

METODO DE HFB EN LA CORRELACION MOLECULAR

M. Piris y R. Cruz. Instituto Superior de Ciencias y Tecnologías Nucleares, Habana, Cuba

RESUMEN

Se propone un nuevo método para calcular la energía del estado fundamental, así como la correspondiente energía de correlación electrónica, en moléculas con un número par de electrones. La transformación de los términos monoeléctricos del Hamiltoniano en términos bielectrónicos y la aplicación del principio variacional de Hartree-Fock-Bogoliubov (HFB) al nuevo Hamiltoniano equivalente son presentadas. La aproximación de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) para la función de onda molecular es usada de forma análoga a la descripción de la superconductividad en metales, mostrándose algunos resultados de cálculos en el estado fundamental de varias moléculas que validan el método.

ABSTRACT

A new method is proposed for calculating the ground state energy and the corresponding electronic correlation energy of molecules with even number of electrons. A transformation of single-electron terms of Hamiltonian into terms of double-electron type and the application of Hartree-Fock-Bogolyubov variational principle to the new equivalent Hamiltonian are presented. A Bardeen-Cooper-Schrieffer-type ansatz is used for the molecular wave function in analogy with the description of superconductivity in metals. Some test calculations on the ground state of several molecules show the goodness of this method.

1. INTRODUCCION

La descripción más simple de un sistema multieletrónico comienza generalmente con el modelo de partículas independientes de Hartree-Fock (HF). Es bien conocido que este modelo conlleva a una descripción inadecuada de los estados excitados, las reacciones químicas, etc; debido a que no tiene en cuenta toda la correlación electrónica. Como consecuencia de esto también, el modelo de HF reporta un valor esperado del Hamiltoniano superior al valor real de la energía total del sistema. La diferencia entre el valor exacto de la energía total y la más baja solución posible de HF se define como la energía de correlación [1]:

$$E_{corr} = E_{exacta} - E_{HF} \quad (1)$$

El objetivo de este trabajo es proponer un nuevo método de determinación de la energía de correlación en moléculas con un número par de electrones, haciendo uso del principio variacional de HFB. N.N.

Bogolyubov introdujo este principio por primera vez en su trabajo acerca de la condición de

superfluidez de la materia nuclear [2] y lo generalizó en [3] para cualquier sistema de muchas partículas. Este principio constituye una generalización del método sugerido por Fock [4], pues determina el mínimo de energía en una clase de funciones más amplia que las funciones de HF, conteniendo además a estas últimas.

2. TEORÍA

En el marco de la aproximación adiabática [5], el Hamiltoniano de un sistema compuesto por n electrones y N núcleos, en el formalismo de la segunda cuantificación se puede escribir como:

$$H = \sum_{\lambda\lambda'} \langle \lambda | h | \lambda' \rangle a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda'} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda_1\lambda_2\lambda_3\lambda_4} \langle \lambda_1\lambda_2 | \lambda_3\lambda_4 \rangle a_{\lambda_1}^{\dagger} a_{\lambda_2}^{\dagger} a_{\lambda_3} a_{\lambda_4} \quad (2)$$

donde $\langle \lambda | h | \lambda' \rangle$ representa al elemento matricial $\lambda \lambda'$ de los términos de la energía cinética y la atracción nuclear, y $\langle \lambda_1\lambda_2 | \lambda_3\lambda_4 \rangle$ es la integral de repulsión electrónica escrita en la notación de Condon y Shortley. En calidad de funciones

uniparticulares $\{|\lambda\rangle\}$ tomaremos los orbitales de HF [6] a las distancias de equilibrio entre los núcleos.

La aplicación del principio de HFB directamente al Hamiltoniano de un sistema multielectrónico, en el cual la única interacción entre los electrones es la repulsión coulombiana, conduce al mínimo de HF. Para obtener correlación entre las partículas en el marco de la aproximación de HFB es necesario que existan interacciones suficientemente grandes de tipo atractivo entre las mismas. Por esta razón transformaremos los términos monoeléctricos del Hamiltoniano en términos bielectrónicos, obteniendo un nuevo Hamiltoniano equivalente, en el cual los electrones interactúan entre sí con un nuevo potencial, correspondiente a la interacción resultante de los electrones en presencia de los núcleos atómicos de la molécula.

En un sistema con n electrones el operador unidad se puede expresar como:

$$\sum_{\lambda} \frac{a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda}}{n} = \sum_{\lambda\lambda'} \frac{a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda'}}{n} \delta_{\lambda\lambda'} = 1 \quad (3)$$

Insertando a (3) en el primer término de la ec. (2), obtenemos:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_2' \lambda_1'} \langle \lambda_1 \lambda_2 | V | \lambda_2' \lambda_1' \rangle a_{\lambda_1}^{\dagger} a_{\lambda_2}^{\dagger} a_{\lambda_2'} a_{\lambda_1'} \quad (4)$$

$$\langle \lambda_1 \lambda_2 | V | \lambda_2' \lambda_1' \rangle = \frac{2 \langle \lambda_1 | h | \lambda_1' \rangle}{n-1} \delta_{\lambda_2 \lambda_2'} + \langle \lambda_1 \lambda_2 | \lambda_2' \lambda_1' \rangle \quad (5)$$

Introduzcamos ahora los operadores de las cuasipartículas mediante la transformación especial de Bogolyubov [7]:

$$a_{q\sigma} = u_q \alpha_{q,-\sigma} + \sigma v_q \alpha_{q\sigma}^{\dagger} \quad (6)$$

y definamos el estado principal de nuestro sistema como el vacío de las cuasipartículas, es decir la función de este estado $|\Psi_0\rangle$ satisface la condición:

$$\alpha_{q\sigma} |\Psi_0\rangle = 0 \quad (7)$$

La función Ψ_0 coincide con la función de BCS [8] si se representa a través de los operadores $a_{q\sigma}^{\dagger}, a_{q\sigma}$ (ver [9]):

$$|\Psi_0\rangle = \prod_q (u_q + v_q a_{q,+}^{\dagger} a_{q,-}^{\dagger}) |0\rangle \quad (8)$$

Transformando a $a_{q\sigma}^{\dagger}, a_{q\sigma}$ en los operadores $\alpha_{q\sigma}^{\dagger}, \alpha_{q\sigma}$ no es difícil calcular el valor medio de la energía en el estado principal $E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$:

$$E_0 = \sum_q (\langle q|h|q\rangle + \varepsilon_q) \rho_q + \sum_{qq'} I_{qq'} \Phi_q \Phi_{q'} \quad (9)$$

$$\varepsilon_q = \langle q|h|q\rangle + \sum_{q'} \langle qq'|q'q\rangle \rho_{q'} \quad (10)$$

$$I_{qq'} = \langle qq'|q'q\rangle + \frac{4\delta_{qq'}}{n-1} \langle q|h|q\rangle \quad (11)$$

En (9) se introdujeron las funciones,

$$\rho_q = v_q^2 \quad (12)$$

$$\Phi_q = u_q v_q \quad (13)$$

las cuales se relacionan por la expresión,

$$\rho_q = \rho_q^2 + \Phi_q^2 \quad (14)$$

La función Ψ_0 contiene términos que no conservan el número de partículas, por esta razón es necesario imponer al menos que el valor medio de este operador coincida con el número de electrones n , obteniéndose otra condición adicional para las función ρ_q :

$$\langle \Psi_0 | \sum_{\lambda} a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda} | \Psi_0 \rangle = 2 \sum_q \rho_q = n \quad (15)$$

De (15) podemos ver que $2\rho_q$ representa la densidad electrónica en la órbita espacial q . Finalmente se determinan las funciones ρ_q y Φ_q de la condición de mínimo para la energía E_0 utilizando el método de Lagrange, obteniendo el siguiente sistema de ecuaciones no lineales:

$$2(\epsilon_q - \chi)\Phi_q + (1 - 2\rho_q)\sum_q I_{qq'}\Phi_{q'} = 0 \quad (16)$$

$$\rho_q = \rho_q^2 + \Phi_q^2, \quad 2\sum_q \rho_q = n$$

3. RESULTADOS

La Tabla I reporta los valores computados de las energías de HF, de correlación y totales para varias moléculas. Todos los cálculos fueron realizados con una base doble zeta de Huzinaga y Dunning. Con el objetivo de comparar nuestros resultados se muestran además los valores calculados en [10] para las geometrías experimentales.

La figura 1 muestra una solución típica del sistema (16), en líneas discontinuas aparece la función ρ_q para el caso de HF. Como se puede apreciar, debido a la correlación, los pares de electrones con spins opuestos ocupan parte del tiempo orbitales moleculares, situados por encima del nivel de Fermi.

En la figura 2 hemos reflejado los valores de la función de correlación:

$$C_q = \left| \sum_q I_{qq'}\Phi_{q'} \right| \quad (17)$$

Podemos afirmar que los orbitales más cercanos al nivel de Fermi son los de mayor contribución en la correlación electrónica, mientras que los electrones ocupantes de los orbitales más profundos se comportan como partículas independientes.

4. CONCLUSIONES

Comparando con otros métodos de cálculo de la energía de correlación, nuestro método refleja explícitamente la probabilidad de ocupación de cada orbital molecular a través de ρ_q , siendo económico para sistemas relativamente grandes y de fácil implementación en PC.

Ha sido demostrado que los electrones en las moléculas se comportan de manera similar a como lo hacen los nucleones en los núcleos atómicos con capas incompletas, así como los electrones en un metal superconductor.

A la investigación de las consecuencias de este apareamiento en otras propiedades de las moléculas serán dirigidos nuestros próximos trabajos.

Tabla I. Energías de Hartree-Foc, Totales y de Correlación (en Hartrees)

Molécula	$E_{HF}(a)$	$-E_{HF}^{LM}(b)$	$-E_{TOT}(c)$	$-E_{TOT}(d)$	$E_{HF} - E_{TOT}(e)$	$-E_{HF}^{LM} - E_{TOT}(f)$
CH ₄	40.19	40.22	40.63	40.52	0.44	0.30
NH ₃	56.18	56.21	56.71	56.58	0.53	0.37
BF	124.08	124.16	124.62	124.66	0.54	0.50
C ₂ H ₂	76.80	76.85	77.31	77.33	0.51	0.48
N ₂	108.88	108.98	109.52	109.53	0.64	0.59
HCN	92.84	92.91	93.31	93.42	0.47	0.51
F ₂	198.71	198.76	199.41	199.50	0.70	0.74
HCl	460.03	460.08	460.57	460.78	0.54	0.70
H ₂ H	398.62	398.67	399.14	399.37	0.52	0.70

(a): Energías de HF computadas en este trabajo

(b): Energías computadas en [10], todas cercanas al límite de HF

(c): Energías totales computadas en este trabajo

(d): Energías totales computadas en [10]

(e): Energías de correlación computadas en este trabajo.

(f): Energías de correlación inferidas de [10].

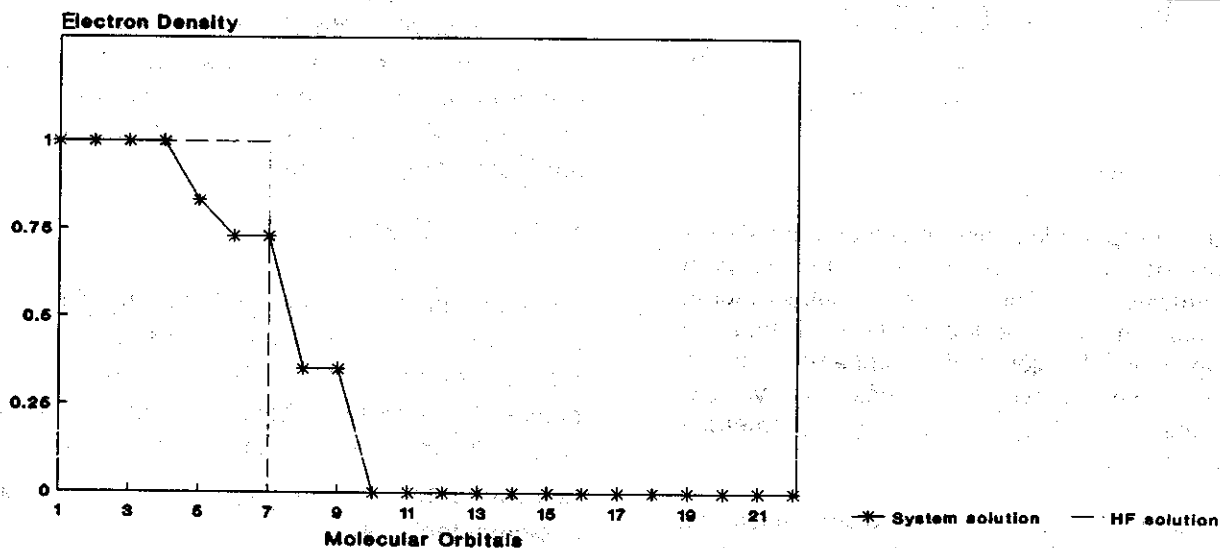


Figure 1. Dependence of electron density of spin-orbitals for HCN molecule.

