteración, que observe el movimiento de una partícula en un campo de fuerzas centrales que no varíe con el inverso del cuadrado de la distancia al centro de fuerzas, que estudie el efecto que provoca una fuerza pequeña perpendicular a la órbita de un planeta sobre dicha órbita, que investigue el movimiento que realizarían Marte, Júpiter y el Sol si Júpiter tuviera una masa 10 o 100 veces mayor.

CONCLUSIONES.

Hemos señalado las características de los Laboratorios Interactivos de Simulación (LIS) y su utilidad en la docencia de la Física, y las hemos ejemplificado con dos laboratorios concretos.

Los LIS permiten al estudiante profundizar en los fenómenos estudiados en los cursos clásicos de la física universitaria y descubrir nuevos fenómenos, hasta ahora no tratados en estos cursos. El estudiante adquiere un conocimiento visual del comportamiento de los sistemas que estudia. Todo esto se logra con un mínimo de tiempo del estudiante, lo que permite la inclusión de los LIS como prácticas de laboratorio numérico en los cursos universitarios habituales, o como tareas que los alumnos deben resolver fuera de clases.

Los LIS introducen al estudiante en la Física Computacional, actividad que cada día cobra más importancia en la investigación contemporánea en Física, y debe estar por lo tanto presente en los

currículum actuales. La habilidad en el cálculo numérico y su aplicación en la solución de problemas físicos está llegando a ser tan importante como el uso del cálculo diferencial e integral, por lo que los cursos universitarios deben preparar al estudiante para esto. En este sentido los LIS son herramientas prometedoras.

Todo aquel interesado en recibir un DEMO de *Galileo* y *Kopernik*, lo recibirá a vuelta de correo si nos envía un diskette y su dirección.

REFERENCIAS.

M. T. Frank y E. Kluk: Phys. Teacher, 308, (May 1980).

A. Bork et al.: Science NECC, 179 (1981).

R. Erlich et al: Computers in Physics 6, 90 (1992).

R. Martínez: Software "Q-Onda", TNSoft, La Habana (1991).

J. V. Kinderman: Am. J. Phys. 58, 568 (1990).

G. L. Kotkin: "Modelación de Procesos y Fenómenos Físicos" (en ruso). NGU, Novosibirsk 1989.

E. Casado: Preprint ISCTN CB-93-1, La Habana, 1993.

E. Casado: Preprint ISCTN CB-93-2, La Habana, 1993.

DETERMINACION DEL SUBEPITOPE DE INTERACCION DE GANGLIOSIDOS MONOSIALILADOS POR UN ANTICUERPO MONOCLONAL.

Cruz, R.*; Fernández, L.E.**; Garrido, J.D.*; Moreno, E.**; Pérez, R.**; Rojas, G.*; Vázquez, A.M.**

*Instituto Superior de Ciencias y Tecnología Nucleares

**Centro de Inmunología Molecular

RESUMEN

Utilizando programas de Mecánica Molecular y Cuánticos Semiempíricos se determinaron las características conformacionales y electrónicas de la parte oligosacáridica de los gangliosidos GM3, GM2 y GM1 así como de sus análogos que contienen el residuo NeuGc (Gc=Glicolyl, CH_2OHCO) con el fin de explicar el comportamiento del anticuerpo P3 en el reconocimiento de estos gangliosidos. Este anticuerpo reconoce las variantes NeuGc del GM2 y el GM3 pero no lo hace con sus variantes N-acetiladas. No se encontraron diferencias conformacionales apreciables entre los análogos NeuAc y NeuGc pero se encontró una diferente distribución del potencial electrostático en la función nitrogenada del ácido siálico para cada análogo. Estos resultados nos permiten afirmar que la región de interacción del complejo gangliósido-anticuerpo, definido por nosotros como "subepitope de interacción", es más pequeña que la tradicionalmente aceptada como zona de epitope y puede ser definida utilizando el potencial electrostático.

ABSTRACT

The conformational and electronic features of the oligosaccharide part of GM3, GM2 and GM1 gangliosides, and its analogs containing the NeuGc residue (Gc = Glicolyl, CH_2OHCO) have been determined using a combination of Molecular Mechanics and Quantum Semiempirical techniques, in order to explain the behavior of the P3 antibody in the recognition of these gangliosides. This antibody recognizes the NeuGc variant of GM2 and GM3 gangliosides but did not their NeuAc analog. No remarkable conformational differences between NeuAc and NeuGc analogs were noticed, while a different while a different electrostatic potential distribution in the neighborhood of the N-function of sialic acid residues of each analog was found. These results allow us to affirm that interaction region of the complex ganglioside-antibody, namely "interaction subepitope", smaller than traditionally accepted idea of "epitope" and it is defined using electrostatic potential.

INTRODUCCION

En la literatura reciente han estado apareciendo trabajos relacionados con estudios acerca del comportamiento inmunogénico de variantes químicas de los gangliosidos naturales. Por ejemplo en [1] se estudia el GM3 lactonizado, en [2] el NeuGcGM3 y el 4-O acetyl NeuGcGM3 y en [3-7] modificaciones del GD3, GM1 y GD2.

Este esfuerzo está dirigido a la obtención, con estas variantes químicas, de una respuesta

inmune efectiva con anticuerpos capaces de reconocer a los gangliosidos naturales con lo que se lograría evitar la tolerancia provocada por el hecho de que los gangliosidos naturales son reconocidos como elementos propios por el sistema inmune.

En un trabajo anterior nuestro grupo realizó el estudio de las conformaciones espaciales de mínima energía de las variantes químicas NeuAcGM3, NeuGcGM3 y de NeuAcGM3 [8], con el fin de encontrar características estructurales

que pudieran relacionarse con la inmunogenicidad de esas variantes. En el presente trabajo se reporta el comportamiento de un anticuerpo monoclonal (AcM) ante una batería de gangliósidos monosialilados (GM1, GM2 y GM3) y se realiza el estudio de sus estructuras espaciales, con el fin de explicar ese comportamiento y determinar la zona por donde se produce el "anclaje" (subepitope de interacción) a partir de criterios estructurales y electrostáticos.

DESARROLLO

En la Tabla 1 aparecen los resultados experimentales obtenidos al estudiar el reconocimiento de una batería de gangliósidos por un AcM mediante ELISA. Como se ve en la Tabla, el anticuerpo reconoce sólo las variantes glycoloyladas utilizadas en el experimento, por lo que puede pensarse que existen diferencias en la estructura espacial de estas variantes químicas que pudieran explicar estos resultados.

se volvió a minimizar con el programa HAVPAC, de carácter semiempírico, que permite la obtención de mejores resultados en la minimización, incluye la existencia de puentes de hidrógeno y calcula parámetros electrostáticos de interés, como la carga efectiva y densidad electrónica por átomos. Los cálculos fueron realizados en una PC 486 Intel DX/2 50 MHz.

Las configuraciones de mínima energía obtenidas por los dos métodos no difieren entre sí, en lo que se refiere a los ángulos de los enlaces glicosídicos, y en el caso del GM3 el resultado coincide con el reportado en [10], donde se realizaron estudios teóricos y experimentales de las variantes acetyladadas y glycoloyladas del GM3.

En la Figura 1 se muestran los diagramas de las estructuras de las variantes acetylada y glycoloylada del GM3. Como puede verse para este gangliósido la estructura espacial de la variante glycoloylada es prácticamente igual a la correspondiente de la variante acetylada. Lo mismo ocurre para el GM2 [8] y para el GM1. En todos los casos la función nitrogenada

Tabla 1: Resultados experimentales con ELISA del reconocimiento del AcM con una familia de gangliósidos monosialilados.

	GM1	GM2	GM3	NeuGcGM2	NeuGcGM3
AcM	—	—	—	++++	++++

* Todos los valores se reportan en unidades atómicas

Ya que en el experimento fueron reconocidas sólo las variantes químicas glycoloyladas del GM2 y del GM3, se realizó el estudio comparativo de las variantes acetyladadas y glycoloyladas de los gangliósidos monosialilados GM1, GM2 y GM3 para buscar entre ellas diferencias estructurales que pudieran explicar la diferencia en el comportamiento.

Para realizar este estudio de estructura se utilizó un programa de mecánica molecular, el MMP2 (85) [9], con el que se encontraron las conformaciones más probables de mínima energía de las variantes químicas de los tres gangliósidos, y utilizando estas configuraciones de mínima energía como estructuras de partida,

aparece expuesta, es decir, es completamente accesible, y la única diferencia apreciable es la existencia del grupo hidroxilo en la variante N-glycoloylada, que se encuentra bien expuesto.

Ya que el criterio de estructura espacial no puede explicar el comportamiento del anticuerpo, y considerando que la existencia del hidroxilo en la variante glycoloylada debe producir cambios en las características electrostáticas de los gangliósidos se estudió la distribución de la carga efectiva y de la densidad electrónica por los átomos, así como el potencial electrostático generado por la carga efectiva, como parámetros que permitan explicar el fenómeno.

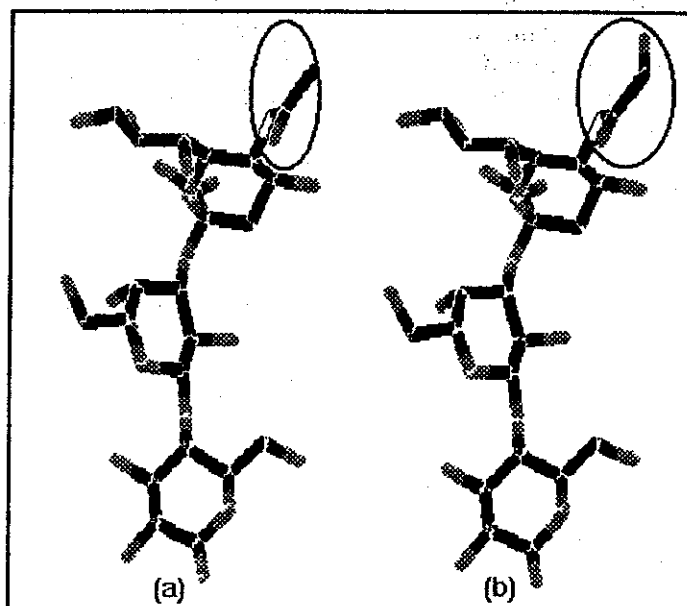


Figura 1:Variantes N-acetylada (a) y N-glycolada (b) del GM3. En la misma se encuentra indicada la función nitrogenada de estas moléculas.

Atomo	NeuAc						NeuGc					
	GM3		GM2		GM1		GM3		GM2		GM1	
	C	D	C	D	C	D	C	D	C	D	C	D
C(O)	.316	3.684	.317	3.683	.317	3.683	.283	3.717	.282	3.718	.282	3.718
C	-.256	4.256	-.256	4.256	-.256	4.256	-.054	4.054	-.054	4.054	-.055	4.054
H	.100	0.899	0.100	0.899	.100	0.900	.208	.792	.207	.792	.207	.792

Tabla 2: Valores de las cargas efectivas(C) y de las densidades electrónicas(D) de algunos átomos pertenecientes a la función nitrogenada de los gangliósidos GM1, GM2 y GM3 en sus variantes N-acetylada y N-glycolada. Todos los valores se reportan en unidades atómicas.

En la Tabla 2 se reportan los átomos para los cuales hay desigualdades en las cargas efectivas y densidades electrónicas por átomos. Se ve claramente, que dentro de una misma variedad química no hay diferencias para estos parámetros señalados entre los gangliósidos, pero éstas sí existen entre las variantes glycoloylada y acetylada. Estas diferencias en las cargas deben provocar variaciones en el potencial electrostático en las inmediaciones de las moléculas. Esto

puede verse con claridad en los gráficos de curvas equipotenciales representadas en las Figuras 2 - 4.

Para la realización de estos gráficos la molécula fue orientada de manera que el origen de coordenadas coincidiera con el átomo de nitrógeno, el átomo de carbono del grupo CH_3 (CH_2OH) estuviera sobre el eje Z, en su lado positivo, y el carbono enlazado con el nitrógeno y

el oxígeno en el plano (Y,Z). Cada 10 divisiones de los ejes representa $1\text{\AA}$. De una curva equipotencial a la siguiente hay un cambio de dos unidades en el potencial. La región donde se encuentran las variaciones se localiza en $-10 < X < 20$; $-10 < Y < 20$; $10 < Z < 30$ y allí quedan también ubicados los átomos de los residuos CH_3 y CH_2OH .

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Como puede verse en la Figura 2, las curvas equipotenciales para el plano $Z=3\text{\AA}$ son prácticamente iguales dentro de una misma variedad química para todos los gangliósidos, pero cambian de una variedad química a la otra. Una situación similar se observa en las Figuras 3 y 4 que corresponden al plano $X=1\text{\AA}$ para las variantes químicas del GM3 y el GM1, dentro de la zona que se indicó más arriba, e igualmente en los gráficos que se obtienen para el plano $Y=2\text{\AA}$ de cada gangliósido y para el plano $X=1\text{\AA}$ del GM2 (no se muestran).

Las desigualdades observadas son, en esencia, regiones de potencial negativo que aparecen producto de la existencia del oxígeno adicional que tiene el residuo glycolyl. Un análisis más detallado de estos gráficos será realizado en un trabajo posterior.

Todo lo anteriormente apuntado indica, que cuando el anticuerpo "mira" a las moléculas GM2 y GM3 desde el lado en que aparece en primer término la función nitrogenada, no puede diferenciar a las variantes químicas por sus estructuras espaciales pero sí "reconoce", en todos los casos, a las variantes N-glycolyladas mediante sus características electrostáticas propias.

Sobre la base del criterio de que la interacción del anticuerpo con el gangliósido es de carácter esencialmente electrostático puede inferirse que la región del anticuerpo que reconoce al gangliósido se enlaza al mismo usando una zona de pequeña área que debe contener pocos residuos de aminoácidos cuyas características electrostáticas deben ser complementarias a las aquí mostradas.

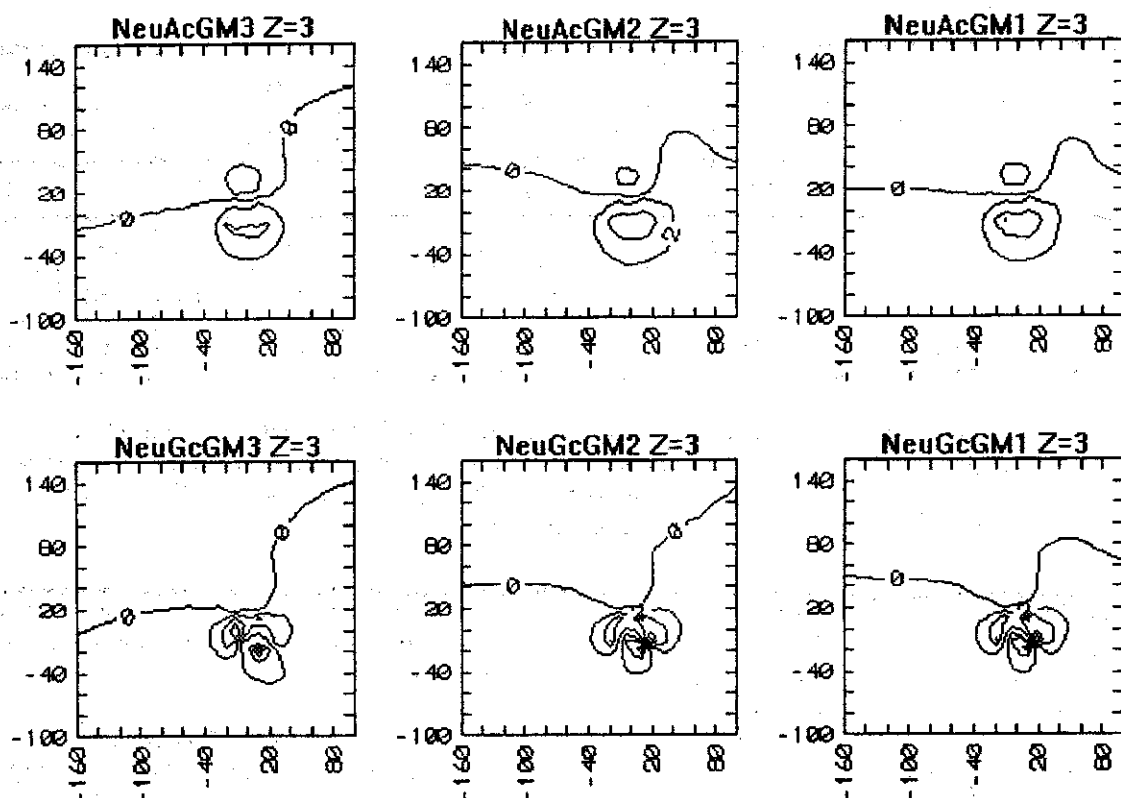
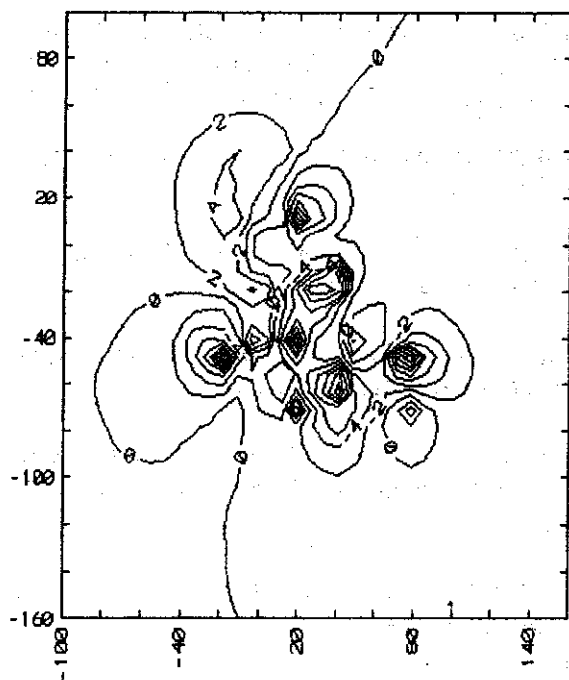


Figura 2

NeuAc GM3 X=1



NeuGc GM3 X=1

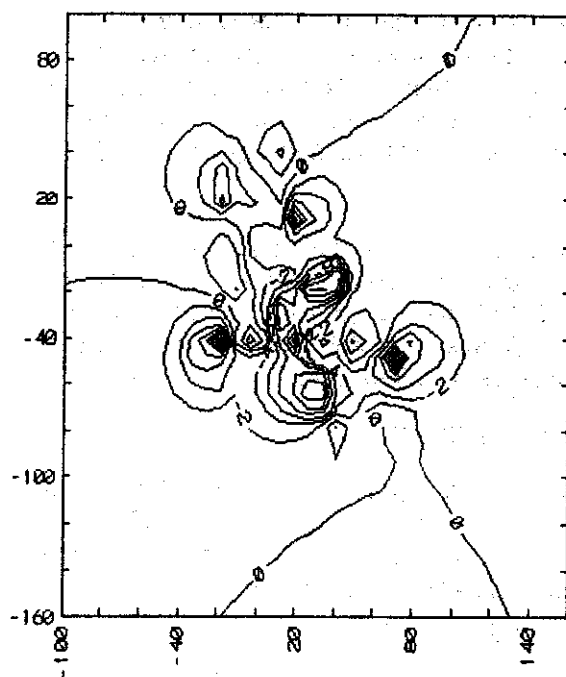
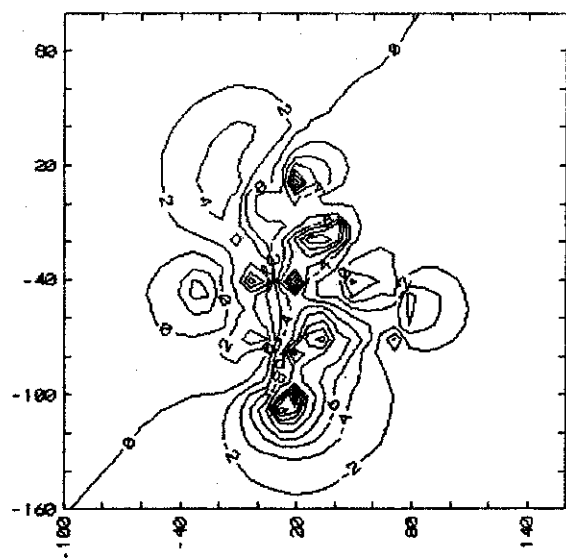


Figura 3

NeuAc GM1 X=1



NeuGc GM1 X=1

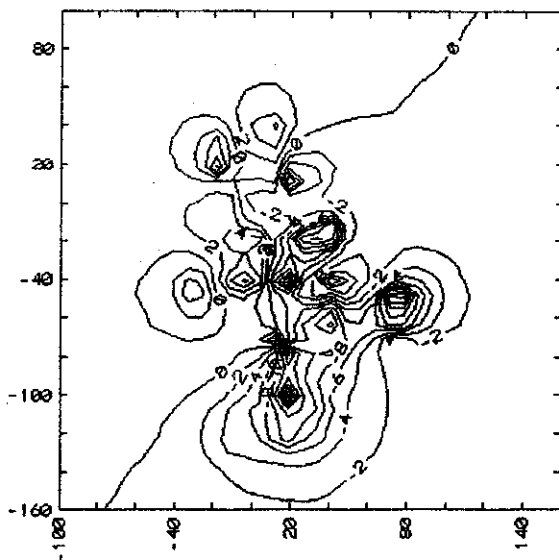


Figura 4

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos permiten afirmar que hemos localizado una región de enlace mucho más pequeña que la que tradicionalmente en la literatura aparece bajo el concepto de epítopo. A esta zona le hemos llamado subepítopo de interacción y queda perfectamente definida a partir del potencial electrostático que se crea en la región.

Los gráficos de potencial mostrados permiten predecir que el AcM debe reconocer al NeuGcGM1 ya que sus gráficos coinciden con los correspondientes del GM2 y el GM3 en la región del subepítopo de interacción.

AGRADECIMIENTOS

Queremos aprovechar la oportunidad para agradecer la ayuda brindada al profesor Luis Montero de la Facultad de Química de la U.H. que ha hecho posible la realización de ese trabajo.

REFERENCIAS

Nores G., Dohi T., Taniguchi M. and Hakomori S. *I. J. Immunol.* 139, (1987), 3171.

Dohi T., Nores G. and Hakomori S. *I. Cancer Res.* 48, (1988) 5680.

Dohi T., Nores G. A., Oguchi H., Inufusa H. and Hakomori S. *Gangliosides and Cancer*, Chapt. 27, (1989) pp 275.

Ritter G., Boosfeld E., Markstein E., Yu R., Ren S., Stallcup W. B., Oettgen H. F., Old L. J. and Livingstone P. O. *Cancer res.* 50, (1990), 403.

Nakamura K. and Handa S. *J. Biochem.* 99, (1986), 219.

Handa S. and Nakamura K. *J. Biochem.* 92, (1984), 1323.

Tai T., Kawashima I., Tada N. and Ikegami S. *Biochem. Biophys. Acta.* 134, (1988), 958.

Moreno E., Cruz R., Pérez N. C. y González N. *Revista Cubana de Biotecnología Aplicada.* (In press).

MMP2(85). User Manual. *Quantum Chemistry Program Exchange*, Bloomington, Indiana (1989) p 12.

Hans-Christian Siebert, Gerd Reuter, Roland Schauer, Claus-Wilhelm von der Lieth, and Janusz Dabrowski. *Biochemistry.* 31, (1992), 6962-6971.

PROGRAMAS PARA EL PRONOSTICO DE PROPIEDADES FISICAS EN POLICRISTALES TEXTURADOS

Oscar Raymond¹, José Iván Gómez¹, Luis Fuentes²

(¹) Instituto Superior Pedagógico Enrique José Varona. Ministerio de Educación.

(²) Instituto de Cibernética, Matemática y Física. Academia de Ciencias de Cuba.

RESUMEN

Se presenta un sistema de procedimientos y programas que posibilitan el pronóstico de propiedades físicas en policristales texturados. Las propiedades consideradas son todas aquellas cuya representación cuantitativa esté asociada a tensores de rango $r \leq 4$. Se aplica el tratamiento de funciones esféricas de Bunge. Se describe el paquete de programas que ha sido elaborado.

ABSTRACT

A program package for the prediction of physical properties corresponding to textured polycrystals is presented. All properties associated to tensors of rank $r \leq 4$ are considered. Bunge's spherical functions treatment is employed. Personal computer codes for data treatment are described.

INTRODUCCION

Se reporta la elaboración de un paquete de programas para ordenadores personales, destinados a la predicción de las propiedades físicas medias de materiales policristalinos texturados. El objetivo del trabajo es aportar una herramienta que sistematice el cálculo de un espectro amplio de propiedades en un diapasón extenso de materiales y tipos de muestras.

La base teórica empleada es el desarrollo en armónicos esféricos simetrizados de las funciones de textura y de las propiedades físicas de los cristales, según el tratamiento de Nye [1] y Bunge [2].

TEORIA

Sea $E(h)$ la representación escalar de la propiedad monocristalina E asociada a un tensor de rango r . El desarrollo en armónicos esféricos simetrizados de $E(h)$ se escribe:

$$E(h) = \sum_{l=0}^r \sum_{\mu=1}^{M(l)} e_l^\mu k_l^\mu(h) \quad (2)$$

El vector $h = (\Phi, \beta)$ describe la dirección de observación; los coeficientes e_l^μ están determinados por las componentes tensoriales de E ; $k_l^\mu(h)$ son armónicos esféricos simetrizados según la clase cristalina; los límites $M(l)$ dependen del grupo puntual.

La propiedad media policristalina, en la llamada aproximación de Hill, está caracterizada por una ecuación isomorfa a (1), con la simetría de la textura en el lugar de la simetría cristalina. Los coeficientes del desarrollo se determinan por la función de distribución de orientaciones y por los parámetros monocristalinos de acuerdo con la fórmula:

$$\varepsilon_l^\nu = \frac{1}{2l+1} \sum_{\mu=1}^{M(l)} C_l^{\mu\nu} e_l^\mu \quad (1)$$

En (2), los $C_l^{\mu\nu}$ son los coeficientes del desarrollo de la función de distribución de orientaciones.

PAQUETE DE PROGRAMAS

El presente sistema está formado por tres programas: SRT.EXE, PIEZO.EXE y

ELASTIC.EXE. El primero permite el pronóstico de las propiedades asociadas a tensores de segundo rango, por ejemplo: susceptibilidades eléctrica y magnética, conductividad eléctrica y dilatación térmica. El segundo se corresponde con el cálculo de la piezoelectricidad, tensor de tercer rango. El último vale para tensores de cuarto rango, como el de elasticidad.

Los programas fueron elaborados utilizando técnicas de programación orientada a objeto, con el uso del lenguaje Borland C++ versión 3.1 [3] y utilizan la interface gráfica Microsoft Windows versión 3.x [4]. Los datos de entrada consisten de las componentes tensoriales de la propiedad considerada y los necesarios coeficientes del desarrollo en armónicos esféricos de la función de distribución de orientaciones. La salida está dada por la superficie representativa de la propiedad escalar en el policristal.

APLICACIONES

- I) Pronóstico de la constante dieléctrica en policristal de $\text{CoHgCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Figura 1).

Tensor dieléctrico para el monocristal según [5]. Se presentan tres proyecciones estereográficas.

La primera caracteriza la constante dieléctrica del monocristal en función de la dirección cristalográfica. La segunda representa la Figura de Polos (0,0,1) de una muestra hipotética con textura afilada. La tercera muestra el pronóstico de la constante dieléctrica asociada al policristal considerado.

- II) Cálculo del módulo piezoeléctrico para cerámica de titanato de bario con textura de fibra (Figura 2).

La curva de puntos representa la dependencia del módulo piezoeléctrico longitudinal respecto al ángulo polar ω , en el caso monocristalino. Los valores numéricos de las componentes del tensor piezoeléctrico han sido tomados de [6]. Se consideran dos texturas de fibras ideales, con Figuras Inversas de Polos descritas por dependencias Gaussianas:

$$R = R_0 \exp - \left(\frac{\omega}{\phi} \right)^2 \quad (3)$$

Φ (phi) caracteriza el ancho de la distribución de orientaciones. Las curvas continua y discontinua muestran los pronósticos de módulos piezoeléctricos para los casos $\Phi = 10^\circ$ y $\Phi = 30^\circ$.

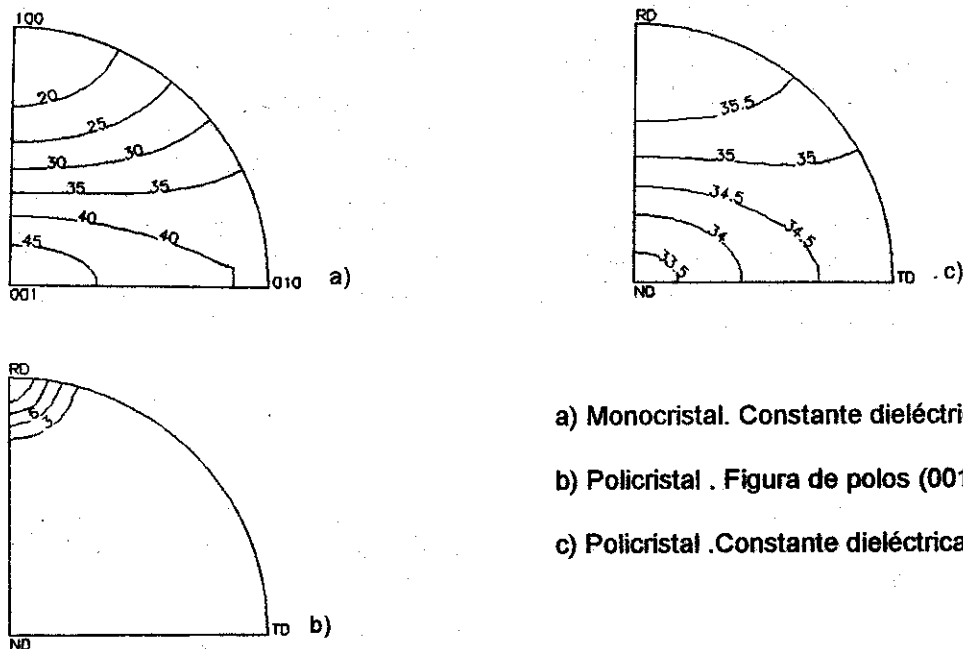


Figura 1: Constante dieléctrica policristalina

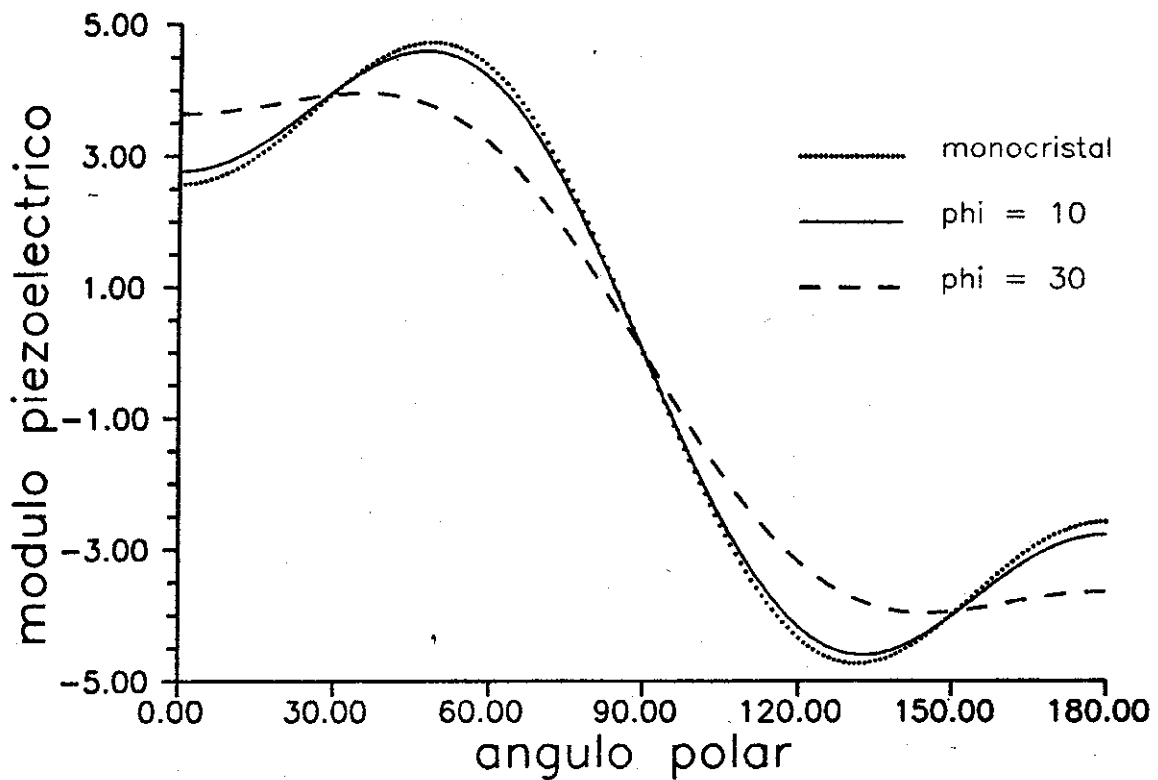


Figura 2: Piezoelectricidad en cerámicas de titanato .

REFERENCIAS

J. F. Nye: "Physical Properties of Crystals", 1957.

H. J. Bunge: "Texture Analysis in Materials Science, Mathematical Methods", 1982.

James W. McCord: "Borland C++ Programmer's Reference", 1991.

Borland International, Inc: "Object Windows for C++", 1991.

S. Sreehari, G. Satyanandam, T. F. Sundar Raj, W. B. Westphal: "Dielectric Properties of Cobalt Mercuric Chloride Tetrahydrate Single Crystals at Room Temperature", 1990.

I. S. Zheludev: "Fizika Kristallov y Symmetria", 1987 (ruso).

UNA TEORIA MICROSCOPICA DE LA RESPUESTA DIELECTRICA DE ZEOLITAS DESHIDRATADAS. I-TEORIA GENERAL Y APROXIMACION MONOCATIONICA.

C. Rodríguez, J. de la Cruz, M.T. Pérez. Dpto. de Física Teórica. Universidad de La Habana.

RESUMEN

Se desarrolla una teoría microscópica de la respuesta dieléctrica de las zeolitas deshidratadas en la región de frecuencias hasta 10 MHz, donde predomina la dinámica de los cationes intercambiables. Se propone un modelo de gas reticular para los cationes y un modelo fonónico para la armazón del aluminosilicato. La interacción catión-fonón es el mecanismo de los saltos catiónicos, que se describen por las ecuaciones cinéticas para el número medio de ocupación y la función de correlaciones pares de los sitios catiónicos, obtenidas en la aproximación markoviana. Despreciando las correlaciones pares y resolviendo la primera ecuación cinética se calcula la constante dieléctrica compleja, que en general consiste en una superposición de la conductividad estática y varios modos dipolares. La frecuencia y amplitud de estos modos y el valor de la conductividad estática dependen de la zeolita considerada y se presenta un algoritmo para calcularlas a partir del conocimiento de las posiciones y el nivel de ocupación de los sitios catiónicos y de las probabilidades de transición de unos sitios a otros. Estos resultados describen las regularidades más importantes de la data experimental existente y pueden servir para validar hipótesis sobre los saltos que determinan el comportamiento dieléctrico de diferentes zeolitas. Se discuten las suposiciones básicas de la teoría y su relación con los resultados obtenidos.

ABSTRACT

A microscopic theory of dielectric response of dehydrated zeolites in the range of frequencies $\nu < 10$ MHz is developed. In this domain, the dynamics of interchangeable cations is predominant. A lattice gas model for the cations and a phonon model for the aluminosilicate framework are proposed. Cation-phonon interaction is the mechanism of cationic jumps. These jumps are described by kinetic equations, obtained in the markovian approximation, for the mean occupation number of cationic sites and the two-site correlation function. Neglecting correlations between two cationic sites and solving the first kinetic equation, the complex dielectric constant is calculated. It, in the general case, represents a superposition of static conductivity and several dipolar modes. The frequencies and amplitudes of these modes and the value of the static conductivity depend on the type of zeolite. An algorithm for the calculation of these frequencies and amplitudes, starting from the knowledge of positions and occupation level of cationic sites, and transition probabilities between them is presented. The results describe the most important regularities of experimental data and can be used to validate hypotheses about the jumps determining the dielectric behaviour of different zeolites. The basic assumptions of the theory and its relation to obtained results are discussed.

1. INTRODUCCION.

La comprensión del movimiento catiónico en las zeolitas es importante no sólo para conocer acerca de su cristalinidad y propiedades como cribas moleculares, intercambiadores iónicos o catalizadores [1], sino también para evaluar el potencial de las zeolitas como electrolitos sólidos.[2]

Las mediciones dieléctricas constituyen una importante fuente de información sobre el movimiento catiónico, ya que la respuesta dieléctrica de las zeolitas hasta los 10 MHz está determinada por los saltos térmicamente activados de los cationes sobre las barreras de potencial que separan los sitios

accesibles a los mismos dentro de las cavidades zeolíticas.

En el presente trabajo se desarrolla una teoría microscópica de la respuesta dieléctrica de las zeolitas deshidratadas. En 2) se propone un modelo catión-fonón cuyo hamiltoniano constituye el punto de partida de la teoría. En 3) se derivan las ecuaciones cinéticas, en la aproximación markoviana, para la función de distribución de las posiciones catiónicas y la función de correlaciones pares. En 4) se resuelve la primera ecuación cinética, despreciando las correlaciones pares y sobre esta base se calculan en 5) la conductividad y la constante dieléctrica complejas. Por último, se

discuten las principales hipótesis y conclusiones de la teoría.

2. MODELO CATION-FONON.

En una zeolita deshidratada, perfectamente cristalina, pueden distinguirse dos subsistemas: la amazón del aluminosilicato y los cationes. La amazón puede caracterizarse, como un cristal perfectamente ordenado, por cierta energía de enlace y un hamiltoniano fonónico que describe las vibraciones armónicas del aluminosilicato.

Los sitios catiónicos son las posiciones de mínimo de la energía potencial de interacción entre la amazón estática y los cationes. En lo sucesivo asumiremos que los cationes solamente pueden ocupar estas posiciones en las cavidades zeolíticas (modelo de gas reticular). Esta suposición es válida si los mínimos referidos son pozos de potencial suficientemente profundos, de modo que los cationes se encuentren "casi todo el tiempo" realizando pequeñas oscilaciones alrededor de su posición de equilibrio en estos pozos. La determinación de las posiciones catiónicas por difracción de rayos X confirman este cuadro [3].

La interacción entre los cationes y las vibraciones de la amazón pueden ser descritas por un hamiltoniano catión-fonón de tipo habitual.

3. ECUACIONES CINÉTICAS.

Sea ahora $\nu = \{n_{i\alpha}\}$ y $\nu = \{\nu_{i\alpha}\}$ los números de ocupación que describen los estados de los subsistemas catiónico y fonónico, respectivamente. En la aproximación markoviana, la probabilidad $P(n, \nu)$ de encontrar al sistema en el estado $/n, \nu >$ satisface la ecuación maestra de Pauli [3]

$$\frac{dP(n, \nu)}{dt} = \sum_{n', \nu'} W(n, \nu \rightarrow n', \nu') [P(n', \nu') - P(n, \nu)] \quad (1)$$

En lo sucesivo supondremos que el tiempo de relajación del subsistema fonónico es mucho menor que el de los cationes. El primero es del orden del tiempo de duración de un salto catiónico o tiempo de vuelo $\tau_1 \sim a\sqrt{m/kT}$, donde a es la distancia de salto, m la masa del catión y T la temperatura. El segundo es del orden del intervalo de tiempo entre dos saltos sucesivos, $\tau_2 \sim a^2/(6D)$, siendo D el coeficiente de difusión de los cationes, que está

relacionado con la conductividad σ y la densidad de cationes n por la fórmula de Einstein $\sigma = ne^2D/kT$. Para las zeolitas, utilizando valores típicos de $a \sim 10^{-9}$ m, $\sigma \sim 10^{-7}$ Sm⁻¹ resulta a temperatura ambiente $\tau_1 \sim 10^{-12}$ s y $\tau_2 \sim 10^{-3}$ s. En consecuencia, la relajación de la amazón, la ocupación de un catión de su posición de equilibrio dentro del pozo y el vuelo del catión de un pozo a otro son procesos casi instantáneos en comparación con el intervalo entre dos saltos sucesivos. La amazón puede considerarse un termostato, siempre en equilibrio a la temperatura T , las únicas posiciones catiónicas a tomar en cuenta son los sitios de equilibrio $R_{i\alpha}$ en cada pozo y los saltos sucesivos pueden suponerse independientes.

Consideremos ahora la ecuación cinética para el número medio de ocupación del sitio catiónico $i\alpha$

$$\langle n_{i\alpha} \rangle = \sum_n P(n) n_{i\alpha} \quad (2)$$

donde $P(n)$ es la probabilidad de la configuración n de los cationes. Obtenemos, promediando la ecuación de Pauli sobre las configuraciones del sistema catiónico en equilibrio [5]:

$$\frac{d\langle n_{i\alpha} \rangle}{dt} = \sum_{j\beta \neq i\alpha} \{ \Gamma(j\beta \rightarrow i\alpha) \langle n_{j\beta} (1 - n_{i\alpha}) \rangle - \Gamma(i\alpha \rightarrow j\beta) \langle n_{i\alpha} (1 - n_{j\beta}) \rangle \} \quad (3)$$

A su vez, los promedios del tipo $\langle n_{i\alpha} n_{j\beta} \rangle$ satisfacen ecuaciones de movimiento donde aparecen funciones de correlación de tres sitios catiónicos. En lo que sigue consideraremos la solución de (3) y el cálculo de la constante dieléctrica sin tomar en cuenta las correlaciones entre los sitios catiónicos.

4. LINEARIZACION Y SOLUCION DE LA PRIMERA ECUACION CINETICA.

Consideremos la ecuación (3) en ausencia del término de correlaciones entre pares de sitios. Para encontrar la respuesta lineal del sistema a un campo eléctrico uniforme y armónico $E = E_0 \exp(i\omega t)$, buscamos la solución de la ecuación en la forma:

$$\langle n_{i\alpha} \rangle = n_{i\alpha} + \rho_{i\alpha} e^{i\omega t} \quad (4)$$

donde $n_{i\alpha}$ es el número medio de ocupación del sitio α en equilibrio y se ha tomado en cuenta que todas

las cavidades son idénticas y el campo eléctrico externo uniforme.

Para $\rho_\alpha(\omega)$ se obtiene la ecuación:

$$i\omega \rho_\alpha(\omega) = \sum_{\beta} S_{\alpha\beta} \rho_\beta(\omega) + \frac{e \vec{E}_0 \vec{v}_\alpha}{kT} \quad (5)$$

donde

$$\vec{v}_\alpha = \sum_{j\beta} (\vec{R}_{i\alpha} - \vec{R}_{j\beta}) n_{\beta} (1 - n_{\alpha}) \Gamma_0(\beta \rightarrow i\alpha) \quad (6)$$

representa cierta velocidad de llegada de los cationes al sitio α y la matriz S se define por:

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1 - n_{\alpha}}{1 - n_{\beta}} \sum_j \Gamma_0(j\beta \rightarrow i\alpha) - \delta_{\alpha\beta} \sum_{k\gamma} \Gamma_0(k\gamma \rightarrow i\alpha) \frac{n_{\gamma}}{n_{\alpha}} \quad (7)$$

La solución formal de (5) es:

$$\rho_\alpha(\omega) = \frac{e}{kT} \sum_{\beta} [i\omega I - S]_{\alpha\beta}^{-1} \vec{v}_\beta \vec{E}_0 \quad (8)$$

Que puede ser puesta en función de los autovalores y autovectores de S :

$$\rho_\alpha(\omega) = \frac{e \vec{E}_0}{kT} \sum_n \frac{1}{i\omega + \omega_n} \sum_{\beta} x_{\alpha n} x_{n\beta}^{-1} \vec{v}_\beta \quad (9)$$

Nótese que si se conocen las probabilidades de transición por unidad de tiempo $\Gamma_0(i\alpha \rightarrow j\beta)$ entre sitios catiónicos y también sus números de ocupación medios en equilibrio n_{α} , puede conocerse la matriz S . Entonces la solución de la ecuación cinética se reduce a resolver el problema de autovalores y autovectores para S .

5. DENSIDAD DE CORRIENTE, CONDUCTIVIDAD Y CONSTANTE DIELECTRICA.

Sea $J = J_0 \exp(i\omega t)$ la densidad de corriente eléctrica en la zeolita:

$$\vec{J} = \frac{e}{V} \sum_{i\alpha} \vec{R}_{i\alpha} \frac{dn_{i\alpha}}{dt} \quad (10)$$

Sustituyendo la solución de la ecuación cinética se obtiene: $J = \sigma \cdot E$.

Para muestras isotrópicas, como son los polvos compactados de zeolitas, la conductividad eléctrica es el promedio de los términos diagonales del tensor de conductividad $\sigma(\omega)$.

La constante dieléctrica compleja $\epsilon(\omega)$ está relacionada con la conductividad por la fórmula

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = 1 - \frac{i}{\omega \epsilon_0} \sigma(\omega) \quad (11)$$

Resulta entonces:

$$\epsilon'(\omega) = 1 + \frac{e^2 N}{3 \epsilon_0 kT V} \sum_{n=1}^{N_0} \frac{\omega_n A_n}{\omega^2 + \omega_n^2} \quad (12)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\omega \epsilon_0} + \frac{e^2 N}{3 \epsilon_0 kT V} \sum_{n=1}^{N_0} \frac{\omega_n A_n}{\omega^2 + \omega_n^2} \quad (13)$$

$$A_n = \sum_{\alpha, \beta} x_{\alpha n} x_{n\beta}^{-1} \vec{r}_\alpha \cdot \vec{v}_\beta \quad (14)$$

Estas expresiones para las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica describen las regularidades generales de la data experimental reportada y pueden calcularse explícitamente si se conocen la distribución espacial de las cavidades zeolíticas (R), las posiciones catiónicas dentro de cada cavidad (r_α), la ocupación en equilibrio de los sitios catiónicos (n_α) y si se hacen suposiciones respecto a las probabilidades de transición $\Gamma_0(i\alpha \rightarrow j\beta)$.

En cada caso concreto será necesario resolver el problema de autovalores y autovectores y efectuar la suma (14). En particular, las energías de activación para la conductividad estática σ y las frecuencias de los picos de pérdida ω_n estarán determinadas por las alturas de las barreras de potencial que separan a los sitios catiónicos, contenidas en las expresiones de $\Gamma_0(i\alpha \rightarrow j\beta)$.

6. CONCLUSIONES.

En las zeolitas, el tiempo τ_1 de duración de un salto catiónico es mucho menor que el tiempo τ_2

que caracteriza el intervalo entre dos saltos sucesivos. Este hecho permite adoptar las siguientes suposiciones:

- a. Los cationes están "casi todo el tiempo" oscilando alrededor de sus posiciones de equilibrio y pueden ser descritos por un modelo de gas reticular con interacción entre vecinos de una misma cavidad.
- b. El tiempo de relajación de la armazón del aluminosilicato es mucho menor que τ_2 , de modo que las transiciones pueden describirse en términos de la interacción del subsistema catiónico con un termostato.
- c. Los saltos catiónicos son independientes entre sí y resulta válida la aproximación markoviana.

Con estas suposiciones y despreciando además las correlaciones de dos o más sitios catiónicos se arriba a las siguientes conclusiones:

- a. La respuesta dieléctrica de una zeolita perfectamente cristalina a bajas frecuencias consiste en la superposición de un término de d.c. y términos dipolares.
- b. La componente d.c. es diferente de cero si existen transiciones entre sitios parcialmente ocupados de cavidades contiguas.
- c. Las frecuencias y amplitudes de los modos dipolares dependen de la distribución espacial y nivel de ocupación de los sitios catiónicos, así

como de las probabilidades de transición entre sitios parcialmente ocupados de la misma cavidad o cavidades vecinas. Algunas de estas amplitudes pueden ser cero, en cuyo caso el modo correspondiente no contribuye a la respuesta dieléctrica.

- d. Las frecuencias de los modos dipolares y la conductividad estática dependen de la temperatura según una ley de Arrhenius.
- e. Pueden calcularse las frecuencias y amplitudes de los modos dipolares y la conductividad estática a partir del conocimiento de las posiciones y nivel de ocupación de los sitios catiónicos y las probabilidades de transición entre los sitios en cada zeolita específica.

REFERENCIAS

- J.de la Cruz, Tesis de Doctorado. Universidad de La Habana (1989).
- K.D. Kreuer, Mat. Res. Bull, 17 (1982) 501-509.
- W.J. Mortier, Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites, Butterworth, Washington, (1982).
- L. Van Hove, Selected Topics in the Quantum Statistics of Interacting Particles, Washington University (1958) 131-139.
- M.T. Pérez, Trabajo de Diploma. Universidad de La Habana (1989).

UNA TEORIA MICROSCOPICA DE LA RESPUESTA DIELECTRICA DE ZEOLITAS DESHIDRATADAS.

II-CONDUCTIVIDAD Y CONSTANTE DIELECTRICA DE LAS ZEOLITAS A Y ZK4.

C. Rodríguez, M.T. Pérez y M.E. Fuentes. Dpto. de Física Teórica. Universidad de La Habana.

RESUMEN

Se realizan cálculos analíticos exactos para un modelo de zeolita A y ZK4. Se obtiene una conductividad d.c. diferente de cero y 6 frecuencias de relajación diferentes, cuyas energías de activación se calculan. La naturaleza colectiva de los modos de relajación y la dependencia de las probabilidades de ocupación de los sitios catiónicos con la temperatura resultan ser cruciales para interpretar las mediciones de espectros dieléctricos y energías de activación en términos de los saltos catiónicos entre los sitios tipo II y III.

ABSTRACT

Computer assisted exact analytical calculations for a model of zeolite A with nearest neighbors hopping between 15 active sites per cavity are performed. A non-zero d.c. conductivity and six different relaxation frequencies are obtained and their activation energies are calculated. The collective nature of the relaxation modes and the temperature dependence of sites occupation probabilities are shown to be crucial to understand measured dielectric spectra and activation energies in terms of cation hopping between sites type II and III.

1. INTRODUCCION.

En la parte I de este trabajo se obtuvo una expresión general para la contribución catiónica a la constante dieléctrica compleja $\epsilon(\omega, T)$ de una zeolita deshidratada en función de la frecuencia ω y de la temperatura T . Allí se presenta un algoritmo para efectuar este cálculo en una zeolita dada.

El objetivo de este trabajo es aplicar dicho algoritmo al cálculo explícito de $\sigma(T)$ y $\epsilon(\omega, T)$ para zeolitas del tipo A y ZK4. Sobre esta base se dará una interpretación microscópica de sus espectros dieléctricos, vinculando los modos de relajación y las energías de activación con las transiciones entre sitios catiónicos.

2. ESTRUCTURA Y SITIOS CATIONICOS ACTIVOS EN LAS ZEOLITAS A Y ZK4.

POSICIONES Y OCUPACION DE LOS MISMOS EN EQUILIBRIO.

La zeolita NaA presenta simetría cúbica, con parámetro de la red $a=1.28$ nm [1]. En el centro de la celda unitaria aparece una cavidad de forma casi esférica de diámetro 1,14 nm. En cada cavidad se sitúan 23 sitios catiónicos [2,3]: 8 tipo I, 3 tipo II y 12 de tipo III (Figura 1). La posición aproximada de los sitios se da en [3].

Para los cationes Na^+ , las energías de enlace E_i a cada tipo de sitio ($i=I, II, III$) son tales que $E_I > E_{II} > E_{III}$, luego en cada celda unitaria 8 átomos de sodio están fijos en los sitios tipo I y no participan en la conducción aún para altas temperaturas. Los 4 cationes restantes se distribuyen entre los 15 sitios tipo II y III.

Cuando se realiza intercambio iónico parcial con calcio se obtiene $\text{Ca}_x\text{Na}_{12-2x}\text{A}$. Para $x=1$, el ión Ca^{++}

y 7 iones Na^+ están fijos en los sitios tipo I mientras que 3 átomos de sodio se encuentran en los sitios II y III [5]. La zeolita $\text{Na}_{11}\text{ZK4}$ tiene la misma estructura y sitios catiónicos, pero un átomo de sodio menos en la celda unitaria, de forma tal que su distribución catiónica es similar a la de CaNa_{10}A . Sus espectros dieléctricos son casi idénticos [6].

Si se considera a los sitios catiónicos como pozos esféricos de potencial muy profundos ($\epsilon_\alpha \ll kT$), en los cuales puede encontrarse solo un catión, los números medios de ocupación en equilibrio están dados por:

$$n_\alpha = \frac{1}{\left(\frac{h\nu_\alpha}{kT}\right)^3 e^{\frac{\epsilon_\alpha + \mu}{kT}} + 1} \quad (1)$$

donde ν_α es la frecuencia de oscilación del catión en el sitio α y μ es un potencial químico que se determina de la condición de electroneutralidad de la celda unitaria.

De estas expresiones puede obtenerse a n_2 y n_3 como funciones de x y la temperatura, incluida en la variable

$$y = \left(\frac{v_2}{v_3}\right)^3 e^{\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}} \quad (2)$$

3. PROBABILIDADES DE TRANSICION. MATRIZ S.

La menor distancia entre sitios es $\sqrt{2}a/4$. Consideraremos solamente saltos catiónicos entre sitios situados a esta distancia. Sea $\Gamma_{\alpha\beta}$ a la probabilidad de transición por unidad de tiempo de un catión del sitio α al β sitio. Para los sitios II y III se cumple la relación:

$$\frac{\Gamma_{23}}{\Gamma_{32}} = \frac{n_3(1 - n_2)}{n_2(1 - n_3)} \quad (3)$$

La matriz S es en este caso una matriz 15×15 no simétrica que se omite por brevedad.

4. CONDUCTIVIDAD Y MODOS DE RELAJACION.

El resultado para la conductividad es:

$$\sigma = \sigma_0 n_2(1 - n_3) \quad (4)$$

donde:

$$\sigma_0 = \frac{e^2 N}{kTV} \alpha^2 \Gamma_{23} e^{-\epsilon_2/kT} \quad (5)$$

Los autovalores de la matriz S y las amplitudes de los modos de relajación tipo Debye fueron calculados analíticamente usando Mathematica (MS-DOS 386/7) 2.0.

Todos los modos involucran la variación de las probabilidades de ocupación de al menos cuatro sitios, por lo que en cada modo colectivo están presentes al menos dos saltos catiónicos. Para $n=2, \dots, 10$ hay transiciones solamente entre sitios tipo III, mientras que para $n=11, \dots, 15$ también hay saltos entre sitios tipo II y III.

Solamente a una frecuencia ω_2 está asociada una amplitud no nula. Debido a la alta simetría de las posiciones catiónicas ideales [3], la mayoría de los modos de relajación no hacen cambiar el momento dipolar eléctrico de la celda unitaria y, por tanto, no contribuyen a la constante dieléctrica. Las frecuencias ω_n y los autovectores $x_{\alpha n}$ no son muy sensibles a pequeñas variaciones de r_α . Este no es el caso de las amplitudes A_n . Aún desplazamientos ligeros de las posiciones de equilibrio catiónicas ideales producen una contribución finita de otros modos a la respuesta dieléctrica. Tales desplazamientos podrían estar causados por defectos en la estructura de la armazón o, en el caso de $\text{Ca}_x\text{Na}_{12-2x}\text{A}$, por la presencia de los cationes Ca^{++} en los sitios tipo I. Así, los modos con frecuencia ω_2 deben dominar los espectros dieléctricos en Na_{12}A , pero otros modos podrían contribuir, especialmente en $\text{Ca}_x\text{Na}_{12-2x}\text{A}$.

5. DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA Y ENERGIAS DE ACTIVACION.

Introduzcamos una suposición adicional:

$$\Gamma_{32} = \Gamma_{33} = \Gamma_3 = \frac{v_3^3}{v_0^2} e^{-\epsilon_3/kT} \quad \Gamma_{23} = y \Gamma_3 \quad (6)$$

Dentro de los límites de ART [7] (6) significa que: las alturas de las barreras de potencial que debe vencer un catión para saltar de un sitio tipo III a uno de tipo II o III son las mismas e iguales a ϵ_3 , y que las frecuencias de

oscilación de los cationes en el punto de ensilladura entre sitios vecinos de tipo III y entre sitios vecinos tipo II y III tienen el mismo valor ν_0 .

Ahora las frecuencias de relajación pueden expresarse en términos de Γ_3, x y y .

Las gráficas de ω_n para $x=0, 1$ y $0 < y < 1$ se presentan en las Figuras 2 y 3.

Las gráficas de las energías de activación para ω_n y σ se muestran en las Figuras 4 y 5 para $x=0, 1$. Las energías de activación se encuentran en el rango entre ϵ_3 y ϵ_2 . Hay desviaciones fuertes de la ley de Arrhenius siempre que están involucradas transiciones entre sitios II y III ($E_\sigma, E_n, n=11, \dots, 15$). Para $n=2, \dots, 10, E_n$ es casi constante y cercano a ϵ_3 . Se encuentra un incremento drástico de la energía de activación a bajas temperaturas de los modos $n=11, 14, 15$ cuando x cambia de cero a uno, es decir, cuando la probabilidad de ocupación de los sitios tipo III se reduce considerablemente.

6. ANALISIS DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.

T. Ohgushi et al. [4,5] estudiaron el espectro dieléctrico de $\text{Ca}_x\text{Na}_{12-2x}\text{A}$ para $x=0, 1.05, 1.9, 3.1, 3.9$. Para $x=0$ y $T < 363$ K se encontraron tres picos en los espectros de la tangente de pérdidas: uno debido a conducción, otro pequeño en la región media de frecuencias y un gran pico en la región de mayores frecuencias con energía de activación baja, 48 kJ mol^{-1} . De acuerdo con nuestros cálculos el pico debe corresponder a los modos con frecuencia ω_2 , pero otros modos como $n=11, 14, 15$ con energías de activación y frecuencias muy cercanas a bajas temperaturas podrían también estar presentes. Para valores mayores de x y T ($405 < T < 715$ K) el modo con menor energía de activación desaparece y resultan uno o dos picos con energías de activación cercanas o aún mayores que E_σ (83 kJ mole^{-1}). Aunque los valores reportados son altos comparados con otros, sus cambios en las mismas series de experimentos son poco relevantes y sugieren que:

- El pico de energía de activación baja desaparece para $x > 1$ debido a que este

corresponde a los modos $n=2, 3, 4$ cuyas amplitudes disminuyen al disminuir n_3 o porque está relacionado con los modos $n=11, 14, 15$ cuyas energías de activación son considerablemente altas para $x > 1$. Estas explicaciones no son excluyentes y, en ambos casos, la razón física subyacente es la ocupación baja de los sitios III para $x > 1$.

- Los picos que se observan para $x > 1$ corresponden a los modos $n=11, 14, 15$ ($\omega_{14} = \omega_{15}$), los únicos con energías de activación cercanas o mayores que E_σ a temperaturas razonablemente altas. Al aumentar x , la diferencia $\omega_{11} - \omega_{14}$ aumenta, de modo que los picos deben resolverse mejor, como muestra el experimento.[5]

Una descripción unificada de los espectros en términos de cationes localizados en los sitios tipo II y III parece ser posible, pero se necesitan datos experimentales más detallados e información complementaria acerca de las posiciones catiónicas, energías y frecuencias de oscilación. Naturalmente, cuando x se acerca al valor 4, los únicos cationes disponibles se localizan en los sitios tipo I y entonces estos deben ser considerados en la teoría.

7. CONCLUSIONES.

Al aplicar nuestro algoritmo a la zeolita A, considerando sólo transiciones entre sitios II y III vecinos más próximos, el modelo da una conductividad diferente de cero y seis frecuencias de relajación diferentes. Cada modo de relajación representa un movimiento colectivo de los cationes y algunos no contribuyen a la respuesta dieléctrica. Las frecuencias de relajación se presentan en términos de las energías de los cationes ϵ_2, ϵ_3 y las frecuencias de oscilación ν_2, ν_3 en los sitios II y III, respectivamente, con la temperatura como parámetro. Las energías de activación toman valores entre ϵ_2 y ϵ_3 y dependen fuertemente de la temperatura cuando las transiciones entre sitios tipo II y III están presentes. Los resultados del modelo concuerdan con las características principales de los espectros dieléctricos reportados por T. Ohgushi et al. para $\text{Ca}_x\text{Na}_{12-2x}\text{A}$, pero se requiere información complementaria para una comparación más detallada.

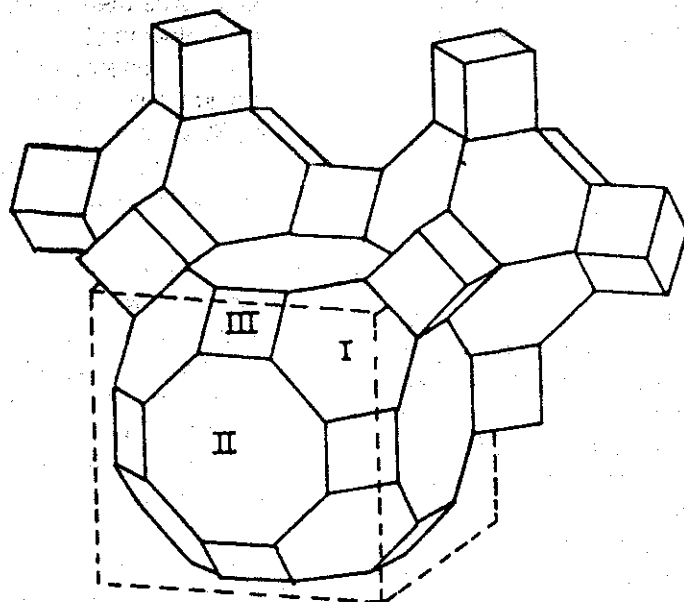


Figura 1. Esquema de la celda unitaria de la zeolita A.

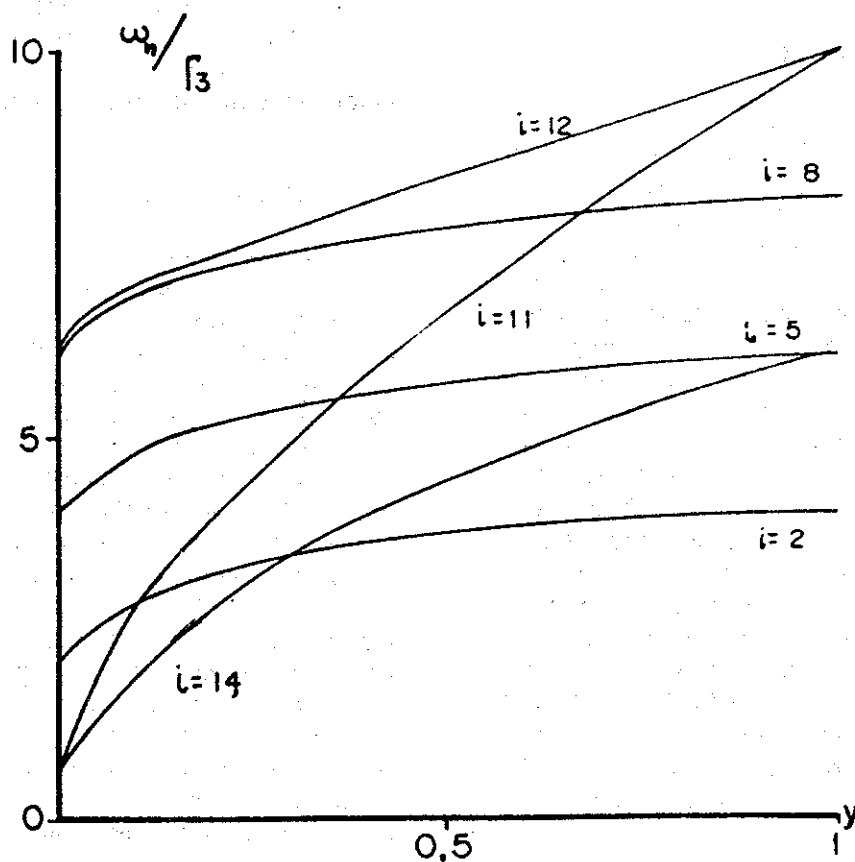


Figura 2. Frecuencias propias como función de y para $x=0$.

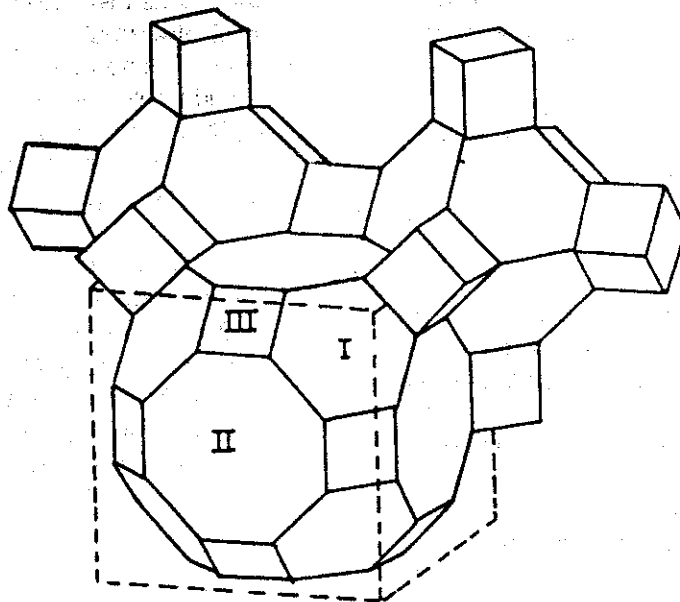


Figura 1. Esquema de la celda unitaria de la zeolita A.

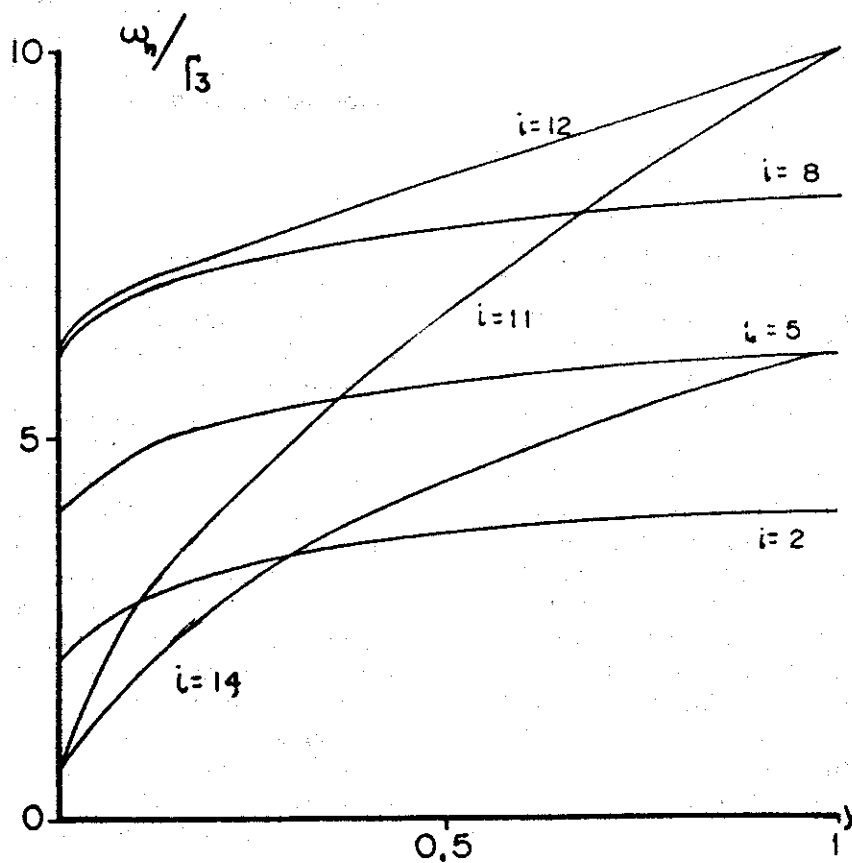


Figura 2. Frecuencias propias como función de y para $x=0$.

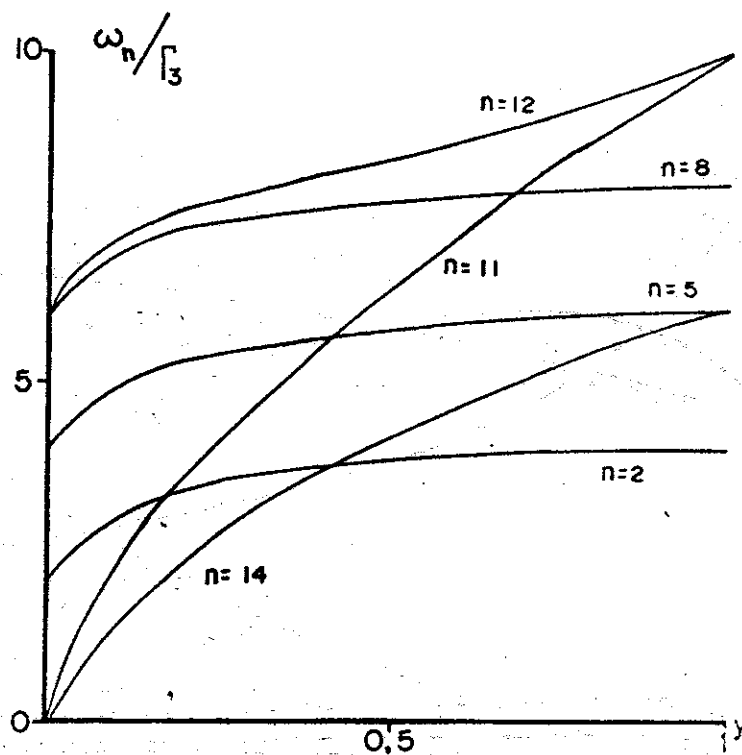


Figura 3. Frecuencias propias como función de y para $x=1$.

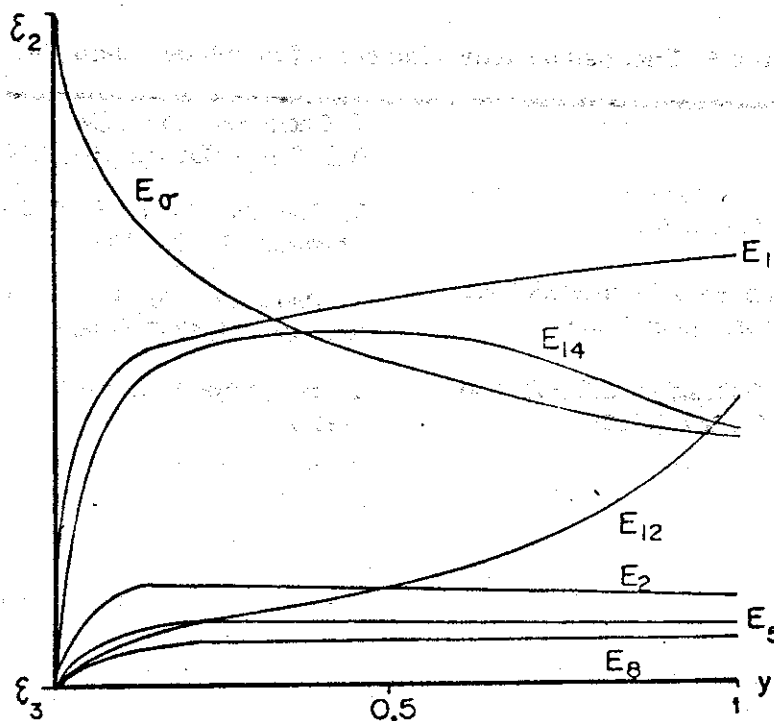


Figura 4. Energías de activación como función de y para $x=0$.

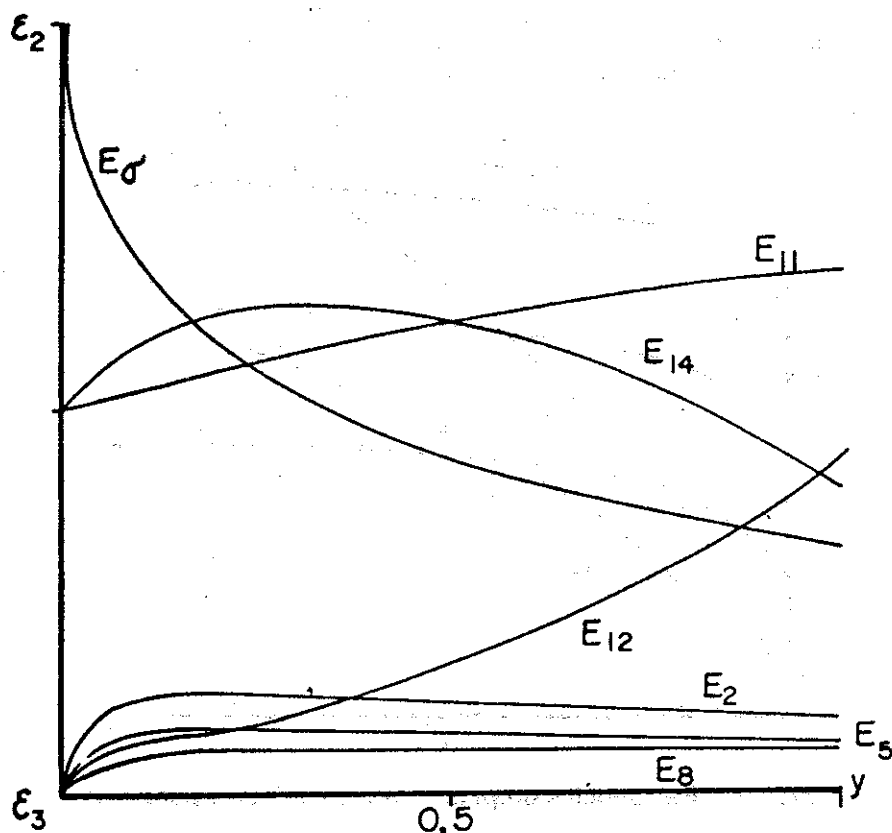


Figura 5 : Energías de activación como función de y para $x=1$.

8.REFERENCIAS

D.W.Breck, Zeolite Molecular Sieves, (Wiley-Interscience, New York, 1974).

W. J. Mortier, Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites, (Butterworth, Washington, 1982).

P.Demonts, G.B.Suffriti, S.Quartieri, E.S.Fois and A.Gamba. J.Phys. Chem. 92, 867, (1988).

T. Ohgushi, K. Nonaka, M. Yoshida and T. Takaishi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 2998, (1989).

T. Ohgushi and S. Sato, Journal of Solid State Chemistry, 87, 95, (1990).

T. Ohgushi, K. Nonaka, T. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 1797, (1988).

G. H. Vineyard, J. Phys. Chem. Solids 3, 121, (1957).

DETERMINACION DE Ni, Ti Y Fe POR EL METODO DEL COMPARADOR SIMPLE, A PARTIR DE LA COMPONENTE DE NEUTRONES RAPIDOS DEL FLUJO EN UN REACTOR NUCLEAR.

E. F. Herrera, M. E. Montero, A. T. Hernandez, A. Perdomo.
Instituto de Ciencias y Tecnología Nucleares (ISCTN)

RESUMEN

En este trabajo se valida el Método del Comparador Simple aplicado a reacciones de umbral de tipo (n,p) utilizando la componente de flujo rápido de los reactores nucleares. Los valores reportados de $Q_{n,p}$ y c_0 reportados en trabajos anteriores para los reactores BR2 de Bélgica y HFR de Holanda, fueron recalculados para la reacción $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$, y para la reacción $^{54}\text{Fe}(n,p)^{54}\text{Mn}$ a modo de comparación, agregándole los datos de la componente neutrónica por fisión $c_0 \times H$, obtenidos del Reactor IBR-2 del Instituto Unificado de investigaciones Nucleares (IUIIN) de Dubna, Rusia. A modo de ejemplo son calculados los valores de concentración del Ni, Ti y Fe en dos materiales de referencia internacionales: Soil 7 de la OIEA y la LATERITA (Comisión de Materiales Certificados de Moscú, Rusia) dando resultados aceptables en cuanto a la exactitud y precisión de los valores.

ABSTRACT

In the present paper was validated the Single Comparator Method applied to reactions (n,p), determining the concentration of Ni and Ti known standards by means of the rapid component of neutron flux in a nuclear reactor, through the reactions $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$ and $^{48}\text{Ti}(n,p)^{48}\text{Sc}$. In this case was considered that the rapid neutron component can be expressed as a linear function ther thermal and ephiternal fluxes, using the non-dimensional parameters c_0 and $Q_{n,p}$ which don't play the same roll as the parameters of the Single Comparator Method when it is applied to the (n, γ) reactions. Its parameters were calculated again, aggregating the data obtained for the irradiation conditions of the reactor IBR-2 of JINR, Dubna to the data reported in the literature. The values of its parameters were calculated too for the reaction $^{54}\text{Fe}(n,p)^{54}\text{Mn}$, only as comparison.

INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se valida el Método del Comparador Simple aplicado a reacciones del tipo (n,p), determinando las concentraciones de Ni y Ti en estándares conocidos por medio de la componente de neutrones rápidos de un reactor nuclear a través de las reacciones $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$, $^{48}\text{Ti}(n,p)^{48}\text{Sc}$. En este caso se consideró que la componente de neutrones rápidos se puede expresar como una función lineal de los flujos térmicos y epitérmicos del reactor

usando los parámetros adimensionales c_0 y $Q_{n,p}$, que no juegan el mismo rol que los parámetros del Método del Comparador Simple, cuando es aplicado a las reacciones (n, γ). Estos parámetros son recalculados en este trabajo agregando los datos obtenidos para las condiciones de irradiación del reactor IBR-2 del IUIIN de Dubna, Rusia; a los reportados por la literatura [1]. Los valores de estos parámetros fueron calculados también para la reacción $^{54}\text{Fe}(n,p)^{54}\text{Mn}$ a modo de comparación. Los resultados obtenidos son satisfactorios.

En múltiples ocasiones se hace necesario conocer exactamente el valor de la concentración de algunos elementos a través del análisis por activación neutrónica, pero desafortunadamente estos elementos no brindan por sus características físicas, las facilidades para su detección por la vía de la reacción (n,γ), este es el caso del Ni y el Ti [2,3 y 4]. En análisis por activación neutrónica con la reacción (n,γ), la

pueden ser determinados con ellas es muy pequeño.

DATOS NUCLEARES DE LAS REACCIONES (N,P) EXAMINADAS:

En la Tabla 1 se muestran los datos de los elementos analizados. La reacción $^{54}\text{Fe}(n,p)^{54}\text{Mn}$ se incluye sólo por comparación. Los datos de $\sigma_{n,p}$ fueron tomados del ERDTMANN [5] y de [6] para el caso del Fe.

Tabla 1: Datos de las reacciones (n,p) analizadas.

Reacción	Abundancia Isotópica 0	Sección $\sigma_{n,p}$ (mb)	$T_{1/2}$ días	E_γ (keV)	Probabilidad de emisión (%)
$^{46}\text{Ti}(n,p)^{46}\text{Sc}$	0.7380	0.272	1.821	938.52 1037.52	1.000 0.9750
$^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$	0.6827	113.0	70.820	810.77	0.9995
$^{54}\text{Fe}(n,p)^{54}\text{Mn}$	0.5800	87.8	312.50	834.83	0.998976

velocidad de la reacción se considera, en una gran cantidad de casos dependiente solamente del flujo térmico. Realmente esto no es correcto para todos los reactores, en los cuales el número de neutrones epitérmicos es considerablemente alto y deben tenerse en cuenta en el Método del Comparador Simple, donde la distinción entre ambos campos se hace en los 0.55 eV (energía de corte cádmica), acorde a la convención de Høgdal.

La activación por neutrones rápidos o de fisión (energía alrededor 2 MeV) es despreciable frente a las reacciones (n,γ), aunque cerca de la zona activa el flujo de neutrones rápidos es relativamente alto. Sin embargo, a veces los neutrones rápidos pueden ser usados por medio de las reacciones (n,p), donde las reacciones (n,γ) no. Como no se conoce la intensidad de los neutrones rápidos en la mayoría de los casos, el análisis cuantitativo con estas reacciones (n,p) puede ser muy difícil si no se coirradia junto con la muestra al estandar. En estos casos es preciso recurrir al Método del Comparador Simple, pero como las secciones $\overline{\sigma_{n,p}}$ son pequeñas comparadas con las σ_0 , el número de elementos que

FORMULACIONES:

Se comienza con la fórmula de activación para las reacciones (n,γ), aunque debe aclararse que las expresiones tomarán formas diferentes a las del trabajo de M. L. VERHEIJKE [1], ya que se tienen en cuenta las correcciones por autoblandaje a los neutrones térmicos y epitérmicos: F_{abT} y F_{abE} respectivamente, introducidas en los trabajos de F. De Corte en [7y8].

La expresión para la determinación de la concentración del elemento usando la reacción (n,p)

es:

$$\rho(\text{ppm}) = \frac{C_n(n,p) \cdot M10^6}{0.60 P_\gamma \cdot \epsilon \cdot S \cdot C \cdot D \cdot m \cdot F_{abT} \cdot \overline{\Phi_{scd}} \cdot \overline{\sigma_{n,p}} \cdot c_0 \cdot H} \quad (1)$$

donde:

$\overline{\sigma_{n,p}}$ -Sección promedio para la reacción

$H = [1 + R_{ab} r^{-1} \cdot Q_{n,p}]$ factor de activación de los neutrones de fisión.

$f = \Phi_{scd} / \Phi_{ecd}$, Φ_{scd} flujo subcádmico y Φ_{ecd} flujo epicádmico

$$\Phi_{fis} = c_0 \cdot F_{abt} \cdot \Phi_{sCd} + c_1 \cdot F_{abE} \cdot \Phi_{eCd}$$

$$Q_{n,p} = c_0 / c_1$$

$$R_{ab} = F_{abe} / F_{abt}$$

Los valores de $Q_{n,p}$ y de c_0 fueron calculados a partir de la metodología propuesta en [9] para los reactores BR2 de Bélgica y HFR de Holanda, a los cuales se les agregó los valores de estas magnitudes obtenidas en las diferentes posiciones de irradiación en el canal C2 del reactor IBR-2 de Dubna, IUIN, cuyas características están explicadas en [10]. La idea consiste en despejar el término $c_0 \times H$ de la expresión del conteo neto obtenido para las reacciones (n,p) presentados en [1] y, calcularlo experimentalmente a partir de:

$$c_0 \times H = \frac{C_n(n,p) \cdot M}{0,6 \theta \gamma \cdot \epsilon_p \cdot S \cdot C \cdot D \cdot m \cdot \rho \cdot F_{at} \cdot \Phi_{sCd} \cdot \sigma_{n,p}} \quad (2)$$

donde el producto $m \times \rho$ es la masa del monitor para una lámina multielemental y se sustituirá solamente por la masa del monitor w en el caso de ser un monitor puro.

Es evidente que si se realiza el gráfico de $c_0 \times H$ vs. f^{-1} el intercepto con el eje de las coordenadas de la línea recta que se obtenga será c_0 y la pendiente de la misma $c_0 \times R_{ab} \times Q_{n,p}$.