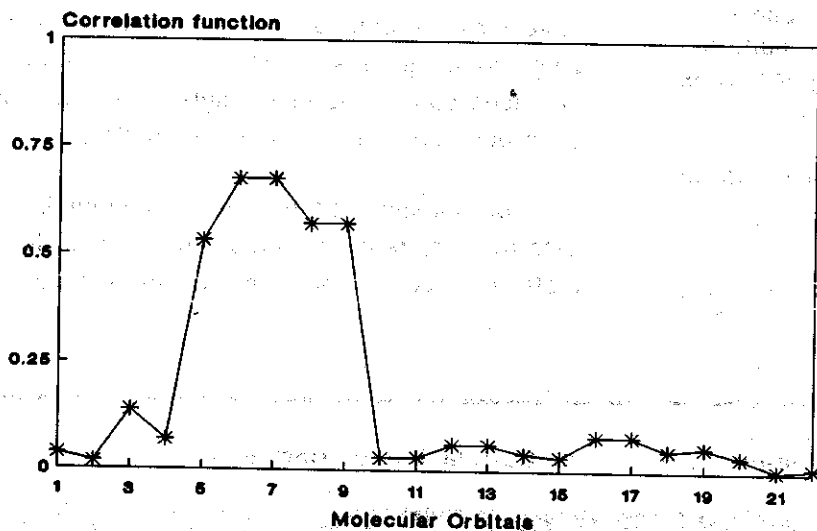


Figure 2. Dependence of correlation correction function of molecular orbitals for HCN molecule.

REFERENCIAS

- [1] Lowdin, P.O.(1959): Advances in Chemical Physics, 2, Interscience Publishers, New York.
- [2] Bogolyubov, N.N. (1958): Dokl. Akad. Nauk. SSSR 119, 52.
- [3] Bogolyubov, N.N. (1958): Dokl. Akad. Nauk. SSSR 119, 244.
- [4] Fock , B.A. (1930): Z. Phys. 61, 126.
- [5] Born, M. and J.R. Oppenheimer (1927): Ann. Phys. 84, 457.
- [6] Roothaan, C.C.J. (1951): Rev. Mod. Phys. 23, 69 *ibid.* 32,179 (1960).
- [7] Bogolyubov, N.N. (1958): Nuovo Cim. 7, 794.
- [8] Bardeen J. L.N.Cooper and J.R. Schrieffer (1957): Phys. Rev. 108, 1175.
- [9] Soloviev, V.G(1963): Selected Topics in Nuclear Theory, IAEA, Vienna; *ibid.* Theory of complex nuclei, Nauka, Moscow 1971.
- [10] Clementi, E., S.J. Chakravorty and G. Corongiu (1989): Modern Techniques in Computational Chemistry, Chapter 15, p. 607, ESCOM, Leiden, 1989.

ESTRUCTURA CRISTALINA DE N-ISOBUTIL, 2-CIANO, 3(5'NITROFURIL) ACRILAMIDA

R. Pomés Hernández * y J. Duque Rodríguez, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana, Cuba

H. Novoa de Armas, Centro de Química Farmacéutica, La Habana, Cuba

R. A. Toscano, Instituto de Química, UNAM, México

RESUMEN

El compuesto, $C_{12}H_{13}N_3O_4$, $M_r = 263.25$, triclínico, P-1, $a = 5.453(1)\text{Å}$, $b = 22.873(5)\text{Å}$, $c = 4.893(1)\text{Å}$, $\alpha = 94.47(3)^\circ$, $\beta = 96.36(3)^\circ$, $\gamma = 86.27(3)^\circ$, $V = 603.64(3)\text{Å}^3$, $Z = 2$, $D_x = 1.45\text{Mg/m}^3$, radiación (Cu $K\alpha_1$) = 1.54178Å , $\mu = 0.89\text{mm}^{-1}$, $F(000) = 276$. La estructura del N-Isobutil, 2-Ciano, 3(5' Nitrofuril) Acrilamida se determinó por métodos directos y refinada hasta alcanzar un valor final de $R = 0.086$ para 797 reflexiones observadas. Las moléculas en el cristal están empaquetadas por fuerzas de van der Waals. Dos contactos intermoleculares, C—H...O y C—H...N, $< 3.4\text{Å}$ /1/ se reportan.

Palabras clave: estructura cristalina, métodos directos, componentes bioactivos, derivados furánicos.

ABSTRACT

Compound $C_{12}H_{13}N_3O_4$, $M_r = 263.25$, triclinic, P-1, $a = 5.453(1)\text{Å}$, $b = 22.873(5)\text{Å}$, $c = 4.893(1)\text{Å}$, $\alpha = 94.47(3)^\circ$, $\beta = 96.36(3)^\circ$, $\gamma = 86.27(3)^\circ$, $V = 603.64(3)\text{Å}^3$, $Z = 2$, $D_x = 1.45\text{Mg/m}^3$, radiation (Cu $K\alpha_1$) = 1.54178Å , $\mu = 0.89\text{mm}^{-1}$, $F(000) = 276$, room temperature. The crystal structure of N-Isobutyl, 2-Cyano, 3(5' Nitrofuril) acrylamide has been determined by Direct Methods and refined to $R = 0.086$ for 797 observed reflections. The molecules in the crystal are packed at normal Van der Waals forces. Two C—H...O and C—H...N intermolecular contact $< 3.4\text{Å}$ /1/ are noted.

Keywords: crystal structure, direct methods, bioactive compounds, furanic derivatives.

INTRODUCCION

Los derivados furánicos son compuestos que presentan gran interés ya que poseen un conjunto de propiedades bioactivas que posibilitan su uso como fungicidas, bactericidas, agentes farmacológicos y anticorrosivos que hacen muy variada su aplicación en la agricultura y muy especialmente en la industria médico farmacéutica /2/. Sin embargo, no existen en la literatura suficientes trabajos dedicados a estudios estructurales por difracción de rayos-X de los mismos.

En trabajos anteriores se realizaron determinaciones de estructuras cristalinas de varios de estos derivados /3,4 y 5/. En el presente trabajo se reporta la estructura cristalina del N-Isobutil, 2-Ciano, 3(5'Nitrofuril) Acrilamida.

PARTE EXPERIMENTAL

Los cristales de N-Isobutil, 2-Ciano, 3(5'Nitrofuril) Acrilamida son amarillos, transparentes y alargados en forma de listón a lo largo de la dirección

cristalografica [001]. El tamaño del monocristal seleccionado para la medición de las intensidades integrales de los máximos de difracción fue de $0.02 \times 0.08 \times 0.30\text{ mm}$. Para la medición de los parámetros de la red se utilizaron 25 reflexiones independientes medidas en el intervalo $16 < 2\theta < 40$. Estas mediciones al igual que la de las intensidades integrales se realizaron en un difractómetro de cuatro círculos SIEMENS P3/PC, con radiación filtrada (filtro de Ni) Cu $K\alpha_1 = 1.5418\text{Å}$. Las intensidades se registraron mediante el método de barrido $\theta/2\theta$ con $2\theta < 50$. Los índices de Miller se variaron en los siguientes intervalos: $0 < h < 5$, $-22 < k < 22$ y $-4 < l < 4$. Fueron registradas 1417 reflexiones de las cuales 1249 resultaron independientes y 797 cumplieron con la condición de que su intensidad integral fuese mayor que $3\sigma(I)$, utilizándose las mismas en el proceso de determinación de la estructura y su refinamiento. A estas mediciones se le introdujeron las correcciones correspondientes a los factores de Lorentz y polarización /6/ no así correcciones por la

absorción de los rayos X dado su pequeño valor. Tres reflexiones de referencia fueron seleccionadas para ser medidas cada 50 observaciones con vistas a valorar la variación de las intensidades, este parámetro fue inferior a 3 % ($R_{\text{int}} = 0.022$).

La estructura se determinó mediante el uso de los 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 de $E(x,y,z)$ a partir de la cual se obtuvo la mayoría de los átomos de la molécula con excepción de aquellos con gran movimiento térmico y los átomos de hidrógeno. Los restantes átomos y los átomos de hidrógeno 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 $R = 0.086$. Para todos los cálculos se utilizó el sistema de programas para cálculos cristalográficos **SHELXS TM Plus /9/**.

Para el refinamiento se utilizaron los factores de estructura (F^2), con sistema de pesos estadísticos $w = (\sigma^2 F + 0.0001227 F^2)^{-1}$, obteniéndose un factor de mérito $wR = 0.104$, para los 167 parámetros refinados. La diferencia de densidad electrónica residual observada es $\Gamma_{\text{max}} = 0.31e/\text{\AA}^3$ y $\Gamma_{\text{min}} = -0.22e/\text{\AA}^3$. Todos los cálculos se desarrollaron en una IBM PC AT 486 DX. Los gráficos se obtuvieron en una impresora laser utilizando el programa Molgraph implementado en el sistema **SHELXL TM Plus /9/**.

RESULTADOS Y DISCUSION

El compuesto estudiado cristaliza en el sistema triclínico; grupo espacial de simetría P1, siendo los parámetros cristalográficos: $a = 5.453(1) \text{\AA}$, $b = 22.873(5) \text{\AA}$, $c = 4.893(1) \text{\AA}$, $\alpha = 94.47(3)^\circ$, $\beta = 96.36(3)^\circ$, $\gamma = 86.27(3)^\circ$, $V = 603.64(3) \text{\AA}^3$, $Z = 2$, $D_x = 1.45 \text{Mg/m}^3$, $\mu = 0.89 \text{mm}^{-1}$. Las coordenadas atómicas de los átomos no hidrógenos están dadas en la Tabla 1. Las distancias de enlace y ángulos de enlace se reportan en la Tabla 2. Las distancias de enlace que caracterizan los puentes de hidrógeno intermoleculares aparecen en la Tabla 3. Las coordenadas posicionales y térmicas de los átomos hidrógeno, los factores térmicos anisotrópicos de los átomos no hidrógenos y los factores de estructuras de cada reflexión medida pueden ser obtenidos a

pedido en la *Base de Datos de Estructuras Orgánicas, Inorgánicas y Organometálicas del CENIC /10/* o desde el *Cambridge Structural Data Base /11/*.

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, con línea de puntos están representados los puentes de hidrógeno intermoleculares. Los átomos C(3)___H(3) del anillo furánico forman un puente de hidrógeno intermolecular con el O(3) del grupo nitro de la molécula vecina, así como los átomos C(6)___H(6) con el átomo N(2) del grupo ciano, estas distancias de enlace están acordes con las reportadas en la literatura para este tipo de interacción /12/.

CONCLUSIONES

Se determinó la estructura cristalina del N-Isobutil, 2-Ciano, 3(5' Nitrofuril) Acrilamida, con un valor final de $R = 0.086$. La molécula presenta dos puentes de hidrógeno intermoleculares entre el C___H del anillo furánico y el átomo de oxígeno del grupo nitro y C___H del "esqueleto" de la molécula con el átomo de nitrógeno del grupo ciano. El relativo alto valor del factor R (8.6%) se debe en primer lugar al pequeño tamaño del monocristal que creció por la evaporación lenta de etanol, así como por el fuerte movimiento térmico de los grupos terminales de esta estructura.

Tabla 1. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores térmicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Átomos	x	y	z	U
O(1)	8585	6450	533	63
O(2)	4767	8253	6251	69
O(3)	12570	5796	1907	107
O(4)	11831	5214	-1813	104
N(1)	3310	8393	1817	64
N(2)	10214	7351	5821	85
N(3)	11284	5647	-289	83
C(2)	6362	6678	-608	56
C(3)	5532	6355	-2833	64
C(4)	7281	5889	-3188	68
C(5)	9045	5969	-1142	59
C(6)	5305	7220	612	59
C(7)	6150	7566	2788	57
C(8)	4688	8115	3779	53
C(9)	8459	7434	4452	60
C(11)	1636	8892	2472	69
C(12)	-383	8954	289	99
C(13)	2959	9428	3056	142

* U equivalente isotrópico definido como un tercio de la traza del tensor $U(i,j)$ ortogonalizado.

Tabla 2. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°).

O(1)-C(2)	1.366(1)	O(1)-C(5)	1.346(1)
O(2)-C(8)	1.223	O(3)-N(3)	1.253(1)
O(4)-N(3)	1.234(1)	N(1)-C(8)	1.38(1)
N(1)-C(11)	1.453(1)	N(2)-C(9)	1.120
N(3)-C(5)	1.424(1)	C(2)-C(3)	1.320(1)
C(2)-C(6)	1.448(1)	C(3)-C(4)	1.397(1)
C(4)-C(5)	1.320(1)	C(6)-C(7)	1.334(1)
C(7)-C(8)	1.519(1)	C(7)-C(9)	1.450(1)
C(11)-C(12)	1.455(1)	C(11)-C(13)	1.457(1)
C(2)-O(1)-C(5)	103.6	C(8)-N(1)-C(11)	121.5
O(3)-N(3)-O(4)	123.0	O(3)-N(3)-C(5)	121.1
O(4)-N(3)-C(5)	115.9	O(1)-C(2)-C(3)	111.2
O(1)-C(2)-C(6)	119.3	C(3)-C(2)-C(6)	129.4
C(2)-C(3)-C(4)	106.9	C(3)-C(4)-C(5)	105.5
O(1)-C(5)-N(3)	113.5	O(1)-C(5)-C(4)	112.8
N(3)-C(5)-C(4)	133.7	C(2)-C(6)-C(7)	130.6
C(6)-C(7)-C(8)	122.0	C(6)-C(7)-C(9)	122.8
C(8)-C(7)-C(9)	115.1	O(2)-C(8)-N(1)	125.3
O(2)-C(8)-C(7)	119.3	N(1)-C(8)-C(7)	115.3
N(2)-C(9)-C(7)	176.9	N(1)-C(11)-C(12)	111.0
N(1)-C(11)-C(13)	11.1	C(12)-C(11)-C(13)	111.8

Tabla 3. Distancias de los puentes de hidrógeno intermoleculares en el C₁₂H₁₃N₃O₄.