En la Figura 1 se muestran los valores del factor de activación con neutrones de fisión $c_0 \times H$ vs. f^{-1} para la reacción $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$ en los tres reactores mencionados. Conociendo H se determinan c_0 y $Q_{n,p}$. En la figura 2 se muestra el gráfico de $c_0 \times H$ vs. f^{-1} para la reacción $^{54}\text{Fe}(n,p)^{54}\text{Mn}$, solamente para el reactor de Dubna, ya que los otros dos no aparecen reportados en la literatura.

En la Tabla 2 se muestran los valores de $Q_{n,p}$ y de c_0 obtenidos para las reacciones estudiadas con el valor de la desviación estandar de H en por ciento.

Tabla 2 : Valores de $Q_{n,p}$ y de c_0 y desviación S_H de H en %.

Reacción	E(umbral) MeV	$\sigma_{n,p}$ (mb)	c_0	$Q_{n,p}$	S_H (%)
$^{48}\text{Ti}(n,p)^{48}\text{Sc}$	3.275	0.272	0.117	11.9	6
$^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$	0.402	113.0	0.083	17.2	9
$^{54}\text{Fe}(n,p)^{54}\text{Mn}$	0.086	87.8	0.008	29.4	11

RESULTADOS

Para comprobar la veracidad de los cálculos de los parámetros $Q_{n,p}$ y de c_0 , realizada con monitores de Ni, Ti y Fe, se calcularon las concentraciones de los mismos en dos juegos de estándares internacionales LATERITA y SOIL-7. En la Tabla 3 se reportan dichos resultados en por ciento de concentración. El el Ti no aparece reportado para la LATERITA ya que la estadística para la determinación del área del fotopico en la reacción (n,p) no fue suficiente en estos casos.

CONCLUSIONES

Se calcularon los nuevos valores de los parámetros c_0 y $Q_{n,p}$, a partir de la componente neutrónica por fisión calculada para el reactor IBR-2 de Dubna, Rusia; los cuales fueron adicionados a los obtenidos anteriormente en los reactores BR2 de Bélgica y HFR de Holanda. Estos nuevos parámetros del Método del Comparador Simple fueron utilizados para la determinación de la concentración del Ni, Ti y Fe tomando como materiales certificados al Soil-7 de la OIEA y la LATERITA (Comisión de Materiales Certificados de Moscú), obteniéndose buenos resultados en cuanto a exactitud y precisión. El análisis de otras reacciones de umbral para reactores con altos flujos de fisión está en vías de desarrollo en el SCTN de Cuba.

Tabla 3: Valores de las concentraciones de Ni, Ti y Fe obtenidos por este método y su comparación con la literatura.

Estándares > Elementos v	LATERITA	LATERITA (reporte de la literatura)	SOIL-7	SOLI-7 (reporte de la literatura)
Ni (%)	1.15 (4.3)	1.12 (11)	0.0022 (21)	0.0026 (15)
Ti (%)	—	0.071 (11)	0.3300 (15)	0.3000 (9.2)
Fe (%)	50.41 (6.2)	52.25 (8)	2.59 (11)	2.57 (2.3)

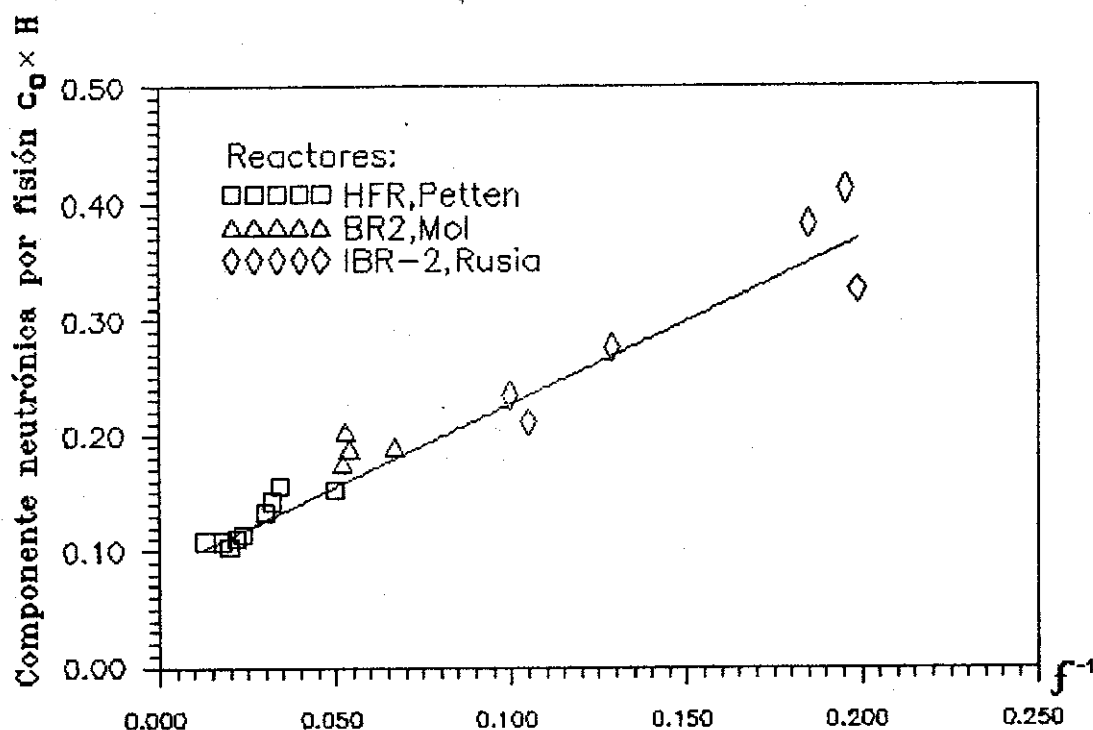


Figura 1 : Factor de activación por neutrones de fisión H en función de la relación flujo epitérmico / flujo térmico f^{-1} para la reacción $^{58}\text{Ni} (n, p) ^{58}\text{Co}$.

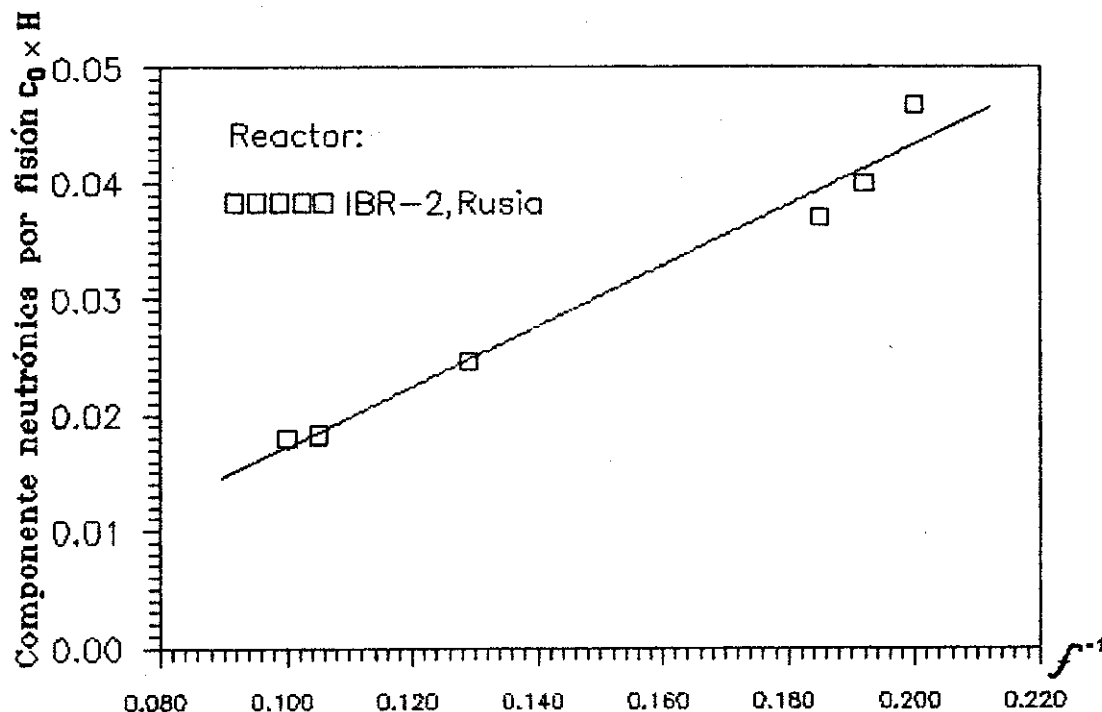


Figura 2: Factor de activación por neutrones de fisión H en función de la relación flujo epitérmico/ flujo térmico f^{-1} para la reacción $^{54}\text{Fe}(n, p)^{54}\text{Mn}$.

REFERENCIAS

Verheijke, M. L., Jansen R. M. W.J. Radioanal.Nucl.Chem., 125/1(1988)103-111.

Herrera E., Nazarov V.W., Diaz O., Montero M.E., Valdez L., Preprint in JINR E 14 - 91 - 399 Submitted to "Modern Trends in Activation Analysis", Vienna, 16-21, September 1991.

Herrera E., Nazarov V.W., Diaz O., Montero M.E., Preprint in JINR P 14 - 91 - 397, August 1991.

Perez G., Penelyguin V.P., Herrera E.F., Desdin L., Hernandez A., Gonzalez D., Labrada A., Terrino J.J., Capote G., Tellez E., J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters 176/4 (1993) 315.

Erdmman G. and Herman P., Tetris on Analytical Chemistry. Second Edition.

Part I Volume 14 Jhon Wiley and Sons. Inc. New York. 1986. p 548.

IAEA, UCRL-50400 V-24 Homerton R. Nucl. React. Neutron 1-14 MeV 3/25/81.

De Corte F., Simonit A., De Wispelaere A., Elek A., IIIa, J. Radioanal.Nucl. Chem., 33(1989)1.

De Corte F., Simonit A., De Wispelaere A., Elek A., IIIb, J. Radioanal.Nucl. Chem., 33(1989)1.

Verheijke, M. L., Jansen R. M. W.J. Radioanal.Nucl. Chem., 125/1(1988)103-111.

Nazarov V. M., Pavlov S. S., Perecedov V. F., Frontatzeva M.V., International Workshop "Modern Trends in Activation Analysis in JINR", 26-28 june(1988) 1-30.

TARJETA MULTIESCALA PARA IBM-PC

Doris Rivero* Miguel A. Gonzalez*, Javier Santos**

* Instituto Superior de Ciencias y Tecnología Nucleares

** Unidad Presupuestada del Centro de Investigaciones Nucleares La Quebrada.

RESUMEN

Se desarrolló una tarjeta acoplable a microcomputadoras IBM compatibles AT, para realizar experimentos en régimen de conteo multiescala, muy usados en física nuclear. También se puede usar como un contador simple de dos entradas. Cuenta con número de canales cuya duración es programable según la necesidad.

ABSTRACT

With the aim of making experiments related to nuclear physics in multiscaling counting regimen, a card was developed to be coupled to an IBM compatible AT microcomputer. This card can be used also as a two input single counter. The numbers of channels and time counting duration of each channel, may be programmed according to the needs of the experiment performed.

Keywords: data acquisition system, equipment interfaces, IBM, computers.

INTRODUCCION

El régimen de multiescala se usa en las mediciones nucleares, para medir procesos que pueden representarse como una sucesión de pulsos, por ejemplo, el flujo en los reactores nucleares, etc. La esencia consiste en contar los pulsos, asociados al proceso, en un intervalo de tiempo determinado y almacenarlos en memoria para su posterior análisis [1 - 3].

La tendencia ha sido crear un equipamiento capaz de almacenar la información de una cantidad dada de intervalos de tiempo (1024, 4096, etc.) y transferirlo mediante una interfase adecuada a una microcomputadora para su análisis. Esta transferencia se hace después de haber medido todos los canales.

Algunas versiones más avanzadas consisten en una tarjeta interfase que contiene un buffer para almacenar la información de una cantidad determinada de intervalos de tiempo y un microprocesador que realiza las operaciones de adquisición y almacenamiento de la información para no interferir con el microprocesador de la microcomputadora en la cual va a trabajar [4].

Estas tendencias por lo general combinan los regímenes de multiescala y análisis de alturas de pulsos y son muy rápidos por ser independientes del trabajo de la microcomputadora, pudiendo medir tiempos de hasta algunos microsegundos (1-10 μ s).

Este equipamiento tiene varias limitaciones, entre las que se encuentran el número de intervalos que pueden medir, que por lo general no supera los 4096 canales; las dificultades de modelar algunos experimentos que requieren de una manipulación más directa del equipamiento durante la medición, como por ejemplo el cambio de la duración de los intervalos de tiempo. Otros requerimientos muy necesarios y no presentes en la instrumentación hasta ahora disponible, es el monitoreo de eventos que ocurren independientemente del analizado y la posibilidad de medir al menos dos procesos simultáneos usando dos cadenas independientes de medición.

En las mediciones en reactores nucleares y, concretamente, en el conjunto subcrítico del Instituto Superior de Ciencias y Tecnologías Nucleares (ISCTN) las limitaciones señaladas no permiten hacer algunos experimentos, por ejemplo,

El objetivo de este trabajo fue desarrollar un sistema que no tuviera limitaciones en cuanto a la cantidad de canales a medir, que permitiera realizar el procesamiento de los datos durante la medición así como monitorear otros eventos colaterales.

La tarjeta se diseñó sobre la base del temporizador programable 8253, usando dos de los contadores del temporizador para el conteo de los eventos y el tercero para generar los intervalos de tiempo correspondientes a cada canal. La tarjeta cuenta para su trabajo con dos registros internos, uno para escribir el modo de operación de la tarjeta y otro para sensar el estado de algunos indicadores del control del funcionamiento de la tarjeta, o para el monitoreo de otros eventos que ocurran independientes de las mediciones principales.

ubican en la memoria de la computadora y por tanto el número de intervalos disponibles para medir, depende de la memoria disponible por la computadora. Se puede simular una memoria infinita si utilizamos una cola circular donde se almacenarían los resultados inicialmente, para ser trabajados en la medida que el procesador pueda.

Si los resultados están en la memoria es posible utilizar muchas técnicas de manipulación de datos según las necesidades de cada aplicación en particular, por ejemplo el paquete de programas Brasier [5].

Una subrutina de atención a interrupción garantiza el funcionamiento de la tarjeta. En el trabajo esta subrutina se ejecutó en lenguaje Ensamblador, lográndose límites de duración de los intervalos de tiempo de 100us para la gran mayoría de las aplicaciones [6].

El software de trabajo de la tarjeta cuenta con: un bloque de preparación del sistema para la utilización de la interrupción, un bloque para la programación e inicialización de los contadores de eventos y de duración de los intervalos de tiempo, otro para la definición del modo de



De la programación depende en gran medida el uso que pueda dársele a la interfase. Los resultados obtenidos cada vez que finaliza un intervalo de medición se

operación de la interfaz y una subrutina para la atención a la interrupción. Dicha subrutina realiza la lectura alternada del valor registrado por cada contador de eventos y lo guarda en memoria. Cada trabajo requiere de la

escritura de un programa para el tratamiento de los datos, de acuerdo con las características del experimento.

APLICACION DE LA TARJETA

Se realizaron experimentos de cinética de los reactores, obteniéndose los resultados en un tiempo de 15 a 30 minutos. Una tarjeta comercial Innovator exige varias horas de trabajo para el mismo resultado.

La tarjeta confeccionada permitió almacenar datos de una mayor cantidad de intervalos que las tarjetas analizadoras multicanal para microcomputadoras como la Innovator o la Nucleus PCA [4,7]. Esto es muy efectivo para las mediciones cinéticas, ya que permite registrar los eventos de forma continua, incluso los de más alta frecuencia. En consecuencia, con esta tarjeta pueden realizarse mediciones de ruido neutrónico, por ejemplo, la medición de la función transferencial del conjunto subcrítico y la medición de los parámetros físico-neutrónicos de los reactores.

La ventaja obtenida de variar la duración de los intervalos de tiempo de cada canal durante la medición, posibilitó una mejor modelación de los experimentos (Ej. Alfa-Rossi y FeymannAlfa) [1,8].

Esta interfase permitió realizar de forma automatizada tareas que realizan otros equipos, tales como el control del flujo neutrónico de un reactor nuclear, y medir las constantes de semidesintegración de elementos radiactivos entre otras.

REFERENCIAS

Knoll, G., Radiation detection and measurement (1979), p.517-570.

Valente, F., A manual of experiments in reactor physics (1963), p.85-125.

Multichannel Analyzer Series 30. Service Manual (1982). p.320.

Users Manual For the Innovator. Versión 1.13. p.4-20.

Quintero, B., Santos, J. y otros, Fundamento teórico y posibilidades del programa Brasier para ajuste y manipulación de datos experimentales, Reporte CEAC-R (1992), No. 8.

David, C., Jeffrey, I., 8088 Assembler Language Programming (1984), p.87-118. 7. User manual for the Nucleus PCA II. (1992), p. 3-18.

Keeping, G., Physics of nuclear kinetics (1965), p. 152-216).

TARJETA MULTIESCALA PARA IBM-PC

Doris Rivero* Miguel A. Gonzalez*, Javier Santos**

* Instituto Superior de Ciencias y Tecnología Nucleares

** Unidad Presupuestada del Centro de Investigaciones Nucleares La Quebrada.

RESUMEN

Se desarrolló una tarjeta acoplable a microcomputadoras IBM compatibles AT, para realizar experimentos en régimen de conteo multiescala, muy usados en física nuclear. También se puede usar como un contador simple de dos entradas. Cuenta con número de canales cuya duración es programable según la necesidad.

ABSTRACT

With the aim of making experiments related to nuclear physics in multiscaling counting regimen, a card was developed to be coupled to an IBM compatible AT microcomputer. This card can be used also as a two input single counter. The numbers of channels and time counting duration of each channel, may be programmed according to the needs of the experiment performed.

Keywords: data acquisition system, equipment interfaces, IBM, computers.

INTRODUCCION

El régimen de multiescala se usa en las mediciones nucleares, para medir procesos que pueden representarse como una sucesión de pulsos, por ejemplo, el flujo en los reactores nucleares, etc. La esencia consiste en contar los pulsos, asociados al proceso, en un intervalo de tiempo determinado y almacenarlos en memoria para su posterior análisis [1 - 3].

La tendencia ha sido crear un equipamiento capaz de almacenar la información de una cantidad dada de intervalos de tiempo (1024, 4096, etc.) y transferirlo mediante una interfase adecuada a una microcomputadora para su análisis. Esta transferencia se hace después de haber medido todos los canales.

Algunas versiones más avanzadas consisten en una tarjeta interfase que contiene un buffer para almacenar la información de una cantidad determinada de intervalos de tiempo y un microprocesador que realiza las operaciones de adquisición y almacenamiento de la información para no interferir con el microprocesador de la microcomputadora en la cual va a trabajar [4].

Estas tendencias por lo general combinan los regimenes de multiescala y análisis de alturas de pulsos y son muy rápidos por ser independientes del trabajo de la microcomputadora, pudiendo medir tiempos de hasta algunos microsegundos (1-10 μ s).

Este equipamiento tiene varias limitaciones, entre las que se encuentran el número de intervalos que pueden medir, que por lo general no supera los 4096 canales; las dificultades de modelar algunos experimentos que requieren de una manipulación más directa del equipamiento durante la medición, como por ejemplo el cambio de la duración de los intervalos de tiempo. Otros requerimientos muy necesarios y no presentes en la instrumentación hasta ahora disponible, es el monitoreo de eventos que ocurren independientemente del analizado y la posibilidad de medir al menos dos procesos simultáneos usando dos cadenas independientes de medición.

En las mediciones en reactores nucleares y, concretamente, en el conjunto subcrítico del Instituto Superior de Ciencias y Tecnologías Nucleares (ISCTN) las limitaciones señaladas no permiten hacer algunos experimentos, por ejemplo,

mediciones de ruido neutrónico y mediciones de cinética de los reactores.

El objetivo de este trabajo fue desarrollar un sistema que no tuviera limitaciones en cuanto a la cantidad de canales a medir, que permitiera realizar el procesamiento de los datos durante la medición así como monitorear otros eventos colaterales.

DESCRIPCION DE LA TARJETA

La tarjeta se diseñó sobre la base del temporizador programable 8253, usando dos de los contadores del temporizador para el conteo de los eventos y el tercero para generar los intervalos de tiempo correspondientes a cada canal. La tarjeta cuenta para su trabajo con dos registros internos, uno para escribir el modo de operación de la tarjeta y otro para sensar el estado de algunos indicadores del control del funcionamiento de la tarjeta, o para el monitoreo de otros eventos que ocurran independientes de las mediciones principales.

Además, cuenta con un buffer para el bus de datos, un decodificador de direcciones, un circuito divisor de frecuencias y un conformador de la señal de entrada (Fig. 1).

ubican en la memoria de la computadora y por tanto el número de intervalos disponibles para medir, depende de la memoria disponible por la computadora. Se puede simular una memoria infinita si utilizamos una cola circular donde se almacenarían los resultados inicialmente, para ser trabajados en la medida que el procesador pueda.

Si los resultados están en la memoria es posible utilizar muchas técnicas de manipulación de datos según las necesidades de cada aplicación en particular, por ejemplo el paquete de programas Brasier [5].

Una subrutina de atención a interrupción garantiza el funcionamiento de la tarjeta. En el trabajo esta subrutina se ejecutó en lenguaje Ensamblador, lográndose límites de duración de los intervalos de tiempo de 100us para la gran mayoría de las aplicaciones [6].

El software de trabajo de la tarjeta cuenta con: un bloque de preparación del sistema para la utilización de la interrupción, un bloque para la programación e inicialización de los contadores de eventos y de duración de los intervalos de tiempo, otro para la definición del modo de

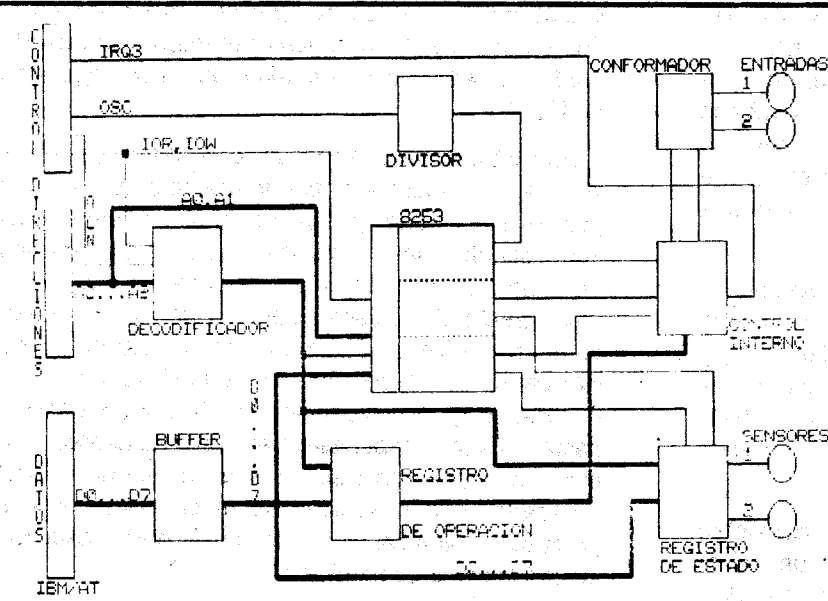


Figura 1:
Esquema en bloque de la interfase

PROGRAMACION DE LA INTERFASE

De la programación depende en gran medida el uso que pueda dársele a la interfase. Los resultados obtenidos cada vez que finaliza un intervalo de medición se

operación de la interfaz y una subrutina para la atención a la interrupción. Dicha subrutina realiza la lectura alternada del valor registrado por cada contador de eventos y lo guarda en memoria. Cada trabajo requiere de la

escritura de un programa para el tratamiento de los datos, de acuerdo con las características del experimento.

APLICACION DE LA TARJETA

Se realizaron experimentos de cinética de los reactores, obteniéndose los resultados en un tiempo de 15 a 30 minutos. Una tarjeta comercial Innovator exige varias horas de trabajo para el mismo resultado.

La tarjeta confeccionada permitió almacenar datos de una mayor cantidad de intervalos que las tarjetas analizadoras multicanal para microcomputadoras como la Innovator o la Nucleus PCA [4,7]. Esto es muy efectivo para las mediciones cinéticas, ya que permite registrar los eventos de forma continua, incluso los de más alta frecuencia. En consecuencia, con esta tarjeta pueden realizarse mediciones de ruido neutrónico, por ejemplo, la medición de la función transferencial del conjunto subcrítico y la medición de los parámetros físico-neutrónicos de los reactores.

La ventaja obtenida de variar la duración de los intervalos de tiempo de cada canal durante la medición, posibilitó una mejor modelación de los experimentos (Ej. Alfa-Rossi y FeymannAlfa) [1,8].

Esta interfase permitió realizar de forma automatizada tareas que realizan otros equipos, tales como el control del flujo neutrónico de un reactor nuclear, y medir las constantes de semidesintegración de elementos radiactivos entre otras.

REFERENCIAS

Knoll, G., Radiation detection and measurement (1979), p.517-570.

Valente, F., A manual of experiments in reactor physics (1963), p.85-125.

Multichannel Analyzer Series 30. Service Manual (1982). p.320.

Users Manual For the Innovator. Versión 1.13. p.4-20.

Quintero, B., Santos, J. y otros, Fundamento teórico y posibilidades del programa Brasier para ajuste y manipulación de datos experimentales, Reporte CEAC-R (1992), No. 8.

David, C., Jeffrey, I., 8088 Assembler Language Programming (1984), p.87-118. 7. User manual for the Nucleus PCA II. (1992), p. 3-18.

Keeping, G., Physics of nuclear kinetics (1965), p. 152-216).

DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA REACTIVIDAD EMPLEANDO LA CINETICA INVERSA. FUNDAMENTOS TEORICOS DEL CODIGO CININV.

Javier Santos*, Carlos A. Caballero*, Javier C. Palacios **

* Centro de Tecnología Nuclear (CTN). Cuba.

** Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ). México.

RESUMEN.

En el trabajo se estudia la utilización de la cinética inversa para la determinación de la reactividad en un reactor nuclear. Se desarrollan aproximaciones para la resolución numérica de la ecuación de la cinética inversa del reactor y se implementan en un código de cálculo y medición denominado CININV. El código es validado mediante experimentos numéricos y datos experimentales. En este último caso la reactividad determinada con CININV se compara con los datos teóricos de efectividad de las barras reportados para el reactor TRIGA MARK III del ININ de México.

ABSTRACT

The use of the inverse kinetics for reactivity determination in a nuclear reactor is presented. Several approximations for the numerical solution of the reactor inverse kinetics equation are developed, and the measurements and computing code CININV is implemented. Numerical experiments and true experimental data are used for testing the code. These true data results from CININV are contrasted with the reported data of the control rods effectivity of the TRIGA MARK III reactor at ININ of México.

1.- INTRODUCCIÓN.

La determinación experimental de la reactividad es esencial para el estudio del comportamiento cinético y la validación de códigos de simulación y cálculo de los reactores nucleares y sistemas multiplicativos.

El presente trabajo está dedicado a la implementación en un código de cálculo de varias aproximaciones del método de la cinética inversa para la determinación de la reactividad. Simultáneamente se hace un estudio de cuáles aproximaciones son más eficaces para distintos casos hipotéticos de introducción de reactividad; así como la influencia del error en las constantes físicas en el cálculo. Por último se procesan mediciones experimentales realizadas en un reactor nuclear con el objeto de validar el código contra situaciones reales.

2 - DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE LA CINÉTICA INVERSA.

El método de la cinética inversa para la determinación de la reactividad se basa en expresar las conocidas ecuaciones de la cinética puntual, que aparecen por ejemplo en [1], en forma de que se obtenga la reactividad en función de la densidad neutrónica:

$$\rho(t) = \frac{\Lambda}{N(t)} \frac{dN(t)}{dt} + \beta - \frac{1}{N(t)} \sum_{i=1}^G \lambda_i \beta_i \int_0^t N(t) e^{\lambda_i(t'-t)} dt' + \frac{S(t)\Lambda}{N(t)} \quad (1)$$

$N(t)$ se relaciona con la densidad neutrónica $n(t)$ y la eficiencia del detector W según:

$$N(t) = \frac{W}{\Lambda} n(t) \quad (2)$$

En las ecuaciones anteriores: $\rho(t)$ - reactividad en el instante t , β_i - fracción efectiva del

i -ésimo grupo precursor, $\beta = \sum_{i=1}^G \beta_i$ y G número de grupos de

neutrones retardados, λ_i - constante de decaimiento del i -ésimo grupo precursor, Λ - tiempo de generación promedio de los neutrones instantáneos, $S(t)$ - potencia de la fuente de neutrones,

Durante la medición la señal $N(t)$ es una secuencia de valores discretos designados como N_k , que se acumulan en el intervalo de tiempo $[t_k; t_{k+1}]$. La reactividad ρ se determina promediando los valores en este intervalo tomando como función de peso a $N(t)$ [1]:

$$\rho_k = \frac{1}{N_k \Delta t} \int_{t_k}^{t_{k+1}} \rho(t) N(t) dt \quad (3)$$

Con esta definición se puede integrar la ecuación (1) y obtener un sistema discreto recursivo para el cálculo de ρ_k [3][4]. La discretización del término derivativo de (1) se hace pasando a diferencias. El término integral de la propia ecuación,

$\int_{t_k}^{t_{k+1}} f(t') dt'$; $f(t') = N(t') e^{\lambda_i(t'-t)}$ es necesario resolverlo con alguna aproximación numérica. En la Tabla I se

exponen los siete métodos aproximados que se proponen en este trabajo para resolver este término.

Tabla I

	Método	Expresiones para ρ_k	Características.
1	Valor const. del Integrando. (VCI)	$\rho_k = \frac{D_k}{N_k} + \beta - \frac{T_k}{N_k} - \frac{S\Lambda}{N_k}$ $D_k = \Lambda \frac{N_{k+1} - N_k}{\Delta t}, T_k = \sum_{i=1}^G A_i L_{ik} + H_{ik}$ $L_{ik} = L_{i,k-1} E_i + N_{k-1}; \quad L_{i0} = 0$ $H_{ik} = H_{i,k-1} E_i; \quad H_{i0} = \beta_i N_0$ $A_i = \beta_i \lambda_i \Delta t; \quad E_i = e^{-\lambda_i \Delta t}$	$f(t') = f(t_k)$
2	Método de los trapecios. (MT)	$\rho_k; D_k; L_{ik}; H_{ik}; L_{i0}; A_i; E_i = VCI,$ $T_k = \sum_{i=1}^G A_i \left(L_{ik} + \frac{N_k}{2} \right) + H_{ik}$ $H_{i0} = \beta_i N_0 \left(1 - \frac{\lambda_i \Delta t}{2} \right)$	$f(t') = \frac{f(t_{k+1}) + f(t_k)}{2}$
3	Valor medio de $N(t')$. (VMN)	$\rho_k; D_k; T_k; H_{ik}; H_{i0}; E_i = VCI,$ $L_{ik} = (L_{i,k-1} + N_{k-1} + N_k) E_i; \quad L_{i0} = 0$ $A_i = \frac{\beta_i}{2} \left(\frac{1}{E_i} - 1 \right)$	

4	Variación lineal de $N(t')$. (VLN)	$\rho_k; D_k; H_{ik}; H_i 0; E_i = VCI$ $A_i; L_{ik}; L_i 0 = VMN$ $T_k = \sum_{i=1}^G A_i L_{ik} + A L_i L I_{ik} + H_{ik}$ $L I_{ik} = (L I_{ik-1} + N_{k-1} + N_k) E_i; L I_i 0 = 0$ $A L_i = \frac{\beta_i}{\Delta t} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{E_i} + 1 \right) - \left(\frac{1}{E_i} - 1 \right) \frac{1}{\lambda_i} \right)$	Desarrollo en series de Taylor a $N(t')$ hasta el término lineal.
5	Método de Simpson. (MS)	$\rho_{k+1} = \frac{D_{k+1}}{N_{k+1}} + \beta - \frac{T_{k+1}}{N_{k+1}} - \frac{SA}{N_{k+1}}$ $D_k = \Lambda \frac{N_{k+1} - N_{k-1}}{2\Delta t}; A_i = \frac{A_i}{3} \text{ del VCI.}$ $T_{k+1} = \sum_{i=1}^G A_i L_{ik+1} + H_{ik+1}$ $L_{ik+1} = ((L_{ik-1} + N_{k-1}) E_i + 4 N_k) E_i + N_{k+1};$ $H_{ik}; H_i 0; E_i = VCI. L_i 0 = 0.$	*1: Solución sólo para instantes de tiempo k, k+2, k+4, etc
6	Variación cuadrática de $N(t')$. (VCN)	$\rho_{k+1}; D_k; H_{ik}; E_i = MS; B_k = N_{k+1} - N_{k-1}$ $T_{k+1} = \sum_{i=1}^G \beta_i L_{ik} + H_{ik}; H_i 0 = \beta_i N_0 E_i$ $L_i 0 = (N_0 E_i + N_1) \frac{\Delta t \lambda_i}{2}$ $I 1_i = \frac{1}{E_i} - 1; I 2_i = \frac{\Delta t}{E_i} - I \frac{1}{\lambda_i}$ $L_{ik} = E_i (L_{ik-1} + N_k I 1_i + B_k I 2_i + C_k I 3_i)$ $I 3_i = \frac{\frac{\Delta t}{E_i} \left(\Delta t - \frac{2}{\lambda_i} \right) + \frac{2 I 1_i}{\sqrt{\lambda_i}}}{2 \Delta t^2}; C_k = VMC.$	Desarrollo en series de Taylor a $N(t')$ hasta el término cuadrático.
7	Valor medio de la variación cuadrática. (VMC)	$\rho_{k+1}; D_k; H_{ik}; E_i = MS; A_i = \beta_i \left(\frac{1}{E_i} - 1 \right);$ $T_{k+1} = \sum_{i=1}^G A_i L_{ik} + H_{ik}; H_i 0 = \beta_i N_0 E_i$ $L_{ik} = (L_{ik-1} + N_k + \frac{N_{k+1} - N_{k-1}}{4} + \frac{C_k}{6}) E_i$ $C_k = N_{k+1} + N_{k-1} - 2 N_k; L_i 0 = \Delta t \frac{N_0 + N_1}{2}$	Media de $N(t')$ con el desarrollo hasta el término cuadrático.

3 - EXPERIMENTOS NUMÉRICOS REALIZADOS CON CININV.

Los métodos anteriormente descritos se implementaron en el código denominado **CININV**. El código es capaz de adquirir y procesar los datos de una tarjeta contadora acoplada a una cadena de detección neutrónica en régimen de pulsos. Por otra parte permite realizar simulaciones del proceso de medición generando una dependencia temporal de la señal del detector (ver ecuación 2) a través de las ecuaciones de la cinética puntual del reactor [1],[5]. Para la simulación numérica se usaron variaciones de reactividad en forma de salto en escalón, lineal, y según la ecuación teórica de una barra de regulación [6]. La solución de las ecuaciones de la cinética se realiza por el método de Runge-Kutta de orden 6 con refinamiento del paso para obtener una precisión menor de 1×10^{-4} . Una vez generada la variación temporal de la señal del detector la reactividad en cada intervalo $[t_k; t_{k+1}]$ se puede determinar a través de las aproximaciones de la expresión (1) que aparecen en la Tabla I.

3.1 - Resumen de los resultados de los experimentos numéricos realizados con CININV.

En la Tabla II se compilan los resultados de los experimentos numéricos realizados. En todos los casos los errores oscilaron entre el 1% para los mejores métodos y el 20% para el método VCI. Los valores de las constantes nucleares usadas en estos cálculos aparecen en [9].

En la Tabla III se reflejan los resultados de un análisis de sensibilidad en el cual se perturban *expresamente* las constantes físicas que intervienen en la ecuación (1). En cada caso analizado la reactividad se determina por el método aproximado que resultó ser el más exacto de su tipo. En cada casilla se muestra el error relativo porcentual respecto al caso en que las constantes no están perturbadas.

Tabla II.

ρ	Condiciones.	Resultados.
Escalón. $\rho(t) = 0, t = 0$ $\rho(t) = k, t > 0$	$\rho = +0.1\%$; $\Delta t = 0.1$ s; $t_0 = 2$ s; $t_{ini} = 2.2$ s; $t_{fin} = 7$ s.	Método más exacto MS, le sigue VLN. VMN,VCN,VMC similares. Luego MT, gran error VCI. MS no se recomienda por *1.
Lineal.	$\rho_m x = +0.1\%$; $\Delta t = 0.1$ s; $t_0 = 4$ s; $t_{ini} = 4.2$ s; $t_{fin} = 6$ s.	Más exacto:VLN. VMN,VCN,MS y VMC muy similares. Luego MT y con gran error VCI.
Barra de regulación	$\rho_m x = +0.5\%$; $\Delta t = 0.1$ s; $t_0 = 2$ s; $t_{ini} = 2.2$ s; $t_{fin} = 6$ s.	Más exacto:VMN. MT y VCI alto error. Los restantes muy próximos a VMN, más próx. VLN.

t_0 : instante en que se inserta la reactividad.

t_{ini} y t_{fin} : Inicio y final del cálculo.

Tabla III.

Perturbación: [%]	$\beta_i - 0$ $\lambda_i - 100\%$ $\Lambda - 0.$	$\beta_i - 1\%$ $\lambda_i - 0\%$ $\Lambda - 0\%$	$\beta_i - 5\%$ $\lambda_i - 0\%$ $\Lambda - 0\%$	$\beta_i - 0\%$ $\lambda_i - 0\%$ $\Lambda - 100\%$
ρ en escalón: +0.1%	0	9.5	39.9	0.09
ρ lineal hasta: +0.1%	0	66.7	142	2.80
ρ barra hasta: +0.1%	0	142	184	3.03

Como se puede observar de la Tabla anterior, los métodos inversos son muy sensibles a los parámetros β_i y poco sensibles a los λ_i . Por otra parte se nota que la influencia de la distorsión en Λ es pequeña y reafirma que no es tan errónea la suposición de que durante todo el proceso cinético ($\Lambda = \frac{l}{k_{eff}}$) no varía (aunque se sabe que k_{eff} sí lo hace).

4 - DETERMINACIÓN DE LA REACTIVIDAD A PARTIR DE MEDICIONES DE LA VARIACIÓN DEL FLUJO NEUTRÓNICO EN UN REACTOR.

Para comprobar los métodos utilizados se utilizaron mediciones realizadas en el reactor TRIGA MARK III del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares de México [9]. La Tabla IV muestra los resultados del cálculo de la reactividad con los métodos de la variación cuadrática VCN y lineal VLN de la densidad neutrónica.

Tabla IV.

	Reactividad insertada (Teórica)[\$]	Reactividad calculada (CININV)[\$]	Error [%]
Barra Fina	-3.037	VCN -3.1540 VLN -3.1543	3.77 3.78
Barra Transitoria	-2.646	VCN -2.5469 VLN -2.5470	3.82 3.82
Todas las Barras	-6.688	VCN -6.5882 VLN -6.5887	1.50 1.49
- 0.5\$ con Transitoria	-0.5	VCN -0.5155 VLN -0.5155	3.10 3.10

En todos los casos los errores no sobrepasan el 4% con respecto a los valores teóricos reportados en [9] y que aparecen en la segunda columna de dicha Tabla. Ambos métodos arrojan resultados muy similares.

5 - CONCLUSIONES.

El método de la cinética inversa con las aproximaciones que se describen para su cálculo resulta ser exacto y rápido. La aproximación de la variación lineal VLN resultó ser la de mejor comportamiento para saltos instantáneos en escalón e introducciones lineales de reactividad. Para el caso de una barra absorbente teórica, la aproximación del valor medio de la densidad neutrónica VMN resultó la mejor y muy cercano a él el VLN. En cuanto a tiempo de cálculo, todos son similares y dada su rapidez se pueden utilizar en mediciones *on-line* desde una PC con una tarjeta contadora interfaz.

Una conclusión general, que se desprende del análisis de la Tabla III, es que los métodos inversos son muy sensibles a la indeterminación en la cantidad de neutrones retardados generados por los precursores (β_i) (por extensión a la exactitud con que se conozca este dato) y poco sensibles a los parámetros λ_i . Esta conclusión refuerza la importancia de conocer con la mayor exactitud posible el valor de β_{eff} para su empleo en la simulación del comportamiento dinámico de un reactor nuclear. También se hace notar que la influencia de la incertidumbre en Λ es pequeña. Además concluimos que el cálculo empleando menos de seis grupos de precursores de neutrones retardados puede provocar grandes desviaciones debido a la forma en que se realice la promediación de las constantes involucradas en las ecuaciones del método, sobre todo a la hora de calcular β .

REFERENCIAS.

- Keepin, G.R. Physics of Nuclear Kinetics. (Addison-Wesley, London) (1965).
- Anselmi, L. et al. Aspect in the use of the inverse neutron kinetics technique. Nuclear Instrument and Methods 98 p.485 (1972).
- Allen, J.W. et al. Statistical errors in subcritical reactivity inferred from inverse kinetics rod-drop measurements using three point method, Nuclear Technology, 22, p.315, June (1974).
- Svoboda C. et al. Determinación de la reactividad mediante la cinética inversa en mediciones on-line. Jadema Energie 20 (1974). (En idioma ruso).
- Mogilner, A.I. et al. Use of small computers for measurement of reactivity. Atomnaya Energiya, 36 5, (1974).
- Hermansky, B. Dinámica de los Reactores Nucleares. Esc. Sup. Téc. de Praga. p.29 (1984) (En idioma checo).
- Hogan, W. S. Nuclear Science and Engineering 8, p.518, 1960.
- Szatmáry Z. Program of experiments in the subcritical assembly. Anex to the End-of-Mission Report. Project AEA No. CUB/1/005-04. 1989.
- Palacios J., Santos J. Caballero C. y otros. Determinación experimental de diferentes valores de reactividad insertada por las barras de control del reactor TRIGA MARK III. Reporte IT.SN.DEN11. ININ-México. 1993.

CONFORMACION Y VALIDACION EXPERIMENTAL DE UN SISTEMA DE PERFILAJE NEUTRONICO DE IMPULSOS PARA LAS FORMACIONES PETROLERAS CUBANAS.

Carlos A. Caballero*; Javier Santos*; Maritza Rodríguez. * Doris Rivero**;
Rafael Macías. ** Norma Rodríguez***; Manuel López***; Humberto Acosta.***

* Centro de Tecnología Nuclear (CTN).

** Instituto Superior de Ciencias y Tecnologías nucleares (ISCTN).

*** Empresa de Geofísica (ENG).

RESUMEN.

En el trabajo se describen los principios físicos en los que se fundamenta el método de medición, el *software* y *hardware* desarrollados para el control, la adquisición y el procesamiento de la información suministrados por un instrumento de perfilaje neutrónico de impulsos para pozos petroleros (IPNI). Además se muestran los resultados de la validación experimental del sistema en un tanque de calibración y en las condiciones reales de pozos petroleros. En ambos casos se alcanzan resultados satisfactorios y se concluye la factibilidad de utilización del sistema para el monitoreo sistemático del contacto agua-petróleo en pozos en producción y para determinar cualitativamente los tipos de fluidos en las zonas de interés.

ABSTRACT

The physical principles of the measurement method, the software and the hardware developed for controlling, data acquisition and processing of information supplied by an impulse neutron logging equipment in petroleum wells are described. Furthermore, the experimental test in a calibration vessel and in real conditions of petroleum wells of the described system are shown. In both cases the results satisfy the requirements. The system is capable for systematic testing of the water-petroleum contact position in productive wells, and for determination of fluids types in zones of interest.

1.- INTRODUCCIÓN.

Durante la explotación de un pozo petrolero las posiciones relativas de los distintos fluidos que aparecen en la formación pueden cambiar sensiblemente. Con este movimiento se materializan cambios apreciables en la posición del contacto entre los mismos. Este hecho trae la necesidad de monitorear sistemáticamente el pozo con un instrumento que sea capaz de detectar eficientemente esa zona de contacto. El IPNI, usado en conjunto con otros instrumentos de perfilaje, resuelve esta tarea y además es empleado en la determinación de la saturación de fluidos de la formación.

El país contaba con IPNI de factura soviética tipo INK-7 que nunca habían entrado en funcionamiento y sobre los cuales se disponía de muy poca información [1]. Además este equipamiento carecía de un sistema de control, adquisición y procesamiento de los datos de la medición lo cual trajo la necesidad de desarrollar un sistema capaz de cumplir con las exigencias anteriores de forma eficiente y confiable y así permitir operar a estos IPNI de forma automatizada. Simultáneamente se gestó la necesidad de validar el sistema como un todo en condiciones de pozos petroleros y tanque de calibración.

II.- DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE PERFILAJE Y EL PRINCIPIO DE MEDICIÓN.

El IPNI INK-7 se encuentra detallado con relativa amplitud en [1]. La formación o medio que rodea al pozo (1) (Ver la Figura 1) es sometida, de forma controlada desde el panel de mando de superficie (2), a pulsos de neutrones de alta energía (14 MeV) que son producidos en un minitrón (3) basado en la reacción de fusión nuclear D-T. La gran mayoría de estos neutrones son rápidamente moderados hasta energías térmicas, siendo los restantes absorbidos durante este proceso. Aquellos que llegan a térmicos comienzan a sufrir colisiones de absorción (caracterizadas por la sección macroscópica de absorción del medio Σ_{form}) y a difundirse en el medio. Lo anterior hace que la población neutrónica térmica que rodea a los detectores de neutrones (4) comience a disminuir con el transcurso del tiempo de forma exponencial, si la captura neutrónica fuese el único fenómeno que ocurriese (realmente la rapidez del decrecimiento está relacionada no sólo con la Σ_{form} , sino también con el coeficiente de difusión del medio). De conformidad con lo anterior se tiene:

$$N(t) = N_0 e^{-\frac{t}{\tau_{form}}}; \quad \tau_{form} = \frac{1}{\Sigma_{form} v}$$

; donde τ_{form} es el tiempo de vida media de los neutrones en la formación y N_0 es la densidad neutrónica térmica de equilibrio.

La sección microscópica de absorción (σ_{abs}) caracteriza a cada elemento químico que aparece en la formación y presenta, para los elementos más frecuentes, un comportamiento inversamente proporcional con la velocidad de los neutrones [2],[3]. La Σ_{form} (resultado de las σ_{abs} de los elementos de la formación y de sus números de núcleos presentes por unidad de volumen) y por ende τ_{form} constituyen constantes que caracterizan a la formación. Así por ejemplo, en zonas que contienen mayoritariamente petróleo, por ser este un absorbedor relativamente pobre de neutrones, el τ_{form} será mayor que en aquellas que

contienen aguas de formación, las cuales, por su alto contenido de sales de cloro, absorben bastante a los neutrones. En esta diferencia en los τ_{form} es en la que descansa el método de identificación de las zonas petroleras de las zonas acuíferas.

Los detectores (4) registran los neutrones térmicos que llegan a ellos después de haberse moderado y difundido desde la formación. Esta información en forma de pulsos de voltaje es transmitida hacia el panel de mando (2) a través del cable geofísico. En el panel de mando se conforman estos pulsos y se transmiten al analizador de tiempo de 16 canales y dos entradas DESNA-2 (5) [1]. Aquí estos pulsos van siendo contados y almacenados (con un cierto retardo inicial) en los distintos canales de tiempo hasta que el proceso de disparo es interrumpido desde la computadora personal (6) por el programa MEDGRAPH [4]. MEDGRAPH luego de esta interrupción lee los canales del DESNA-2 y realiza un ajuste exponencial por el método de los mínimos cuadrados ponderados [5]. Para ello emplea solamente en el ajuste aquellos canales temporales en los cuales se asegura una relativamente buena estadística de conteo y que hallan registrado pulsos sin apilamiento [6],[7]. Como resultado de este ajuste se obtiene el parámetro medido con su error τ_{med} , el cual difiere y en general es menor que τ_{form} debido a que al medir se suman los efectos de absorción y difusión y nuestro modelo es un modelo exponencial que no tiene en cuenta la difusión. El τ_{med} se deberá corregir posteriormente para eliminar los efectos de difusión.

MEDGRAPH ofrece una opción de calibración en la que permite determinar *in situ* el ancho óptimo de los canales temporales del DESNA-2 (el que en todos los casos resultó ser de 300 μ sec) y el valor del retardo inicial de la medición; parámetro éste de primera importancia pues permite discriminar los efectos de pozo que falsean la medición [3]. Este valor se determinó en 700 μ sec para el trabajo con la estación rusa y 600 msec para la estación Schlumberger.

La velocidad de perfilaje óptima se logró establecer en 60 m/h. De esta forma se asegura que cada 30 cm y 200 disparos del

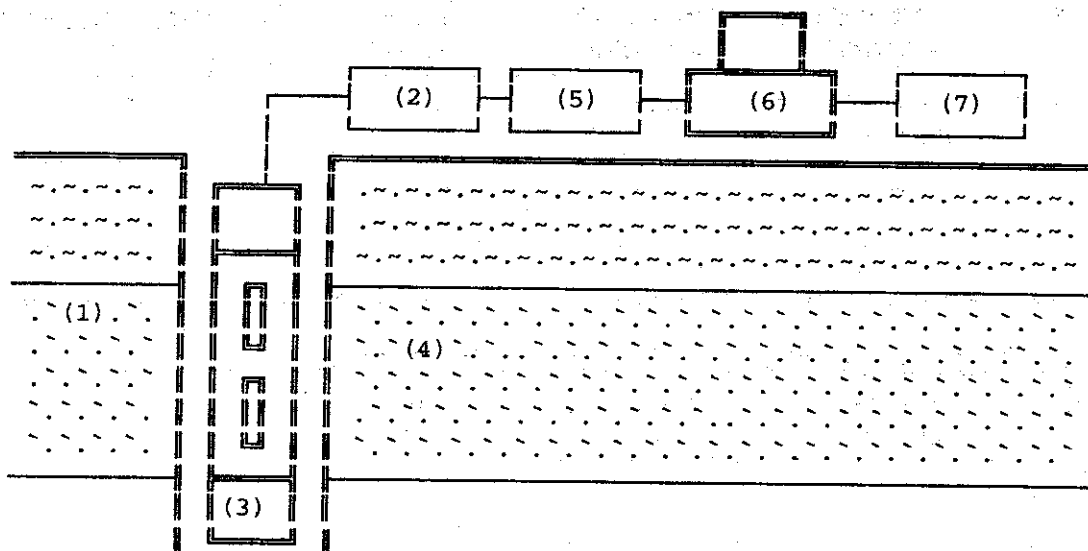


Figura 1: Sistema de perfilaje conformado.

minitrón se encuentre un punto de medición. Esta selección garantiza una adecuada resolución vertical de 30 cm. MEDGRAPH además lee el registro de profundidad dado por el medidor de la misma (7) a través de una interfaz desarrollada por el equipo de trabajo [7]. El dato de profundidad es apareado a su correspondiente τ_{med} así como a la suma de los conteos de todos aquellos canales que intervienen en el ajuste para las dos cadenas de medición. Esta última información permite controlar visualmente la calidad del registro y si se tiene un registro de porosidad neutrónica [3] se puede ir chequeando más exhaustivamente la misma. Debido a la pobre estadística de conteo con la cadena neutrónica del detector más alejado del minitrón se suprime la posibilidad de detección de gas con el equipo [5], así como el empleo de su información en la medición. En [7] aparece un fragmento de registro realizado con MEDGRAPH.

El software asegura además la comunicación con el CPU de la estación Schlumberger a través de un Digital/Analog Converter. La comunicación entre el DESNA-2 y la computadora y el control de los disparos del minitrón es asegurada por MEDGRAPH a través de otra interfaz desarrollada igualmente por el equipo de trabajo [7].

III.- VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DEL IPNI.

Se realizó la determinación del τ del agua potable (concentración de cloro de 0.01 g/l) en un tanque de calibración de dimensiones (3.35x1.96x2.18) cercanas a la de un medio moderador-difusor infinito obteniéndose como resultado un τ_{agua} de $(212 \pm 3) \mu \text{ sec}$ el cual se aleja del resultado teórico de 206 $\mu \text{ sec}$ en menos del 3 %. Similarmente se determinó el τ_{mar} del agua de mar (concentración de cloro de 35 g/l) en el litoral obteniéndose un resultado experimental de $(145 \pm 5) \mu \text{ sec}$ el cual se aleja del valor teórico reportado en [3] de 135 $\mu \text{ sec}$ en menos del 8 %.

Para validar el sistema en condiciones reales se realizaron dos registros conjuntamente con la firma Schlumberger Sureco S. A. en los pozos de la cuenca de Varadero: Marbella Mar No.1 y Varadero No. 12. Los resultados de estas mediciones aparecen en [6] y aquí plasmamos aquellos más relevantes en las Tablas I y II. La estimación experimental de la producción por intervalo de interés se determinó por el método de *crossplots* de Sigma del IPNI (sin corregir por efecto de difusión) vs porosidad neutrónica [2],[3].

Tabla I: Resultados de aplicación del IPNI INK-7 al pozo marbella mar # 1.

Intervalo	Producción anterior	Estimación con el INK-7	Matriz rocosa	Salinidad agua form.
2885 - 2900m	agua y poco petróleo	agua	caliza	60 g/l
2679 - 2691m	agua	agua	arenisca ortocuárcica	60 g/l
2550 - 2565m	petróleo	petróleo	caliza	60 g/l

Tabla II: Resultados de aplicación del IPNI INK-7 al pozo varadero # 12.

Intervalo	Producción anterior	Estimación con el INK-7	Matriz rocosa	Salinidad agua form.
1757 - 1775m	agua y asfalto	agua	caliza y dolomita	18 g/l
1700 - 1724m	agua y petróleo	petróleo *1	caliza	18 g/l
1620 - 1670m	petróleo	petróleo	caliza	18 g/l

En el intervalo 1725 - 1740m el INK-7 determinó agua, por lo que se infiere que el contacto agua petróleo está en los 1725m. (*1)

El dato de porosidad neutrónica fue suministrado por Schlumberger a partir de registros realizados con un instrumento de perfilaje neutrónico del tipo CNL [5]. Los datos sobre litología (limpia de arcillas) y salinidad del agua de formación fueron suministrados por la ENG.

IV.- Conclusiones.

Teniendo en cuenta los resultados expuestos en la sección III. se puede concluir que el sistema conformado dió resultados cualitativamente correctos en los pozos analizados y además detectó el contacto agua petróleo con eficacia en el pozo Varadero No. 12. Desde el punto de vista cuantitativo las mediciones en agua potable y agua de mar también ofrecen buenos resultados dando errores menores del 3 y el 8 % respectivamente.

Ahora bien es bueno destacar que los resultados cuantitativos conservan el efecto de difusión debido a la ausencia de cartas de corrección para el instrumento. En la literatura [2] se recomienda para el IPNI TDT-K de factura norteamericana, multiplicar por un cierto valor dado por evidencias experimentales la Σ_{matriz} para corregir por este efecto. Teniendo en cuenta que desde el punto de vista geométrico el TDT-K y el INK-7 son

similares, se pudiera pensar en extrapolar esta corrección para nuestro IPNI. Esto no obstante de ninguna manera es posible, pues se sabe que el principio de medición el TDT-K está basado en detectar la radiación gamma de activación por neutrones térmicos [2] y el del INK-7, como se explica en la sección II, está basado en la detección propiamente de los neutrones térmicos. Estas diferencias conllevan a diferente efecto integral de difusión y por tanto a diferente tratamiento de la corrección. No obstante para tener una idea de cuanto podía influir esta corrección, se tomó para corregir el valor 1.6 que se recomienda en [2], dando como resultado estimaciones completamente alejadas de las que aparecen en las Tablas I y II. Hasta la fecha esta corrección se mantiene indeterminada; pero sin embargo parece no estar muy separada de la unidad a la luz de los resultados aquí expuestos.

Teniendo en cuenta todo lo anteriormente planteado, la información cuantitativa derivada del perfilaje con nuestro sistema puede usarse; pero con determinada reserva. Por otra parte como se demuestra en este trabajo y en [7], el sistema desarrollado ofrece buenos resultados desde el punto de vista cualitativo, los cuales son directamente aplicables en el monitoreo sistemático para detectar los movimientos de

fluidos en pozos en producción y con cierta reserva en la delimitación (junto a otros métodos) del tipo de fluido por intervalo.

RECONOCIMIENTOS.

Deseamos reconocer a todos aquellos que de una u otra forma participaron en este proyecto y en especial a D. Dion y R. Saenger ingenieros de la compañía Schlumberger por su atenta ayuda, colaboración e información brindada en todo momento. Así mismo a I. Rangel y E. Proenza por sus trabajos de reparación y mantenimiento del instrumento de pozo. Por otra parte a U. Fernández, Director del CTN y S. Mompó, Jefe del Departamento de Geofísica de Pozo de la ENG por el apoyo brindado para la realización de la tarea. A todos muchas gracias.

V.- REFERENCIAS.

"Instrucciones para la explotación del IPNI INK-7 y del analizador temporal , DESNA-2". Documentación técnica. Moscú, 1988.

Cased hole log interpretation principles/applications". Schlumberger Educational Services, 1990.

"Fundamentals of well-log interpretation. Developments in petroleum science 15A". O. Serra, Elsevier Publishing, 1984.

"MEDGRAPH programa para el control del sistema de perfilaje neutrónico INK-7". J. Santos, Reporte interno de la tarea, 1993.

"Fundamentos teóricos del programa BRASIER para el ajuste y manipulación de datos experimentales". J. Santos; F. García, ReporteCEAC-08/92, 1992.

"R-TDT (INK-7) applications in Cuba". D. Dion, Internal Report, Schlumberger Surencó S.A., 1993.

"Puesta en explotación del IPNI INK-7". C. Caballero; J. Santos; R. Macías; D. Rivero; N. Rodríguez et al. Informe final de la tarea, 1993.

INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES VISCOELASTICAS EN LA PROPAGACIÓN DE ONDAS SONORAS DE PEQUEÑA AMPLITUD

Oscar Sotolongo Costa, Alexei Vázquez Vázquez, Enrique López Pages, José Marín Antuña
Departamento de Física Teórica, Universidad de la Habana.

RESUMEN

El análisis de los materiales con propiedades viscoelásticas es uno de los objetos de estudio de la Reología en la actualidad. En este artículo se analizan las oscilaciones lineales de la velocidad en un fluido viscoelástico del tipo Oldroyd A y obtenemos una ecuación lineal en derivadas parciales de tercer orden no clásica para describirlas. A partir de dicha ecuación se obtienen las relaciones de dispersión en este medio. Los resultados contienen, como caso particular, al fluido de Maxwell y al Newtoniano. Se observan, además, ciertas semejanzas con el comportamiento de los fluidos viscosos compresibles, a partir de las cuales planteamos un modelo viscoelástico para el fluido viscoso compresible.

ABSTRACT

The analysis of materials with viscoelastic properties is one of the study objects of Rheology today. In this paper the linear oscillations of velocity in an Oldroyd A viscoelastic fluid are analyzed and a non classic linear partial differential third order equation is obtained to describe it. The Maxwell and the Newtonian fluid results as particular cases. Certain similarities with the behavior of viscous compressible fluids are observed. Starting on them a viscoelastic model for the viscous compressible fluid is established.

I- INTRODUCCIÓN

En los últimos tiempos ha crecido el interés por el estudio del comportamiento de los fluidos con propiedades viscoelásticas. Este interés viene dado porque los modelos viscoelásticos se ajustan a los resultados experimentales obtenidos en muchos fluidos poliméricos. Los fluidos viscoelásticos presentan a la misma vez características de los sólidos elásticos y los fluidos viscosos. En un sólido puramente elástico, el esfuerzo correspondiente a una deformación es independiente del tiempo, mientras que en sustancias con propiedades viscoelásticas este esfuerzo se disipará gradualmente. Por otra parte, en contraste con los fluidos puramente viscosos, los fluidos viscoelásticos sometidos a esfuerzos recuperan gradual y parcialmente su forma una vez eliminada la deformación inicial. Ejemplos de tales materiales lo constituyen las sustancias gelatinosas tales como el napalm; algunos asfaltos; polímeros líquidos, derretidos o en soluciones; emulsiones; y los líquidos normales en las cercanías del punto de solidificación.

En nuestro trabajo se analizará el comportamiento de estos medios ante una onda sonora de pequeña amplitud, para lo cual es necesario tener explícitamente la relación entre el tensor de esfuerzos y el campo de velocidades, resultado que se obtendrá en el epígrafe II. En el epígrafe III se obtiene la ecuación para las oscilaciones lineales de la velocidad y a continuación, en el epígrafe IV, se hallan las relaciones de dispersión en estos medios y se analiza la correspondencia de estas con los resultados experimentales. Por último, en el epígrafe V; se establece una comparación con los fluidos viscosos compresibles en relación con el comportamiento con la frecuencia de la velocidad de propagación de la onda y la viscosidad del medio, a partir de la cual planteamos un modelo viscoelástico para el fluido viscoso compresible.

II- TENSOR DE ESFUERZOS VISCOSOS PARA EL FLUIDO VISCOELÁSTICO DEL TIPO OLDROYD A.

En los fluidos normales se cumple la usual ley de Newton $\sigma = \eta \dot{\gamma}$, donde σ es el tensor de

esfuerzos, η la viscosidad ordinaria, $\gamma = (\nabla V + \nabla V^T)/2$ es el tensor velocidad de variación de las deformaciones y el supraíndice T simboliza la transposición. Para el estudio de fluidos más complejos se necesita de una relación más general entre los esfuerzos y las deformaciones, esta es la llamada ecuación constitutiva, que para el fluido viscoelástico incompresible tiene la forma [1-4]

$$\sigma + \lambda_1 D_t \sigma = 2\eta(\gamma + \lambda_2 D_t \gamma) \quad (2.1)$$

esta ecuación contiene tres parámetros: η la viscosidad y λ_1 y λ_2 los tiempos de relajación de los esfuerzos y las deformaciones respectivamente. En los fluidos Newtonianos ($\lambda_1 = \lambda_2$) y son muy pequeños, $\lambda_1 = 10^{-12}$ s para el agua, pero pueden ser diferentes y lo suficientemente grandes en soluciones poliméricas, $\lambda_1 = 2.54$ s y $\lambda_2 = 1.97$ s en el fluido de Boger (B11) [4]. D_t es un operador diferencial que viene definido por [2-4]

$$D_t[\] = \frac{d}{dt}[\] + [\]\omega - \omega[\] + \alpha(\gamma[\] + [\]\gamma) \quad (2.2)$$

donde ω es la parte antisimétrica del tensor gradiente de velocidades y α un parámetro que toma valores $-1 \leq \alpha \leq 1$, conteniendo como casos particulares a: $\alpha = -1$ (Oldroyd B), $\alpha = 0$ (Oldroyd A), $\alpha = 1$ (Jeffreys). En nuestro trabajo analizaremos un fluido viscoelástico del tipo Oldroyd A, $\alpha = 0$, y además irrotacional; luego $\nabla \times V = 0$ y por tanto el tensor gradiente de velocidades es simétrico: $\gamma = \nabla V$, $\omega = 0$. Bajo estas consideraciones el

operador diferencial D_t es igual a la derivada total y (2.1) se reduce a una ecuación diferencial lineal de primer orden para σ . Si en el instante inicial los esfuerzos y el tensor gradiente de velocidades son nulos entonces la solución de esta ecuación es:

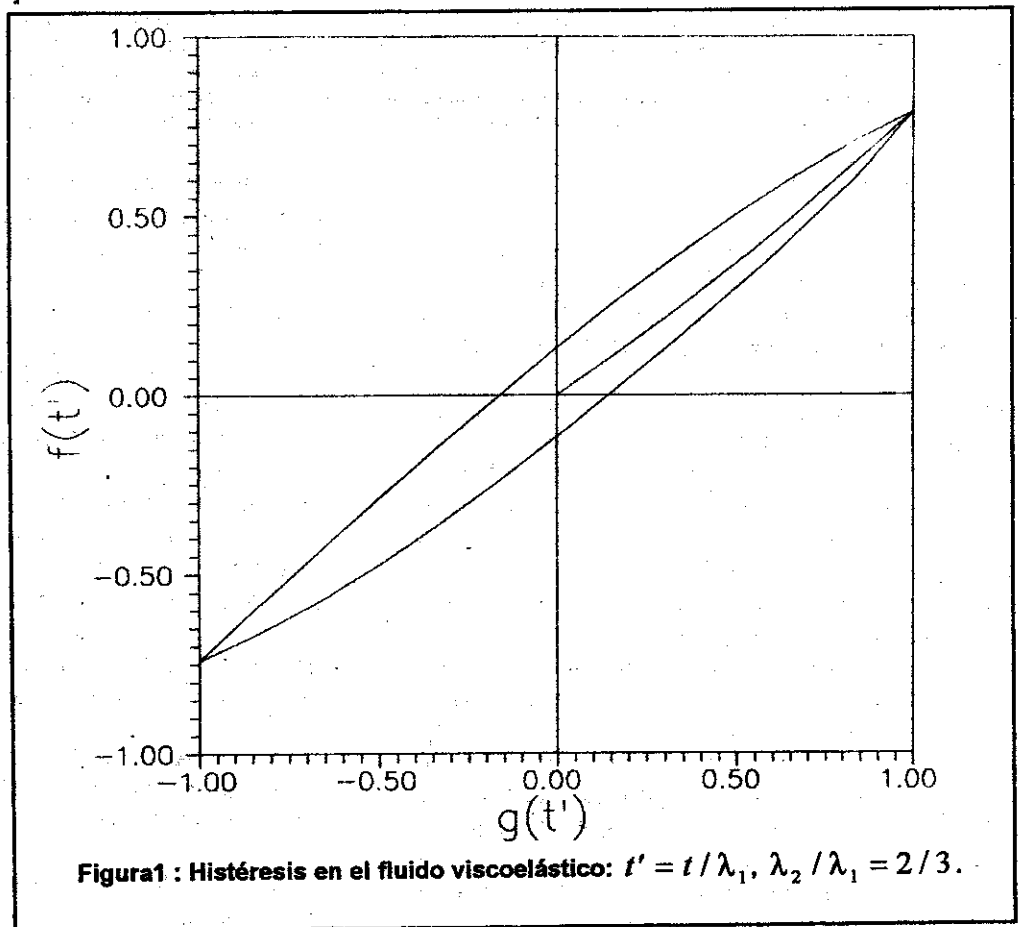
$$\sigma = 2\eta \nabla V + (\hat{d} - d_0) \nabla V \quad (2.3)$$

donde:

$$d_0 = 2\eta \left(1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) \quad (2.4)$$

y $\hat{d}$ es el operador de viscoelasticidad de cizalladura definido por:

$$\hat{d} = d_0 \int_0^t \exp\left(-\frac{T-t}{\lambda_1}\right) \frac{dT}{\lambda_1} \quad (2.5)$$



(2.3) es el tensor de esfuerzos viscosos para el fluido viscoelástico irrotacional del tipo Oldroyd A, y contiene como casos particulares al fluido de Maxwell ($\lambda_2=0, d_0=2\eta$) y al fluido Newtoniano

($\lambda_1=\lambda_2=0, d_0=0, \hat{d}=0$). Esta solución ya la obtuvimos en [5], aunque en dicho trabajo nos limitamos a la expresión matemática.

Como puede verse el tensor de esfuerzos en el tiempo t no sólo es función de las deformaciones en dicho instante, va a depender también de las deformaciones en instantes anteriores. Para ver este efecto supongamos que el gradiente de velocidades tiene la forma: $\nabla V = ug(t)$, donde $g(t)$ varía linealmente con el tiempo, luego $\sigma = 2\eta u f(t)$; en la Fig.1 se observa la dependencia de la parte temporal del tensor de esfuerzos con la parte temporal del gradiente de velocidades; en esta se aprecia claramente la histeresis evidenciando los efectos de memoria en el material.

III- ECUACIÓN DE ONDAS

El estado hidrodinámico de un fluido queda definido por la ecuación de movimiento, la de continuidad y la de estado, estas son:

$$\frac{\partial V}{\partial t} + (V \cdot \nabla)V = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \sigma + g \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho V = 0 \quad (3.2)$$

$$p = p(\rho, s) \quad (3.3)$$

donde p es la presión en el fluido, ρ su densidad, s su entropía específica y g la fuerza externa por unidad de masa que supondremos nula. Este sistema es válido para cualquier tipo de fluido; el análisis de un tipo concreto depende de la forma del tensor de esfuerzos viscosos σ , que para el fluido viscoelástico viene dado por (2.3).

Analicemos oscilaciones pequeñas de la presión y la densidad con respecto a una posición de

equilibrio, escribamos la presión y la densidad en la forma:

$$p = p_0 + p', \quad p' \ll p_0 \quad (3.4)$$

$$\rho = \rho_0 + \rho', \quad \rho' \ll \rho_0 \quad (3.5)$$

donde p_0, ρ_0 son la presión y la densidad en el equilibrio y p', ρ' las variaciones relativas a estas magnitudes.

Consideremos, además, que la velocidad de las partículas del fluido en la onda es mucho menor que la velocidad de fase de la onda. Bajo estas suposiciones se pueden despreciar los términos no lineales en nuestro sistema de ecuaciones [6], y este se reduce a:

$$\rho_0 \frac{\partial V}{\partial t} = -\nabla p' + \nabla \cdot \sigma \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho_0 \nabla \cdot V = 0 \quad (3.7)$$

$$p' = c_0^2 \rho' + \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_\rho s', \quad c_0^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s \quad (3.8)$$

donde $s' = s - s_0$. Como se demostró en [7]

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_\rho = -\frac{\chi}{c_p c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \nabla \cdot V = -\alpha \nabla \cdot V \quad (3.9)$$

donde χ es el coeficiente de conductividad térmica y c_v y c_p los calores específicos a volumen y presión constante respectivamente. Eliminando p' y ρ' en las ecuaciones (3.6-3.9) y usando (2.3) se obtiene:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = c_\infty^2 \nabla^2 V + M_\infty \frac{\partial}{\partial t} \nabla^2 V - \frac{1}{\lambda_1 \rho_0} \hat{d} \nabla^2 V \quad (3.10)$$

donde:

$$c_{\infty}^2 = c_0^2 + \frac{d_0}{\lambda_1 \rho_0} \quad (3.11)$$

$$M_{\infty} = \frac{1}{\rho_0} \left(2 \frac{\lambda_2}{\lambda_1} + \alpha \right) \quad (3.12)$$

ecuación que describe las oscilaciones lineales de la velocidad en un fluido viscoelástico irrotacional del tipo Oldroyd A, la cual ya obtuvimos en [5], sólo que en aquella ocasión limitamos nuestro análisis a las ondas estacionarias.

IV RELACIONES DE DISPERSIÓN

Proponiendo en (3.10) una solución de la forma:

$$V = V_0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)] \quad (4.1)$$

se obtiene, para $t \gg \lambda_1$, es decir pasando los transientes, que:

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c_0^2 - i\omega M'} \quad (4.2)$$

donde

$$M' = \frac{1}{\rho_0} \left(2 \frac{\lambda_2}{\lambda_1} + d + \alpha \right) \quad (4.3)$$

$$d = \frac{d_0}{1 - i\omega \lambda_1} \quad (4.4)$$

A la magnitud d la llamaremos viscoelasticidad de cizalladura, que como vemos va a ser función de la frecuencia, y en general compleja. Para entender el significado de la parte real e imaginaria de dicha magnitud separemos parte real e imaginaria en el denominador del miembro derecho de (4.2):

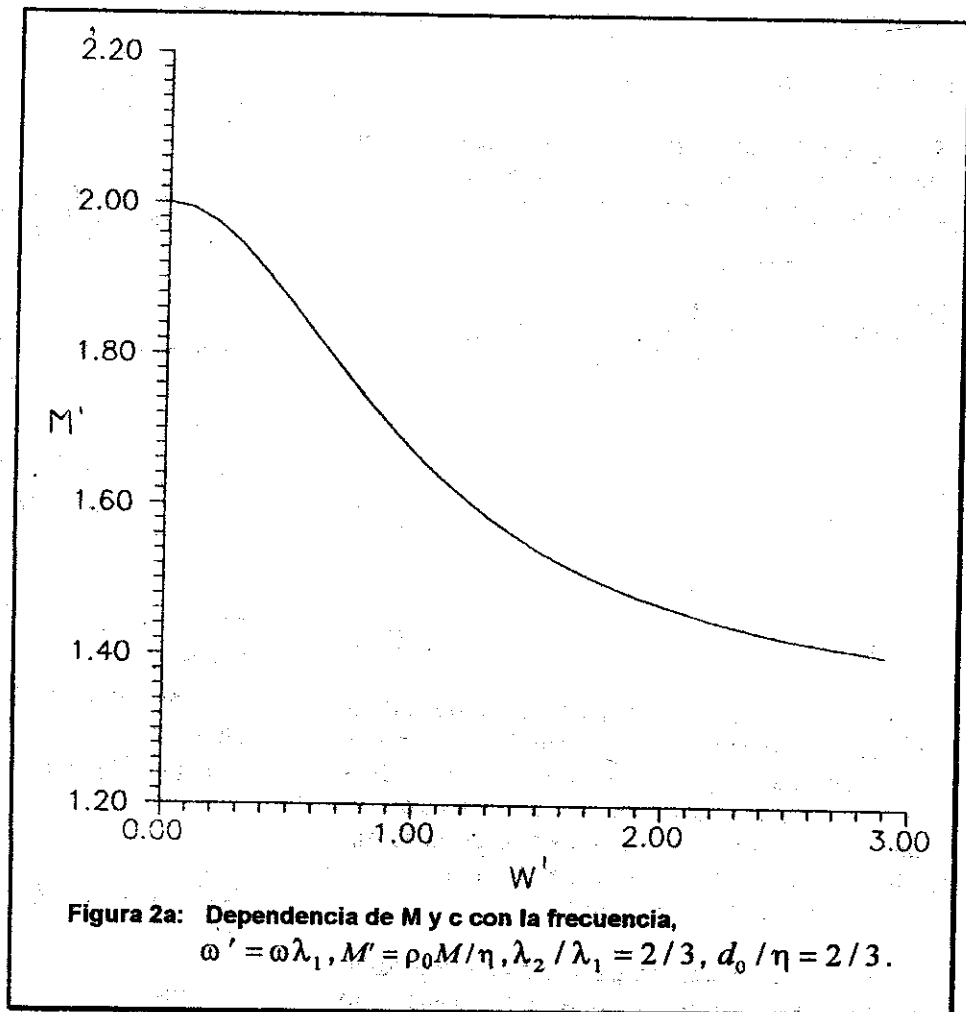
$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2 - i\omega M} \quad (4.5)$$

donde:

$$c^2 = c_0^2 + \frac{d_0}{\lambda_1 \rho_0} \frac{\omega^2 \lambda_1^2}{1 + \omega^2 \lambda_1^2} \quad (4.6)$$

$$M = \frac{1}{\rho_0} \left(2 \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \eta + \alpha + \frac{d_0}{1 + \omega^2 \lambda_1^2} \right) \quad (4.7)$$

Entonces la parte real de la viscoelasticidad de cizalladura nos da la variación de la viscosidad cinemática total M con la frecuencia (Fig.2a), mientras que la parte imaginaria contiene la dependencia con la frecuencia de la magnitud c cuyo significado veremos más adelante (Fig.2b).



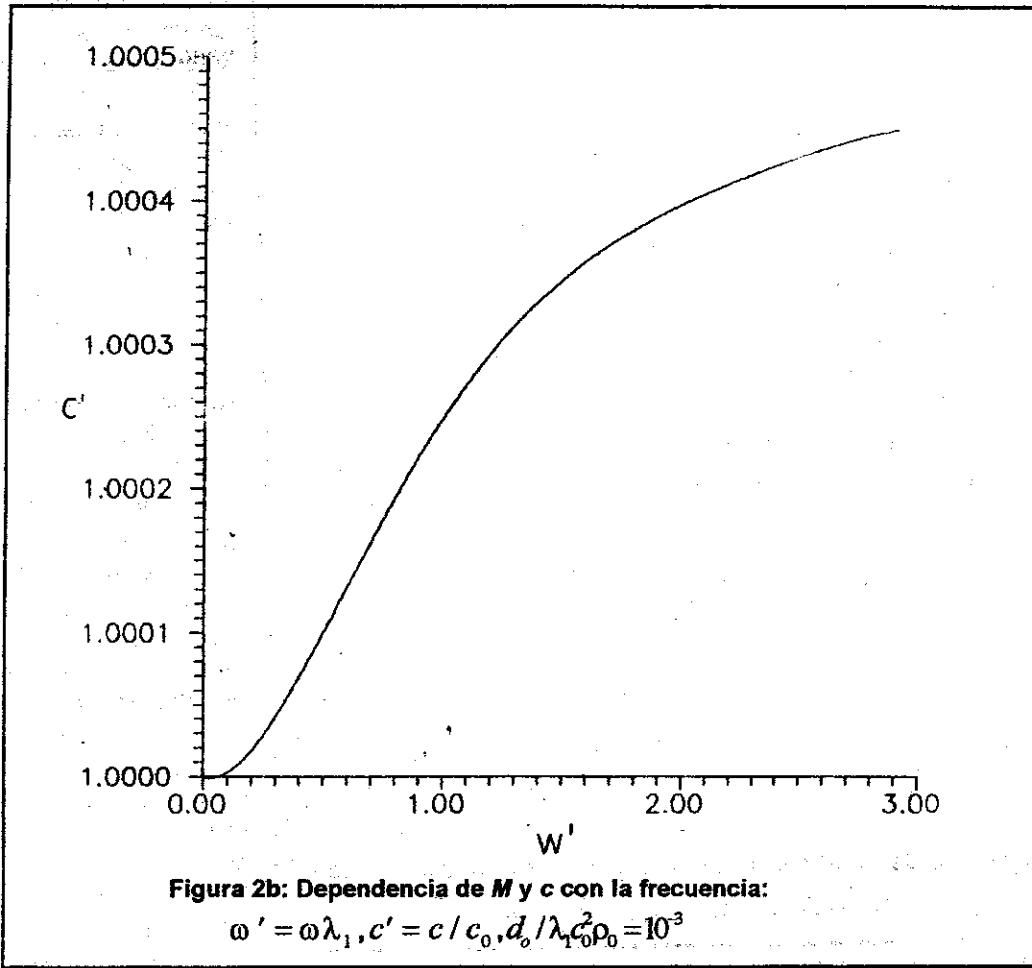


Figura 2b: Dependencia de M y c con la frecuencia:

$$\omega' = \omega \lambda_1, c' = c / c_0, d_0 / \lambda_1 c_0^2 \rho_0 = 10^{-3}$$

Si $k = k_1 + ik_2$ de (4.5) se llega a:

$$k_1 = \frac{\omega}{\sqrt{2}\sqrt{c^4 + M^2\omega^2}} \sqrt{\sqrt{c^4 + M^2\omega^2} + c^2} \quad (4.8)$$

$$k_2 = \frac{\omega}{\sqrt{2}\sqrt{c^4 + M^2\omega^2}} \sqrt{\sqrt{c^4 + M^2\omega^2} - c^2} \quad (4.9)$$

a partir de k_1 podemos hallar la velocidad de fase de la onda, esta va a ser:

$$V_f = \frac{\omega}{k_1} = c \sqrt{2 \frac{1 + \frac{M^2}{c^4} \omega^2}{1 + \sqrt{1 + \frac{M^2}{c^4} \omega^2}}} \quad (4.10)$$

que para bajas viscosidades ($\eta \approx 0$) y despreciando la conductividad térmica ($\chi \approx 0$) se reduce a:

$$V_f \cong c \quad (4.11)$$

Entonces c es la velocidad de propagación del sonido para bajas viscosidades y poca conducción del calor, la cual va a depender de la frecuencia (Fig.2b).

k_2 es el coeficiente de absorción de la

onda, el comportamiento de este con la frecuencia se muestra en la Fig.3. Para bajas frecuencias $k_2 \propto \omega^2$ y para altas frecuencias $k_2 \propto \sqrt{\omega}$ presentando un punto de inflexión en la zona intermedia. Este comportamiento concuerda cualitativamente con los resultados experimentales reportados en [8].

En el fluido Newtoniano el coeficiente de absorción tiene una expresión similar, sólo que c y M son constantes e iguales a:

$$c = c_0, \quad M = \frac{1}{\rho_0} (2\eta + \alpha) \quad (4.12)$$

resultado que concuerda con el obtenido en [6] y es más general que el resultado al que se llegó en [7], válido a bajas frecuencias.

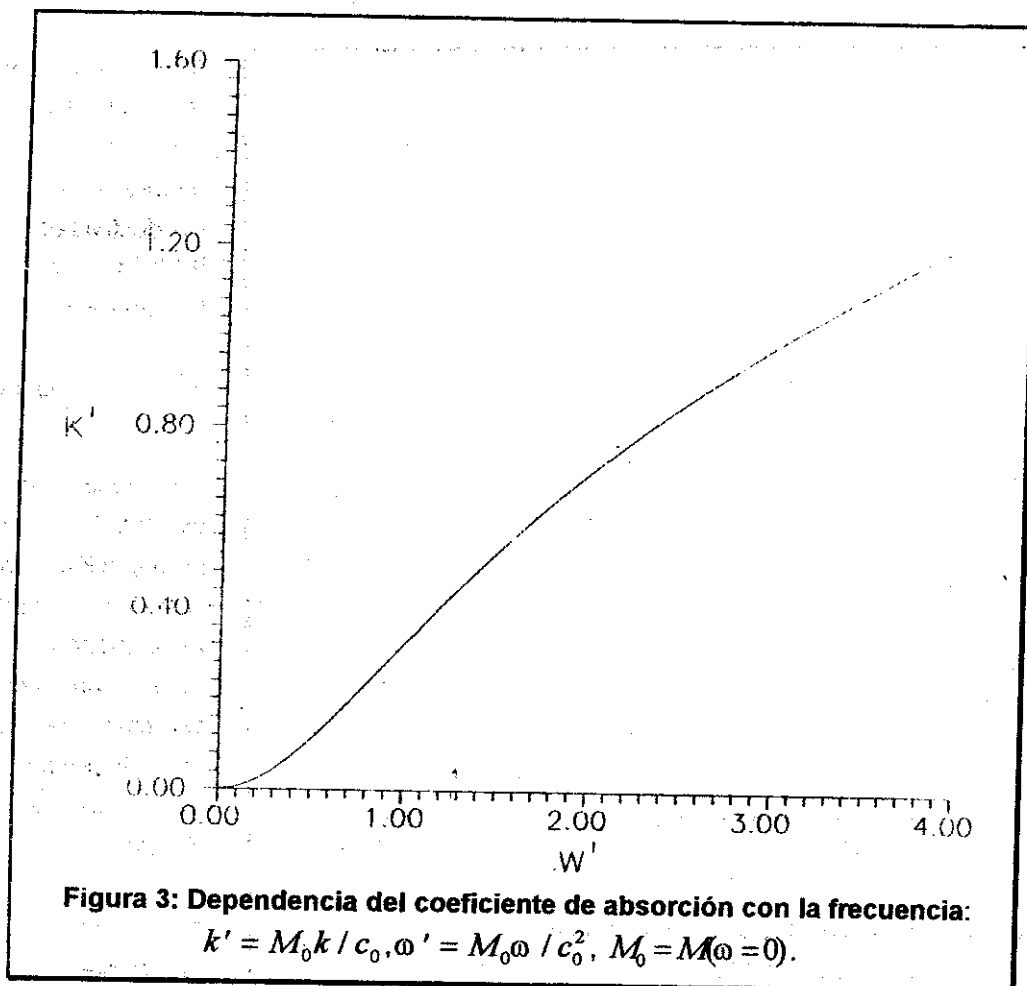


Figura 3: Dependencia del coeficiente de absorción con la frecuencia:

$$k' = M_0 k / c_0, \omega' = M_0 \omega / c_0^2, M_0 = M(\omega = 0).$$

V- MODELO VISCOELÁSTICO PARA EL FLUIDO VISCOZO COMPRESIBLE.