C(3) _ H(3) ... O(3)		C(6) _ H(6) ... N(2)	
Distancias			
C(3) ... O(3)	3.34(1) Å	C(6) ... N(2)	3.44(1) Å
H(3) ... O(3)	2.47(8) Å	H(6) ... N(2)	2.55(8) Å
C(3) _ H(3)	0.96(8) Å	C(6) _ H(6)	0.96(8) Å
Ángulos			
C(3) _ H(3) ... O(3)	145(3)°	C(6) _ H(6) ... N(2)	133(4)°

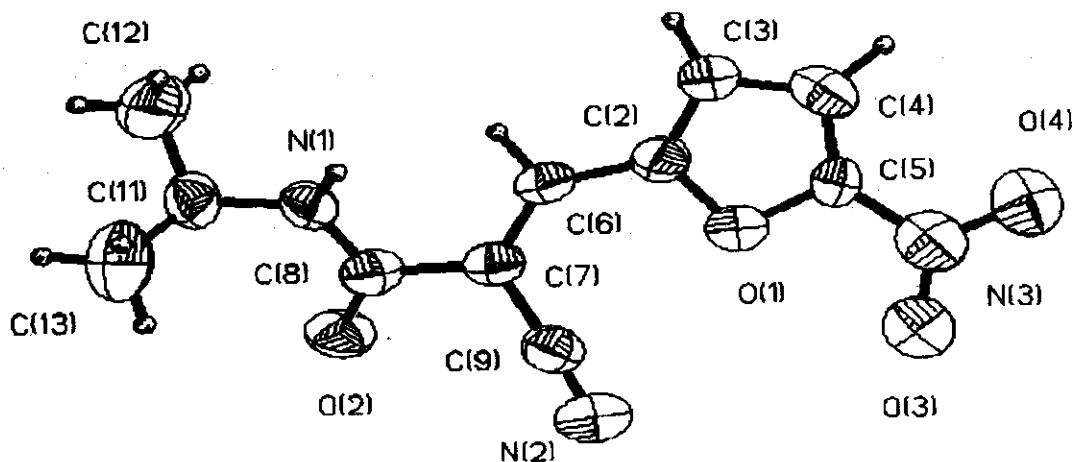


Figura 1. Conformación molecular del C₁₂H₁₃N₃O₄.

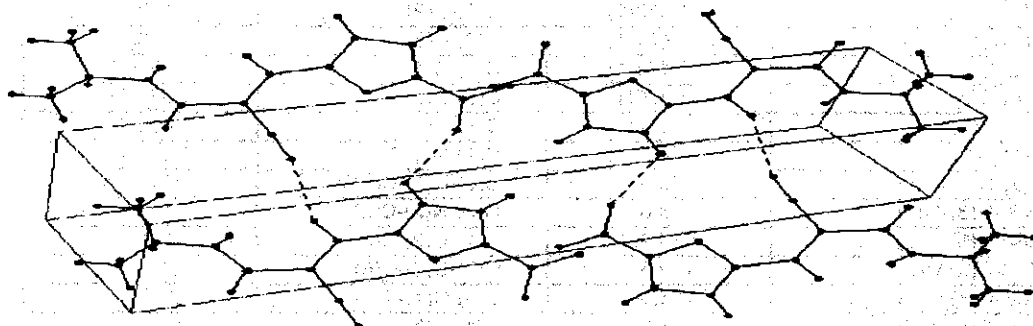


Figura 2. Proyección de la celda elemental , con líneas de puntos se muestran los puentes de hidrógeno intermolecular.

REFERENCIAS

1. SUTOR, D.J. (1962): Nature, 195, 68-69.
2. BARTROLI, R. (1985): Tesis de Doctorado. Univ. de Villaclara.
3. FAJARDO, F. YU. SHEPELEV; YU. SMOLIN y R. POMES (1984): Rev. Cubana de Física, 2, 17-24.
4. DURRUTHY, O.; R. POMES; F. FAJARDO y A. DAGO (1989): Rev. Ciencias Técnicas, Físicas y Matemáticas, 8, 27-37.
5. POMES, R. R. H. NOVOA; J. DUQUE; R. TOSCANO (1994): Acta Crystallográfica, in press.
6. POMES, R. (1982): Tesis en opción al grado de Doctor en Ciencias Físico-Matemáticas. Univ. de Humbolt, Berlin.
7. HAUPTMAN, H. (1986): Sciences, 233, 178.
8. _____ (1986): Chemical Scripta, 26, 277.
9. SHELXTL TM Plus. (1992): Siemens Crystallographic Research (USA).
10. 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.
11. Cambridge Structural Data Base. Univ. of Cambridge. UK.
12. KITAIGORODSKII, A.I. (1985): Stroenie Organicheskogo Bechetsvo, Izd., Nauka. Rossiia.

CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS DE CERÁMICAS

$Pb(Zr_{.54}Ti_{.46})O_3 + x\%wt La_2O_3$

María D. Durruthy Rodríguez y Moisés Hernández García, Centro de Ultrasonica, Instituto de Cibernética, Matemática y Física, Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente, Ciudad Habana, Cuba.

RESUMEN

Se estudia el sistema $Pb(Zr_{.54}Ti_{.46})O_3 + x\%wt La_2O_3$ ($x = 0.6, 0.8, 1, 3, 5$). Se analiza la influencia de la variación del Lantano como dopante en las características eléctricas, piezoeléctricas y estructurales. Se utilizan los métodos convencionales cerámicos a partir de óxidos para obtener las muestras.

ABSTRACT

The sistem $Pb(Zr_{.54}Ti_{.46})O_3 + x\%wt La_2O_3$ ($x=0.6, 0.8, 1, 3, 5$) was studied. Influence of Lantano variation used with dopant in electric, piezoelectric and structural characteristic was analised. Conventional Methods Oxids was used to obtain the samples.

INTRODUCCION

El Lantano, cuando se utilizan en cerámicas piezoeléctricas tipo PZT, es de los llamados dopantes suaves /1/. El material obtenido puede utilizarse en la construcción de dispositivos de baja potencia de emisión y en sensores ultrasónicos para detección, por ejemplo medidores de espesores.

Este dopante se introduce en la red cristalina sustituyendo al plomo en los sitios A de la estructura perovskita, (ABO_3). Provocando un desbalance eléctrico de la estructura, dado por la diferencia de valencia (Pb^{2+} , La^{3+}), el sistema lo compensa con la aparición de vacancias, las que se sitúan en las fronteras de grano /2/, impidiendo el movimiento de la frontera, con lo que se limita el crecimiento del grano y facilita la sinterización del material.

Los materiales dopados se sinterizan a temperaturas inferiores a las que sinterizan las cerámicas de PZT (plomo-zirconio-titanio) puro. Con los dopantes se obtienen variaciones de las propiedades según la aplicación. El trabajo busca optimizar las condiciones de obtención de este tipo de cerámicas a partir de la utilización de reactivos obtenidos en el país.

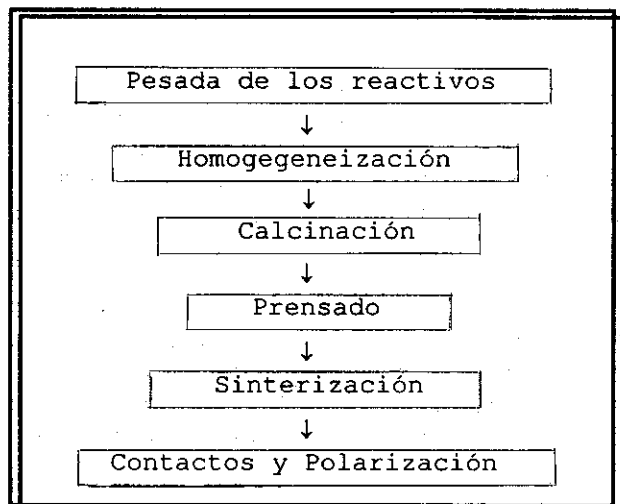
DESARROLLO

La obtención de cerámicas piezoeléctricas por el método convencional a partir de óxidos, consta de pasos que influyen decisivamente en el producto final que se obtiene, como aparece en la secuencia del proceso que se presenta a continuación.

Las muestras fueron molidas durante 2 horas, calcinadas a $960^\circ C$ durante 90 min., conformadas a $1.5 T/cm^2$ y sinterizadas a $1250^\circ C$ para 30, 100, 300 minutos. Después de obtenida la cerámica, se realizan los contactos eléctricos con pasta de plata, se polariza a $3 kv/mm$ a $150^\circ C$ durante 15 min.

Los reactivos utilizados fueron $PbCO_3$ (98 % de la BDH), ZrO_2 (99 % de la Merck), TiO_2 (obtenido de la oxidación de Titanio metálico de la BDH, 99%), $La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10 H_2O$ (31.35 % de La_2O_3 , purificado en el CEADEN), para la preparación de las muestras se utiliza la relación estequiométrica $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3 + x\%wt La_2O_3$ donde $x = 0.6, 0.8, 1, 3, 5$.

Pasos del proceso ceramico



Las cerámicas son caracterizadas por sus parámetros eléctricos, capacidad y tangente de pérdidas. A partir de estas mediciones se calcula la permitividad (ϵ) a temperatura ambiente ($T_{amb.}$). Realizando las mediciones y el cálculo antes y después de polarizar el material.

Las características piezoeléctricas se miden según el circuito resonante de la IRE Standard on Piezoelectric Crystal /3/. Con los datos obtenidos calculamos las constantes electromecánicas k_p , k_t , y la Q_m .

Se analizó por DRX las muestras, para comprobar la correcta formación de la fase y observar la existencia o no de textura.

RESULTADOS

Un parámetro importante de la sinterización es la densificación, la que nos informa del estado alcanzado por el material durante este proceso de calentamiento. En la Figura 1 aparece la densificación para los diferentes tiempos de sinterización y las distintas concentraciones preparadas. Como se observa existe dependencia de la densidad con la concentración del dopante y el tiempo de sinterización. Se observa mayor influencia en este parámetro hasta el 1%. Siendo despreciable para las demás concentraciones.

En la Figura 2, se presentan las pérdidas eléctricas y la permitividad (ϵ) vs. la concentración. En todos los casos, obtenemos una disminución de las pérdidas con la concentración y con el tiempo de tratamiento. La permitividad se comporta inversamente como es usual, aumentando con la concentración y con el tiempo de sinterización. Para la permitividad obtenemos que $(\epsilon_a) > (\epsilon_d)$, (ϵ_a antes, ϵ_d) después de polarizar), este efecto ha sido observado por otros autores /4, 5/, debe aclararse que en nuestro caso la diferencia realmente no es significativa para ningún caso analizado.

Las constantes electromecánicas K_t y K_p aparecen en las Figuras 3 y 4. Se evidencia el máximo de K_t en 1 %wt de Lantano, en todos los tiempos de sinterización. El máximo de K_p es obtenido en 3 %wt de La y este aumenta con el aumento del tiempo de sinterización (Figura 4).

Del análisis de los difractogramas (Figura 5) estimamos los parámetros reticulares, de ellos observamos que con el aumento de la concentración de lantano disminuye la distorsión tetragonal del material. Resultados similares han sido reportados en estudios en otros materiales por diferentes autores, como el Titanato de Plomo /1, 6/.

Utilizando el programa FULLPRUF /7/, se aplicó el método de Rietveld a los difractogramas experimentales, con el cual se estimó la existencia de textura producida por el aumento de la concentración del dopante. Los resultados son presentados en la Tabla I.

Tabla I. Resultados comparativos entre los datos experimentales y los obtenidos por el programa FULLPROF.

Concentración de Lantano	Parámetros experimentales		Parámetro de orientación preferente
	a (nm)	c (nm)	
1.0 %	0.40774	0.41592	- 0.542
3.0 %	0.40766	0.41404	- 0.526
5.0 %	0.40852	0.41106	-0.414

Los mismos de la tabla indican que existe textura en todas las muestras analizadas, y que la misma decrece con el incremento de la concentración del dopante.

Analizando el conjunto de resultados obtenidos, sugerimos considerar la concentración de 1%wt de Lantano como la óptima para los trabajos de construcción de sensores acústicos. Se obtiene una relación favorable $K_t/K_p = 2.043$, así como que los valores de K_p , Q_m y ϵ son los adecuados para este tipo de sensores.

CONCLUSIONES

El objetivo del trabajo era buscar el conjunto de propiedades óptimas de cerámicas que serán utilizadas en la construcción de sensores para medidores de espesores. Recomendamos que con los reactivos presentados y la metodología establecida en el Laboratorio de Cerámicas Piezoeléctricas del CENUS, la concentración que presenta el conjunto de parámetros mejores es el 1 % sinterizado 300 minutos.

Características eléctricas de cerámicas
 $\text{Pb}(\text{Zr}_{.54}\text{Ti}_{.46})\text{O}_3 + x\% \text{wt La}_2\text{O}_3$.

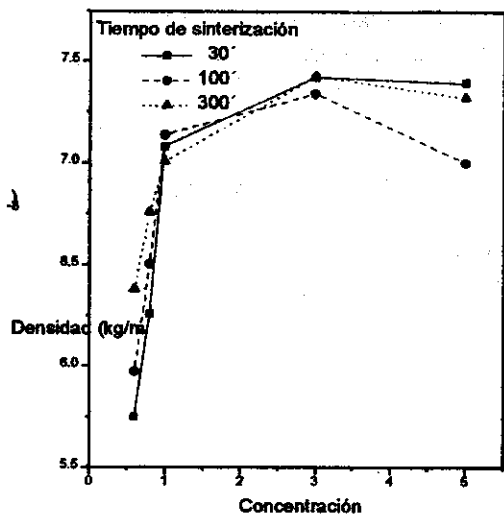


Figura 1.- Resultados de la densificación de cerámicas sinterizadas a diferentes tiempos con distintas concentraciones de La₂O₃ utilizado como dopante.