Al analizar las oscilaciones pequeñas de la velocidad en un fluido viscoso compresible e irrotacional se obtiene la siguiente expresión para el vector de onda [7]:

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c_0^2 - i\omega M'} \quad (5.1)$$

donde:

$$M' = \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{4}{3} \eta + \zeta + \alpha \right) \quad (5.2)$$

ζ es la viscosidad volumétrica, que al obtener (5.1) se considera como un parámetro constante, pero es conocido que dicha magnitud es función

de la frecuencia. La dependencia de la viscosidad volumétrica con la frecuencia se puede obtener a partir de consideraciones fenomenológicas [9], esta es:

$$\zeta = \frac{\zeta_0}{1 - i\omega \tau} \quad (5.3)$$

siendo τ el tiempo de relajación de los esfuerzos normales y ζ_0 la viscosidad volumétrica a bajas frecuencias. Como puede verse la viscosidad volumétrica tiene el mismo comportamiento con la frecuencia que la viscoelasticidad de cizalladura d (4.4). Por otro lado es conocido que tanto en los fluidos viscoelásticos incompresibles como en los viscosos

compresibles se manifiestan fenómenos de viscoelasticidad [11]; en los primeros debido al retraso de los esfuerzos de cizalladura con respecto a las deformaciones (viscoelasticidad de cizalladura), en los segundos producto del retraso de los esfuerzos normales respecto a la variación del volumen específico (viscoelasticidad normal).

Basados en lo expuesto anteriormente y en la expresión conocida para el tensor de esfuerzos viscosos en el fluido viscoso compresible [9] planteamos un modelo viscoelástico para el fluido viscoso compresible, en el cual el tensor de esfuerzos viscosos tiene la forma:

$$\sigma = 2\eta \gamma + \left(\hat{\zeta} - \frac{2}{3} \eta \right) I \nabla \cdot \mathbf{V} \quad (5.8)$$

donde I es el tensor unitario y $\hat{\zeta}$ es el operador de viscoelasticidad normal que tiene la forma:

$$\hat{\zeta} = \zeta_0 \int_0^t \exp\left(-\frac{T-t}{\tau}\right) \frac{dT}{\tau} \quad (5.9)$$

En (5.8) puede verse que los efectos viscoelásticos se van a manifestar en los esfuerzos normales, de ahí el nombre de viscoelasticidad normal.

Si ahora analizamos las oscilaciones pequeñas de la velocidad, tomando en cuenta a (5.8) como expresión para el tensor de esfuerzos y considerando irrotacional el fluido, de manera análoga a como se hizo para el fluido viscoelástico en el epígrafe III, se obtiene una ecuación similar a (3.10) para la velocidad si:

$$\tau = \lambda_1, \quad \frac{2}{3} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}, \quad \zeta_0 = d_0 \quad (5.7)$$

Y las relaciones de dispersión para esta ecuación vendrán dadas, en forma análoga, por (4.8) y (4.9), teniendo en cuenta las equivalencias dadas en (5.10). Además (4.10) será la velocidad de fase de la onda en el fluido viscoso compresible en el caso de bajos valores de η , ζ_0 y χ , cuyo comportamiento con la frecuencia se mostró en la Fig.2b el cual coincide con el comportamiento real [10].

CONCLUSIONES

La expresión obtenida para el tensor de esfuerzos viscosos en un fluido viscoelástico irrotacional del tipo Oldroyd A (2.3), en el cual los efectos viscoelásticos aparecen a través del operador de viscoelasticidad $\hat{d}$, es de suma importancia para realizar cualquier análisis hidrodinámico de este medio, lo cual le confiere una gran importancia. Los efectos de viscoelasticidad se van a manifestar en las relaciones de dispersión, provocando que la velocidad de propagación del sonido y la viscosidad varíen con la frecuencia.

El coeficiente de absorción de la onda en el fluido viscoelástico (4.9) contiene como casos particulares

los resultados reportados en [5-7] para el fluido newtoniano y presenta una buena concordancia cualitativa con los resultados experimentales reportados en [8].

La introducción del operador de viscoelasticidad normal $\hat{\zeta}$, en el tensor de esfuerzos para el fluido viscoso compresible, condujo a resultados satisfactorios en el análisis del comportamiento de este medio ante una onda sonora de pequeña amplitud. El modelo propuesto permite obtener el comportamiento real de la velocidad de fase con la frecuencia directamente de las relaciones de dispersión, sin tener que recurrir a consideraciones fenomenológicas. El tratamiento aquí seguido es original en este aspecto.

REFERENCIAS

- A. Skelland, Non-Newtonian Flow and Heat Transfer, Edición Revolucionaria, Habana (1970).
- R. B. Bird, R.C. Amntrong, and O. Hassager, Dynamics of Polimeric Fluids Vol 1, Wiley, New York (1977).
- D. D. Joseph, Fluid Dynamics of Viscoelastic Liquids, Springer, New York (1990).
- J. Martinez, Informe Interno 5/91, Univ. Navarra
- O. Sotolongo, A. Vázquez y E. López, Rev. Ciencias Matemáticas 15, 13 (1994).
- J. Marín y O. Sotolongo, Rev. Cub. Fís. 11, 26 (1991).
- L. Samek, Czechoslovak J. of Phys. B33, 48 (1983).
- G. Gonzales y Z. Koslovski, Ciencias Técnicas Físicas y Matemáticas 10, 31 (1983).
- L. Landau y Lifchitz, Mecánica de los fluidos, Nauka, Moscú (1971).
- B. Agranat, Fundamentos de la Física y la Técnica de los ultrasonidos, Mir, Moscú (1987).
- J. Frenkel, Kinetic Theory of Liquids, Dover, New York (1955).

ESTABILIDAD DE LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE NUKIYAMA-TANASAWA. TRANSICIÓN AL ESCALAMIENTO

O. Sotolongo^{*}, E. López^{**}, F. Barreras^{**} y J. Marín^{*}

^{*} Departamento de Física Teórica. Universidad de la Habana. ^{**} Departamento de Física. Universidad de Matanzas.

Resumen

Se demuestra experimentalmente el carácter de la transición a través de sucesivas bifurcaciones de una distribución de gotas atomizadas del tipo Nukiyama-Tanasawa a una distribución escalada, en forma semejante a la transición de comportamiento periódico a comportamiento caótico por duplicación del período.

Abstract

The character of the transition from Nukiyama-Tanasawa type distribution function in pressure atomization processes is shown. The transition was performed through successive bifurcations in a similar way as the transition from periodic to chaotic behavior by a process of period doubling.

INTRODUCCIÓN

Considerado como un problema tecnológico la generación de energía mediante la combustión de aceites combustibles líquidos persigue como objetivo primordial el fraccionar el volumen de combustible a utilizar con el propósito de aumentar la superficie efectiva que presenta la masa del mismo al contacto con la atmósfera comburente y por tanto a los efectos de intercambio térmico con el medio.

Con tal propósito el combustible es atomizado para lograr la subdivisión forzada del mismo en pequeñas gotas las que dispersas en el comburente forman una mezcla uniforme donde puede propagarse la llama.

Dependiendo del principio de construcción y de trabajo, el dispositivo atomizador logra formar el referido conjunto de gotas tras la generación de un cono o una lámina de fluido que es rota en el proceso. Los mecanismos de ruptura de la geometría del fluido inicialmente formada a la salida del atomizador logran la formación de las gotas en estrecha dependencia con los parámetros de operación del dispositivo, la viscosidad del fluido, el coeficiente de tensión superficial del mismo entre otras magnitudes [1].

El conjunto de gotas formado ha sido históricamente caracterizado por diversas magnitudes, siendo la más conocida el llamado "Diámetro Medio de Sauter" (d_{32}) [1,2] y más recientemente, utilizando distribuciones estadísticas ajustadas y caracterizadas además por otros parámetros. Entre ellas se toman como las más comunes las de Rosin-Rammler y Nukiyama-Tanasawa [3]. Esta última en su forma más general se expresa:

$$n = \frac{dN}{dd} = Bd^2 \exp(-cd^\alpha) \quad (1)$$

siendo n el número de gotas con diámetro entre d y $d + \Delta d$, B es una constante, C se conoce como "parámetro de talla" y α es el parámetro que identifica a la distribución.

Es de señalar que, a pesar del desarrollo experimental en los últimos años en los temas relacionados con: sistemas dinámicos, comportamiento caótico de los sistemas, etc., la aplicación de las técnicas y conceptos relativos a estos temas se ha hecho de forma relativamente insuficiente [4].

estos temas se ha hecho de forma relativamente insuficiente [4].

El presente trabajo centra su atención sobre el proceso de atomización por presión y estudiamos el comportamiento de la distribución de gotas bajo la influencia de los parámetros de operación del dispositivo atomizador. Se demuestra que los conceptos y puntos de vista hasta ahora utilizados en este campo son insuficientes para estudiar la dinámica de formación de sprays y deben completarse con conceptos involucrados en procesos que presentan escalamiento, tales como: "exponente crítico" y "autosemejanza" por sólo citar dos ejemplos. Esto tiene consecuencias inmediatas en los procesos de combustión de combustibles líquidos[5].

DISEÑO EXPERIMENTAL

La Fig.1 muestra un diagrama de la instalación de atomización a escala de laboratorio. En ella se utiliza un quemador de atomización por presión, el cual consta de una bomba de engrane con control de presión (1) para el trasiego del combustible y una boquilla Danfoss (2) al final del conducto de descarga (3). El fluido de ensayo es almacenado en el interior de un recipiente calefactor con control termostático de temperatura (4) y se han obviado los aditamentos de tiro inducido de aire que forman parte del quemador original. Las muestras se obtienen tras la obturación del cono de atomización por un mecanismo (5) que garantiza un tiempo de exposición del portamuestra (6) de $3 \cdot 10^{-2}$ s aproximadamente.

Teniendo en cuenta dicho montaje experimental, existe entonces un conjunto de magnitudes involucradas en las características del resultado. Ellas son: el diámetro del chorro atomizado (D_j), la presión de atomización (p), y los parámetros del fluido, densidad (ρ), coeficiente de viscosidad dinámico (μ) y el coeficiente de tensión superficial (σ).

Con este conjunto de magnitudes solamente pueden establecerse dos monomios adimensionales linealmente independientes. Ellos son: el número de Ohnesorge:

$$Z = \frac{\mu}{\sqrt{\rho \sigma D_j}} \quad (2)$$

y el número:

$$\Pi = \frac{p D_j}{\sigma} \quad (3)$$

No resulta ocioso apuntar que pueden obtenerse otros números adimensionales para el diseño experimental; pero en el trabajo se utilizan los mencionados en atención a su uso común en problemas de atomización, en el caso de Z , y por su comodidad para variar en nuestra instalación, en el segundo caso.

En el trabajo experimental se utilizó como fluido de ensayo parafina líquida a la temperatura estable de 413 K manteniendo así el valor de Z constante, para un diámetro fijo de salida del combustible y variando mediante el control de presión de la bomba el valor de Π , barriendo desde 9.63 hasta 36.13.

Cada muestra fue estudiada bajo observación y medición directa del conjunto de gotas obtenido en un microscopio óptico de resolución apropiada para un aumento adecuado y se definió como diámetro de la gota a la dimensión de la misma para una distancia de barrido prefijada; esto es, se utilizó el criterio de Krumbein para establecer la talla de las mismas.

RESULTADOS

Los datos experimentales fueron procesados matemática y estadísticamente para determinar la distribución de gotas según el diámetro (d). Los resultados se muestran en las figuras (2)-(8), obtenidas bajo diferentes valores de Π , estableciendo una secuencia en el proceso estudiado.

La Figura (2) muestra claramente la existencia de un máximo absoluto como corresponde con lo reportado internacionalmente, para un diámetro de gotas de $218.87 \mu\text{m}$.

Siendo B , C y a en la expresión (1) parámetros ajustables de acuerdo a cierta data experimental; la Figura 3 muestra entonces el ajuste matemático

de la función de Nukiyama-Tanasawa a los datos experimentales obtenidos para $\Pi=9.63$ y ploteados en la Figura 2, para valores de: $B=0.4713$; $C=0.6729$ y $a=0.3999$.

La Figura 4 presenta la distribución correspondiente a un estado ligeramente diferente del reflejado en la Figura 2, obtenido para $\Pi=11.44$ y muestra como característica significativa el desdoblamiento del máximo inicial en dos máximos locales correspondientes a los valores del diámetro de gotas $134.66 \mu m$ y $214.79 \mu m$.

La Figura 5, lograda siendo $\Pi=12.65$; sucede en la secuencia temporal de la transición mostrada ya por las Figuras anteriores y revela como rasgo de importancia la repetición del proceso verificado anteriormente; el desdoblamiento de cada pico o más concretamente la multiplicación de estos un número par de veces. Aparecen dos máximos totalmente resueltos para valores del diámetro de $105.99 \mu m$ y $281.60 \mu m$ y otros dos muy pequeños, para valores del diámetro de $720.64 \mu m$ y $984.06 \mu m$.

El proceso se repite sin dudas y la Figura 6 muestra, tras la variación de Π al valor de 14.45 , una aparición de múltiples crestas en la función de distribución, mientras los picos predominantes se presentan esta vez con valores de $117.02 \mu m$ y $314.69 \mu m$.

La Figura 7, reportada para $\Pi=18.07$, viene a ser la antesala de lo que refleja la Figura 8

($\Pi=36.13$) y esta a su vez una imagen gráfica de la huella de un estado caótico sobre el conjunto de gotas obtenido en la fractura del volumen del líquido atomizado. Un ajuste de los puntos correspondientes a esta figura muestra que la función de distribución es de la forma:

$$n(d) \propto d^{-x} \quad (4)$$

donde $x=2.36$ representa cierto "exponente crítico" asociado a la existencia de escalamiento en la distribución [5] y obtenido tras el ajuste mencionado con coeficiente de regresión lineal $r=0.9979$.

CONCLUSIONES

Como puede observarse, en los procesos de atomización de líquidos por presión, distribuciones del tipo Nukiyama-Tanasawa son válidas para el rango de presiones de atomización bajas (pequeños valores de Π); de modo que Π puede servir como parámetro de control. Se demuestra entonces que al variar Π se provocan sucesivas bifurcaciones en la función de distribución y el sistema transiciona a un estado final con presencia de estructuras escaladas de gotas. De manera que los parámetros canónicamente establecidos en los procesos de atomización, tales como el "diámetro medio de partículas" o diámetro más probable, deben verse completados con la adición de nuevos conceptos como los de "escalamiento" y "autosemejanza". El comportamiento del spray recuerda, con sus debidas traducciones, la transición de comportamiento periódico a comportamiento caótico a través de bifurcaciones sucesivas en un sistema dinámico.

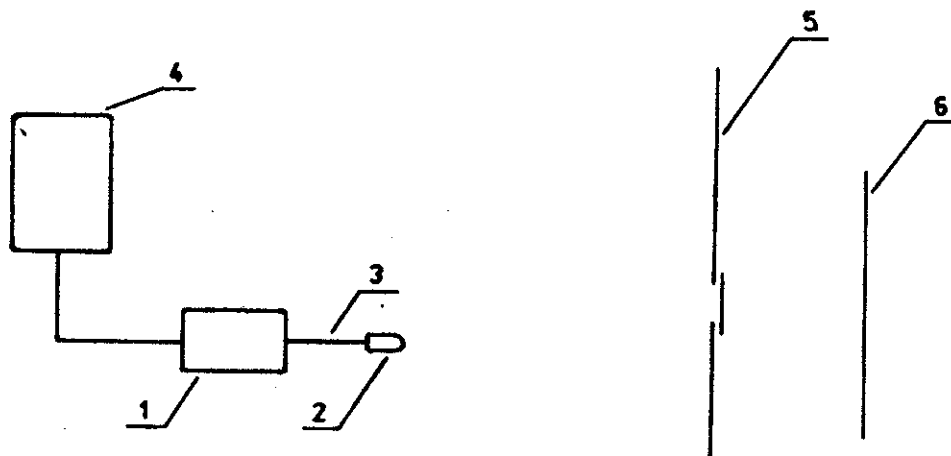


Figura 1: Diagrama de la instalación experimental utilizada. (1) Bomba de combustible, (2) Boquilla de atomización, (3) Tubo de descarga del combustible, (4) Recipiente calefactor, (5) Mecanismo de obturación, (6) Portamuestras.

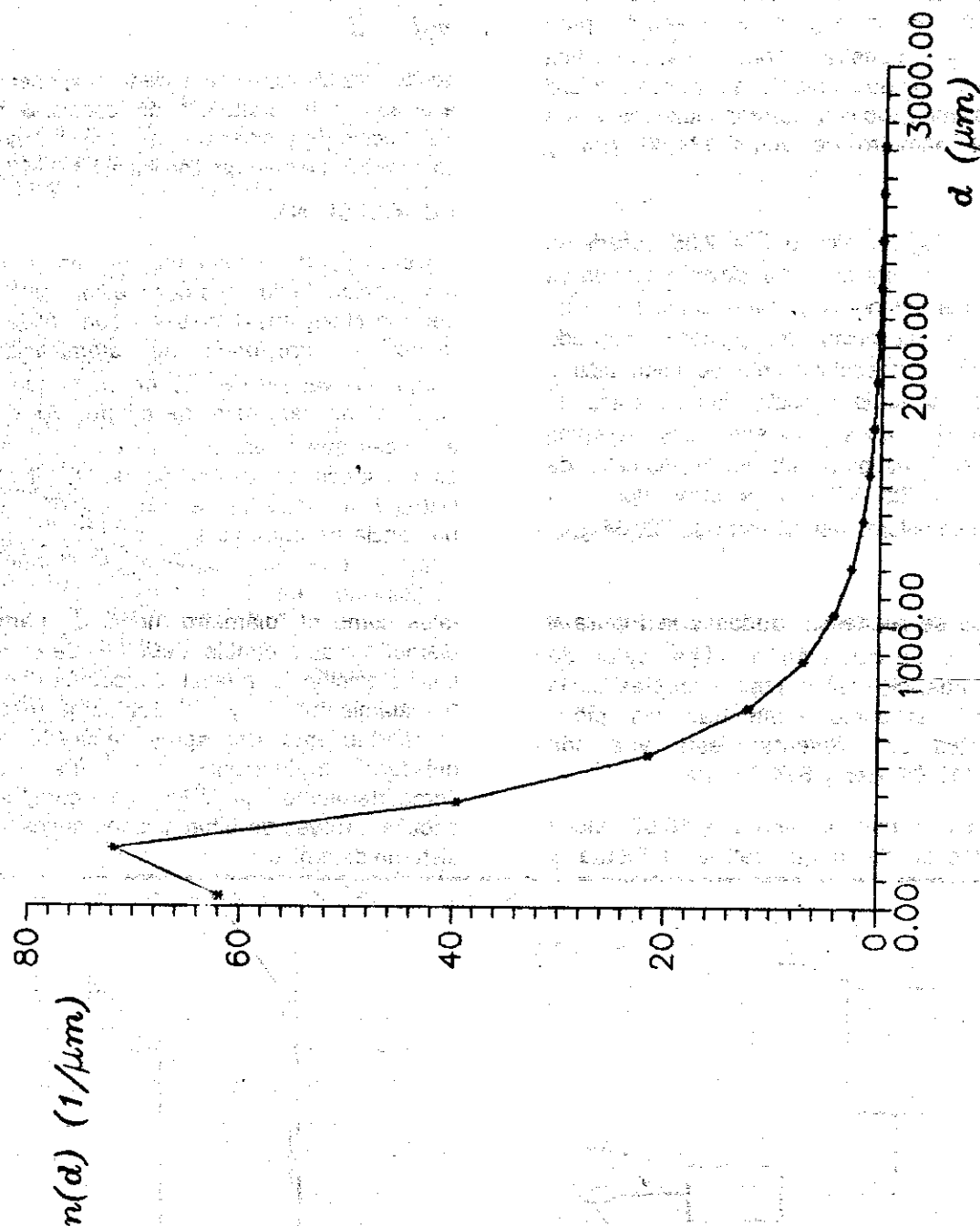


Figura 2. Función de distribución de gotas según el diámetro para $\Pi=9.63$.

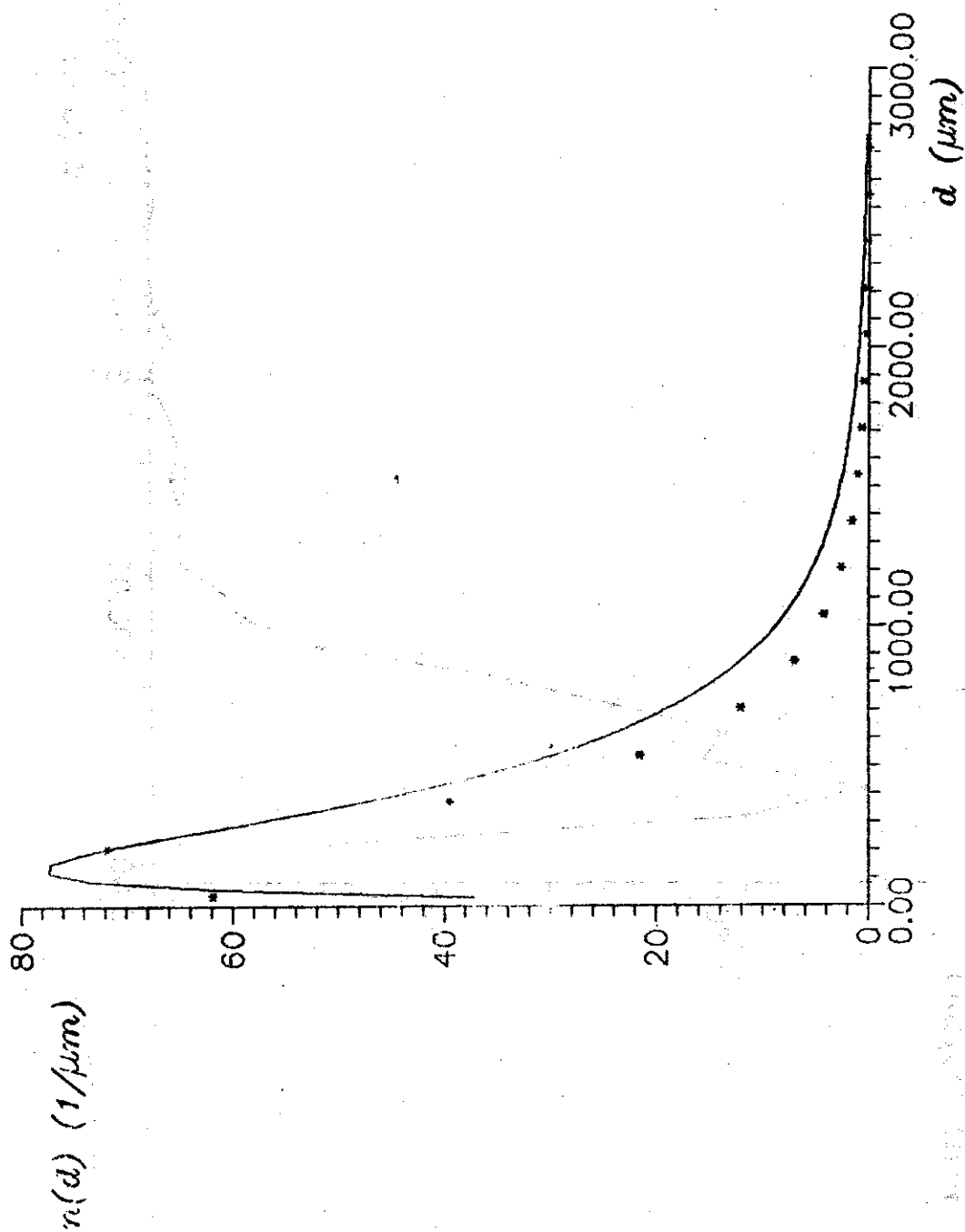


Figura 3: Función de Nukiyama-Tanasawa ajustada (línea continua en la figura) a los datos experimentales (puntos en la figura) obtenidos para $\Pi = 0.63$.

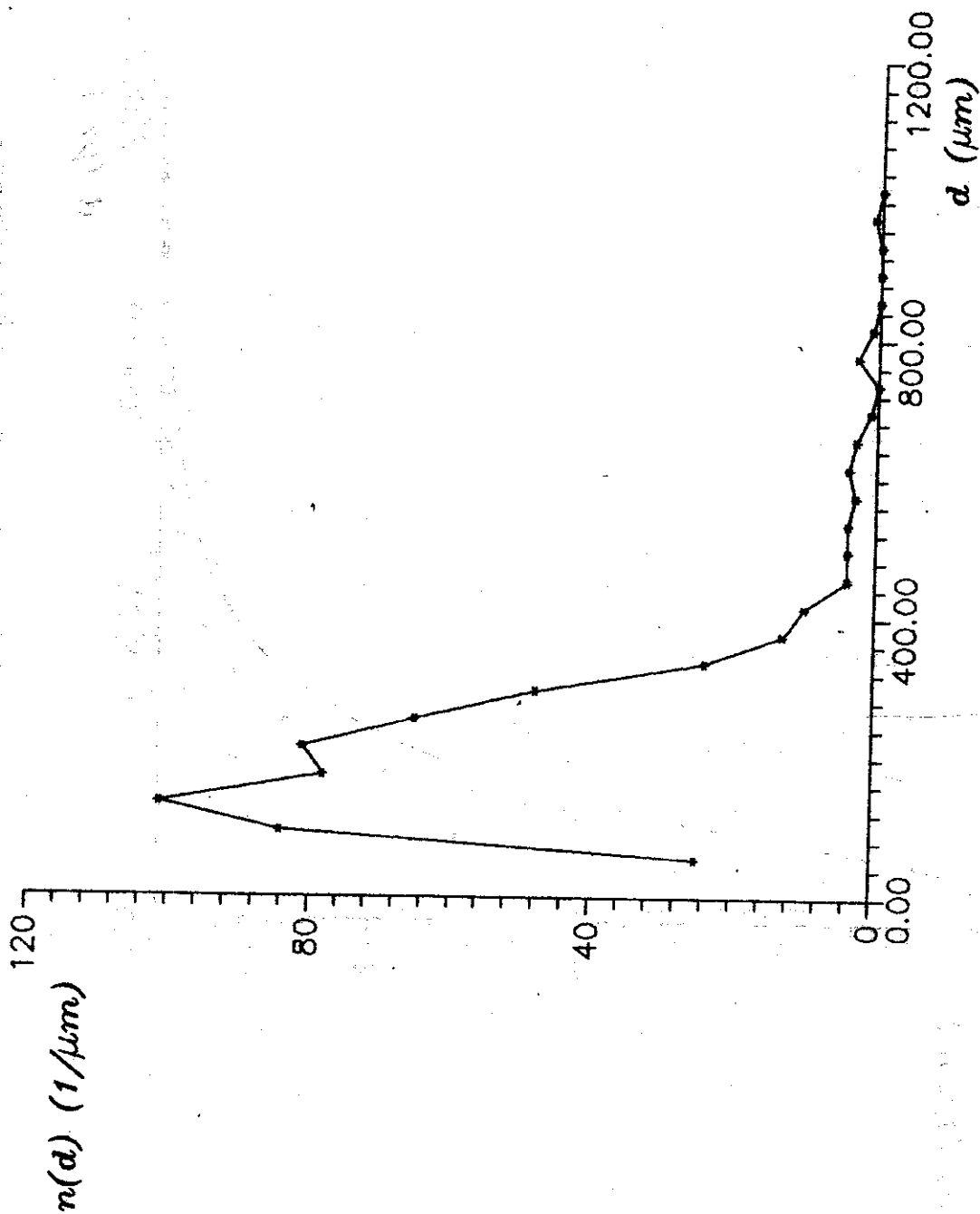


Figura 4: Función de distribución de gotas según el diámetro para $\Pi = 11.44$.

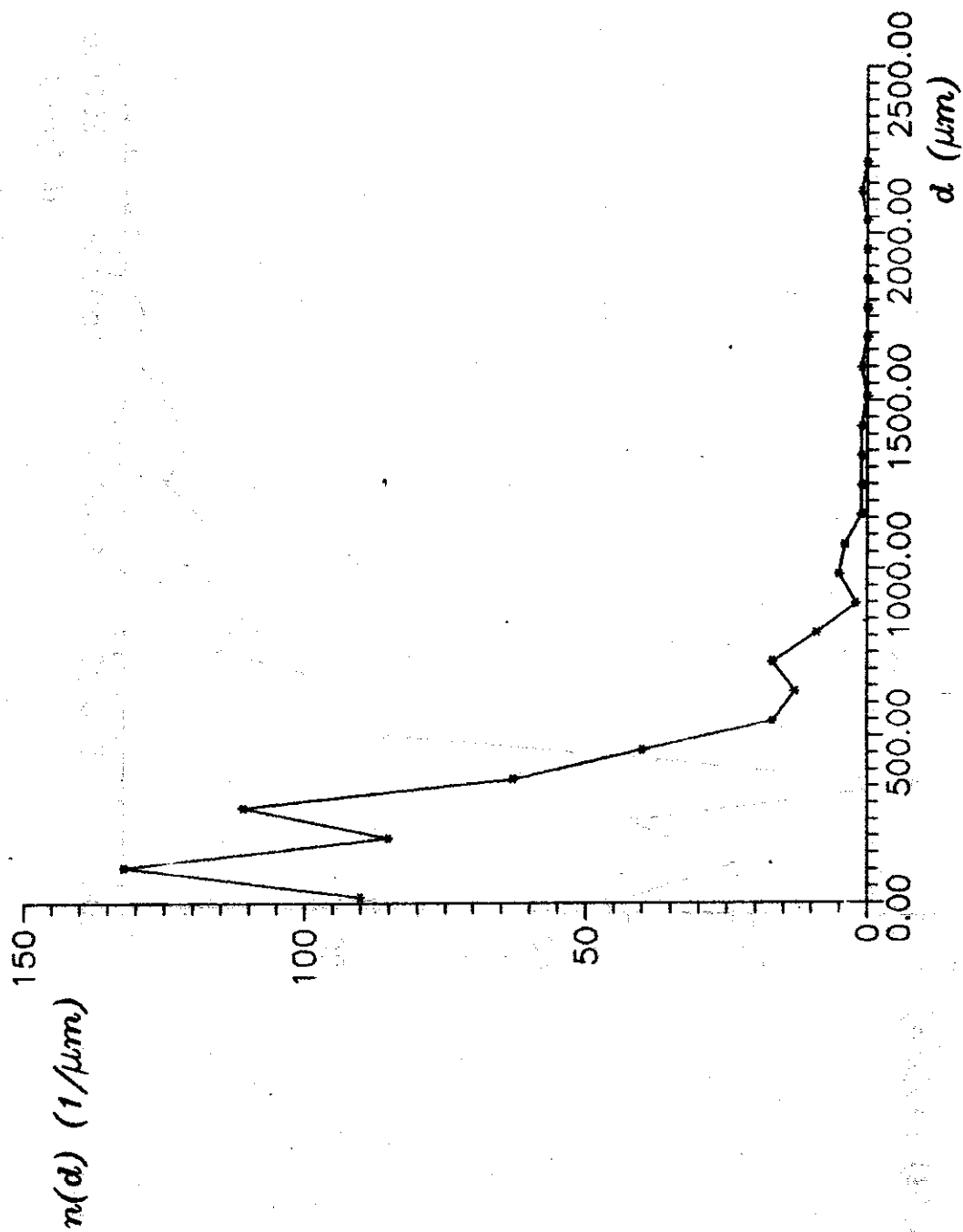


Figura 5. Función de distribución de gotas según el diámetro para $\Pi = 12.65$.

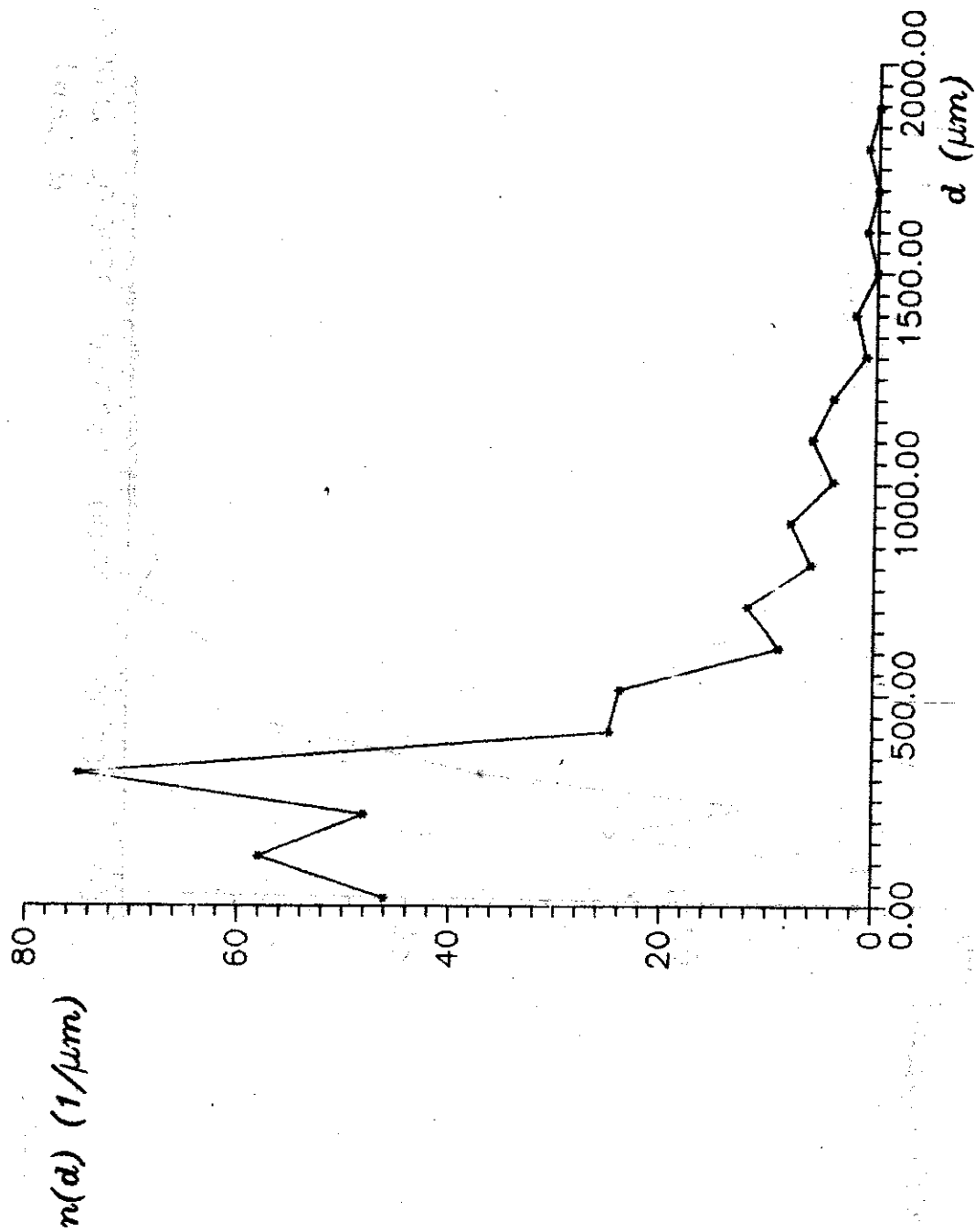


Figura 6. Función de distribución de gotas según el diámetro para $\Pi=14.45$.

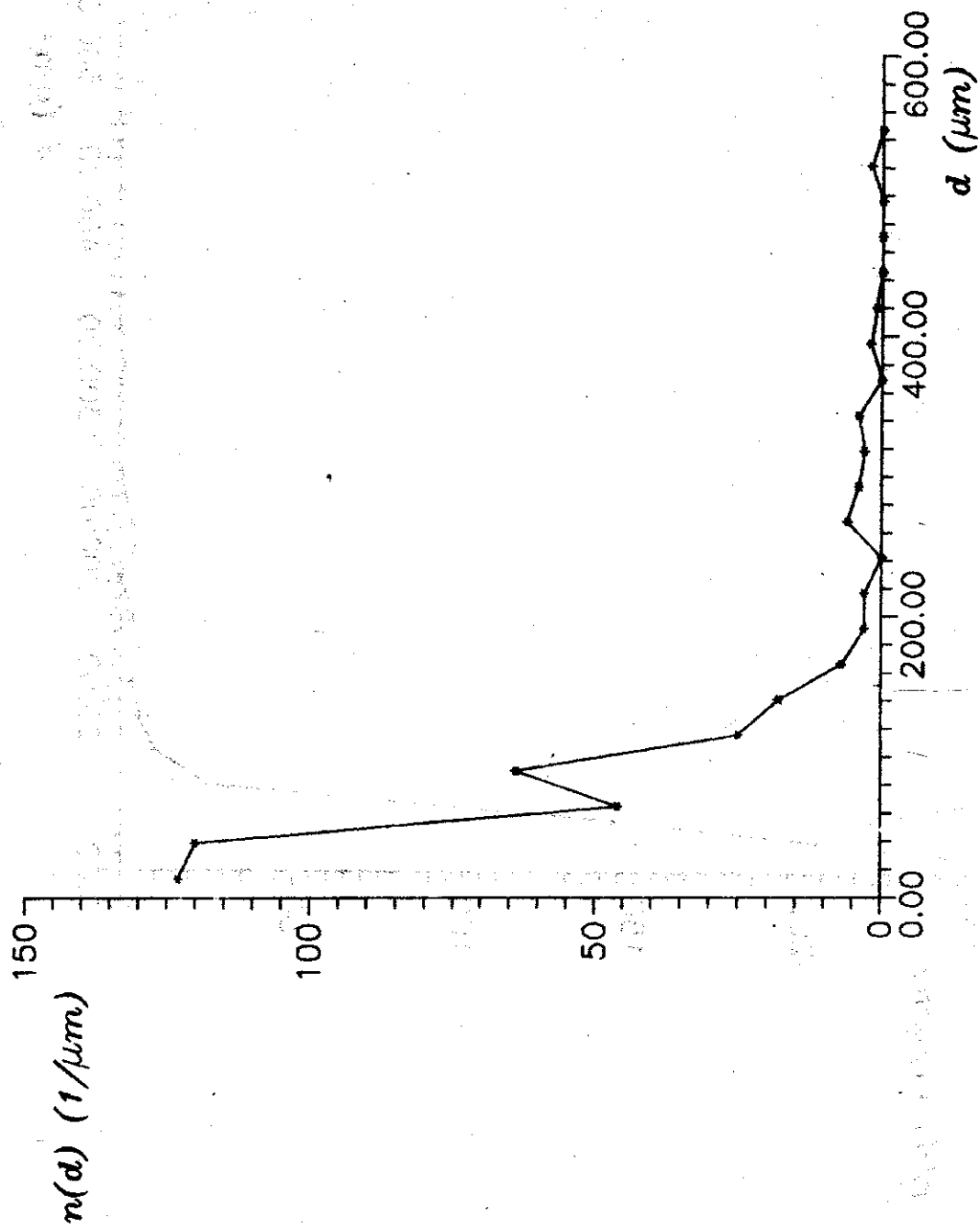


Figura 7. Función de distribución de gotas según el diámetro para $\Pi=18.07$.

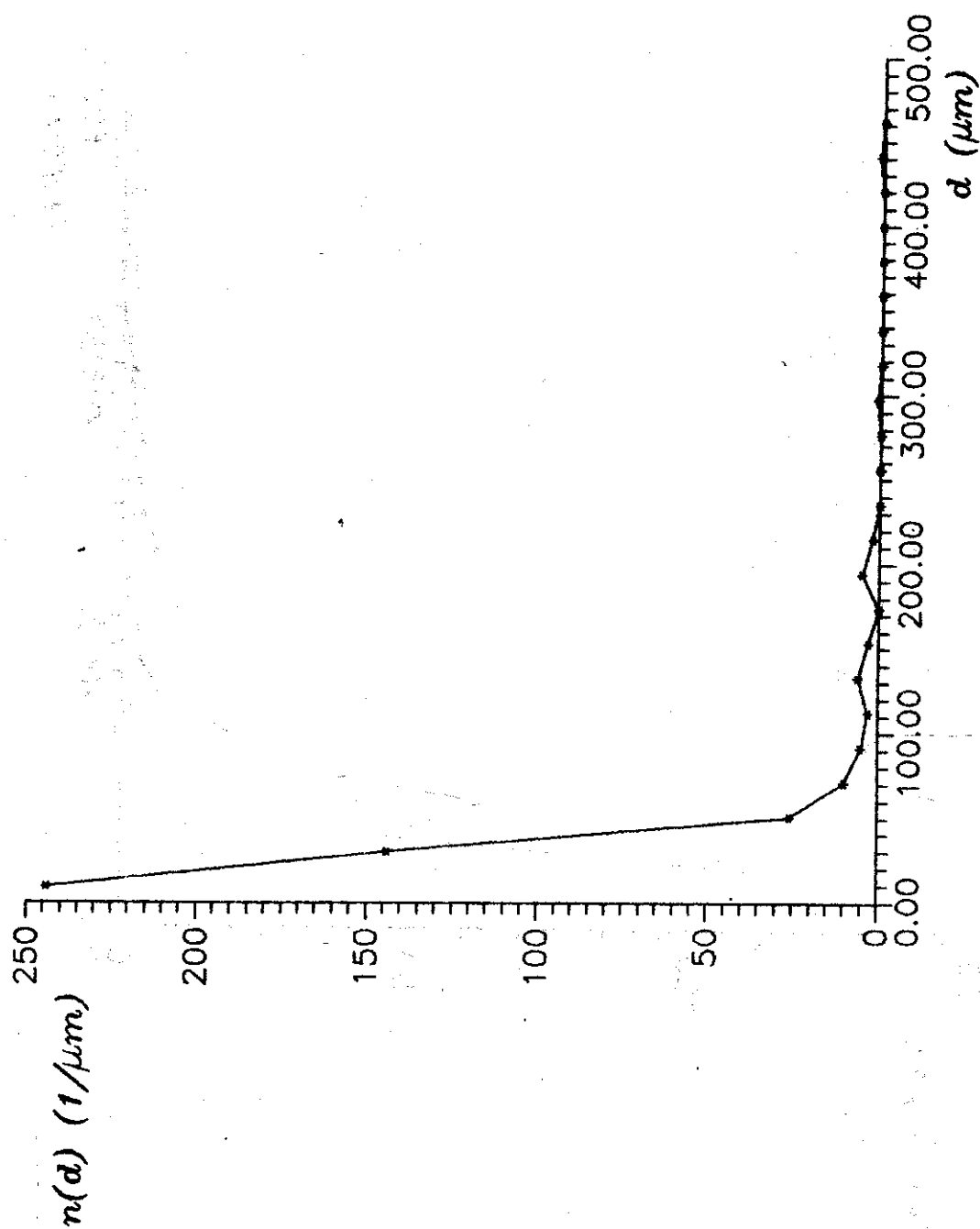


Figura 8. Función de distribución de gotas según el diámetro para $\Pi = 36.13$.