Características eléctricas de cerámicas
 $\text{Pb}(\text{Zr}_{.54}\text{Ti}_{.46})\text{O}_3 + x\% \text{wt La}_2\text{O}_3$.

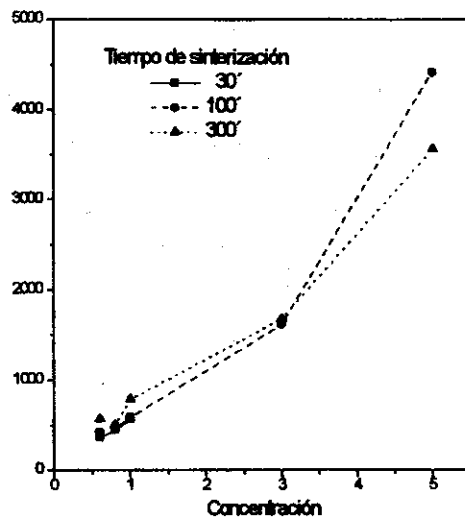


Figura 2.- Comportamiento de la permitividad con la concentración del dopante y el tiempo de sinterización.

Características eléctricas de cerámicas
 $\text{Pb}(\text{Zr}_{.54}\text{Ti}_{.46})\text{O}_3 + x\% \text{wt La}_2\text{O}_3$.

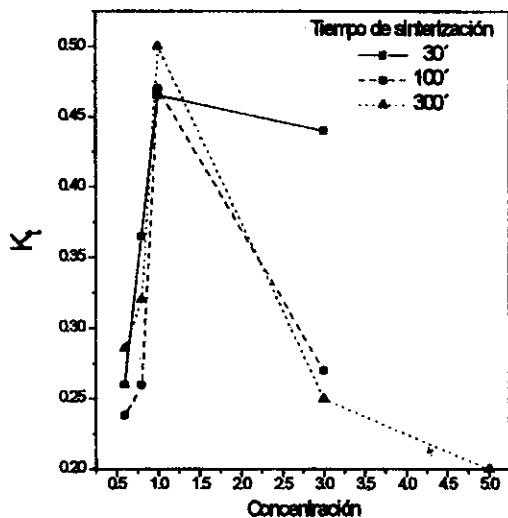


Figura 3.- Constante electromecánica vs. Concentración para diferentes tiempos de sinterización.

Características eléctricas de cerámicas
 $\text{Pb}(\text{Zr}_{.54}\text{Ti}_{.46})\text{O}_3 + x\% \text{wt La}_2\text{O}_3$.

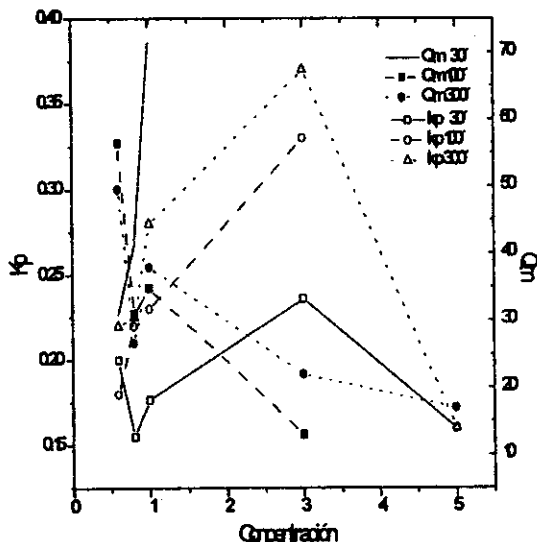


Figura 4.- Resultados de la constante electromecánica k_p y la Q_m vs. concentración de lantano. Por regla general cuando uno aumenta el otro disminuye.

REFERENCIAS

1. YAHUAN, XU. (1991): "Ferroelectric Materials and Their Applications". Ed. North Holland., Elsevier Science Publishers B.V., (pp 130-146).
2. ATKIN, R.B. and J.B. Fulrath. (1971) : "Point Defects and Sintering of Lead Zirconate Titanate.", J. Am. Ceram. Soc., 54 [5] 265-270
3. IRE: (1961) : Standarts on Piezoelectrics Crystal: Measurement of Piezoelectric Ceramics"- Proc. IRE, 61, 1451, 1161-69.
4. CHO, S.H. and James V. Biggers. "Characterization and Sintering of Lead Zirconate-Titanate Powders" Journal of the American Ceramic Society, Vol 66, No 10, pp 743-746.
5. RICOTE, J. (sept. 1994): "Relaciones Microestructura-Propiedades Ferropiezoelectricas en Cerámicas de Titanato de Plomo modificado". Tesis Doctoral, Madrid, España.
6. García Ducinei, (1990): "Cerámicas de Titanato de Plomo (PZ)". Tesis de Maestría, , Brazil.
7. Rodríguez-Carvajal, J.; (Oct.1994): Program Fullprof, Version 2.6.1 ILLJRC.

MODULO PARA EL PROCESAMIENTO DE LA DATA EXPERIMENTAL DIELECTRICA

Manuel Hernández Vélez, Floirán Fernández Gutiérrez, Antonio Berazaín I., Eliecer González, I.S.P.
"Enrique José Varona"

RESUMEN

Con vistas al procesamiento y presentación de los datos de la espectrometría dieléctrica se ha elaborado un paquete de programas de computación, conformado en un solo módulo, que permite entre otras posibilidades:

- Trabajar con la data de impedancia, admitancia, conductancia, permitividad, susceptibilidad, corriente, etc.
- Graficar espectros.
- Calcular los parámetros característicos.
- Normalizar espectros.
- Calcular la energía de activación.
- Realizar las transformaciones de Kramers-Krönig.
- Transformar datos del dominio de tiempo al de frecuencia y viceversa.
- Calcular la conductividad DC y la permitividad a frecuencia infinita.
- Generar espectros teóricos.
- Modificar ficheros previamente salvados.

La metodología de trabajo para el procesamiento descansa en lo fundamental en la teoría de la respuesta dieléctrica universal para los sólidos.

El HELP que tiene incorporado brinda un conjunto de conceptos básicos, así como el modo de utilizar el programa.

ABSTRACT

To process and to present spectrometric data, a set of computer program has been made as a unique module which allows among other possibilities:

- To work with impedance, admittance, conductance, permittivity, susceptibility and current data.
- To draw spectra.
- To normalize spectra.
- To calculate activation energy.
- To realize Kramers-Krönig transformations.
- To transform frequency domain data to time domain data, and vice versa.
- To generate theoretical spectra.
- To modify previously saved files.

The methodology of work for the processing lies on the universal dielectric response theory extended to solids.

The module has in itself a HELP which supplies concepts, ways, of navigation, etc.

INTRODUCCION

El módulo que se presenta es usado para procesar los datos extraídos de las mediciones dieléctricas y se fundamenta en la teoría de la respuesta dieléctrica universal aplicada a los sólidos [1-20].

Se sabe que en el mundo de hoy el procesamiento de los datos juega un papel cada

vez mas importante, sin llegar a ser por supuesto, el eslabón fundamental de la espiral científica, sobre todo por la velocidad cada vez mayor con que se necesita conocer e interpretar los resultados experimentales a partir del instante en que se han efectuado las mediciones.

Por tal razón, a las exigencias tradicionales planteadas a los procesadores de datos, se suman día a día otras entre las que se señalan su

integralidad, correspondencia con las más actualizadas teorías, su elevado nivel práctico, su interacción con el usuario y la elegancia del diseño estético.

El conjunto de programas que aquí se presenta pretende cumplir con esas exigencias. Ante todo, basado en una amplia revisión bibliográfica, una parte de la cual se refiere aquí, se observó que no siempre los datos experimentales para el caso de los dieléctricos son representados del mismo modo, estando esto en gran medida directamente relacionado con los criterios y teoría sustentados por los autores.

Una variada gama de formas aparecen, desde la utilización del dominio de frecuencias [1-14,22,24-24,29-46] hasta el menos usado dominio de tiempos [1,2,5,7,15-20,28,42-44,46].

De la misma manera se suelen representar distintas magnitudes incluso dentro de un mismo dominio. En algunos casos se prefiere usar los planos complejos de impedancia [45], planteando en escala lineal Z'' vs Z' , en otros mientras tanto se prefiere plotear la permitividad (ϵ'' vs ϵ') [23,31,33-37,39,40,43-46], e incluso a veces la admitancia (Y'' vs Y'). El uso del tipo de escala es también variado. Aunque en los últimos tiempos se ha venido imponiendo la utilización de la escala Log-Log [1,20,22,24-26,29-32, 35,45] se ha usado y se usa la Semi-Log [21,27-28,33,34,36-38].

ALGORITMO Y METODOS

En el caso que nos ocupa, partiendo del reconocimiento de la validez de la teoría sobre la respuesta universal dieléctrica de los sólidos, el modo natural de representar los datos es la escala Log-Log, tanto en el dominio de tiempos como en el de frecuencias, y haciendo uso fundamentalmente de las magnitudes susceptibilidad, permitividad y capacitancia complejas.

No obstante, el módulo incorpora y admite el modo lineal y semi-log, así como otras magnitudes, entre ellas la impedancia, la admitancia y la conductividad.

Uno de los programas integrantes del módulo convierte, si se desea, los datos de una de estas magnitudes a otra cualquiera, dígame por ejemplo,

la impedancia a capacitancia o viceversa. A su vez tales datos salvados en un fichero permiten la realización de otros ficheros para trabajar en el plano complejo.

Otro programa permite modificar con rapidez y sentido práctico los ficheros previamente creados, mientras otro hace los gráficos deseados en la escala elegida por el usuario.

Los parámetros que caracterizan las curvas (p y n para el caso de dispersión fuerte a baja frecuencia, así como m y n para el caso dipolar) son calculados y ajustados. Se calculan además la llamada frecuencia crítica FC (si se tratase del dominio de frecuencias) o el tiempo crítico TC . (Para el dominio de tiempo)

Se normalizan también las curvas bajo análisis, salvando un fichero con los datos de la curva maestra y las coordenadas de los puntos representativos que pueden ser usados posteriormente para el cálculo de la energía de activación del proceso y para la corrección del valor absoluto en los espectros teóricos obtenidos previamente a partir de la función hipergeométrica. Esto último se puede hacer tanto para un proceso de dispersión fuerte como dipolar.

Ya que generalmente los datos obtenidos en las mediciones dieléctricas en el dominio de frecuencias están oscurecidos por la presencia de ciertas magnitudes como la conductividad DC, permitividad a frecuencia infinita, etc., se encuentra incorporado otro programa que realiza las transformaciones de Kramers-Krönig. Dichas transformaciones permiten obtener la parte imaginaria de la susceptibilidad a partir de su parte real y viceversa, eliminando del resultado, por ejemplo, la parte de las pérdidas correspondiente a la conducción DC. Con estos resultados se pueden calcular con facilidad las magnitudes "indeseadas" correspondientes, dígame conductividad DC, etc.

También es posible pasar la data en el dominio de tiempos al de frecuencias y viceversa. Para ello se calcula la transformada integral de Fourier. Con esta operación no sólo se logra aumentar los rangos de medición hasta donde no llegan los instrumentos, sino también en ocasiones poder visualizar mejor un efecto dado, como es el caso del fenómeno de las capacidades negativas.

CONCLUSIONES

La experiencia acumulada en el uso cotidiano de este módulo permite afirmar su versatilidad y sentido práctico. Los datos de algunos de los trabajos presentados a este VI Simposium de la Sociedad Cubana de Física [47,48,49] han sido procesados total o parcialmente usando este módulo.

AGRADECIMIENTOS

Por su ayuda desinteresada en algunas de las etapas de elaboración de los programas, agradecemos muy sinceramente al Dr. Luis Fuentes Cobas, al Lic. Alfredo Jacas y al Lic. Cesar Labafino.

REFERENCIAS

1. JONSCHER, A.K. (1984): Dielectric Relaxation in Solids. Chelsea Dielectric Press, London.
2. _____ (1983): Thin Solid Films, 100, 329-334.
3. DISSADO, L.A. (1982): Physica Scripta, T1, 110-114.
4. HILL, R., J. MATER (1981): Sci. 16, 118-124.
5. JONSCHER, A.K. (Aug.-1978): Nature, 256.
6. JONSCHER, A.K., J. MATER (1976): Mater. Sci. 13, 553-562.
7. OWEDE, E.F. and A.K. JONSCHER (Jul.-1988): J. Electrochem. Soc., 1757-1765.
8. JONSCHER, A.K. (1980): J. Phys. D: App., 13, Li 37-41.
9. CHAUDHRY, M.A., A.K. JONSCHER and R.M.HILL (1985): J. Phys., 18, 1207-1212.
10. JONSCHER, A.K. (Jun.-1988): IEEE Trans. Elect. Ins., 23, (3), 397-407.
11. CHAUDHRY, M.A., A.K. JONSCHER (1988): J. Mater. Sci., 23, 208-216.
12. JONSCHER, A.K. (Apr.-1988): IEEE Trans. Elect. Ins., 23, (2) 209-213.
13. _____ (Aug.-1990): IEEE Trans. Elect. Ins., 25(4), 622-629.
14. JONSCHER, A.K. and M.A. BARI (Jul.-1988): J. Electrochem. Soc. 1688-1695.
15. JONSCHER, A.K. and T. RAMDEEN (Feb.-1987): IEEE Trans. Elect. Ins., EI -22, (1) 33-39.
16. JONSCHER, A.K. (1986): J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 82, 75-81.
17. JONSCHER, A.K. and A.R. HAYDAR (1986): J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 82, 3553-3560.
18. GERHARD-MULTHANUP, R. (1987): IEEE Trans. Elect. Ins. EI-22, (5), 531-554.
19. WILLIAMS, R. (1974): Física de Aislantes. Editorial Trillas, Mexico.
20. BAUN, E.A. et al. (1987): J. Phys. D:Appl. Phys. 10, 487-497.
21. MELCHER, J. et al. (Sep.-1989): IEEE Elect. Trans. Ins., 24 (1) 31-38.
22. GROSS, B. (Jun.-1986): IEEE Elect. Trans. Ins. EI-21 (3) 249-269.
23. WOLFGANG GROSS, G. and R.M. Mc GEHEE (Jun.-1988): IEEE Elect. Trans. Ins. 23(3), 387-396.
24. WIKTORCZYK, T. (1988): Solid State Comm. 67(2), 143-144.
25. KWANG-SEI LEE and KYEONG-LIM KIN (Oct.-1991): J. Phys. Soc. Jpn. 60(10), 3207-3210.
26. ROELOFS, M.G. et al. (Jul.-1991): J. Appl. Phys. 70(2), 720-728.
27. BOUSE, D. and F. KREMER (1990): Am. Chem. Soc. Macromolecules 3, 829-835.
28. NOGUEIRAS, J.S. and R.M. FARIA (Sep.-1991): 7mo. Intern. Symp. Electrets.
29. BROUER, F. et al. (Aug.1987): Workin Party on Physics of Porous Media.

30. ABDULLAH, M.J. and D.K. DAS-GUPTA. (Jun.-1990): IEEE Trans. Elect. Ins. 25(3), 605-610.
31. CARRU, J.C. and Delafase (1982): Metal Microstructure in Zeolite, 221-227
32. CARRU, J.C. et al. (1984): Structure and Reactivity of Modify Zeolite, 337-343.
33. Szász, A. et al. (1988): Acta Chimika Hungarica 125(1), 37-48.
34. Ohgushi, T. (1988): Bull. Chem Soc. Jpn., 61, 1109-1113.
35. TABOURIER, P. et al. (1983): Zeolite 3, Jan. 50-55.
36. OHGUSHI, T. et al. (1988): Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 1797-1799.
37. OHGUSHI, T. et al. (1989): Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 1989, 2998-3000.
38. MORRIS, B. (1969): Phys. Chem. Solids, Pergamon Press, 30, 73-88.
39. SZASZ, A. and J. LISZI, (1991): Zeolite 11, 517-520.
40. CHAPOTON, A. et G. RAVALITERA (1975): Revue de Physique Appliquée. Tome 10, Mai, 153-164.
41. OHGUSHI, T. and K. SHIGEKI (1992): J. Coll. Int. Sci., 148(1), 148-154.
42. HEDVIG, P. (Oct.-1984): IEEE Trans. Elect. Ins. EI 19(5), 371-388.
43. WINTHE, H.J. (Feb.- 1990): IEEE Trans. Elect. Ins. 25(1), 27-44.
44. VAN ROGGEN, A., Ibidem.
45. ROSS McDONALD, J. (1987): Impedance Spectroscopy, John Wiley & Sons.
46. ALBELLA, J.M. y J.M. MARTIN (1984): Física de Dieléctricos. Marcombo, México.
47. Hernández Vélez, M. et al. (1994): Relajación Dieléctrica en Zeolitas. VI Simp. Soc. Cub. de Física.
48. HERNANDEZ VELEZ et al. (1994): Espectroscopía de Impedancia en Semiconductores. VI Simp. Soc. Cub. de Física. VI Simp. Soc. Cub. de Física.
49. ALVARADO, A et al. (1994): Obtención y caracterización de Cerámicas obtenidas a partir de Zeolitas modificadas. VI Simp. Soc. Cub. de Física. VI Simp. Soc. Cub. de Física.

DESARROLLO DE UN SISTEMA PARA LA DIGITALIZACION DE IMAGENES EN MICROSCOPIA OPTICA Y ELECTRONICA

Francisco Caleyo, Francisco Cruz y Ernesto Estevez, Laboratorio de Análisis Estructural, Facultad de Física-IMRE, Universidad de La Habana.

RESUMEN

Se describe el desarrollo de un sistema para la digitalización de imágenes en microscopía óptica y electrónica. El sistema cuenta de: (i) una tarjeta interfase, para microcomputadoras IBM XT/AT (o compatibles), destinada a la adquisición de las imágenes generadas en microscopios electrónicos de barrido (SEMs), de transmisión (TEMs) y ópticos (en los dos últimos casos cuando incorporan fuentes de video convencionales); (ii) un programa encargado del manejo de la tarjeta interfase durante la digitalización, así como del almacenamiento y tratamiento de las imágenes capturadas. Se presentan algunos resultados y aplicaciones del sistema destinadas a la incorporación de las Técnicas de Procesamiento Digital de Imágenes (TPDI) en microscopios que no cuentan con las mismas de forma integrada.

ABSTRACT

This paper describes the development of a system for image digitization in electron and optical microscopy. The system consists of: (i) an interfase board for IBM XT/AT (or compatible) PC that provides the necessary hardware for the digitization of images generated in scanning (SEM), transmission (TEM) and optical microscopes; (ii) a software driver that handles the interfase during image digitization, likewise the storage and processing of acquired images. Some results and applications of this system that make possible the appliance of Digital Image Processing Techniques in non computerized microscopes are presented.

1. INTRODUCCION

El uso de las TPDI en el campo de la microscopía óptica y electrónica adquirió un impulso significativo en la pasada década [1-3]. Esto trajo como resultado la incorporación de estas técnicas en los microscopios de última generación de forma integrada, lo que multiplicó sus potencialidades y campos de aplicación considerablemente. El sistema que se describe, el cual se ha denominado MIDS (Microscopic Images Digitizer System), ha sido diseñado con el objetivo de extender el uso de las TPDI a microscopios de generaciones anteriores que no cuentan con estas técnicas a través de su conexión, con ayuda de una tarjeta interfase, a una microcomputadora personal que controla el proceso de digitalización y el tratamiento de las imágenes. Por su diseño modular, desde el punto de vista electrónico y de programación, este sistema puede ser utilizado, con mínimas modificaciones, en una gama extensa de SEMs, (posiblemente todos los instalados en el país), también en TEMs y microscopios ópticos que

incorporen fuentes de video convencionales con norma NTSC o CCIR para televisión monocromática [4,5]. Las secciones que siguen describen las características de diseño electrónico de la tarjeta interfase y el programa encargado de su manejo.

2. DESCRIPCION DEL SISTEMA

2.1. La Tarjeta interfase

El proceso de adquisición de las imágenes microscópicas se realiza con ayuda de una tarjeta interfase que se conecta directamente al bus de la microcomputadora a través de los slots de expansión de la misma. En la figura 1 se muestra su diagrama de bloques. El bloque de Control del Bus (1) acondiciona las señales del bus de la microcomputadora y decodifica el espacio de direcciones de los puertos asignados a la tarjeta a partir de la dirección 300H [6]. En el bloque de Acondicionamiento de Video (2) la señal de entrada, en el caso que provenga de un SEM, se preprocesa en un atenuador programable que

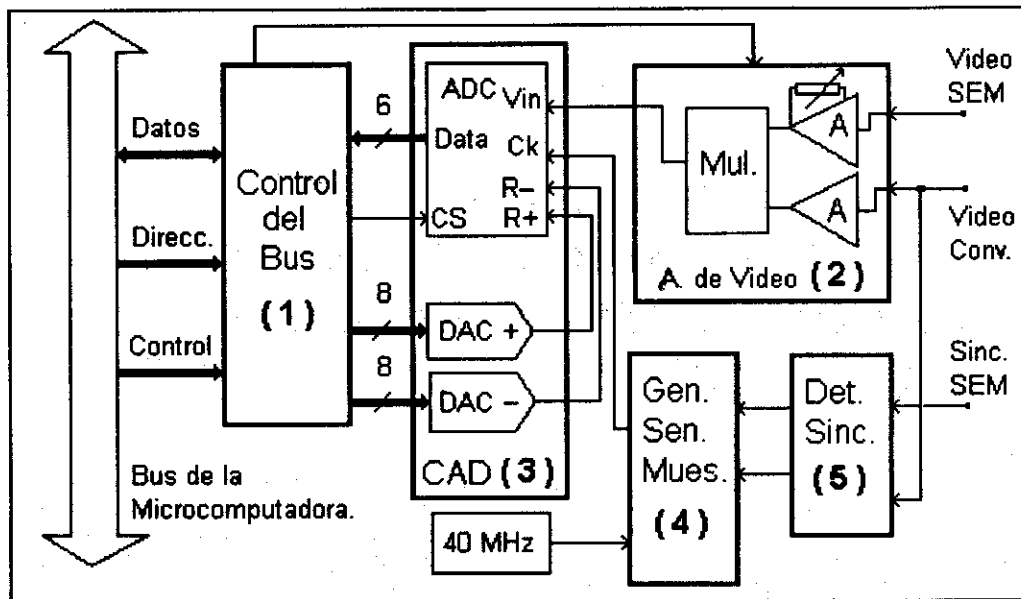


Figura 1. Diagrama de bloque de la interfase

posee un rango de compresión que va desde 0.05 hasta 0.5. Cuando esta se toma de una fuente de video convencional (1Vpp para las normas NTSC y CCIR [5]), se amplifica de forma invariable ($G = 2$) con el objetivo de ampliar su rango dinámico y disminuir su relación señal-ruido (se considera el ruido generado en la interfase, no al presente originalmente en la señal de video). Por medio de un multiplexor analógico controlado por software

se selecciona cual de las dos entradas se va a digitalizar. La salida del multiplexor se conecta a un convertor analógico-digital presente en el bloque de conversión CAD (3).

El bloque de conversión CAD (3) se compone de un convertor AD tipo paralelo de 6 bits CA3306E cuyas referencias se controlan (por software) con dos convertidores DA de 8 bits DAC0800 [7]. Esto posibilita el ajuste dinámico del

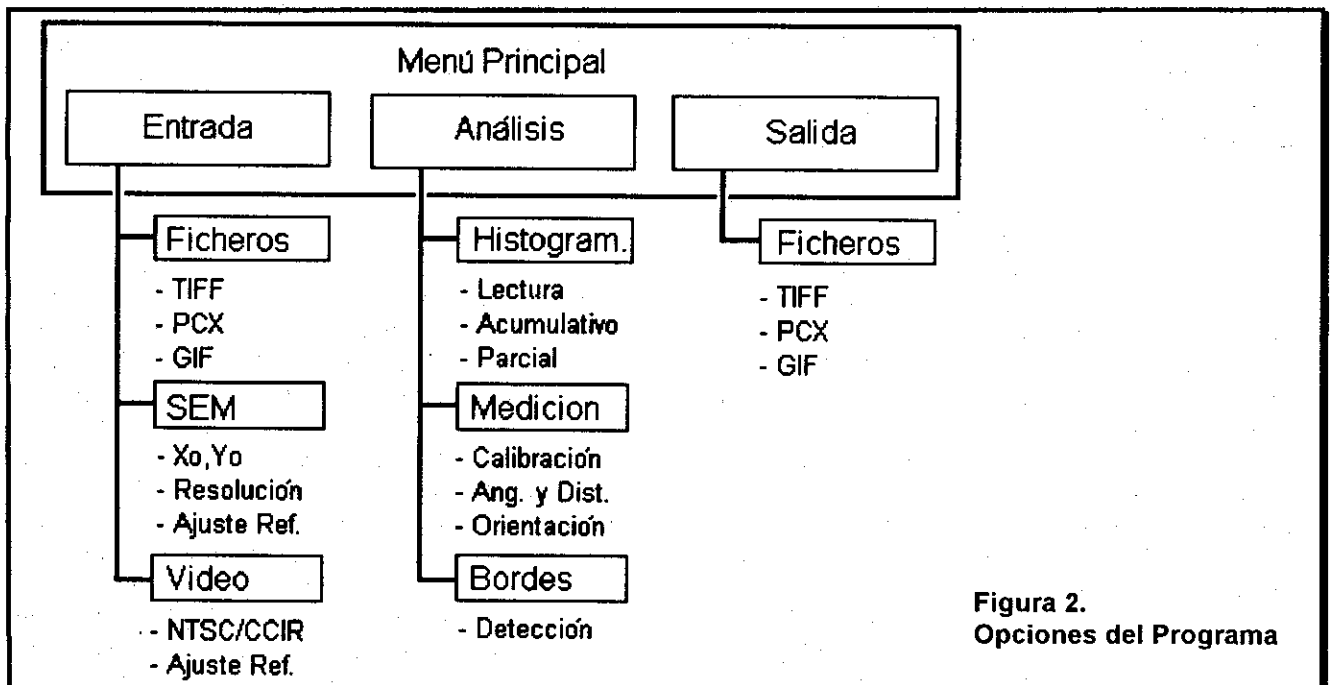


Figura 2. Opciones del Programa

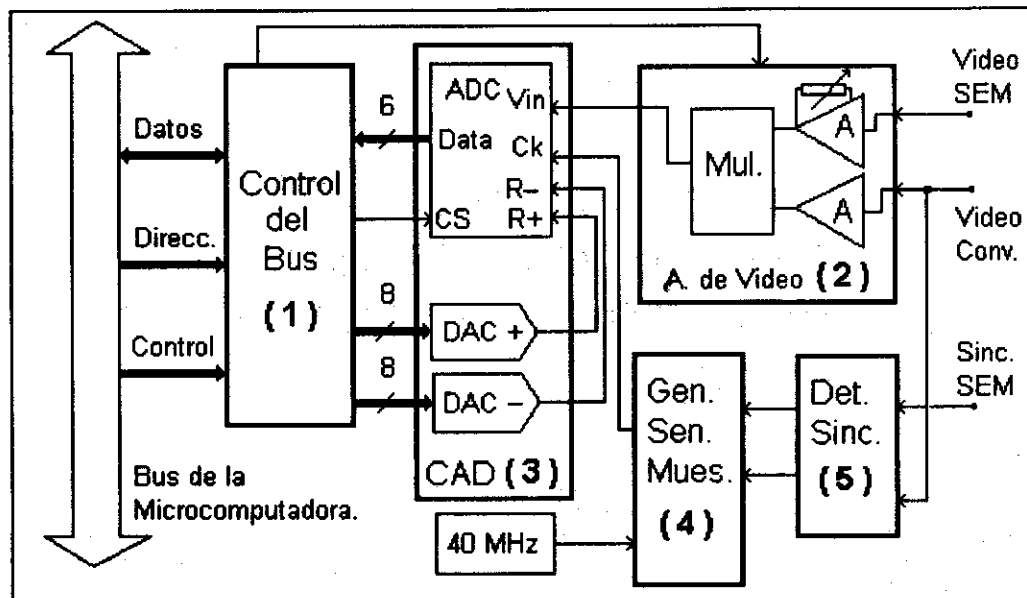


Figura 1. Diagrama de bloque de la interfase

posee un rango de compresión que va desde 0.05 hasta 0.5. Cuando esta se toma de una fuente de video convencional (1Vpp para las normas NTSC y CCIR [5]), se amplifica de forma invariable ($G = 2$) con el objetivo de ampliar su rango dinámico y disminuir su relación señal-ruido (se considera el ruido generado en la interfase, no al presente originalmente en la señal de video). Por medio de un multiplexor analógico controlado por software

se selecciona cual de las dos entradas se va a digitalizar. La salida del multiplexor se conecta a un conversor analógico-digital presente en el bloque de conversión CAD (3).