REFERENCIAS

G. Salvi, "La Combustión. Teoría y Aplicaciones", Dossat s.a., Madrid (1975).

R. H. Perry and D. Green, "Chemical Engineering Handbook", Ed. Revolucionaria, La Habana (1989).

X. Li, R. Tankin, Combustion Science and Technology 56,65 (1987).

"Proceedings of the Annual Meeting of the Division of Fluid Dynamics". Bull. of The American Physical Society, Texas, U.S.A., Nov. (1993).

O. Sotolongo, E. López y F. Barreras, Ciencias Matemáticas 11, 12 (1992)

ESTABILIDAD Y COMBUSTIÓN DE LAS EMULSIONES AGUA-COMBUSTIBLE

*Oscar Sotolongo . Yamir Moreno**

*Departamento de Física Teórica, Universidad de La Habana.

**Departamento de Física, I.S.P.J.A.E.

Resumen

Se elabora un modelo para calcular la sedimentación de agua en emulsiones agua-combustible. Se discute el proceso de fraccionamiento durante la combustión de las gotas de la emulsión mediante un enfoque fractal.

Abstract

A model for calculation of water sedimentation in water-oil emulsions is elaborated. The process of drop breaking during combustion is discussed applying a fractal viewpoint.

I- INTRODUCCIÓN

En la actualidad se ha generalizado el uso de las emulsiones de agua-combustible en muchos lugares del mundo. Las ventajas que tienen estas emulsiones se manifiestan en el aumento de la eficiencia de la combustión y la disminución de la contaminación ambiental [1]. Se han hecho numerosos estudios referentes a estas emulsiones [1-6], sin embargo, la dinámica de estas es poco conocida en forma general. En este trabajo se aborda el problema de su estabilidad y combustión.

II- ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES AGUA-COMBUSTIBLE.

Si se analiza la estabilidad sedimentacional de las emulsiones surge el problema de calcular la masa que se deposita en el fondo del recipiente que la contiene. En [7] se propone un modelo para las funciones de distribución de gotas y masa por radio a partir de consideraciones fenomenológicas, destacándose la energía de tensión superficial como principal causa de la formación de este sistema disperso. Estos resultados serán muy útiles en el presente trabajo. Sea H la altura de la columna de emulsión en el recipiente que la contiene y S el área de sección transversal de este. Suponiendo la precipitación

de las gotas debido a los efectos gravitatorios y a las fuerzas correspondientes a la presencia de dos fluidos con viscosidades diferentes y que ocurre sin desviarse de la trayectoria vertical y sin que se produzca coalescencia entre ellas. La intensidad I de la corriente de gotas a través de la sección transversal del recipiente es:

$$I(r) = \frac{dm}{dt} = V(r)\eta(r)S[\theta(t) - \theta(t - t_{dep})] \quad (1)$$

siendo en (1) t el tiempo para el cual se quiere calcular la masa depositada, θ la función de paso unitario, t_{dep} el tiempo que demoraría en precipitarse una gota que esté en la superficie y $V(r)$ y $\eta(r)$

$$V(r) = ar^2 \quad (2)$$

$$\eta(r) = C_1 \exp\left(-\frac{a}{r}\right) \quad (3)$$

la velocidad de caída de las gotas y la función de distribución de masa por radio; a , C_1 y α son constantes [8]. El tiempo de deposición es:

$$t_{dep} = \frac{H}{V(r)} \quad (4)$$

Integrando en el tiempo se obtiene:

$$M = S \int_{r_{\min}}^l \eta(r) V(r) \left(1 - \theta \left(t - \frac{H}{V} \right) \right) dr - SH \int_{r_{\min}}^l \eta(r) \theta \left(t - \frac{H}{V} \right) dr \quad (5)$$

siendo $r_{\min}$ el radio para el cual se incumplen las suposiciones hechas y l el tamaño de las gotas más grandes. Integrando en r (5) se obtiene:

$$M(T) = St \left[a C_1 l^3 E_4 \left(\frac{a}{l} \right) - U(l) \theta \left(t - \frac{h}{al^2} \right) + U \left(\sqrt{\frac{H}{at}} \right) + U(r_{\min}) \theta \left(t - \frac{h}{ar_{\min}^2} \right) \right] \quad (6)$$

siendo $E_4(a/l)$ la función Gamma incompleta de orden 4 y $U(r)$

$$U(r) = -a C_1 r \exp \left(-\frac{a}{r} \right) \left(\frac{r^2}{3} - \frac{ar}{6} + a^2 \right) + a C_1 a^3 \left[\ln \left(\frac{l}{r} \right) + \sum_{i=0}^{\infty} \left(-\frac{a}{r} \right)^i \frac{1}{ii!} \right] + \frac{H}{t} \left\{ C_1 r \exp \left(-\frac{a}{r} \right) + a C_1 \left[\ln \left(\frac{l}{r} \right) + \sum_{i=0}^{\infty} \left(-\frac{a}{r} \right)^i \frac{1}{ii!} \right] \right\} \quad (7)$$

La Fig.1 muestra el comportamiento de $M(t)$ en el tiempo. Como se puede apreciar en el mismo, al principio (valores pequeños de t) se va a sedimentar más masa y al final la masa depositada tiende a un valor límite correspondiente a la masa total de agua presente en la emulsión, cosa que era de esperarse.

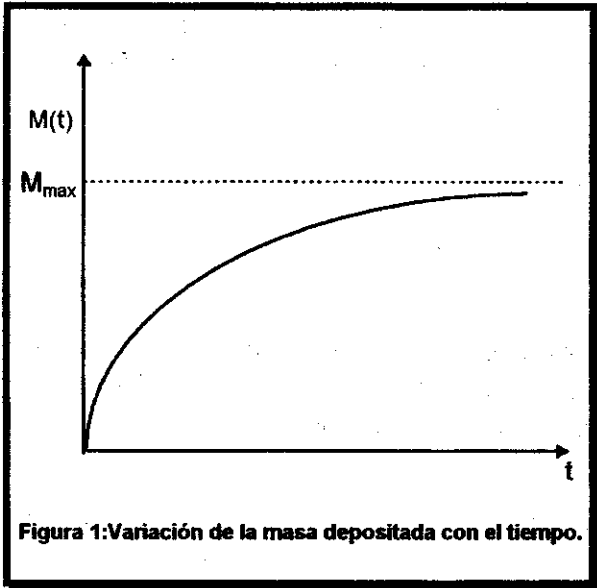


Figura 1: Variación de la masa depositada con el tiempo.

III- COMBUSTIÓN DE LAS EMULSIONES AGUA COMBUSTIBLE.

La importancia que tiene la tensión en la interfase agua-combustible en la dinámica de la combustión de emulsiones, y en particular, en las microexplosiones de gotas emulsionadas, quedó demostrada en [9] donde se plantea el surgimiento de burbujas de fase de vapor de combustible en dicha interfase y su posterior crecimiento como causa de la ruptura de la gota. Este fraccionamiento de la gota de combustible emulsionado es un proceso fundamental en la combustión y en general es poco conocido. El resultado de fraccionamiento de la gota es una colección de objetos similares (gotitas) de diferentes tamaños. El número de gotas con radio mayor que r (número cumulativo) sigue una ley del tipo:

$$N(r) \propto r^{-x} \quad (8)$$

donde x es un número que caracteriza la variación del número cumulativo. Suponiendo que en la ruptura una gota de radio unitario se fracciona en " p " partes iguales de radio:

$$r = \frac{1}{p^{1/3}} \quad (9)$$

(el cual está determinado por la conservación de la masa), en el enésimo acto se tendrá:

$$r_n = \frac{1}{p^{n/3}} \quad (10)$$

Además si en el primer acto de fraccionamiento quedan " i " gotas que no continúan fraccionándose (pasan a quemarse directamente) y siguen el proceso de ruptura " $p-i$ " gotas repitiéndose el proceso n veces, tiene lugar la relación para el número cumulativo de gotas:

$$N(r) = i + i(p-i) + i(p-i)^2 + \dots + i(p-i)^{n-1} \propto (p-i)^n \quad (11)$$

combinando (8), (10) y (11) se obtiene:

$$x = 3 \frac{\ln(p-i)}{\ln p} \quad (12)$$

De (12) se ve que $x < 3$ repitiéndose el resultado obtenido en [11] para procesos de fractura. El modelo se puede complicar más al extenderlo a

cadenas de fraccionamiento con eslabón primario de longitud L , i. e., una ruptura en p_1 partes dejando i_1 y luego cada una de las $(p_1 - i_1)$ que siguen el proceso se dividen en p_2 partes dejando i_2 y así sucesivamente. Entonces para el exponente crítico x se tendrá:

$$x = 3 \frac{\ln[(p_1 - i_1)(p_2 - i_2) \dots (p_l - i_l)]}{\ln(p_1 p_2 \dots p_l)} < 3 \quad (13)$$

Esto generaliza el modelo propuesto por Matsushita [1] a procesos de fractura con cadenas que contienen eslabones complejos en el proceso, nótese que siempre se obtiene $x < 3$ independientemente de la longitud de la cadena. Si el espacio considerado es de dimensión d se tendrá $x < d$. Se puede relacionar la condición de que la distribución de gotas por radio sea "autosemejante" (lo que frecuentemente se asocia con el término fractal) con x . La exigencia de completa autosemejanza, i.e., que la distribución de gotas observada sea igual a la observada a otra escala, es que el número cumulativo permanezca cumpliendo la misma ley de forma inalterable. Esto ocurre si $x=3$, o sea que la distribución sea fractal, pero ya se obtuvo que x siempre es menor que 3, lo cual se achaca en [11] a las limitaciones del modelo, sin embargo esto no es así. En efecto, si $N(r)$ es el número cumulativo, entonces el número de gotas con radio entre r y $r+dr$ será:

$$n(r) = -\frac{dN(r)}{dr} = \alpha x r^{-x-1} \quad (14)$$

siendo a la constante de normalización. El volumen de un objeto de dimensión fractal D es:

$$V = \omega r^D \quad (15)$$

siendo ω la constante de proporcionalidad. Entonces la distribución puede normalizarse con la condición:

$$\alpha x \int_0^R r^{-x-1-D} dr = R^D \quad (16)$$

De aquí se ve finalmente que para que la distribución sea normalizable, debe cumplirse que $x < D$ para así asegurar la convergencia de la integral (16). Esta condición obtenida para x es análoga a la hallada aquí ya que los fragmentos de la gota inicial son a su vez gotas con

dimensión $D=3$. Esto se comprobó en la práctica [12] lo que revela la existencia de criticalidad auto-organizada en la fragmentación de líquidos, de modo que las hipótesis de partida son correctas.

IV- CONCLUSIONES

Se obtuvo una fórmula explícita para el cálculo de la masa de agua en emulsiones agua-combustible, lo cual sirve como indicador de la estabilidad de la emulsión. Además se generalizó el modelo propuesto en [11] extendiéndolo a cadenas de fraccionamiento de longitud L . Por último parece ser que como en todo proceso de fractura, en el fraccionamiento de gotas el enfoque fractal parece ser el natural para estudiar este tipo de fenómeno.

V- Referencias

- M. Delgado y otros., "Primer Encuentro Nacional por la Eficiencia de la Combustión", La Habana (1990).
- P. Becher, "Emulsions: Theory and Practice", Reynold Corp. (1965)
- B. Shuckin y otros., "Química coloidal", Mir, Moscú (1990)
- C. Dyer et al., AMS REport 1271 (1976)
- R. Thompson and P. S. Katsulakos, Trans. I. Mar/E vol. 97, no.10 (1985)
- G. Ruckenstein et al., J. Colloid Science (1991)
- O. Sotolongo y Y. Moreno, enviado a Rev. Cub. de Física.
- Y. Moreno, Trabajo de Diploma, Universidad de la Habana (1993)
- O. Sotolongo y Y. Moreno, enviado a Rev. Ing. Mecánica.
- L. Morale y E. Rizo, Trabajo de Diploma, Universidad de Matanzas (1992)
- M. Matsushita, J. Phys. Soc. Japan vol. 54, no. 3 (1985)
- O. Sotolongo y otros., Phys. Rev. E 49, 5(1994)

SISTEMA PARA LA MEDICIÓN DE CUERPO ENTERO Y ESTIMACIÓN DE DOSIS POR DIFERENTES VÍAS DE IRRADIACIÓN EN UN GRUPO DE INFANTES DE ÁREAS AFECTADAS POR EL ACCIDENTE DE CHERNOBIL.

Cruz R., López Bejerano G.M., Arado J.O., Jova Sed L.A.
Centro de Protección e Higiene de las Radiaciones, Cuba.

RESUMEN

Desde 1990 grupos de niños procedentes de áreas afectadas por el accidente de Chernobil reciben atención médica en Cuba. Se presentan los resultados de las mediciones y la estimación de dosis realizadas a 4506 niños procedentes de las Repúblicas de Ucrania, Rusia y Belarus. Se describen las instalaciones, el equipamiento, los fantasmas de calibración y los métodos de estimación de dosis empleados. El 69% de los niños presentó una actividad corporal mayor que 105 Bq y en un 90% de los casos este parámetro fue inferior a los 20 Bq/kg. Los valores de actividad medida presentaron un carácter log-normal para cada región. La dosis total osciló entre 8.22-171.54 mSv con valores medios de unidades de mSv. Los resultados de estas estimaciones están en concordancia con otras evaluaciones internacionales.

ABSTRACT

Children coming from affected areas due to Chernobyl accident received medical assistance in Cuba since 1990. The results of measurements and dose estimation of 4506 children coming from Republics of Ukrainian, Russian and Belarus are presented. Installations, equipments, calibration phantoms and methods for dose estimation are described. The 69% of children presented body burden more than 105 Bq and for 90% of them, this parameter was less than 20 Bq/kg. The measured activities values have a log-normal character for each region. The total dose was in the range of 8.22-171.54 mSv with mean values of units of mSv. The results of dose estimation agrees with other international evaluations.

INTRODUCCIÓN

Como parte de la atención médica general que reciben en la República de Cuba un grupo de niños procedentes de zonas afectadas por el accidente de Chernobil el Centro de Protección e Higiene de las Radiaciones realiza estudios dosimétricos en los que se incluyen:

a) El montaje de las instalaciones para las mediciones de la actividad de ^{137}Cs presente en el organismo de los niños, el equipamiento y los fantasmas de calibración preparados, así como los resultados del procedimiento de calibración para infantes.

b) El estudio dosimétrico que comprende la estimación de la dosis de ^{131}I en tiroides, la estimación de dosis producto de la contaminación de ^{90}Sr en el terreno y el cálculo de las dosis efectivas integradas en 70 años producto de la incorporación de ^{137}Cs en el en el organismo de los niños asumiendo un modelo de incorporación crónica.

El estudio realizado abarca 4506 niños de las Repúblicas de Ucrania (69.3%), Bielorus (8.1%) y Rusia (22.5%) procedentes de 659 poblados y con edades entre 1 y 17 años.

MATERIALES Y MÉTODOS.

En la Ciudad de los Pioneros "José Martí" se instalaron dos contadores de cuerpo entero con blindaje parcial de sombra de 5 cm de plomo y geometría de camilla. En cada instalación se empleó un detector de NaI(Tl) de 150*100 mm y un analizador multicanal AMC-01 de fabricación nacional.

Para la calibración del sistema se utiliza un juego de simuladores formados por recipientes plásticos con los cuales se crearon fantasmas de diferentes pesos y tallas, que abarcan desde un niño de 5 Kg hasta el Hombre Dosimétrico de Referencia de 70 kg [1]. Los radionúclidos empleados en la calibración fueron emisores gamma con energías entre 511 y 1460 Kev :

^{85}Sr , ^{54}Mn , ^{137}Cs , ^{40}K . El fantoma utilizado para medir el fondo contiene la cantidad de potasio y calcio correspondiente a cada peso [2,3], con lo cual se hace más exacta la determinación del ^{137}Cs debido al mejor conocimiento del aporte del ^{40}K presente en cada niño. Para el caso de la eficiencia de detección determinada para cada fantoma fue ajustada por el método de mínimos cuadrados en dependencia de su relación peso/talla. Los valores de la eficiencia de detección y la actividad mínima detectable se presentan en la Tabla 1. El error de medición de actividad para un intervalo de confianza del 90 % se estima en un 32 %.

Tabla 1: Características de los Contadores de Cuerpo Entero empleados.

Radionúclido	Contador 1 ϵ (cps/Bq)*	AMD (Bq)**	Contador 2 ϵ (cps/Bq)	AMD(Bq)
^{137}Cs	3.09 E-3	105	2.66 E-3	126
^{40}K	1.63 E-3	1036	1.69 E-3	804

* Tiempo de medición 25 min.

** Simulador de Hombre Dosimétrico de Referencia.

La información preliminar para la estimación de dosis equivalente por irradiación externa se obtuvo a partir de una encuesta realizada a cada niño con el objetivo de conocer su ubicación geográfica, sus hábitos de alimentación y de vida en la etapa durante y posterior al

accidente. Las dosis se estimaron utilizando la información de publicaciones oficiales ucranianas y de otros organismos internacionales donde se presentaron valores de las tasas de dosis y contaminación superficial para las regiones de donde proceden los niños [4,5,6,7,8].

Los procedimientos para la estimación de dosis por irradiación externa para el primer año posterior al accidente incluye a los radionúclidos ^{90}Sr , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs . La estimación de dosis efectiva producida por el ^{90}Sr se limitó a un pequeño grupo de 314 niños de aquellas zonas donde se conocen los valores de contaminación del terreno con este radionúclido. Se aplicaron los factores de transferencia recomendados por UNSCEAR [9]. Las dosis absorbidas en tiroides producidas por ^{131}I se calcularon sobre la base de una estimación hipotética conociendo la relación en que se encontraba este radionúclido y el ^{137}Cs en el terreno. Se aplicaron los factores de transferencia para diferentes zonas con contaminación de superficie de ^{137}Cs [8,9]. Para el cálculo de la dosis por contaminación interna se empleó la metodología recomendada por la publicación 30 de la CIPR [10]. Este procedimiento está establecido para personas adultas; en el caso de estimación de dosis para niños es necesario tener en cuenta la masa del órgano de interés o de todo el cuerpo. Se asume un período de

tiempo de 70 años [11,12]. Tomando en cuenta las características físicas y metabólicas del ^{137}Cs el cálculo de dosis equivalente integrada en 70 años se realiza por la ecuación :

$$H_{70,T} = 1,6 \cdot 10^{-10} \left[U_{\text{CS}} \left(\frac{70}{m} \right) \text{SEE}_{\text{CS}} + U_{\text{BA}} \left(\frac{70}{m} \right)^{0.66} \text{SEE}_{\text{BA}} \right]$$

donde:

U.....es el número de transformaciones que

ocurren en todo el cuerpo en 50 años posteriores a la incorporación por Bq incorporado, debido a la desintegración del ^{137}Cs y el $^{137\text{m}}\text{Ba}$.

SEE...energía específica efectiva para adulto producida por desintegración del ^{137}Cs y el $^{137\text{m}}\text{Ba}$ respectivamente.

Todos los cálculos se efectuaron para el momento de estancia del niño en Cuba y como pronóstico en 70 años asumiendo que continúa habitando en la misma región. La estimación de dosis total incluye el aporte de cada uno de los procedimientos explicados

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los resultados generales de las mediciones realizadas se presentan en la Tabla 2 de acuerdo a las república de procedencia de los infantes. El mayor número de mediciones se realizó a los niños de Ucrania con el 70 % del total.

5% reciben dosis superiores a los 5 mSv. El máximo estimado para el período es de 1.42 mSv. El comportamiento de los valores de dosis tanto para el año de estudio como para el pronóstico en los 70 años es lineal. En el caso de la dosis efectiva producto del ^{90}Sr la distribución de los niños muestra que el 25% reciben dosis superiores a la unidad de mSv. Las dosis máximas no superan los 5 mSv. La estimación hipotética de la dosis absorbida en tiroides en algunas regiones evidenció valores de hasta 2 Gy. Debe señalarse que el cálculo es conservador producto de que se asume un

cociente $^{131}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ en el ambiente que se conoce

de manera general y no por localidad específica. Un 44% de los niños se estima recibieron dosis en tiroides superiores a 40 mGy. El cálculo de la dosis efectiva integrada por ^{137}Cs mostró que el 70% de los niños reciben dosis inferiores a 0.1 mSv. Los valores máximos estimados tienen valores de unidades de mSv. La distribución de niños por intervalos de dosis total evidenció que el 80% de los mismos reciben dosis totales

Tabla 2: Resultados generales de la mediciones de ^{137}Cs en el organismo de los niños para las tres repúblicas estudiadas.

República	Número de niños medidos	Mediciones con actividad total superior a AMD número %	Intervalo actividad total (kBq)	Intervalo actividad específica (Bq/kg)
Bielorus	367	324 (88.28)	0.1-8.47	1.5-363
Ucrania	3121	2239 (71.74)	0.1-31.82	1.5-565
Rusia	1018	548 (54.10)	0.1-11.53	1.5-195
Totales o Intervalos	4506	3111 (69.1)	0.1-31.82	1.5-565

En el 69% de los niños medidos se detectaron contenidos de actividad de ^{137}Cs en el organismo en valores superiores a la actividad mínima detectable. Los valores oscilaron entre 1.5 y 565 Bq/kg. Un 90 % de los niños medidos presentaron actividad específica inferior a 20 Bq/kg. La distribución de actividad tuvo un carácter logarítmico normal en cada una de las regiones estudiadas. La prueba de bondad de ajuste fue aceptada.

La distribución de niños por intervalos de dosis de irradiación externa para el cuarto año mostró que el 90% de los niños reciben por esa vía de irradiación dosis inferiores a 2 mSv, sólo el

inferiores a 5 mSv. Los valores máximos no sobrepasan los 0.2 Sv.

CONCLUSIONES.

Los niveles de contaminación interna en el universo estudiado oscila entre 1.5 y 565 Bq/kg, presentando un 90% actividades inferiores a 20 Bq/kg. La distribución de actividad medida tiene un carácter log-normal en cada una de las regiones estudiadas. Se realizaron estimaciones de dosis por diferentes vías de irradiación en el grupo de niños estudiados. La componente de dosis por irradiación externa es el mayor contribuyente a la dosis total con valores entre 3.6 y 87.5 mSv para 70 años. Las dosis hipotéticas de yodo en tiroides alcanzó valores de

hasta 2 Gy en algunas regiones. Las dosis internas de ^{90}Sr y ^{137}Cs alcanzaron valores de unidades de mSv. La dosis total se estimó entre 8 y 172 mSv con valores medios de unidades de mSv. Estos resultados están en concordancia con las evaluaciones de grupos de expertos internacionales {8}

REFERENCIAS.

Suomela M.: Whole body counters studies in Radiation Protection and Clinical Research. Institute of Radiation Protection. STL-A45. December 1983. Helsinki. Finland.

ICRP Publication 23. Report of the Task Group on Reference Man. Pergamon Press .1975.

Broosky A. Accuracy and detection limits for bioassay measurements in radiation protection. Statistical considerations. NUREG-1156, 1986.

URSS state Committee on the utilization of Atomic Energy. The Accident on the Chernobyl Nuclear Power Plant and its Consequences. Part I , II. 1986.

Medical Aspects of the Chernobyl Accident . IAEA TECDOC -516 Vienna 1989.

United Nations. Sources, Effects and Risk of Ionizing Radiation. United Nations Scientific

Committee on the Effects of Atomic Radiation. 1988 Report to the General Assembly with annex. United Nations sales publication E.88.IX.7. New York. 1988.

State Committee on Hydrometeorology. Data on Radiative Contamination in settlements of the Ukrainian SSR by ^{137}Cs and ^{90}Sr . Moscow 1989.

The International Chernobyl Project Assessment of Radiological Consequences and Evaluation of Protective Measures. Report by and International Advisory Committee. IAEA .Vienna .1991.

United Nations .Ionizing Radiation : Sources and Biological Effects .United Nations Scientific Committee on the effects of Atomic Radiation 1982 Report to the General Assembly with annexes. United Nations sales publication E.82.IX.8. New York.

ICRP Publication 30. Limits for intake radionuclids by workers. ICRP. Pergamon Press 1980!

ICRP Publication 10 A. The Assessment of Internal Contamination Resulting from Recurrent or Prolonged Uptakes. ICRP 1969.

Husak a kolektiv. Dozimetrie Vnitřních Záření. CVUT PRAHA 1986.

RESULTADOS DEL CONTROL DOSIMETRICO INDIVIDUAL EN LAS PRACTICAS DE MEDICINA NUCLEAR, GAMMATERAPIA Y ROENTGENTERAPIA EN EL PERIODO 1987-1992.

SUAREZ R.C.; DIAZ E.; ARADO J.O.; LOPEZ G.M.; MORALES J.A.

Centro de Protección e Higiene de las Radiaciones.Cuba.

RESUMEN

El trabajo describe los métodos empleados en el control dosimétrico individual de la exposición de los trabajadores ocupacionalmente expuestos a radiaciones ionizantes realizado centralizadamente por el Centro de Protección e Higiene de las Radiaciones y presenta los resultados obtenidos durante el período 1987-1992 en las prácticas de Medicina Nuclear, Gammaterapia y Roentgenterapia. Se constató que las dosis efectivas medias anuales por radiación externa no superan los 5 mSv, mientras que las dosis efectivas comprometidas medias producto de la incorporación de sustancias radiactivas al organismo es inferior a 1 mSv. Se observó que la distribución de dosis presenta un carácter logarítmico-normal para las prácticas de Medicina Nuclear y Gammaterapia, mientras que para la práctica de Roentgenterapia se caracterizó por tener más de un 95% del personal controlado con dosis recibidas inferior a 5 mSv.

ABSTRACT

The characteristics of the individual radiological surveillance, performed by the Center for Radiation Protection and Hygiene, are described. The results of personal monitoring in the 1987-1992 period for the nuclear medicine, gamma radiotherapy and roentgentherapy groups of workers are presented. In this period average annual effective dose was smaller than 5 mSv, while the average committed effective dose was bellow 1 mSv. Dose distribution had a lognormal character for the nuclear medicine and gamma radiotherapy groups of workers. In the roentgentherapy group more than 95 % of controlled workers received annual effective dose smaller than 5 mSv.

INTRODUCCION

El Centro de Protección e Higiene de las Radiaciones (CPHR) realiza centralizadamente desde 1987 el control dosimétrico individual de los trabajadores ocupacionalmente expuestos a las radiaciones ionizantes (TOE) en las prácticas de Medicina Nuclear, Gammaterapia y Roentgenterapia. El servicio brindado incluye el control de la exposición externa mediante el empleo de dosímetros filmicos y el control de la contaminación interna por ^{131}I con mediciones in vivo para los TOE de Medicina Nuclear.

El objetivo del servicio de dosimetría personal es evaluar la dosis que reciben los TOE y velar que no sean superados los límites permisibles recomendados por la Comisión Internacional de Protección Radiológica (CIPR) y establecidos en la legislación vigente en el país [1,2].

En el trabajo se exponen los métodos empleados en el servicio y se presentan los resultados obtenidos durante el período 1987-1992. Se realiza además, una caracterización por aplicaciones de las distribuciones de dosis por exposición externa.

MATERIALES Y METODOS

El control dosimétrico de la irradiación externa se llevó a cabo con la utilización de dosímetros filmicos. La caseta dosimétrica comercial de tipo "cuerpo entero" utilizada fue el modelo PD-1 de la firma checa VD DIPRA. El tipo de película empleada en el control fue hasta mediados del año 1991 el modelo ORWO RD 3-4 producida en la antigua República Democrática Alemana, el cual fue sustituido por el modelo Personal Monitoring 2/10 de la firma belga AGFA-GEVAERT.

La calibración con fotones se realizó en un haz calibrado de ^{137}Cs (la incertidumbre total σ en la distancia de referencia fue inferior a 5%). Se irradió con ángulo de incidencia 0° respecto a la normal de la película y la estimación de energía se realizó a partir de los cocientes de la dosis aparente que se obtiene en los sectores bajo los diferentes filtros. El intervalo de medición para radiación X se encuentra desde 0.06 mSv hasta 300 mSv y para radiación gamma desde 0.2 mSv hasta 3 Sv. Para la determinación de la contaminación interna por ^{131}I se realizaron mediciones "in vivo" con la utilización hasta el año 1991 de un detector de centelleo de NaI(Tl) de dimensiones 63 x 63 mm, mientras en el año 1992 se empleó uno de 40 x 40 mm. El espectro fue colectado en un analizador de 1024 canales. La calibración del sistema se realizó con un simulador (fantoma) de cuello de un material tejido equivalente y fuentes radiactivas del radionúclido en cuestión, con un error en la actividad nominal de $\pm 15\%$. El error en la medición de la actividad se estimó en 25% para un intervalo de confianza del 95%. Para el cálculo de dosis por contaminación interna se utilizaron los modelos metabólicos recomendados por la CIPR [3,4,5].

El servicio de dosimetría filmica realizó el intercambio de películas mensualmente hasta el año 1990. A partir de 1991 y sobre la base de una propuesta de optimización del Servicio, se extendió el período de control a 3 meses. En el servicio de dosimetría interna el contenido en tiroides de ^{131}I se controló mensualmente. La información obtenida se almacenó en bases de datos y se le envió al término de cada período de control, un informe a la entidad empleadora de cada trabajador con el resultado del control dosimétrico.

La evaluación de la distribución de las dosis recibidas en cada práctica debido a la exposición externa, se realizó por bandas o gamas de dosis cuya amplitud varió en 1 mSv para valores entre 3 y 10 mSv, 5 mSv entre 10 y 20 mSv y 10 mSv para valores superiores a 20 mSv. Para cada gama de dosis se determinó la frecuencia relativa acumulativa, FAg, la dosis efectiva colectiva en la gama, Hcg y la fracción de la dosis efectiva colectiva por encima de la gama de dosis en cuestión, Fg.

Con vistas a evaluar el carácter de la distribución de dosis en las diferentes

aplicaciones, se verificó en cada caso si los resultados de la frecuencia relativa acumulativa FAg se correspondían con una distribución logarítmico normal [6]. Para ello se realizó un ajuste por regresión lineal entre los valores de FAg y el logaritmo natural del extremo superior de dosis en la gama, Hg. A partir del ajuste, se calcularon la media μ y varianza σ^2 de la distribución log-normal así como los valores de frecuencia relativa acumulativa esperados en cada gama, empleando para ello la distribución estándar normalizada [7]. Se aplicó la prueba no paramétrica de bondad de ajuste Kolmogorov-Smirnov para un nivel de confianza de 0.95 como criterio para el establecimiento del carácter logarítmico-normal de la distribución. En los casos en que la prueba confirmaba la hipótesis de logaritmo-normalidad, se compararon los valores reales de dosis colectiva en cada gama con los calculados a partir de los parámetros de la distribución logarítmico-normal.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los valores de dosis efectivas medias por práctica ocupacional (Tabla 1) evidencian que las prácticas de mayor dosis media son las de Medicina Nuclear y Gammaterapia. En ninguno de los casos se sobrepasa el valor de 5 mSv y la dosis media en estos años oscila entre 0.7 y 4.4 mSv.

Es necesario señalar que a los trabajadores, cuyos dosímetros no sobrepasan el nivel de velo (nivel mínimo de detección) se le asigna una dosis igual a 0.06 mSv para los trabajos con rayos X y 0.2 mSv para el resto de los trabajos. Esto significa para un intercambio mensual de películas, valores de dosis anuales de hasta 0.7 mSv y 2.4 mSv respectivamente. Para un intercambio trimestral estos valores de dosis disminuyen en tres veces, lo cual explica la disminución en algunos casos de la dosis efectiva media en los años 1991 y 1992 con respecto a los anteriores.

En cuanto al monitoreo personal de la contaminación interna en todos los años se detectaron incorporaciones de ^{131}I en el organismo de los TOE en más del 45% de las mediciones realizadas (Tabla 2), incrementándose este parámetro en el transcurso de estos años.

Tabla 1 : Resultados del control dosimétrico individual por dosimetría filmica.

Año	Prácticas Ocupacionales	Número de TOE controlados	Dosis efectiva media (mSv)	Dosis colectivas (Sv-h)	TOE con dosis superiores a 15 mSv	Dosis máxima (mSv)
1987	Medicina Nuclear	128	3.21	0.411	1	16.6
1988		124	3.16	0.392	0	14.0
1989		141	4.33	0.611	4	24.3
1990		168	3.89	0.654	3	25.1
1991		217	2.44	0.530	1	15.3
1992		153	3.25	0.498	4	34.8
1987	Gammaterapia	168	3.19	0.536	1	16.8
1988		169	3.60	0.609	2	16.1
1989		175	3.59	0.628	4	21.4
1990		151	4.06	0.613	5	42.7
1991		172	2.39	0.411	2	17.1
1992		186	1.94	0.360	1	26.3
1987	Roentgenterapia	15	2.49	0.037	0	4.8
1988		18	1.28	0.023	0	3.3
1989		35	1.42	0.050	1	16.7
1990		8	0.72	0.006	0	0.7
1991		17	2.55	0.043	0	14.2
1992		19	1.34	0.025	0	11.4

La dosis equivalente comprometida media oscila en el intervalo entre 2.5 y 28.8 mSv. Los valores de las dosis efectivas comprometidas medias cumplen con el intervalo de dosis media normal de 0-10 mSv recomendado por el Comité Científico de las Naciones Unidas [8], no superando el nivel de 1 mSv.

El comportamiento de la dosis colectiva está en relación directa con el número de TOE en cada práctica lo cual se observa en el período de 1987 a 1990. En general, para todos los años estudiados la dosis colectiva no sobrepasa los 0.65 Sv-hombre. Solamente 29 trabajadores de un total de 2064 han excedido los 3/10 del límite permisible de dosis anual; las prácticas de Medicina Nuclear (13) y Gammaterapia (15) presentan la mayor cantidad de casos. Ningún trabajador ha sobrepasado el límite permisible de dosis de 50 mSv establecido para un año.

Con relación al carácter de la distribución de dosis, la hipótesis de igualdad entre la distribución real y la distribución teórica log-normal, sometida a la prueba Kolmogorov-Smirnov, fue aceptada únicamente en los casos de Medicina Nuclear y Gammaterapia.

En las aplicaciones de Medicina Nuclear y Gammaterapia se observa una correspondencia de las distribuciones reales con la logarítmica-normal hasta valores de dosis que oscilan entre 10 y 20 mSv. La comparación entre los valores de Hcg reales y calculados, mostró (en la gama inferior a 3 mSv) valores reales hasta aproximadamente 3 veces superiores a los calculados. En el resto de las gamas las desviaciones son de $\pm 80\%$ aproximadamente.

Los valores de dosis efectivas medias anuales

Tabla 2 : Resultados del control dosimétrico individual por dosimetría interna para ^{131}I .

Año	Número de TOE controlados	Mediciones realizadas	Por ciento de incorporación detectadas	Dosis Equival comprometida media (mSv)	Dosis efectiva comprometida media (mSv)
1987	66	221	49.3	2.98	0.09
1988	97	614	62.7	9.85	0.30
1989	82	387	51.4	18.27	0.54
1990	83	199	74.8	2.50	0.08
1991	104	234	76.0	28.76	0.75
1992	82	112	96.4	12.78	0.43

recibidas por los TOE en ningún caso sobrepasan los 5 mSv, valor para el cual la frecuencia acumulativa resulta en todas las aplicaciones superior al 80%.

No se observan tendencias significativas de aumento en las dosis medias con los años en ninguna de las aplicaciones. Esta situación refleja la efectividad de las medidas de protección radiológica implementadas en cada práctica y del sistema de supervisión en su conjunto.

CONCLUSIONES

Se comprobó, para cada práctica ocupacional estudiada, que la dosis efectiva media por irradiación externa en todos los años no sobrepasa en ningún caso los 5 mSv y de manera general oscila entre 0.7 y 4.3 mSv. Las dosis equivalentes efectivas comprometidas medias, producto de la contaminación interna, están por debajo de 1 mSv. Los límites de dosis establecidos por la legislación vigente en el país son cumplidos en las prácticas.

La distribución de las dosis recibidas en la práctica Roentgenterapia no presenta carácter funcional definido y se caracteriza por tener más de un 95% del personal controlado recibiendo una dosis inferior a 4 mSv. En las prácticas de Medicina Nuclear y Gammaterapia la distribución presenta un carácter logarítmico normal hasta valores de dosis que van de 10 a 20 mSv.

REFERENCIAS

Reglas Básicas de Seguridad. NC-6901/81. Comité Estatal de Normalización. La Habana, 1981.

International Commission on Radiological Protection. Publication 26. Recommendations of the ICRP. Annals of the ICRP, 1977.

International Commission on Radiological Protection. Publication 30. Limits for Intakes of Radionuclides by Workers. Annals of the ICRP 2. 1979.

Assessment of Radiactive Contamination in Man, STI/PUB 674. OIEA, Viena, 1985.

International Commission on Radiological Protection. Publication 54. Individual Monitoring for Intakes of Radionuclides by Workers: Design and Interpretation, 1988.

Comité Científico de las Naciones Unidas, Informe del Comité Científico de las Naciones Unidas para el Estudio de las Radiaciones Atómicas. Naciones Unidas. Nueva York 1977.

Ostel Bernard Estadística Aplicada. Editorial Científico- Técnica. La Habana, 1974.

United Nations. Ionizing Radiation: Sources and Biological Effects. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, 1982. Report to the General Assembly, with Annexes. United Nations Sales Publication E 88. IX.7. United Nations, New York, 1988.

MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES SUPERCONDUCTORAS DE CAPAS DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ EXPUESTAS A LA ACCIÓN DE LAS RADIACIONES GAMMA.

Antonio Leyva*, Mario Mora*, Guido Martín*, Alberto Martínez**

*Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear. ** Instituto de Ciencia y Tecnología Nucleares.

RESUMEN:

Se presentan los resultados del estudio de los efectos provocados por la radiación γ de 1.33 MeV hasta la dosis de 450 KGy sobre la temperatura crítica, resistividad, densidad de corriente crítica y energía de activación de los centros de anclaje en capas gruesas de YBCO. Los principales mecanismos que a nivel microscópico intervienen en los efectos observados son analizados en este trabajo.

ABSTRACT:

The results of the study of the effects caused by the 1.33 MeV γ irradiation in doses up to 450 KGy on the critical temperature, resistivity, critical current density and pinning activation energy in YBCO thick films, are presented. The principal microscopical mechanisms causing the observed effects are also analyzed.

INTRODUCCIÓN.

El empleo creciente de dispositivos en base a materiales superconductores de altas temperaturas (SCAT) en disímiles ramas de la ciencia y la técnica, donde se incluyen esferas en las que las condiciones radiacionales son agresivas, hace que muchos especialistas dirijan sus esfuerzos a tratar de dilucidar los efectos que producen las radiaciones ionizantes sobre estos materiales y mediante qué mecanismos actúan.

Una parte de estos trabajos son dedicados a la interacción de las radiaciones γ con los SCAT, por ser estas muy abundantes en cualquier medio y porque, aunque su acción es generalmente indirecta, sí puede provocar sensibles daños para diferentes dosis y energías. Por ejemplo, la radiación γ de energía 1.33 MeV proveniente del Co^{60} al interactuar con el material puede dar origen a electrones de Compton con una energía cinética de hasta 1 Mev capaces de desplazar de su posición a los átomos más débilmente enlazados en la estructura, que para el YBCO son los oxígenos

(~ 30 eV de energía umbral), provocando el surgimiento de vacancias que juegan un importantísimo rol en las propiedades de estos materiales.

Los autores de [1] reportan la disminución ligera de la temperatura de transición y el aumento de la densidad de corriente crítica intragranular (J_{cg}) de cerámicas SCAT del tipo YBCO para dosis de hasta 600 Gy de radiación γ del Co^{60} .

Otros autores como [2,3] observan el constante deterioro del material superconductor y por consiguiente de sus propiedades con la dosis de exposición, resultados opuestos a los de algunos como [4] que observan que en el proceso de irradiación no sólo se mantienen inalterables las propiedades del SCAT, sino que en condiciones específicas se logran fortalecer.