El bloque de conversión CAD (3) se compone de un conversor AD tipo paralelo de 6 bits CA3306E cuyas referencias se controlan (por software) con dos conversores DA de 8 bits DAC0800 [7]. Esto posibilita el ajuste dinámico del

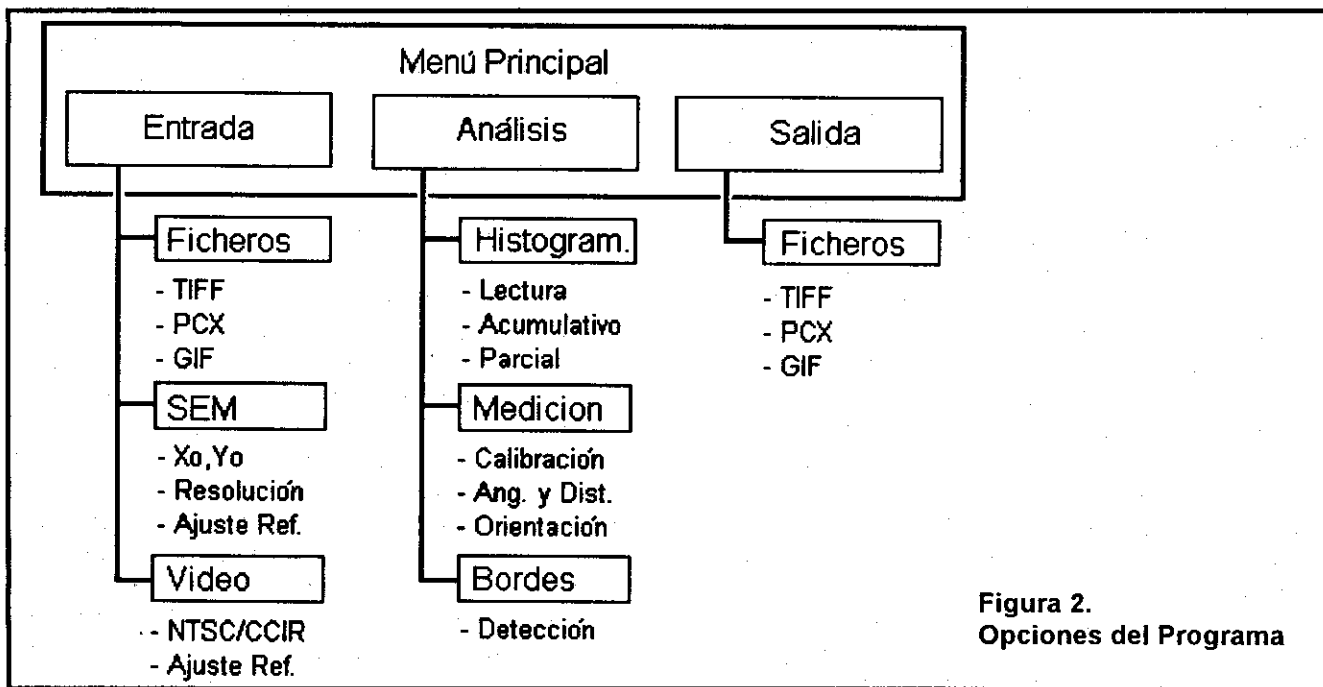


Figura 2. Opciones del Programa

contraste y la saturación de la imagen "on line" durante la captura. La señal de reloj del CA3306E se toma del bloque de Generación de Señal de Muestreo (4). La misma se programa con una frecuencia que se determina de acuerdo al tipo de entrada de video (SEM o convencional) y la resolución espacial seleccionada para la captura. Para evitar errores de fase entre los puntos de la imagen de una línea a la otra [8] esta señal se sincroniza con los pulsos de comienzo de línea y cuadro provenientes del bloque de Detección de Sincronismo (5). En el caso del SEM estos pulsos se extraen de los circuitos de sincronismo del microscopio ya sea en forma digital o analógica. En el video convencional se separan directamente de la señal del video tanto en la norma NTSC como en la CCIR.

Resumiendo las características técnicas de la tarjeta se tiene: (i) resolución espacial programable en el caso del SEM (1024 x 768, 512 x 480 ó 256 x 240 para tiempos de barrido de 5, 10, 20 y 40 ms en el modo de 1000 líneas por cuadro) y fija para el video convencional (512 x 480); (ii) 64 niveles de grises con posibilidad de ajuste dinámico de contraste y saturación de la imagen durante la captura.

2.2. El programa

Con el objetivo de controlar la tarjeta interfase se diseñó, en lenguaje C++, un programa que se basa en el uso de una interfase gráfica para el usuario y el mouse. El mismo se denominó MIDS y dió nombre al sistema como un todo. MIDS se concibió con el propósito de garantizar la mejor calidad posible para la imagen durante la adquisición. A ello se debe su organización y las opciones que se seleccionaron para conformarlo. La Figura 2 muestra la estructura de este programa. Lo más destacable del mismo se resume en: (i) programación de los parámetros de digitalización como: resolución, punto inicial para la captura (X_0 , Y_0), norma de video (NTSC o CCIR) y ajuste del contraste y la saturación de la imagen (Ajuste Ref.); (ii) posibilidad de leer y generar ficheros de imágenes con formatos TIFF, PCX y GIF [4], lo cual permite su posterior

procesamiento en otros programas desarrollados con ese fin; (iii) posibilidad de realizar análisis del histograma (global y parcialmente), así como mediciones de ángulo y distancia (de forma individual o en conjuntos) una vez calibrado el sistema en relación de aspecto y longitud patrón.

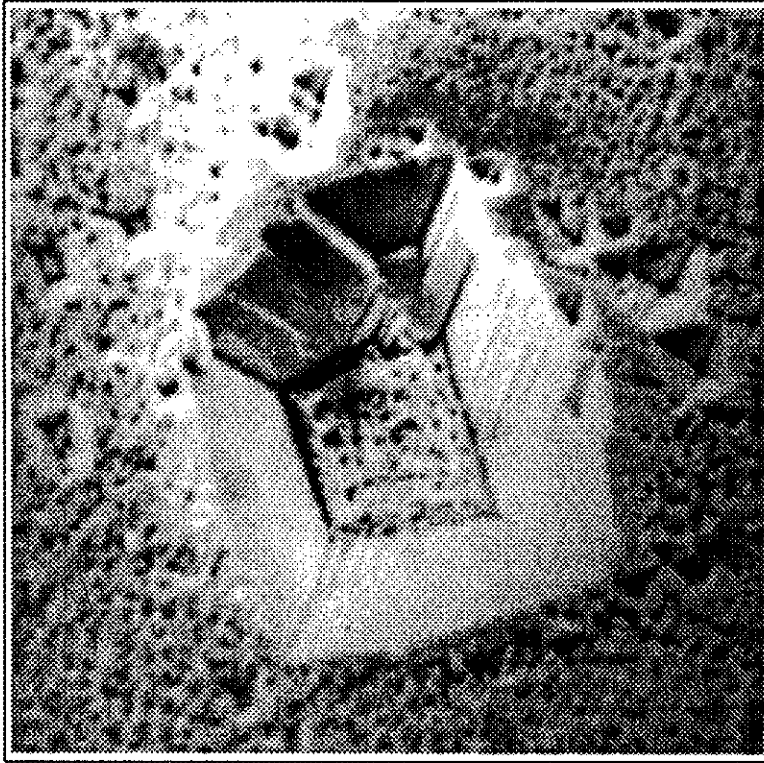
RESULTADOS

El apéndice A contiene la impresión digital de dos imágenes digitalizadas con el MIDS. En (a) se muestra una imagen obtenida en un SEM REM-100U de procedencia rusa (Facultad de Física, Universidad de La Habana) que corresponde a una figura de corrosión en una aleación de FeNi. La temática del estudio de la orientación preferencial de cristalitas en materiales magnéticos se aborda actualmente con ayuda del MIDS en este centro. En (b) se muestra una imagen, de un corte en un tejido biológico, capturada en el STEM Hitachi del Hospital Hermanos Ameijeiras. Ambas imágenes, una vez digitalizadas con el MIDS, se imprimieron en una impresora laser HP LaserJet III con el programa Photo Styler 1.0 de Aldus Corp.

4. CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un sistema capaz de incrementar las prestaciones de los microscopios electrónicos y ópticos de generaciones que no incorporan las TPDl extendiendo estas técnicas a los mismos. La utilización del MIDS, en conjunto con otros programas para el procesamiento digital de imágenes, constituye una herramienta de un valor incuestionable según la experiencia de los autores. En un futuro cercano el sistema descrito debe ser mejorado con la extensión de los niveles de grises de las imágenes capturadas a 256 y la inclusión de otras opciones en el programa. Su reducido costo y el uso cada vez mayor de las microcomputadoras personales en las investigaciones aplicadas hacen de este sistema una opción viable en los laboratorios de microscopía del país.

APENDICE A
Imágenes capturadas con el MIDS



(a)



(b)

5. REFERENCIAS

- [1] RICKMAN, M.; L. SIKLOS; F. JOO and J.R. WOFF (1990): x-y Recording in Transmission Electron Microscopy. A Versatil and Inexpensive Interface to Personal Computers with Aplication to Stereology, Journal of Microscopy, 159, Pt. 3, pp. 289-299.
- [2] RUSS, J.C. and J.C. RUSS (1985): Image Processing in a General Purpose Microcomputer, Journal of Microscopy, 35, Pt. 1, pp. 627-638.
- [3] RUSKA, E. (1987): The Development of the Electron Microscope and of Electron Microscopy, Reviews of Modern Physics, 59(3), Part I, pp. 627-638.
- [4] LINNDLEY, C.A. (1991): Practical Image Processing in C. John Wiley & Sons, Inc., New York .
- [5] RODRÍGUEZ, L.; M. VIDAURRAZAGA y J.R. ALVAREZ (1991): Televisión II, ENPES, La Habana.
- [6] EGGBRECHT, L.C. (1983): Interfacing to the IBM Personal Computer, Howard W. Sams & Co., Inc., Indianapolis, Indiana.
- [7] (1989): Data Adquisition Linear Device Data Book, National Semiconductor.
- [8] CIARCIA, S.(1987): Build a Gray Scale Video Digitizer, Part II, BYTE, 12(7): pp. 129-138.

PREDICCIÓN COMPUTARIZADA DEL RÉGIMEN TÉRMICO Y LA MICROESTRUCTURA DE UNIONES SOLDADAS EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS

L. Fuentes¹, L. P. Ortega², S. Rondon³

¹ Instituto de Cibernética, Matemática y Física, Ciudad Habana

² C. P. A. "A. C. Sandino", S. A. de los Baños, Habana

³ Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear, Ciudad Habana

RESUMEN

Se expone un paquete de programas para PC que permite el pronóstico del régimen térmico en soldaduras y la predicción de las principales características químico-estructurales del cordón soldado (CS) y la zona de influencia térmica (ZIT). La modelación del régimen térmico se realiza siguiendo el tratamiento clásico de Rosenthal, aplicándose la llamada aproximación instantánea. El programa correspondiente presenta en pantalla -dinámicamente- los campos de temperatura en el electrodo y en la ZIT. Para el pronóstico de la distribución de tamaños de granos en la ZIT se aplica el tratamiento de Easterling, basado en la Ley de Crecimiento Parabólico. Se plotea en pantalla la curva de dimensión de grano vs coordenada espacial en la ZIT. La predicción de la composición de fases de los aceros que intervienen en una soldadura dada se realiza en base al Diagrama de Schaeffler- DeLong, con parámetros actualizados según Olson. Se interpola cuantitativamente el % de ferrita δ y se aplica el criterio de Suutala para el pronóstico de fase primaria (δ o γ). En la caracterización de diferentes regiones del CS se simula en la computadora el proceso de disolución parcial de carbonitruros y se aplica el criterio de Schaeffler al baño fundido con las concentraciones de elementos disueltos en el momento de la solidificación.