En [5], donde se exponen cerámicas YBCO y BSCCO hasta dosis de 725 kGy, la situación es más compleja con momentos de fortalecimiento y/o debilitamiento de las propiedades superconductoras.

En general se puede hablar de un cuadro muy diversificado y en muchos casos contradictorio en estos estudios, donde incluso se habla de la existencia de un "efecto de muestra" [6].

En el presente trabajo se reportan los resultados obtenidos en el proceso de irradiación de capas gruesas SCAT del tipo YBCO con una fuente de Co^{60} .

EXPERIMENTO.

Las capas fueron preparadas por "spray-pirólisis" según se reporta en [7]. El grosor de las mismas osciló entre 10 y 15 μm .

Las propiedades galvanomagnéticas, así como las temperaturas de transición fueron medidas con el empleo de un criostato de N_2 líquido equipado de una bobina inductora y un sistema de medición basado en un arreglo de cuatro contactos [8].

Se estimó la energía de activación por el método reportado en [9] para dos valores diferentes de corriente (I_{bias}); un caso igual a la corriente crítica de la capa I_c y otro para 100 mA.

La irradiación se realizó a temperatura ambiente, en una cámara gamma modelo MPX- γ -25M dotada de una fuente de Co^{60} y calibrada a una potencia de dosis de 6.08 $\text{Gy} \cdot \text{min}^{-1}$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

A medida que transcurre el proceso de irradiación de las capas y debido al lento y constante deterioro, en primer lugar de las fronteras intergranulares, se observa un paulatino incremento de la resistividad óhmica ρ . En la Figura 1 se muestra como ρ , determinada a tres valores diferentes de temperatura, va a tener un comportamiento monótono creciente durante todo el proceso de irradiación, contrario a lo obtenido por los autores de [6], y que indica que ciertamente se forman centros de dispersión de electrones que afectan la conductividad general del material. En esto influyen no sólo los defectos que en la zona se crean, sino también la acumulación de estos procedentes del interior de los granos y que migraron hacia la superficie.

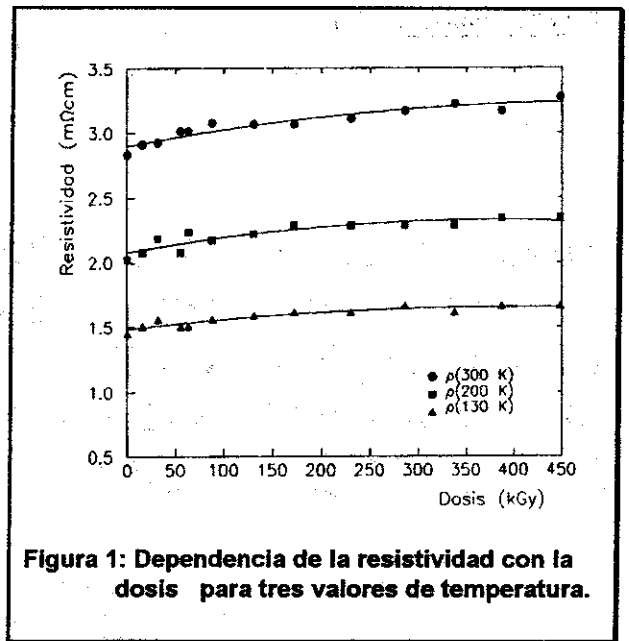


Figura 1: Dependencia de la resistividad con la dosis para tres valores de temperatura.

Otra evidencia que indica el deterioro de las juntas lo constituye el comportamiento de las pendientes de las curvas de las características voltampericas (Figuras 2 y 3). Tomando convencionalmente como ajuste de estas curvas la dependencia del tipo $V = kI^n$ [15], se observó que n , parámetro reflejo de la calidad de la red de juntas intergranulares, disminuye su valor a medida que aumenta la dosis de exposición.

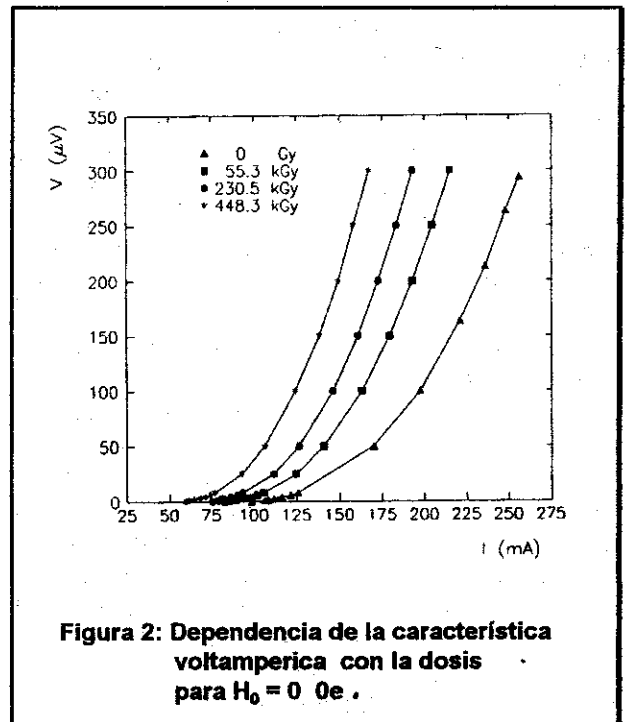


Figura 2: Dependencia de la característica voltamperica con la dosis para $H_0 = 0 \text{ Oe}$.

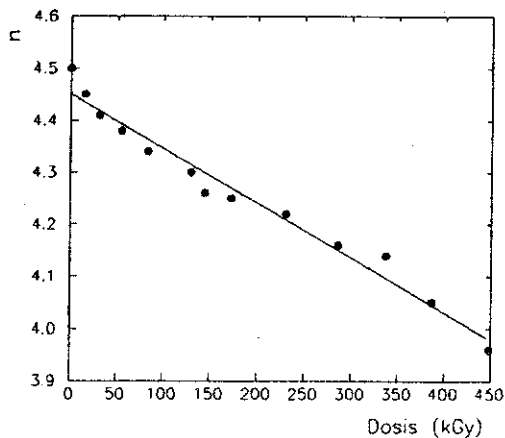


Figura 3: Dependencia del parámetro n con la dosis para $H_0 = 0e$.

El comportamiento de las temperaturas características con la dosis muestra un cuadro con dos etapas bien delimitadas como se aprecia en la Figura 4. Primeramente ocurre una elevación de los valores de las temperaturas a medida que avanza el proceso, hasta un límite que se encuentra entre 120 y 150 kGy y que se pudiera considerar de saturación. En este momento la temperatura crítica (T_c) ha alcanzado un valor que supera en 2 K al inicial. A continuación se inicia una paulatina y constante caída T_c que se hace más abrupta a partir de ~ 250 kGy.

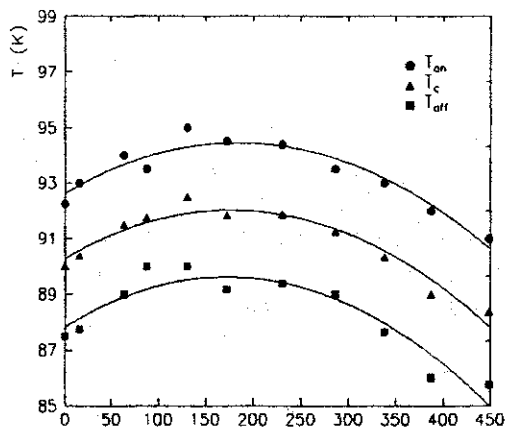


Figura 4: Dependencia de las temperaturas características de la transición con la dosis.

Esto corrobora lo expuesto en [9] sobre la habilidad de las radiaciones ionizantes de estimular cierto orden de equilibrio en la red cristalina. Este supuesto ordenamiento puede asociarse por ejemplo a la redistribución de oxígenos desde las posiciones O(5) a las O(4) [6]. Alcanzada esta situación y con el incremento de la dosis absorbida se sobredopa de defectos la estructura y comienza el proceso de deterioro de la T_c .

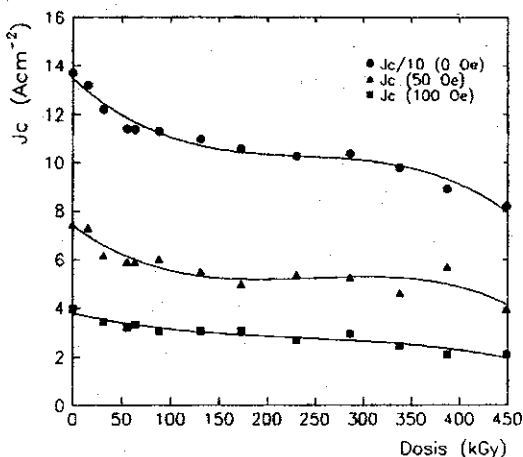


Figura 5: Dependencia de la J_c con la dosis para tres valores de H_0 .

En cuanto a la dependencia de la densidad de corriente crítica de transporte (J_c) con la dosis de irradiación se apreció el cuadro presentado en la Figura 5 con un comportamiento muy similar para los tres valores de campo estudiados. En un primer intervalo que se extiende hasta ~ 60 kGy ocurre una disminución de la J_c que pudiéramos relacionar precisamente con el inicio del deterioro de las zonas de los enlaces débiles en el material granular con la correspondiente disminución de la conductividad. Le continúa un segundo intervalo en el cual se suaviza sensiblemente la caída de J_c hasta ~ 250 KGy. Ya a estas dosis T_c ha alcanzado su máximo valor por lo que su efecto sobre la J_c es más fuerte dando lugar a que la concurrencia entre este fenómeno, que refuerza la superconductividad y el analizado anteriormente que la debilita, provoque el comportamiento indicado. Finalmente, al iniciarse el deterioro del ordenamiento estructural con la consiguiente caída de T_c , la J_c comienza de nuevo una monótona y sensible disminución que debe

culminar con la desaparición de la superconductividad.

Muy interesante fue el resultado obtenido en la estimación de la E_a de los centros de anclaje o "pinning". En primer lugar se observó, que en cada una de las mediciones apareció siempre una primera componente (Figuras 6 y 7) que distaba mucho de ser el clásico decaimiento exponencial de la relajación [10,11] y que como plantea [12] tampoco es logarítmico y que algunos asocian a la presencia de supercorrientes fantasmas que se producen por la inducción del campo que se desconecta al comenzar la medición. Los autores de [12] determinan que ya a los 5 segundos de iniciada la medición debe haber desaparecido este efecto; nosotros lo observamos durante un período mucho mayor, existiendo evidencias de que la forma de la señal en los primeros momentos de la medición se ve muy afectada por las condiciones experimentales.

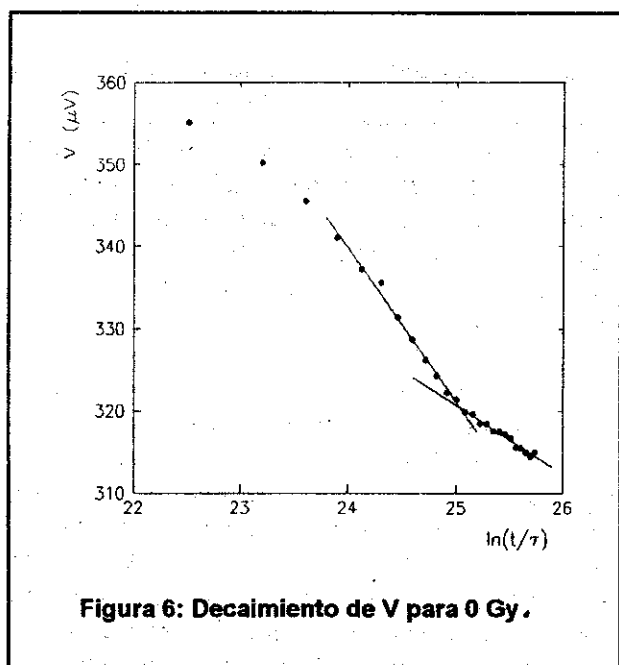


Figura 6: Decaimiento de V para 0 Gy .

Fue observada a bajas dosis (hasta ~ 50 kGy) la presencia de dos componentes exponenciales de la relajación (Figura 6), bien definidas y que a medida que transcurre el proceso de irradiación se diferencian más, llegando una de ellas a aparentemente desaparecer, mientras que la otra, la más lenta, se hace predominante (Figura 7).

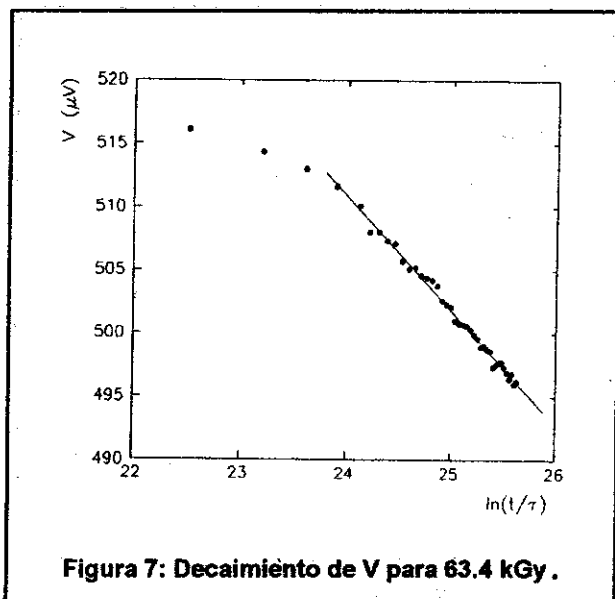


Figura 7: Decaimiento de V para 63.4 kGy .

A la componente más rápida contribuyen los centros de anclaje de energías más bajas. Estos centros van a estar constituidos, entre otros, por defectos puntuales localizados tanto dentro como fuera del grano y que con el avance del proceso de irradiación se recombinan para desaparecer o se unen para formar otros defectos más grandes, estables y probablemente más energéticos. Dentro de este grupo de defectos pudiéramos mencionar a las vacancias, fundamentalmente de O_2 , en las zonas de los planos de CuO_2 [13], así como en las cadenas Cu-O, con la diferencia que en la primera se hace más difícil cualquier efecto de recombinación u otro que las modifique debido a la alta energía umbral de desplazamiento de los átomos y a resultar una zona de difícil difusión.

La componente más lenta de la relajación se hace corresponder con los centros de anclaje más fuertes que existen en el todo el material. Aquí tenemos, entre otros, a las dislocaciones, los planos gemelos, las superficies de las fronteras y los defectos longitudinales y superficiales que existen o se pueden formar, por ejemplo, debido a la acumulación de vacancias de O_2 generadas por la radiación en las zonas de las cadenas Cu-O. También se catalogan como fuertes centros de anclaje algunas características estructurales del material que sin ser defectos de la red sí han demostrado su función en este fenómeno, como por ejemplo, las zonas comprendidas entre las parejas de planos de CuO_2 [14].

La persistencia de esta componente luego de las irradiaciones permite concluir que los centros de anclaje de tal tipo no sólo se mantienen sino que aumentan su energía como se observa en la Figura 8 donde se muestra que la tendencia general de la E_a hasta la dosis estudiada es hacia el crecimiento, lo cual indica que la J_{cg} puede incrementarse no solamente a bajas dosis [1], sino también a altas dosis.

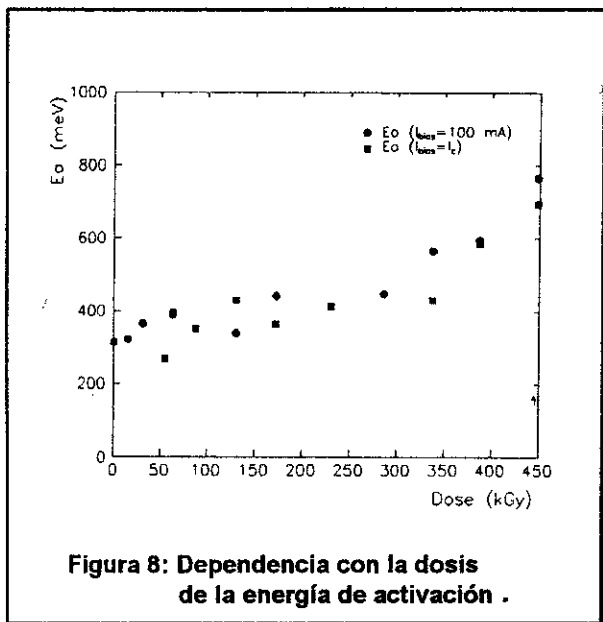


Figura 8: Dependencia con la dosis de la energía de activación.

Por último destacamos el hecho que los resultados obtenidos en este estudio no muestran una apreciable dependencia de los valores de la E_a de la magnitud de la I_{bias} escogida.

CONCLUSIONES.

El estudio realizado de los principales efectos que provoca la radiación γ del Co^{60} en las capas granulares de YBCO permitió arribar a las siguientes conclusiones:

- Para bajas dosis T_c se ve favorecida por la acción de la radiación pues se estimula el ordenamiento estructural. Un tiempo de exposición más elevado trae consigo la formación excesiva de defectos que afectan la red y conllevan al decaimiento de T_c .
- Durante toda la irradiación los valores de J_c disminuyeron sostenidamente, diferenciándose claramente tres etapas caracterizadas por la concurrencia de al menos dos fenómenos.
- La ρ mostró un constante incremento con la dosis, consecuencia del ininterrumpido deterioro de los

enlaces débiles y afectaciones en la estructura granular.

- Aumentó la E_a como resultado del incremento de la efectividad de los centros de anclaje existentes y los provocados por la radiación. Los valores medidos de E_a mostraron su independencia de la I_{bias} seleccionada.

REFERENCIAS

- Timko M., Matas S., Zentko A., et al, Journal of Alloys and Compounds, 195, p. 659, (1993).
- J. Geerk, G. Linker, O. Meyer, et al, Z. Phys. B, 67, p. 507, (1987).
- S.A. Davydov, A. E. Kerkin, A. V. Marmelshtein, et al, Fiz. Metallrov i Metallovedenie, 64, 309, (1987).
- B. B. Boiko, F. P. Korshunov, G. V. Gatal'skii, et al, phys. stat. sol. (a), 107, p. k139, (1988).
- Leyva A., Suárez J.C., Mora M., et al, phys. stat. sol. (a), 134, p. K29, (1992).
- G. Yu. Polyak, R. Kh. Tikhvatulin, K. G. Chan, E. M. Gasanov and E. M. Ibragimova, phys. stat. sol. (a), 122, p. k45 (1990).
- Mora M., Leyva A., Rubio E., et al, Nucleus, 17, p. , (1994).
- Cruz C.M., Leyva A., Suárez J.C., et al, CEAC-R 1/91, (1991).
- Y. Nishi, S. Takagi and K. Yasuda, Phys. Letters A, 141, p. 294, (1989).
- P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett., 9, p. 309, (1962).
- M. R. Beasley, R. Labusch and W. W. Webb, Phys. Rev., 181, p. 682, (1969).
- M. Prester and Z. Marohnic, Preprint of work resented at Critical Currents Vienna'92, (1992).
- C. J. van der Beek and P. H. Kes, Phys. Rev. B, 43, p. 13032, (1991).
- M. Tachiki and S. Takahashi, Solid State Communications, 70, p. 291, (1989).

PREPARACION DE CAPAS GRUESAS DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ POR EL MÉTODO DE SPRAY-PIRÓLISIS.

Mario Mora, Antonio Leyva, Esther Rubio, Iván Pupo, Diana López.
Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear.

RESUMEN

Se presenta la metodología para la obtención de capas superconductoras del tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ depositadas sobre sustratos de $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ mediante la técnica de Spray-Pirólisis. La temperatura de transición de dichas capas es superior a la de ebullición del N_2 líquido y sus otros parámetros críticos son similares a los reportados por otros autores mediante la misma técnica.

ABSTRACT

The methodology for the preparation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconducting films on $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ substrates by Spray-Pyrolysis method is reported. The transition temperature of these films is superior than the boiling temperature of liquid N_2 and the other critical parameters are similar to those reported by other authors using the same technique.

INTRODUCCIÓN.

En los últimos años se han establecido una amplia variedad de técnicas para obtener capas superconductoras de altas temperaturas críticas (SCAT). Entre las más empleadas están el Magnetron Sputtering [1], la Ablación por Láser [2], la Deposición por Vapores Químicos [3] y la Evaporación Reactiva [4]. Estas técnicas son capaces de producir capas finas de alta calidad pero, por requerir de vacío y equipamiento complejo, resultan muy caras.

Sin embargo existen otros métodos que no emplean vacío y con los cuales se han obtenido capas superconductoras, por lo general gruesas, de gran importancia desde el punto de vista de las aplicaciones prácticas, entre las que se encuentran el Spray Plasma [5], el Screen Printing [6], la Electrodeposición [7] y la Spray Pirólisis [8,9].

Dentro de estas, la Spray Pirólisis (SP) se caracteriza por ser una técnica sencilla y barata, que permite depositar capas de diferentes grosores y buena uniformidad sobre superficies de variadas geometrías y tamaños. Además, si los sustratos empleados son monocristales

orientados adecuadamente, la capa obtenida quedará texturada.

Capas SCAT obtenidas mediante esta técnica se emplean en la fabricación de dispositivos para medir débiles campos magnéticos y en la construcción de pantallas magnéticas. Además se ha propuesto su uso en la fabricación de sensores continuos de líquidos criogénicos, circuitos impresos, etc.

EQUIPAMIENTO PARA LA SPRAY-PIRÓLISIS.

El dispositivo spray consiste en un recipiente de cristal donde se coloca la solución y dos capilares de ~ 0.3 mm colocados perpendicularmente entre sí, por donde fluyen en uno la solución y en el otro el gas portador para formar una fina y homogénea nube que se depositará sobre el sustrato.

Pueden emplearse diferentes gases portadores como el aire comprimido, O_2 , N_2 , Ar, etc, aunque los mejores resultados se obtienen empleando O_2 seco mantenido en un flujo de 4 - 5 l/min.

El sustrato se coloca en un horno para su calentamiento en el momento de la deposición y para la realización del pretratamiento térmico. En

el control de la temperatura se emplea un termopar de Hierro/Cobre-Níquel.

PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN.

Para la obtención de las capas SCAT de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ se parte de los compuestos Y_2O_3 , BaCO_3 y CuO , los cuales se pesan de forma independiente y en cantidades tales que garanticen la relación estequiométrica $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 1:2:3$. Cada uno de estos productos se mezcla con HNO_3 y agua hasta su completa disolución. Las tres soluciones se unen en una sola solución que es colocada en un baño termostático a 80°C y mantenida en agitación constante hasta ser llevada a sequedad.

La solución final del 1-2 % en peso de los nitratos mezclados se prepara adicionando agua desionizada ($c = 0.03$ moles/l de YBCO).

Las capas SCAT de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ dopadas con Ag se obtienen a partir de la solución anterior en la cual se disuelven cantidades de AgNO_3 hasta la concentración deseada [10].

TÉCNICA DE DEPOSICIÓN Y TRATAMIENTO TÉRMICO.

En calidad de sustratos se emplearon monocristales de $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ cortados en forma de láminas no orientadas.

Estos sustratos, con sus superficies pulidas y limpias son colocados en el horno a la temperatura de 350 ó 400°C y se realiza la atomización de la solución de forma que se obtenga sobre ellos una capa homogénea de color negro brillante. Después se eleva la temperatura del horno hasta los 800°C donde se mantiene por espacio de 5 minutos. A continuación se apaga el horno y se deja enfriar hasta que la temperatura alcance de nuevo los 350 ó 400°C , momento en que se procede a realizar una nueva deposición con el ulterior pretratamiento a los 800°C . Este ciclo se repite tantas veces como grosor de capa se desee obtener.

Para la sintetización de la fase superconductora se procede a un tratamiento térmico final que consiste en la colocación de la capa en un horno tubular donde la temperatura se eleva desde la ambiente hasta los 950°C . Alcanzada esta

temperatura se hace circular un flujo de O_2 de 1.5 a 2 l/min y se mantiene en estas condiciones por 10 minutos. Después se apaga el horno y manteniendo el O_2 se deja enfriar hasta la temperatura ambiente a una velocidad de aproximadamente de $2 - 3^\circ\text{C}/\text{min}$.

CARACTERIZACIÓN DE LAS CAPAS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

Las capas sintetizadas fueron sometidas a un análisis por difracción de rayos X (DRX) con el objetivo principal de encontrar los parámetros óptimos de tratamiento.

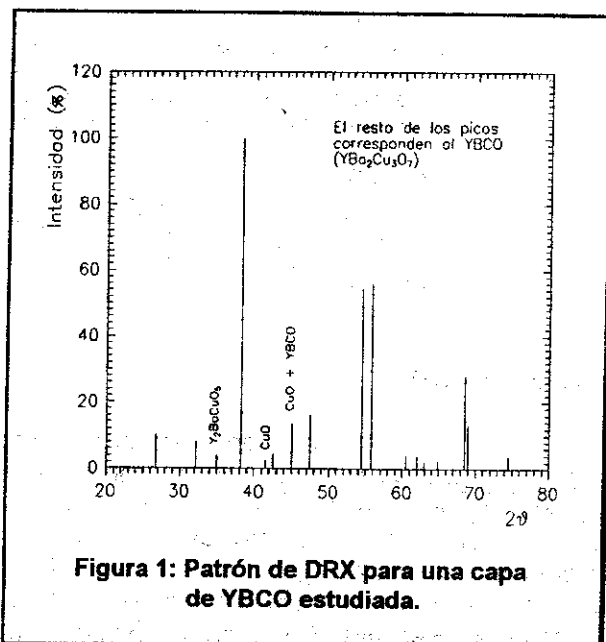


Figura 1: Patrón de DRX para una capa de YBCO estudiada.

Se demostró que estos parámetros son muy críticos y los mejores resultados se lograron cuando se aplicó la metodología explicada en el punto anterior. En la Figura 1 se muestra un patrón de DRX de una de las capas obtenidas mediante dicho método. Como se puede observar, la pureza física del YBCO es muy elevada y sólo aparecen rastros insignificantes de fases no superconductoras de Y_2BaCuO_5 y CuO . También se manifiesta el carácter policristalino de las capas sin texturación.

Mediante la microscopía óptica (MO) y la electrónica de barrido (MEB) se observó la presencia de abundantes poros y grietas en las capas que resultan muy perjudiciales pues redundan en la disminución de la J_c del material y en la ruptura de la circulación percolativa de las supercorrientes.

Algunos autores han propuesto controlar esta situación con la adición de AgNO_3 a la solución a neubilizar [10], pues la presencia de Ag contribuye a lograr una mayor cohesión intergranular, fortaleciendo los enlaces débiles y ayudando al crecimiento de los granos [10,11].

Fueron sintetizadas capas con valores de concentración de AgNO_3 en la solución de 0.02, 0.05, 0.1 y 0.2 mol/l (equivalente a 14, 30, 45 y 60 % en peso de Ag respectivamente), sin embargo, solamente las capas con concentraciones equivalentes al 14 y 30 % en peso de Ag resultaron superconductoras por encima de los 77 K. Para estas últimas el análisis por MEB mostró que el número y dimensiones de las grietas presentes disminuyó sensiblemente y el crecimiento de los granos fue mayor con respecto a las capas no dopadas.

Como consecuencia del dopaje, la resistividad de las capas también disminuyó. Esto se puede comprobar a través del análisis de las pendientes en las curvas de las características voltampéricas ($R \sim dV/dI$) que se muestran en la Figura 2. Se observa que las pendientes de las curvas V-I son más abruptas en las capas de YBCO sin dopar respecto a las capas de YBCO con Ag.

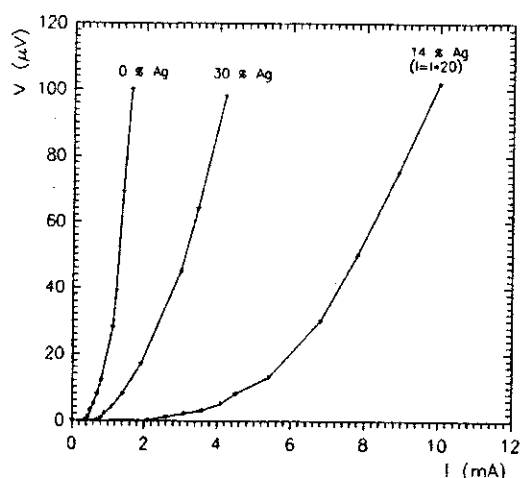


Figura 2: Características voltampéricas de capas YBCO.

También con la MO se midieron con buena exactitud los grosores de las capas que han oscilado entre 5 y 25 μm , en dependencia del número de deposiciones que se realicen.

Para el estudio de los parámetros T_c y J_c se empleó la metodología descrita en [12] realizando los contactos por evaporación térmica al vacío de Ag sobre la capa previamente enmascarada.

En la Figura 3 se muestra la curva de la dependencia de la resistencia óhmica de una de las capas con la temperatura. La T_c resultó de 89.4 K con una $\Delta T = 4$ K. Para todas las capas la T_c siempre estuvo entre los 85 y 91 K, siendo la ΔT de aproximadamente 4 K, valor que resulta ancho pero a la vez característico de todas las capas obtenidas por SP.

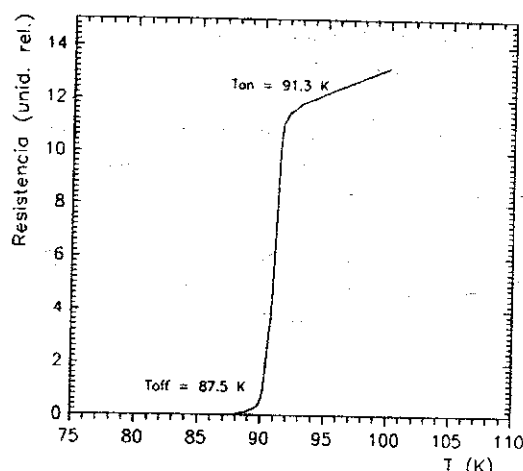


Figura 3 : Dependencia de la resistencia eléctrica de la capa con la temperatura.

La J_c para las capas de YBCO sin Ag siempre ha sido de 1 ó 20 A/cm^2 . Sin embargo las pruebas realizadas empleando el AgNO_3 mostraron que estos valores se podían aumentar entre 30 ó 100 A/cm^2 dentro de ciertos límites de concentración del AgNO_3 (menor del 20 % en peso de Ag). Ver tabla 1.

Tabla 1. Resultados del empleo del AgNO_3 en la solución.

% de Ag	0 %	14 %	30 %
T_c	85	88	85
$\rho(300)$ [$\Omega\cdot\text{cm}$]	0.0415	0.0067	0.0132
$J_c(77)$ [$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	12	95	36

CONCLUSIONES.

Se estableció una metodología confiable y repetitiva para la obtención de capas superconductoras de YBCO mediante la técnica de SP sobre substratos de $ZrO_2(Y)$ no orientados.

Las propiedades superconductoras de las capas resultantes son buenas y comparables a las obtenidas por otros autores empleando esta misma técnica. La adición de pequeñas concentraciones de $AgNO_3$ a la solución a atomizar conlleva a un aumento de la J_c y la disminución de la resistividad de la capa con el consiguiente beneficio para la mayoría de las aplicaciones prácticas.

REFERENCIAS

Y. Emoto, T. Murakami, M. Suzuki and K. Moriwaki, Jpn J. Appl. Phys., (1987), 26, L1248.

G. K. Wehner, Y. H. Kim and A. M. Goldman, Appl Phys. Lett., (1988), 52, 1187.

H. Yamane, H. Masumoto, T. Hirai, H. Iwasaki, K. Watanabe, N. Kobayashi, Y. Muto and H. Kurosawa, Appl. Phys. Lett., (1988), 53, 1548.

H. J. Chang, Y. Doshiba, Y. Watanabe, K. Shimizu, Y. Okamoto, R. Akihama and J. T. Song, Cryogenics, (1992), 32, No3, 279.

H. Miyazawa, K. Hotta, S. Watanabe, S. Miyake, H. Hirose and M. Murakawa, Supercond. Sci. Technol., (1991), 4, 491.

P. H. Kobrin, J. F. DeNatabe, R. M. Housley, J. F. Flintoff and A. B. Hanker, Advanced Ceramic Materials, (1987), 2, No38, 430 Special issue.

R. N. Bhattachaya, P. A. Parilla and R. Noufi, J. Electrochem. Soc., (1992), v139, No1.

M. Kawai, T. Kawai, H. Masuhira and M. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys., (1987), 26, L1740.

H. Nojima, H. Shintaku, M. Ngata and S. Kataoka, IEEE Trans. Electron Devices, (1992), 39, No3, 576.

E. J. Cukauskas, L. H. Allen, H. S. Newman, R. L. Henry and P. K. Van Damme, J. Appl. Phys., (1990), 67, No11, 6946.

L. W. Timothy, T. K. Toivo, H. C. Alta, M. K. Donald and H. Hsu, J. Mater. Res., (1992), 7, No4, 827.

C. Cruz, A. Leyva, J. C. Suarez, B. Aragón y M. Mora, Reporte CEAC-R 2/92, (1992).

SISTEMA PARA EL ANÁLISIS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

Suárez Caner E., Arista Romeu E., Osorio Delís J.F., Cabal Rodríguez A.E., Díaz García A., Noriega Scull C., López Torres E., Medina Martín D., Valdés Fuentes M.
Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear.

RESUMEN.

La espectrometría de rayos X dispersiva en energía es una técnica instrumental que permite el análisis elemental para todos los elementos con número atómico mayor que 11 (Na). Un analizador de fluorescencia de rayos X se realizó por primera vez en el país por un grupo de investigadores de diferentes especialidades del CEADEN. El sistema está conformado por un bloque de detección con un detector de Silicio-Litio que posee una resolución energética de 185 eV, un espectrómetro de 4096 canales acoplado a una computadora IBM compatible y un software especializado para realizar el análisis espectral, el cuantitativo y el estadístico. Contar con un analizador de fluorescencia de rayos X dispersivo en energía propicia la promoción e introducción de la fluorescencia de rayos X como técnica analítica nuclear en diferentes sectores socio-económicos del país.

ABSTRACT.

Energy - dispersive X ray fluorescence spectrometry is the instrumental technique which allows the elemental analysis for all elements with atomic number greater than 11 (Na). The analyzer for X - ray fluorescence was made by the group of researchers from different specialties of the Center of Applied Studies for Nuclear Development (CEADEN). The system is conformed by the detection unit with the Silicon - Lithium detector which has an energy resolution of 185 eV, the 4096 channel spectrometer in connection with a microcomputer IBM compatible and specialized software, wich allows the spectral, quantitative and statistic analysis. Therefore the analyzer of X ray fluorescence will support the promotion, and introduction of X - ray fluorescence as a nuclear analytical technique in different branches of our economy.

1.INTRODUCCION.

La espectrometría de fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía (FRXDE) es una técnica instrumental que permite el análisis elemental para todos los elementos con número atómico mayor que 11 (Na). La FRXDE se basa en el fenómeno de que cuando una muestra es excitada por una fuente primaria de rayos-X, ocurren transiciones de los electrones de la envoltura. A estas transiciones va asociada una emisión de fotones de rayos-X; cuya energía es característica del elemento específico presente. Estos rayos X emitidos son detectados con un detector de estado sólido de Silicio compensado con Litio acoplado a un sistema espectrométrico y a una computadora programada para calcular la composición elemental de la muestra.

La FRXDE combina tres atributos importantes que no se encuentran reunidos en otras técnicas:

- las muestras pueden ser analizadas en formas sólidas o líquidas, frecuentemente sin preparación previa,
- el método tiene un rango dinámico tal que permite el análisis simultáneo de elementos con una concentración de varios ppm hasta altos niveles de % en peso en la misma muestra,
- es totalmente no destructiva.

Usando la FRXDE, un tiempo de análisis de pocos segundos será generalmente suficiente para obtener una identificación positiva de los elementos presentes, y un poco más de tiempo permitirá un análisis cuantitativo exacto.

El modelo FRAX 703 es un sistema espectrométrico de 4096 canales, conformado especialmente

para realizar la fluorescencia de rayos X dispersiva en energía.

2. DATOS TECNICOS.

2.1. Sistema de detección 1002.

- tipo: semiconductor Si(Li).
- área activa: 28mm^2
- resolución energética < 200 eV.
- volumen del Dewar: 40 l.
- preamplificador con retroalimentación óptica.

2.2. Fuente de alto voltaje 4005.

- Voltaje máximo de salida: 2000 V.
- Corriente máxima de salida: 2 mA.
- Polaridad de salida: positiva y negativa (selector interno).
- Ondulación o rizado: no mayor que 10 mVpp (a plena carga).
- Protección contra sobrevoltaje y sobrecarga.
- Estabilidad de voltaje: $\pm 0.1\%/h$.
- Regulación con carga: $\pm 0.25\%$
- Estabilidad térmica: $\pm 0.01\%/^{\circ}\text{C}$.
- Indicación digital 3 ½.
- Módulo NIM doble ancho.

2.3. Amplificador 1503.

- Ganancia regulable de forma continua desde 3 hasta 3900 mediante los controles de ganancia gruesa y fina.
- Impedancia de entrada: $1\text{ K}\Omega$.
- Impedancia de salida: < $1\text{ ó }93\text{ }\Omega$.
- Ruido equivalente en la entrada: < $5\text{ }\mu\text{V}$.
- Pulsos de salida unipolares semigaussianos.
- Nolinealidad integral: < 0.1%.
- Módulo NIM simple ancho.

2.4. Analizador multicanal TAM-CAD 2003.

- Número de canales: 2048.
- Resolución: 12 bits (variable en 8, 9 y 10 bits)
- Capacidad de conteos por canales: $2^{24}-1$
- Tiempo muerto: 15 μs
- Nolinealidad diferencial: 1%.
- Nolinealidad integral: 0.05%.
- Módulo NIM simple ancho y tarjeta en norma IBM.

2.5. Soporte en norma NIM y fuente de alimentación 4503.

- Soporte para 8 módulos NIM simple ancho.
- Voltaje de entrada 110/220 V (seleccionable).
- Fluctuaciones de voltaje: de +10% a -15%.
- Frecuencia: de 47 Hz a 64 Hz.

-Voltajes de salida: $\pm 12, \pm 24\text{ V}$.

-Corriente de salida: 1 A.

-Ondulación: $\pm 0.75\%$.

-Módulo NIM doble ancho.

2.6. Aseguramiento matemático:

- Programas para análisis espectral.
- Programas para análisis semicuantitativo y cuantitativo.
- Programas para el análisis estadístico.

3. FUNCIONAMIENTO.

El esquema en bloques del modelo FRAX 703 se muestra en la Fig.1.

El detector de Si(Li) 1002 es el eslabón fundamental del sistema: Consta de un dispositivo semiconductor como elemento de detección del tipo p-i-n, formado por la compensación producida por la deriva de Litio en Silicio de tipo p, como resultado de un proceso tecnológico controlado.

El detector incluye además, un criostato para nitrógeno líquido de configuración vertical, un termo de Dewar y un preamplificador. El preamplificador es sensible a carga, convirtiendo la corriente producida en el detector en voltaje. Posee el FET de entrada enfriado y retroalimentación óptica con el objetivo de disminuir el ruido. Consta de una salida de inhibición para el mejoramiento de la resolución.

La polarización del detector se realiza por medio de la fuente de alto voltaje 4005. Esta fuente es en esencia un convertidor corriente directa-corriente directa constituido por un oscilador, una referencia de voltaje, un circuito excitador, transistores en push-pull con transformador, multiplicador de tensión, filtros, lazo de regulación y protecciones.

Dentro del sistema de espectrometría nuclear el amplificador espectroscópico, cumple con la función de adecuar el impulso procedente del detector (después de pasar por el preamplificador) a los requerimientos del conversor análogo digital. Estos requerimientos son fundamentalmente: amplificación, conformación y estabilización de la línea de base. Esto permite utilizar totalmente el intervalo dinámico del conversor y

asegurar una resolución máxima, mediante la optimización de la relación señal a ruido, así como la estabilidad en el trabajo del sistema. El amplificador 1503 está constituido por los siguientes circuitos: etapas de amplificación, integrador de polos complejos, circuito restaurador de la línea de base.

El analizador multicanal TAM-CAD de 4096 canales está destinado para el análisis por amplitud de los pulsos provenientes del amplificador. El mismo está compuesto por dos tarjetas, una adicional a una microcomputadora IBM XT/AT o compatible y la otra, un conversor análogo digital en módulo NIM 2003.

El 2003 digitaliza los pulsos provenientes del amplificador con una exactitud de 12 bits. Es del tipo de aproximaciones sucesivas con corrección de la no linealidad diferencial. La otra tarjeta realiza entre otras, la función de enlace entre el bus de la microcomputadora y la salida del conversor, para ello utiliza un circuito Zilog Z80B (6MHz). Un programa emulador convierte la computadora en un analizador multicanal, lo cual permite el procesamiento del espectro almacenado.

La fuente de alimentación de bajo voltaje alimenta a los distintos módulos con un voltaje de $\pm 12V$, $\pm 24V$.

4. APLICACIONES.

Identificación y clasificación de metales:

Análisis multielemental de metales ferrosos y no ferrosos; hierro y acero aleado de alta/baja; aleaciones basadas en cobalto, níquel y titanio; aleaciones de aluminio, bronce. Todo lo anterior en distintas formas como láminas, alambres, polvos, etc.

Minería y minerales:

Minerales metálicos y no metálicos ej. Ag, Pb, Zn, Cu, Ni, Fe, Mn, Cr, Mo, en minerales para el control de la exploración, desarrollo y control de la mina y beneficio. Incluye suelos,

rocas, arcillas, vidrios, refractarios, arenas, hullas, bauxita, cemento, etc.

Papel y pulpa:

Relleno inorgánico en el papel, densidad de recubrimiento en papeles, papeles con recubrimiento lignosulfonados, etc.