ABSTRACT

A system of computer programs for weld simulation is presented. Main thermal and structural parameters of welded joints (WJ) and heat affected zone (HAZ) are predicted. Thermal regime modeling follows the Rosenthal treatment, under the so-called instantaneous approximation. The associated program presents the HAZ temperature field, as a function of space and time, on the computer display. The prediction of grain size distribution is performed according to Easterling, with the assumption of validity of the parabolic growth law. The HAZ grain size versus spatial coordinate curve is plotted. The Schaeffler-DeLong diagram is used for predicting the phase composition of the steels that form a welded joint. Diagram parameters are up-dated according to Olson. δ -ferrite percent is quantitatively interpolated and Suutala's criterion is applied for (δ or γ) primary-phase determination. Partial dissolution of carbonitrides in different regions of WJ is simulated to improve the accuracy of the Schaeffler treatment.

FUNDAMENTO MATEMATICO

a) Campo de Temperaturas ([1] a [7])

Ecuación de transmisión del calor para el caso *quasi estacionario*:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = -2\lambda v \frac{\partial T}{\partial \xi} \quad (1)$$

T = temperatura (K); x, y, z, = coordenadas espaciales (m); v = velocidad (m/s); t = tiempo (s); $\xi = x - vt$; λ = conductividad térmica (J / (smK));

q = potencia calorífica entregada al cordón (W); α = difusividad térmica (m²/s); $r = (\xi^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$

$$q = \eta V I \quad \alpha = \lambda / \rho c \quad (2)$$

η = eficiencia del arco; V = voltaje (V); I = intensidad de la corriente (A); ρc = calor específico por unidad de volumen (J/m³K). T_0 = temperatura de precalentamiento (K); d = espesor de las planchas (m). T_p = temperatura máxima del punto r.

Solución de (1) (aproximación "instantánea", planchas delgadas):

$$T - T_o = \frac{q/v}{d(4\pi\lambda\rho c t)^{1/2}} \exp\left(\frac{-r^2}{4\alpha t}\right) \quad (3)$$

$$T_p = T_o + \left(\frac{2}{\pi e}\right)^{1/2} \frac{q/v}{2d\rho c r} \quad (4)$$

$$\Delta t(800 \rightarrow 500) = \frac{(q/vd)^2}{4\pi\lambda\rho c} \left\{ \frac{1}{(773 - T_o)^2} - \frac{1}{(1073 - T_o)^2} \right\} \quad (5)$$

b) Tamaño de Grano de la Austenita en la ZIT
([2] a [4], [8])

$$g^2 - g_o^2 = k_1 \int_0^\infty \exp - \frac{Q}{RT} dt = k_1 \alpha t \exp - \frac{Q}{RT_p} \quad (6)$$

$$\alpha = 2 \left(\frac{\pi R T_p}{Q} \right)^{1/2}$$

$$\tau = \frac{(q/vd)^2}{4\pi\lambda\rho c e} \frac{1}{(T_p - T_o)^2} \quad (7)$$

g = tamaño de grano; g_o = tamaño de grano inicial; k_1 = constante cinética; Q = energía de activación (J); R = constante de los gases (J/mol K); τ = constante de tiempo del ciclo

c) Disolución de Carbonitruros ([9], [10])

$$\log \left[\frac{C_M^a C_c^b}{f^{a+b}} \right] = A - \frac{B}{T_p} \quad (8)$$

C_M y C_c = concentraciones respectivas del metal (M) y el carbono o nitrógeno (C) del carbonitruro $M_a C_b$; A y B = constantes de los productos de solubilidad; T_p = temperatura máxima asociada al punto de observación; f = fracción accesible de la matriz.

d) Composición de Fases ([11] a [14])

$$E_{ni} = C_{Ni} = + \sum_n F_n C_n \quad (9)$$

$$E_{cr} = C_{cr} + \sum_m G_m C_m$$

E_{ni} y E_{cr} = níquel y cromo equivalentes; C_m = concentraciones de los elementos considerados; F_n y G_m = factores de equivalencia.

APLICACION

A modo de ejemplo se describe el caso de la soldadura automática bajo fundente de planchas de acero 08X18H10T, espesor 5 mm. Las Figuras 1, 2 y 3 presentan, respectivamente, el campo de temperaturas en la ZIT, la distribución de tamaños de granos en esta zona y el Diagrama de Schaeffler ampliado.

APENDICE

PARAMETROS FISICOS (MATERIALES Y PROCESOS)

Parámetro Material o proceso valor unidades ecuac.

Temp. fusión (T) _m	acero aust acero ferrít	1773 1800	K K	
conduct. térm. (λ)	acero aust acero ferrít	24.9 41	J/smK	(1)
difusiv. térm. (a)	acero aust acero ferrít	5.3x10 ⁻⁶ 9.1x10 ⁻⁶	m ² /s	(2)
cap. térm. vol. (ρc)	acero aust acero ferrít	4.7x10 ⁶ 4.5x10 ⁶	J/m ³ k	(2)
energ. activ. (Q/RT) _m	autodif. de Fe en aceros	16		(6)
eficiencia (η)	sold. aut. bajo fund. sold. manu. electr. rec. TIG MIG	0.95 0.78 0.35 0.70		(2)
coef. prod. solub. (A,B)	TiN AlN NbN TiC VN NbC Mo ₂ C Cr ₂₃ C ₆	3.82, 15020 1.5, 7250 3.9, 10500 2.75, 7000 3.0, 7800 2.96, 7510 5.0, 7375 5.90, 7375		(8)

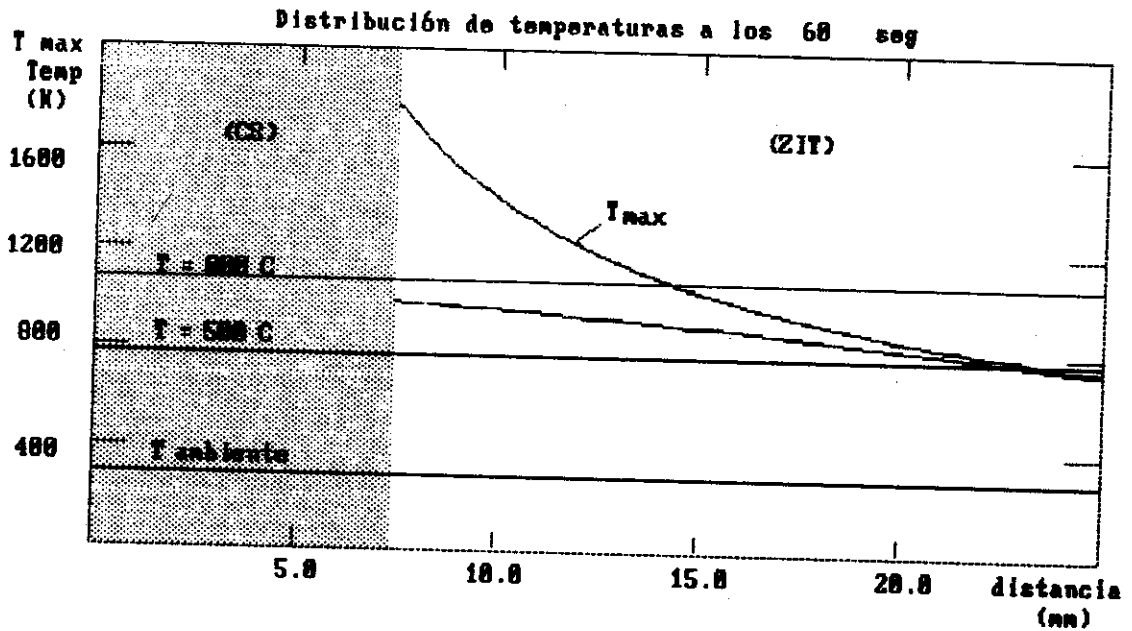


Figura 1. Campo de la temperatura en la zona de influencia térmica . Acero O8X18H10T

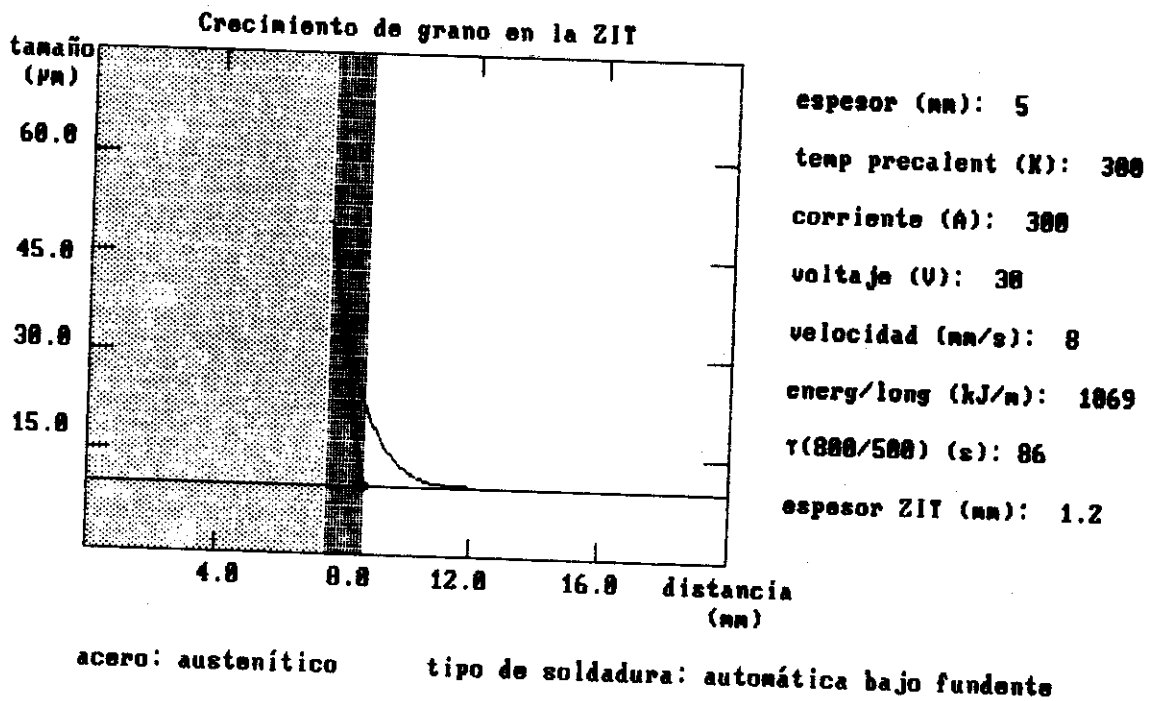


Figura 2. Distribución de tamanos de granos en la zona de influencia térmica.

CERAMICAS PIROELECTRICAS TIPO $Sr_{(1-x)}Ba_xNb_2O_6$ MODIFICADAS CON LANTANO

I. González, J. Portelles, G. Santana, S. García, Laboratorio de Magnetismo, Facultad de Física, Universidad de La Habana

RESUMEN

Se reporta la obtención y caracterización de cerámicas $Sr_{(1-x)}Ba_xNb_2O_6$ modificadas con diferentes porcentos de La. Se encontró que la corriente piroeléctrica y la permitividad dieléctrica crecen con la adición de La mientras que la temperatura de Curie se desplaza hacia valores menores.

ABSTRACT

Obtention and characterization of $Sr_{(1-x)}Ba_xNb_2O_6$ (SBN) ceramics containing differents % of La are reported. It have been found that the pyroelectric response and the dielectric constant increase while the Curie Temperature decreases whith the increasing of the addition of La in these ceramics. It has been calculated the pyroelectric coefficient.

INTRODUCCION

Se ha venido reportando desde hace algunos años que monocristales de $Sr_{(1-x)}Ba_xNb_2O_6$ han sido utilizados con éxito a temperatura ambiente como detectores piroeléctricos de radiaciones en el rango visible e infrarrojo del espectro electromagnético, con tiempos de respuesta menor que 30 ns. El desarrollo de estos detectores con prioridad sobre otros es debido principalmente al alto valor del coeficiente piroeléctrico en estos materiales y a la aparente ausencia de señales piezoeléctricas oscilatorias debidas a oscilaciones mecánicas en la muestra ferroeléctrica. [1,2]. La permitividad dieléctrica en estos materiales depende fuertemente de la relación Sr/Ba en la composición de los mismos, obteniéndose que la temperatura de Curie (T_c) crece cuando se incrementa el contenido de Ba. Los mayores valores de la permitividad dieléctrica se reportan para $x = 0.7$ pero con T_c de aproximadamente 180 °C [3]. De esta manera variando la concentración de Ba se puede disminuir la T_c , pero ello provocaría una disminución de las corrientes piroeléctricas. Se conoce que los valores mayores de la permitividad dieléctrica y del coeficiente piroeléctrico ocurren para mayores concentraciones de Ba. Por otra parte se conoce que en monocristales SBN la adición de La produce una disminución apreciable de la T_c sin alterar significativamente otras propiedades. Se obtendría de esta manera un material no costoso, con características idóneas

para ser usado en dispositivos sensores de las radiaciones antes mencionadas. En este trabajo se reporta la obtención de cerámicas de $Sr_{(1-x)}Ba_xNb_2O_6$ modificadas con diferentes porcentos en peso de La_2O_3 y las variaciones de las características piroeléctricas en función de la temperatura para diferentes porcentos del dopante utilizado.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Muestras policristalinas de composición nominal $Sr_{(0.3)}Ba_{0.7}Nb_2O_6 + \%x$ de la ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5\%$) fueron preparadas usando el método cerámico convencional partiendo de los compuestos $BaCO_3$, $SrCO_3$, y Nb_2O_5 de alto grado de pureza. Los diferentes compuestos fueron mezclados y calcinados a 900 °C, se prensaron en tabletas de 8mm de diámetro y 1mm de espesor. La sinterización se realizó en aire a las temperaturas de 1250 °C, 1300 °C y 1400 °C respectivamente. Las muestras con diferentes porcentos de La fueron nombradas: serie A (0,5 % de La_2O_3), serie B (0,3 %), serie C(0,2 %) y serie D(0,1 %).