Control del medio ambiente:

Elementos contaminantes ej. Pb, As, Cr, Cd, en desechos industriales. PCB en aceites de transformadores, S en hulla, en petróleo. Trazas de elementos de las aguas residuales.

Determinación de elementos contaminantes en las muestras de partículas de filtros de aire, ej. aire ambiente, higiene industrial, anomalías en árboles, etc.

Fibras, películas y recubrimientos:

Bromuro de plata en las películas fotográficas. Retardadores de llama (P, Cl, Br, Sb) en plástico. Sn en tubos de PVC. Ni y otros metales en películas. Pigmentos de metales en tintas de impresión, etc..

Química y control de procesos:

Relación CaO/P_2O_5 en las plantas de ácido fosfórico. Catalizadores inorgánicos (Al, Cl, Mo) en procesos continuos. Contaminación de catalizadores. Metales de transición Fe y Ni en organometálicos.

Control de fórmulas en: plásticos de ignición retardada; detergentes; fertilizantes; aditivos y metales de desgastes en aceites de lubricación; S, V y Ni en petróleo crudo y coque.

Medicina:

En la medición de diferentes muestras ej. sangre, cabello, etc como medio de diagnóstico.

Agricultura:

Formulación de fertilizantes. Caracterización de suelos.

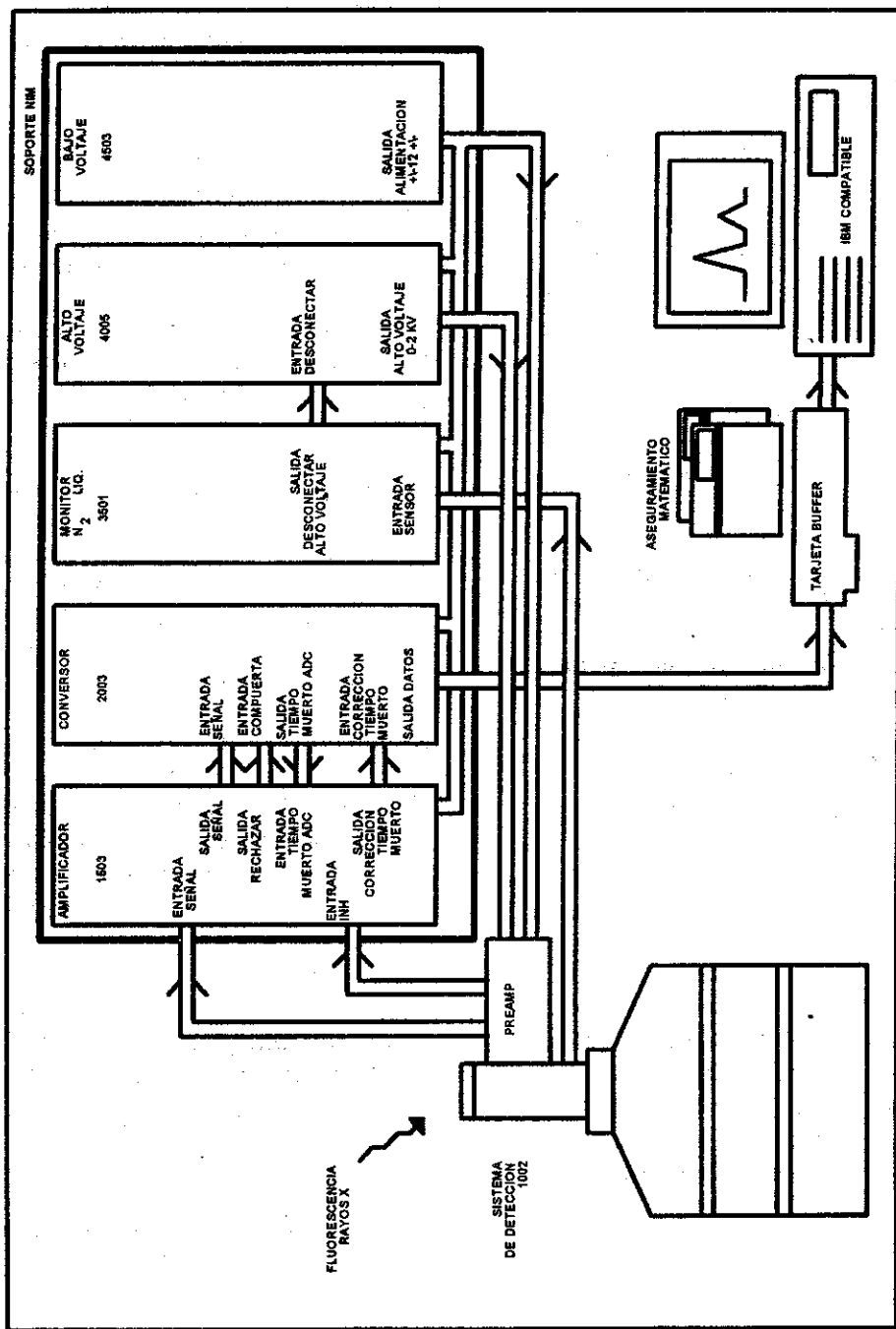


FIGURA 1: ESQUEMA EN BLOQUES DEL ANALIZADOR DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X DISPERSIVA EN ENERGIA FRAX 703.

DETECTOR DE SILICIO-LITIO PARA FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Cabal Rodríguez A.E., Díaz García A., Noriega Scull C., Martínez Muñoz O., Díaz Cepeda R.
Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear.

RESUMEN

El detector de Silicio-Litio es un sistema sensor de radiaciones nucleares. Transforma la carga producida en el material de Silicio producto de la incidencia de partículas y de rayos X, en pulsos de voltaje a la salida del preamplificador. En el trabajo se realizó la puesta a punto del proceso tecnológico de fabricación del detector, el diseño y construcción del criostato y del preamplificador, además de la validación del detector en su conjunto en un termo Dewar cubano. El sistema producido por primera vez en el país cuenta con una resolución energética de 185 eV para la línea de 5.9 KeV de la fuente de Fe-55, lo que ha permitido trabajar con él en fluorescencia de rayos X dispersiva en energía.

ABSTRACT

The Silicon Lithium detector is the system for the detection of nuclear radiation. It transforms the charge that was produced inside of Silicon material as a result of the incidence of particles and X rays, in voltage pulses at the output of the preamplifier. In this work was made the adjustment of the technological process of manufacture of the detector. Also was made the design and construction of the cryostat and preamplifier and then the validation of the system in a Cuban Dewar. The system, which was made for the first time in our country, has an energy resolution of 185 eV for the Fe-55 source ($E=5.9$ KeV), which has permitted its implementation in energy dispersive X ray fluorescence.

1. INTRODUCCIÓN.

El detector de Si(Li) es un sistema sensor de radiaciones nucleares. Transforma la carga producida en el material de Silicio producto de la incidencia de partículas y de rayos X, en pulsos de voltaje a la salida del preamplificador. El sistema de detección está conformado por los siguientes elementos: detector semiconductor en su soporte, criostato, preamplificador sensible a carga y termo dewar de nitrógeno líquido (LN2).

El elemento sensor del detector planar de Si(Li) es básicamente un diodo con una juntura gruesa, de estructura PIN, al cual se le aplica voltaje en inversa. El detector ubicado dentro de un soporte, en el cual se encuentra además la primera cascada del preamplificador, va montado en un criostato; que es una cámara de vacío acoplada térmicamente a un termo dewar de nitrógeno líquido. Para garantizar el nivel de alto vacío del criostato se emplea zeolita natural cubana como tamiz molecular. La corriente de salida del detector es recogida por el preamplificador sensible a carga de retroalimentación óptica que

se encuentra directamente montado en el criostato.

Se realizó la puesta a punto del proceso tecnológico de fabricación del detector, el diseño y construcción del criostato y del preamplificador y la validación del detector en su conjunto en un termo dewar cubano. El sistema producido por primera vez en el país cuenta con una resolución energética de 185 eV para la línea de 5.9 KeV de la fuente de Fe-55, lo que ha permitido trabajar con él en fluorescencia de rayos X dispersiva en energía.

2. DATOS TÉCNICOS DEL SISTEMA DE DETECCIÓN.

- Criostato de configuración vertical.
- Volumen del termo Dewar: 40 litros.

2.1 Características del detector.

- Voltaje de trabajo: 650 V.
- Área activa: 28 mm².
- Grosor: 4 mm.
- Resolución energética: 185 eV.

2.2 Datos técnicos del preamplificador.

- Preamplificador con retroalimentación óptica
- Pulso de salida: unipolar, tiempo de subida $> 5 \mu\text{seg}$, el voltaje varía entre -2.5 V y $+1.5 \text{ V}$.
- Ganancia: aproximadamente 1 V/MeV .

3. FUNCIONAMIENTO DEL DETECTOR.

3.1 Elemento de detección.

El detector planar de Si(Li) (Fig 1) para su fabricación requiere de un proceso tecnológico de alta complejidad, el cual está compuesto de diferentes etapas, algunas de ellas de larga duración que requieren buen control. En la Figura 3 se muestran los diferentes pasos del ciclo tecnológico.

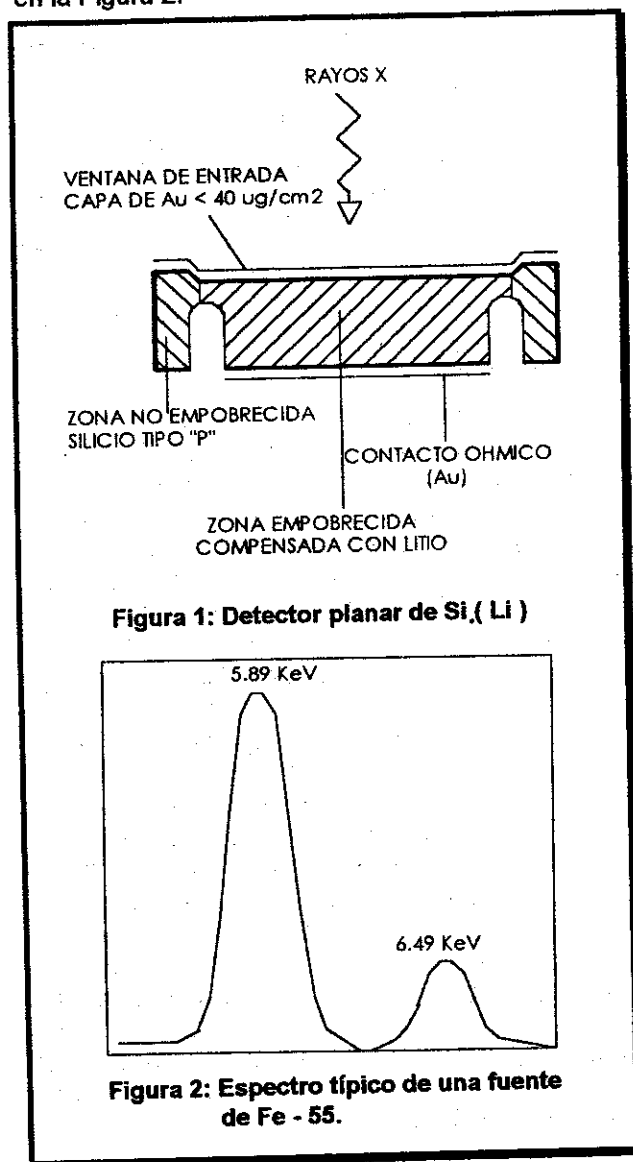
Por medio de la evaporación al vacío y difusión del Litio en el Silicio tipo p, se logra la compensación de las impurezas del mismo y se crea una zona empobrecida de portadores; a través de la cual se produce un campo eléctrico cuando se le aplica voltaje en inversa a la oblea y donde interactúan las radiaciones incidentes, produciendo una señal eléctrica proporcional a la energía depositada en el detector.

El contacto N⁺ se forma producto de la evaporación al vacío de una capa delgada de oro - Au sobre la de Litio difundido a elevadas temperaturas. El contacto P⁺ es típicamente un contacto de barrera superficial creado por la deposición al vacío de una capa fina de Au en la superficie pulida de Silicio, después de haberse realizado el ataque químico.

Las radiaciones X y γ de baja energía interactúan con el Si produciendo pares de electrones-huecos libres en la zona compensada. Producto del campo eléctrico existente los portadores de carga se moverán hacia los extremos, generando, luego de la recolección, una señal eléctrica. Esta señal producida por las radiaciones es proporcional a la cantidad de energía depositada en el detector. Si la radiación es completamente absorbida en la zona empobrecida, entonces será proporcional a la energía de la radiación incidente. Al caer las radiaciones en los contactos no se produce una señal eléctrica, a esta zona se le denomina área muerta y a la zona empobrecida o compensada - área activa.

El Si tiene un número atómico $Z=14$ (para el Germanio $Z=32$), lo cual significa que posee menor sección eficaz para detección de rayos γ . Sin embargo esto constituye una ventaja en el caso que se desee detectar radiación X de baja energía o electrones.

En la práctica no todos los pulsos producidos por una fuente monoenergética van a tener la misma amplitud. Ocurre un ensanchamiento de la línea en la caracterización espectrométrica debido a fluctuaciones estadísticas del número de pares electrones-huecos recolectados y al ruido electrónico. El comportamiento de los detectores planares de Si(Li) se caracteriza por la medición de la resolución energética con una fuente de Fe-55 en el pico de 5.9 KeV , como se puede apreciar en la Figura 2.



3.2 Criostato.

El criostato consiste en una cámara de vacío (10^{-9} - 10^{-7} Torr), dentro de la cual se va a ubicar el soporte con el elemento detector que va introducida en un termo dewar para nitrógeno líquido. El soporte del detector va a estar ubicado de forma tal que esté aislado eléctricamente, pero térmicamente conectado al "dedo frío" de cobre, el cual está en contacto directo con el LN₂, transmitiendo esta temperatura al detector. El soporte se sitúa de tal manera que no influyan sobre el detector los ruidos microfónicos. Dentro del criostato se encuentra además la primera cascada del preamplificador, enfriándose el FET de entrada a una temperatura óptima (en el intervalo entre -120° y -140° C) para lograr minimizar el ruido del FET.

La tapa del criostato tiene en la parte superior una ventana fina de Berilio (de decenas de μm), justo sobre la zona activa del detector. Ella permite la transmisión de las radiaciones de baja energía con un mínimo de atenuación. El detector se encuentra localizado alrededor de 5 mm de distancia de esta ventana.

Alrededor de 100 cc de tamiz molecular (en estos momentos se utiliza zeolita cubana en forma sódica) son normalmente puestas en contacto con el "dedo frío" para mantener buen vacío después de cerrado el criostato.

3.3 Preamplificador con retroalimentación óptica.

Es el componente del sistema que transforma la corriente producida en el detector producto de la ionización provocada por la radiación incidente, en pulsos de voltaje que serán procesados por otros módulos electrónicos del sistema espectrométrico o radiométrico.

Los preamplificadores usualmente mantienen el lazo cerrado por medio de la retroalimentación negativa a través de una resistencia de alto valor R_f y un capacitor pequeño de retroalimentación C_f . Por ser la resistencia R_f una fuente de ruido, se introduce en el criostato, pero para eliminar cualquier ruido relacionado con ella, se reemplazó la retroalimentación resistiva por la retroalimentación óptica, para esto es necesario que el FET de entrada esté desencapsulado y sea sensible a la luz. Un LED es montado también en el criostato para generar la luz de retroalimentación.

El preamplificador se pone a funcionar en un rango dinámico específico. Cuando la salida del

preamplificador alcanza un determinado nivel (V_1) un circuito discriminador produce un pulso de corriente para el LED, el cual genera un pulso de luz, descargando el condensador de retroalimentación a través de la fuente del FET y restableciendo el nivel de C.D (V_0) del preamplificador. Este proceso se repite automáticamente y obtenemos a la salida una señal de diente de sierra.

4. CONCLUSIONES.

Se obtuvo un detector de Silicio-Litio por primera vez en el país. El se utiliza en el registro y la espectrometría de partículas ionizantes del tipo β y de rayos X, con alta efectividad para los cuantos de energía mayor de 4 KeV.

Los detectores con resolución energética cercana a los 200 eV, como los producidos por nosotros, son empleados en la fluorescencia de rayos X, técnica analítica de amplia utilización debido a que es un método de análisis rápido, confiable, multielemental, caracterizado por una alta reproducibilidad, el cual, por lo general no requiere de la destrucción de la muestra que se evalúa y donde las concentraciones elementales pueden variar en un amplio intervalo. En nuestro centro se utilizó el detector conjuntamente con el sistema de fluorescencia de rayos X dispersiva en energía (desarrollado en nuestro departamento) en el análisis de diferentes tipos de muestras en el departamento de Técnicas analíticas con resultados satisfactorios.

CICLO TECNOLÓGICO DE FABRICACIÓN DE DETECTORES SEMICONDUCTORES DE Si (Li)

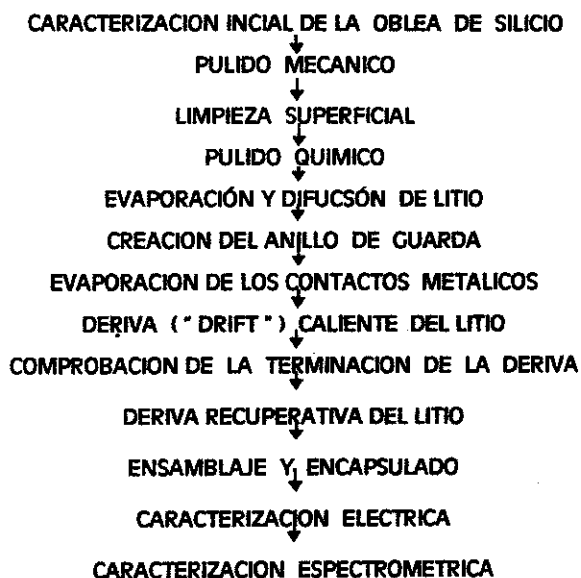


Figura 3: Proceso tecnológico de fabricación de detectores de Si (Li)

5.REFERENCIAS

Knael G. F., Radiation detection and measurement, "John Wiley and Sons", USA, (1976)

Goulding F. S., Semiconductor detector for nuclear spectrometry, Nuclear Inst. and Methods, 43 (1966) 1:54

Tang S.M., Kump P. et al, An XRF method for the determination of the efficiency of Si(Li) detectors in an extended source geometry by using thick specimens, Nuclear Inst. and Methods, A241 (1985) 503-506

Walton J.T., Pehl R.H. et al, Si(Li) X-ray detectors with amorphous Silicon passivation, IEEE Transactions on Nuclear Science, Vol NS-31, No.1, February 1984

Azimov S.A., Muminov R.A. y Chamirzaev S.J., Kremnii- litievie detektorii yadernogo izlucheniya, "Fan", Tachkent, 1981.

Kalinka G., Status of solid state energy dispersive X ray detection, Nuclear Inst. and Methods, B75 (1993), 91-98.

ESTRUCTURA CRISTALINA DEL (2-CIANO, FURFURILIDEN) FENIL HIDRACIDA

R. Pomés Hernández y J. Duque Rodríguez *, H. Novoa de Armas**, R. Alfredo Toscano***

*Centro Nacional de Investigaciones Científicas. **Centro de Química Farmacéutica

***Instituto de Química, UNAM, México.

RESUMEN

La estructura cristalina del (2-Ciano, furfuriliden) - Fenil Hidracida ($C_{14}H_{11}N_3O_2$), con peso molecular $M_r = 253.26$, se determinó mediante métodos directos y refinó hasta un valor de $R = 0.063$, para 836 reflexiones observadas. El compuesto pertenece al sistema monoclinico con grupo espacial de simetría $P2_1/c$. Los parámetros de la celda elemental son: $a = 12.525(2)\text{\AA}$, $b = 9.927(3)\text{\AA}$, $c = 10.480(2)\text{\AA}$, $\beta = 104.78(2)^\circ$; $V = 1259.94(9)\text{\AA}^3$; $Z = 4$; $D_x = 1.33\text{ Mg/m}^3$. La radiación utilizada fue $Mo\ K\alpha_1$ ($0.71073\text{\AA}$) $m = 0.86\text{ cm}^{-1}$; $F(000) = 528.0$. El monocristal se obtuvo por recristalización de la muestra en etanol. Las moléculas están empaquetadas en el cristal bajo la acción de fuerzas de van der Waals, formando cadenas infinitas a lo largo de la dirección $[010]$ por la presencia de interacciones de puentes de hidrógeno ($< 3.4\text{\AA}$ /1/) entre los átomos $N2 \cdots H2a \cdots O1$ ($H2a \cdots O1 = 1.98(8)\text{\AA}$, simetría: $1-x, 0.5+y, 1.5-z$) y $N1 \cdots H1 \cdots N3$ ($H1 \cdots N3 = 2.33(8)\text{\AA}$, simetría: $1-x, 0.5+y, 1.5-z$).

ABSTRACT

The title compound, $C_{14}H_{11}N_3O_2$ with $M_r = 253.26$, is monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 12.525(2)\text{\AA}$, $b = 9.927(3)\text{\AA}$, $c = 10.480(2)\text{\AA}$, $\beta = 104.78(2)^\circ$; $V = 1259.94(9)\text{\AA}^3$; $Z = 4$; $D_x = 1.33\text{ Mg/m}^3$; radiation ($Mo\ K\alpha_1$) = $0.71073\text{\AA}$; $m = 0.86\text{ cm}^{-1}$; $F(000) = 528.0$; room temperature. Recrystallized from ethanol. The crystal structure of (2-Cyano, Furfuryliden) - Phenyl Hydrazide has been determined by Direct Methods and refined to $R = 0.063$ for 836 observed reflections. The molecules in the crystal are packed under normal van der Waals forces forming infinite chains along the $[010]$ direction. Two intermolecular contacts $< 3.4\text{\AA}$ /1/ have been noticed: $N2 \cdots H2a \cdots O1$ ($H2a \cdots O1 = 1.98(8)\text{\AA}$, symmetry code: $1-x, 0.5+y, 1.5-z$) and $N1 \cdots H1 \cdots N3$ ($H1 \cdots N3 = 2.33(8)\text{\AA}$, symmetry code: $(1-x, 0.5+y, 1.5-z)$).

INTRODUCCIÓN

Uno de los requisitos fundamentales en los estudios de estructura-actividad es el conocimiento de la estructura tridimensional del compuesto o de la familia de compuestos bajo estudio/2/. Como parte de los estudios estructurales de familias de compuestos bioactivos/3,4 y 5/ se determinó la estructura cristalina del (2-Ciano, furfuriliden)-Fenil Hidracida, agente funguicida de amplio espectro/2/.

PARTE EXPERIMENTAL

Los cristales obtenidos por la evaporación lenta, a temperatura ambiente, de la disolución en etanol del (2-Ciano, furfuriliden) - fenil hidracida, son de color amarillo, transparentes y alargados en forma de agujas a lo largo de la dirección cristalográfica $[001]$. El tamaño del

monocristal seleccionado para la medición de las intensidades integradas de los máximos de difracción fue de $0.05 \times 0.10 \times 0.43\text{ mm}$.

Para la medición de los parámetros de la red se utilizaron 30 reflexiones independientes medidas en el intervalo $3 < 2\theta < 40$. Los parámetros de la celda fueron refinados por el método de mínimos cuadrados. Estas mediciones, al igual que la de las intensidades integradas, se hicieron en un difractómetro de cuatro círculos SIEMENS P3/PC, con radiación monocromática de $Mo\ K\alpha_1$ ($0.71073\text{\AA}$). Las intensidades se registraron mediante el método de barrido $\theta/2\theta$, con $2\theta < 45$. Los índices de Miller variaron en los siguientes intervalos: $-14 < h < 14$, $-11 < k < 1$ y $-1 < l < 12$. Fueron registradas 2900 reflexiones, de las cuales 2194 resultaron independientes y 836 cumplieron con la condición de que su intensidad integrada fuese mayor que $4\sigma(I)$,

utilizándose las mismas en el proceso de determinación de la estructura y en su refinamiento. A estas mediciones se les introdujeron las correcciones correspondientes a los factores de Lorentz y polarización /6/, no así correcciones por la absorción de los rayos x en el cristal, dado su pequeño valor. Tres reflexiones de referencia fueron seleccionadas para ser medidas cada 100 observaciones con vistas a valorar la variación de las intensidades que fue inferior al 3%, ($R_{int} = 0.027$).

La estructura se determinó mediante el uso de métodos directos /7,8/, con $|E| > 1.2$ y un 94 % de probabilidad en la determinación de las fases. De la mejor variante se calculó la síntesis $E(x,y,z)$ a partir de la cual se obtuvieron la mayoría de los átomos de la molécula con excepción de aquellos con gran movimiento térmico y los átomos de hidrógeno, que se encontraron en sucesivas síntesis de diferencias de Fourier de la densidad electrónica $\Gamma(x,y,z)$. Los átomos no hidrógenos se refinaron mediante mínimos cuadrados en aproximación anisotrópica, y los átomos de hidrógeno en aproximación isotrópica, hasta un valor de $R = 0.063$. Para todos los cálculos se usó el sistema de programas para cálculos cristalográficos **SHELXTL PC** /9/. Para el refinamiento se utilizaron los factores de estructura (F^2), con sistema de pesos estadísticos $w = (\sigma^2(F) + 0.004151F^2)$, obteniéndose un factor de desacuerdo $wR = 0.087$, para los 207 parámetros refinados. La diferencia de densidad electrónica residual observada fue $\Gamma_{max} = 0.231 \text{ e/Å}^3$ y $\Gamma_{min} = -0.216 \text{ e/Å}^3$.

Todos los cálculos se desarrollaron en una IBM PC AT-486DX. Los gráficos se obtuvieron en una impresora laser, utilizando el programa **MOLGRAPH** /10/.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La muestra es poco soluble en agua, pero muy soluble en etanol, acetona, cloroformo, benceno y sus mezclas. La densidad experimental fue determinada por el método picnométrico, $D_m = 1.31 \text{ Mg/m}^3$ a 20°C . El compuesto cristaliza en el sistema Monoclínico; grupo espacial $P2_1/c$, siendo los parámetros cristalográficos $a = 12.525(2) \text{ Å}$, $b = 9.927(3) \text{ Å}$, $c = 10.480(2) \text{ Å}$, $\beta = 104.78(2)^\circ$; $V =$

$1259.94(9) \text{ Å}^3$; $Z = 4$; $D_x = 1.33 \text{ Mg/m}^3$. La radiación utilizada fue $\text{Mo K}\alpha 1$ (0.71073 Å); $m = 0.86 \text{ cm}^{-1}$; $F(000) = 528.0$.

Las coordenadas atómicas de los átomos no-hidrógenos están dadas en la Tabla 1; las distancias de enlace y ángulos de enlace aparecen en la Tabla 2. Las distancias y ángulos de enlace que caracterizan los puentes de hidrógeno intermoleculares se detallan en la Tabla 3. Las coordenadas posicionales y térmicas de los átomos de hidrógeno, los factores térmicos anisotrópicos de los átomos no hidrógenos y los factores de estructura de cada reflexión medida pueden ser obtenidos a pedido en la *Base de Datos de Estructuras del CENIC* /11/ o desde el *Cambridge Structural Database* /12/.

La conformación molecular del compuesto aparece en la Figura 1, en la Figura 2 se presenta el empaquetamiento de la molécula en la celda elemental. Los átomos $\text{N}(1) \text{—} \text{H}(1)$, de uno de los grupos amino, forman un puente de hidrógeno intermolecular con el $\text{N}(3)$ del grupo ciano de la molécula vecina ($\text{H1} \cdots \text{N3} = 2.33(8) \text{ Å}$, simetría $1-x, 0.5+y, 1.5-z$), así como los átomos $\text{N}(2) \text{—} \text{H}(2a)$ del otro grupo amino con el átomo de oxígeno $\text{O}(1)$ del grupo carbonilo ($\text{H2a} \cdots \text{O1} = 1.98(8) \text{ Å}$, simetría: $1-x, 0.5+y, 1.5-z$), estas distancias de enlace están acordes con las de la literatura para este tipo de interacciones /13/.

CONCLUSIONES

Se determinó la estructura cristalina del (2-Ciano, furfuralideno)-fenil hidracida, con un valor de $R = 0.063$. La molécula presenta dos puentes de hidrógeno intermoleculares entre los átomos $\text{N}(1) \text{—} \text{H}(1)$ de uno de los grupos amino con el $\text{N}(3)$ del grupo ciano de la molécula vecina ($\text{H1} \cdots \text{N3} = 2.33(8) \text{ Å}$, simetría: $1-x, 0.5+y, 1.5-z$), así como los átomos de $\text{N}(2) \text{—} \text{H}(2a)$ del segundo grupo amino con el átomo de oxígeno $\text{O}(1)$ del grupo carbonilo ($\text{H2a} \cdots \text{O1} = 1.98(8) \text{ Å}$, simetría: $1-x, 0.5+y, 1.5-z$). No existen distancias intramoleculares, ni ángulos de enlace inusuales. Ambos anillos presentes en la estructura son planos, siendo las desviaciones de los átomos al plano que conforma cada anillo inferiores a 0.006 Å .

Tabla 1: Coordenadas ($\times 10^4$) Å y factores térmicos de los átomos (las desviaciones estándares aparecen entre paréntesis)

Átomos	x	y	z	Ueq
O (1)	5152 (4)	563 (5)	8038 (5)	65 (2)
O (2)	2430 (4)	2348 (6)	10532 (6)	82 (3)
N (1)	6033 (5)	2528 (6)	6848 (6)	54 (3)
N (2)	5295 (5)	2776 (7)	7627 (6)	57 (3)
N (3)	3726 (6)	4582 (8)	9283 (8)	80 (4)
C (1)	7138 (6)	2849 (7)	7434 (8)	49 (3)
C (2)	7948 (7)	2230 (9)	6931 (10)	73 (4)
C (3)	9056 (8)	2571 (12)	7415 (12)	88 (5)
C (4)	9362 (9)	3496 (14)	8389 (12)	97 (6)
C (5)	8575 (10)	4109 (11)	8876 (10)	89 (5)
C (6)	7478 (8)	3790 (9)	8417 (9)	69 (4)
C (7)	4874 (6)	1732 (8)	8145 (7)	48 (3)
C (8)	4028 (5)	2074 (7)	8895 (7)	46 (3)
C (9)	3490 (6)	1071 (9)	9327 (7)	54 (3)
C (10)	2676 (6)	1130 (8)	10046 (8)	58 (3)
C (11)	2045 (9)	177 (10)	10402 (11)	86 (5)
C (12)	1373 (8)	811 (12)	11086 (10)	88 (5)
C (13)	1633 (9)	2093 (12)	11178 (11)	89 (5)
C (14)	3840 (6)	3471 (9)	9138 (8)	55 (3)

* U equivalente isotrópico definido como un tercio de la traza del tensor $U(i,j)$ ortogonalizado.

Tabla 2: Distancias (Å), ángulos de enlace ($^\circ$) y algunos ángulos de torsión del $C_{14}H_{11}N_3O_2$ (las desviaciones estándar aparecen entre paréntesis).

Distancias de enlace (Å)			
O (1) - C (7)	1.225 (9)	O (2) - C (10)	1.38 (1)
O (2) - C (13)	1.37 (1)	N (1) - N (2)	1.40 (1)
N (1) - C (1)	1.401 (9)	N (2) - C (7)	1.34 (1)
N (3) - C (14)	1.13 (1)	C (1) - C (2)	1.40 (1)
C (1) - C (6)	1.37 (1)	C (2) - C (3)	1.39 (1)
C (3) - C (4)	1.35 (2)	C (4) - C (5)	1.36 (2)
C (5) - C (6)	1.37 (2)	C (7) - C (8)	1.51 (1)
C (8) - C (9)	1.34 (1)	C (8) - C (14)	1.44 (1)
C (9) - C (10)	1.41 (1)	C (10) - C (11)	1.35 (1)
C (11) - C (12)	1.39 (2)	C (12) - C (13)	1.31 (2)

Ángulos de enlace (°)

C(10)-O(2)-C(13)	106.4(7)	N(2)-N(1)-C(1)	115.4(6)
N(1)-N(2)-C(7)	119.1(7)	N(1)-C(1)-C(2)	117.7(7)
N(1)-C(1)-C(6)	124.4(8)	C(2)-C(1)-C(6)	117.7(8)
C(1)-C(2)-C(3)	120.5(9)	C(2)-C(3)-C(4)	120.3(11)
C(3)-C(4)-C(5)	119.5(10)	C(4)-C(5)-C(6)	121.4(10)
C(1)-C(6)-C(5)	120.7(10)	O(1)-C(7)-N(2)	123.0(8)
O(1)-C(7)-C(8)	121.0(7)	N(2)-C(7)-C(8)	116.0(7)
C(7)-C(8)-C(9)	119.2(7)	C(7)-C(8)-C(14)	118.5(7)
C(9)-C(8)-C(14)	122.3(8)	C(8)-C(9)-C(10)	129.8(8)
O(2)-C(10)-C(9)	119.6(7)	O(2)-C(10)-C(11)	108.2(8)
C(9)-C(10)-C(11)	132.3(9)	C(10)-C(11)-C(12)	107.5(9)
C(11)-C(12)-C(13)	107.8(10)	O(2)-C(13)-C(12)	110.0(10)
N(3)-C(14)-C(8)	176.3(9)		

Ángulos de torsión (°)

C13 O2 C10 C9	-179.6(0.7)	C13 O2 C10 C11	-0.4(0.9)
C10 O2 C13 C12	-1.3(1.0)	C1 N1 N2 C7	-107.4(0.7)
N2 N1 C1 C2	158.9(0.7)	N2 N1 C1 C6	-25.2(1.1)
N1 N2 C7 O1	4.5(1.0)	N1 N2 C7 C8	-176.1(0.5)
N1 C1 C2 C3	175.9(0.9)	O2 C10 C11 C12	1.7(1.0)
C6 C1 C2 C3	-0.2(1.4)	N1 C1 C6 C5	-175.6(0.8)
C2 C1 C6 C5	0.2(1.3)	C1 C2 C3 C4	0.7(1.7)
C2 C3 C4 C5	-1.1(1.9)	C3 C4 C5 C6	1.2(1.8)
C4 C5 C6 C1	-0.7(1.6)	C11 C12 C13 O2	2.3(1.1)
O1 C7 C8 C9	-7.2(1.0)	O1 C7 C8 C14	171.9(0.6)
N2 C7 C8 C9	173.4(0.6)	N2 C7 C8 C14	-7.6(0.9)
C7 C8 C9 C10	179.7(0.7)	C14 C8 C9 C10	0.7(1.1)
C7 C8 C14 N3	10.3(1.8)	C9 C8 C14 N3	-170.6(1.4)
C8 C9 C10 O2	-7.7(1.1)	C8 C9 C10 C11	173.2(0.9)
C9 C10 C11 C12	-179.1(0.8)	C10 C11 C12 C13	-2.5(1.1)

Tabla 3: Distancias, simetría y ángulos que caracterizan los puentes de hidrógeno intermoleculares en el $C_{14}H_{11}N_3O_2$.
Distancias

N(1)—H(1)···N(3)		N(2)—H(2a)···O(1)	
(1-x, 0.5+y, 1.5-z)		(1-x, 0.5+y, 1.5-z)	
N(1)···N(3)	3.20(1) Å	N(2)···O(1)	2.87(1) Å
H(1)···N(3)	2.33(8) Å	H(2a)···O(1)	1.98(8) Å
N(1)—H(1)	0.91(8) Å	N(2)—H(2a)	0.96(8) Å

Ángulos

N(1)—H(1)···N(3)	136(2)°	N(2)—H(2a)···O(1)	148(5)
------------------	---------	-------------------	--------

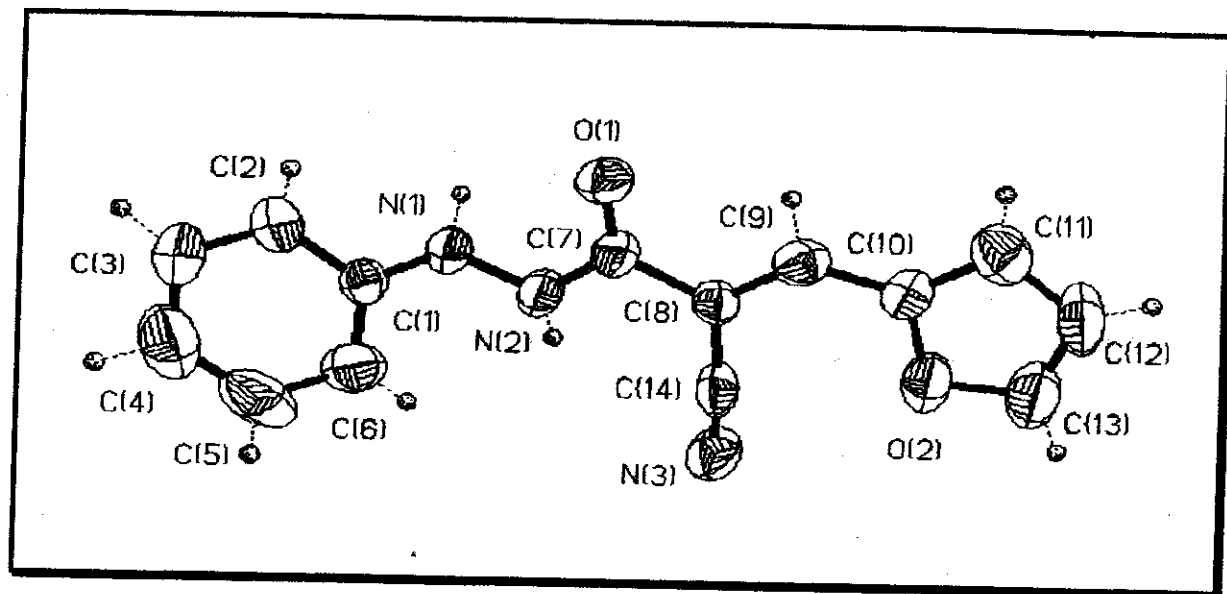


Figura 1: Conformación molecular del $C_{14}H_{17}N_3O_2$.

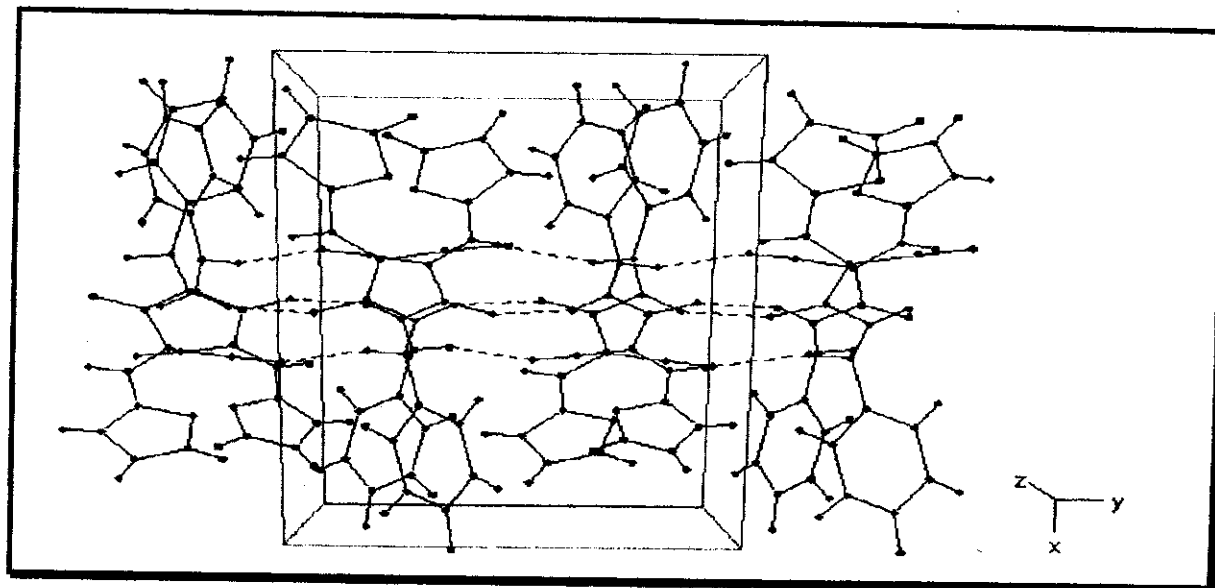


Figura 2: Empaquetamiento de la molécula en la celda elemental, con líneas de puntos se representan los puentes de hidrógeno intermoleculares.

REFERENCIAS

- Sutor, D. J., *Nature*, **195**, 68-69, (1962)
- Bartoli, R., (1985) Ph. D. Dissertation, Univ. of Villaclara. Cuba.
- Fajardo, F., Shepelev, Yu., Smolin, Yu. y Pomés, R. *Rev. Cubana de Física*, (1984), **2**, 17-24.
- Dunruthy, O., Pomés, R., Fajardo, F. y Dago, A., *Rev. Ciencias Técnicas, Físicas y Matemáticas*, (1989), **8**, 27-37
- Pomés, R., Novoa, H., Duque, J., Toscano, R. A., *Acta Crystallographica* (1994), in press.
- Pomés, R., (1982), Tesis en opción al grado de Doctor en Ciencias. Univ. de Humboldt, Alemania.
- Hauptman, H., *Sciences*, (1986), **233**, 178
- _____ *Chemica Scripta*, (1986), **26**, 277
- SHELXTL PC.** Siemens Crystallographic Research (USA), (1992)
- Granovsky, G. I. **MOLGRAPH**, *Interactive Molecular Graphics*, Neosoft-GG (USA), (1991)
- Base de Datos de Estructuras Orgánicas, Inorgánicas y Organometálicas del CENIC.* Lab. de Difracción de Rayos-X, Centro Nacional de Investigaciones Científicas. La Habana, Cuba.
- Cambridge Structural Database.* Univ. of Cambridge. U. K.
- Taylor, R., Kennard, O., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, (1982), 5063-5070.