El contacto eléctrico se realizó mediante plata difundida a 700 °C.

De las mediciones de la permitividad dieléctrica en función de la temperatura se comprobó que la

Tc disminuye con el incremento del por ciento de Lantano.

En la Figura 1 se muestra el comportamiento de las pérdidas experimentales debidas al proceso de calcinación en función del tiempo, se observa que la serie D se separa del comportamiento regular de las demás, hecho que pudiera influir en el comportamiento de estas muestras.

Los valores de densidad obtenidos para las distintas series se muestran en la Figura 2. Se observa que la densidad crece con la temperatura de sinterización y con el incremento del contenido de Lantano de manera que para la serie A (0.5 %) la densidad siempre presenta valores superiores. Se observa también que para la temperatura 1400 °C la densidad es máxima para todas las series, por lo que resulta la temperatura idónea pues según el diagrama de fase algún incremento de la temperatura pudiera provocar un cambio de estado de la sustancia. Los valores de densidad obtenidos se corresponden con los valores de densidad reportados para estas cerámicas:[3]

La Figura 3 muestra la dependencia de la Tc con la concentración de La₂O₃. Se observa claramente que el incremento de la concentración de La₂O₃ produce una fuerte disminución de la temperatura de Curie en forma aproximadamente lineal.

Los resultados de las mediciones de la permitividad en función de la temperatura se reportan en la Figura 4. Estos valores se obtuvieron de las mediciones de capacidad en función de la temperatura usando un puente RLC Tesla modelo BM 509 con salida analógica y un horno conectado a un servomecanismo que controla las variaciones de temperatura.

La dependencia de la corriente piroeléctrica con la temperatura se determinó usando la técnica reportada en [5]. La corriente

piroeléctrica se determinó usando un electrómetro Takeda TR 8651 con sensibilidad de hasta 10⁻¹⁵ A, con salida analógica. Un termopar de cromel-alumel calibrado se empleó para la determinación de la temperatura. Para la medición de la corriente piroeléctrica las muestras fueron previamente polarizadas a 3 kV/mm, dando un coeficiente piroeléctrico $p = 3.3 \cdot 10^{-8} \text{ C cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$. En la figura 5 se presenta la dependencia de la corriente piroeléctrica con la temperatura, obteniéndose valores mayores para mayores contenidos de La₂O₃.

CONCLUSIONES

Del análisis de las pérdidas en el proceso de precocido y de las densidades obtenidas en el proceso de sinterización así como de los valores de permitividad se observa que para T₅ = 1250°C no se tiene el material buscado pues hay baja densidad, en el caso de la serie D la reacción no se completó quedando las pérdidas experimentales mucho menores que las pérdidas teóricas pues en todas las mediciones los valores obtenidos se separan de la regularidad obtenida en las restantes series.

El incremento de La en la red cristalina puede estar asociado con el incremento de sustituciones de La³⁺ en sitios del Sr que provoca el proceso de sinterización ya que ambos iones tienen radios iónicos cercanos y el peso atómico del La es superior al del Sr. Otro resultado que avala esta idea es el decrecimiento de la Tc con el por ciento de La₂O₃ añadido.

El incremento de La no modifica el valor del coeficiente piroeléctrico de SBN sin dopar y desfasa hacia valores menores la temperatura de Curie, produciendo además un incremento en los valores de permitividad máxima y de la corriente piroeléctrica dando como resultado mejoras en las cualidades de la cerámica para ser usadas como sensores de radiación. Se reporta por tanto, la posesión de un método para obtener cerámicas piroeléctricas tipo SBN.

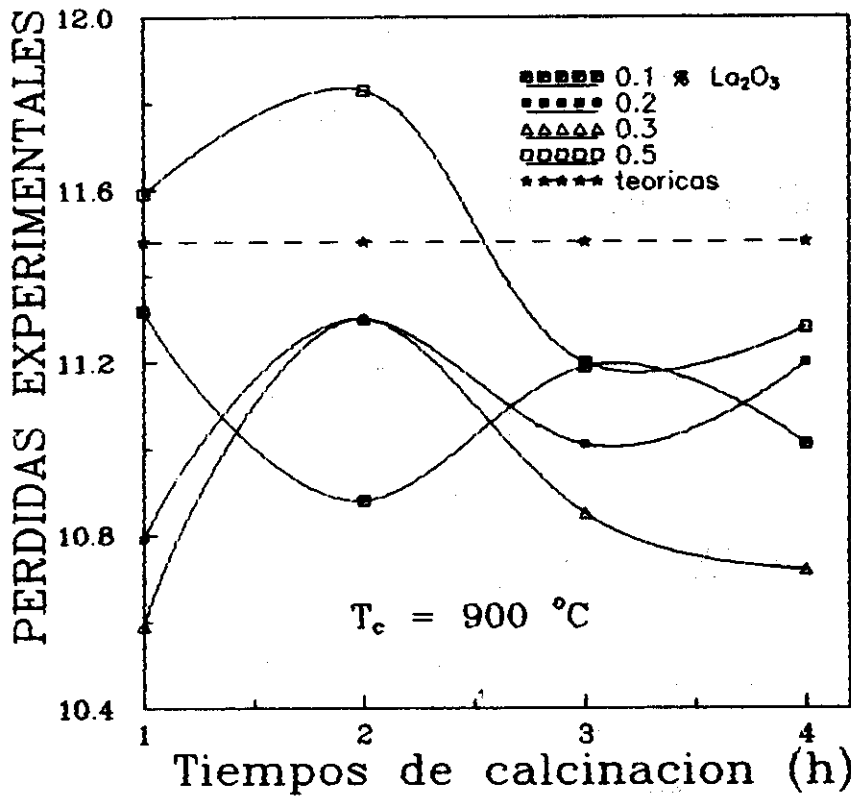


Figura 1. Perdidas experimentales de masa en función del tiempo de calcinación para el $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_3$ y de La_2O_3 , ($y = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$).

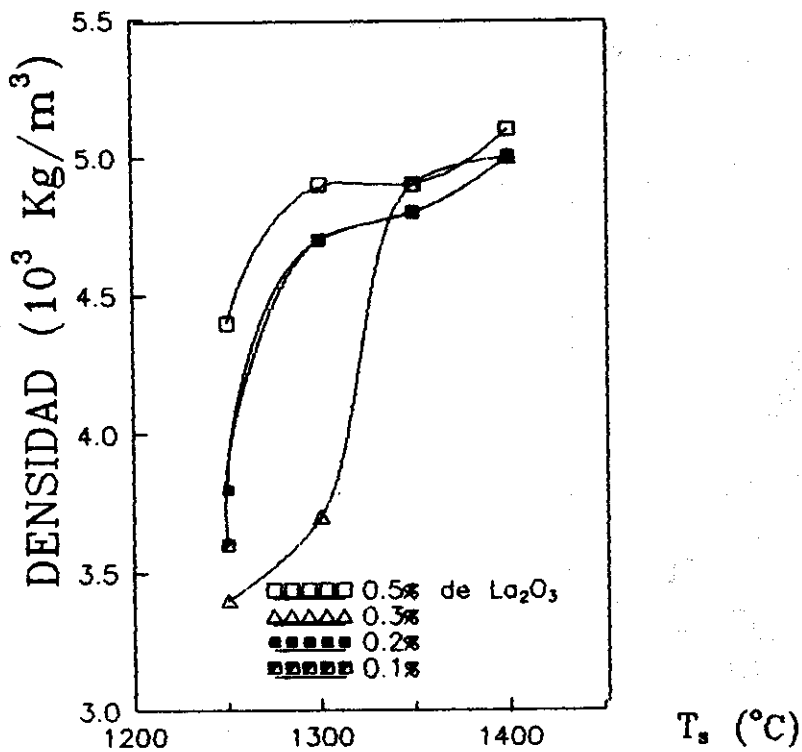


Figura 2. Densidad en función de la temperatura de sinterización.

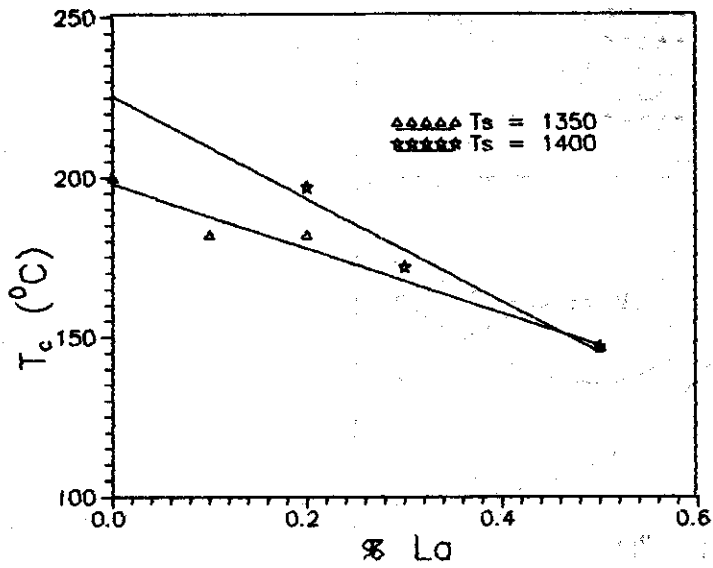


Figura 3. T_c en dependencia del porcentaje de La_2O_3

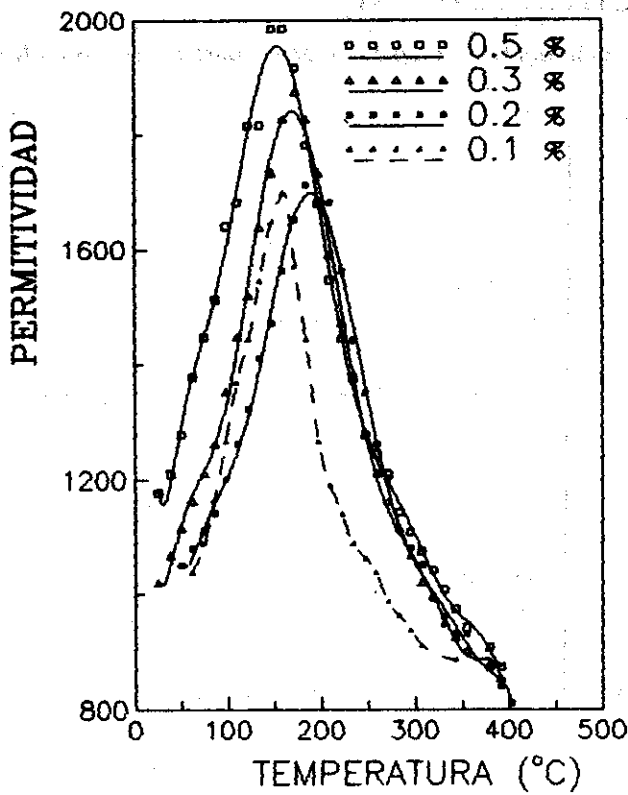


Figura 4. Permittividad dielectrica en función de la temperatura ($T_s = 1400$ °C)

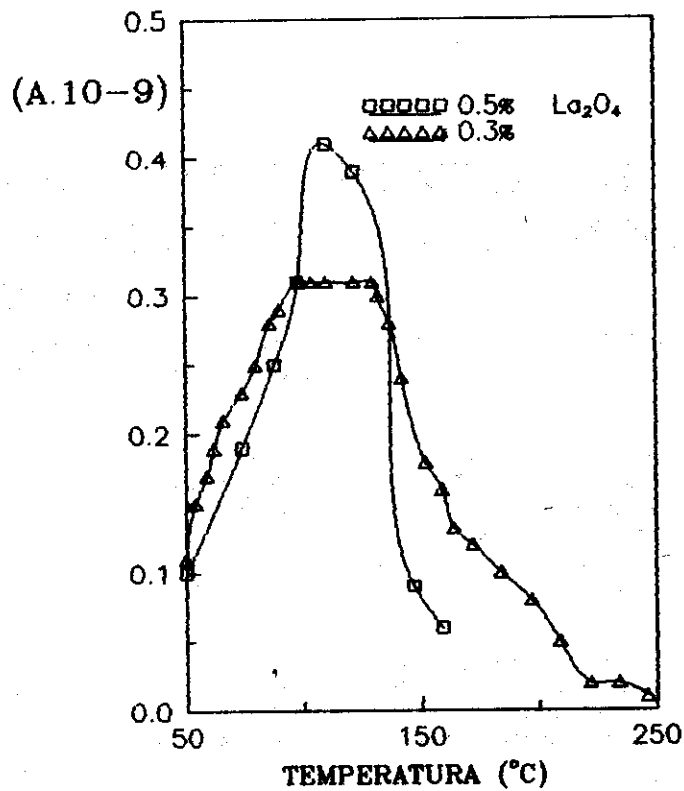


Figura 5. Corriente piroelectrica en función de la temperatura en muestras polarizadas a 3 KV/ mm.

REFERENCIAS

[1] GLASS, A.M. (Nov. 1969): J. of Appl. Phy. (40): 12, 4699).

[2] LIU, S.T. (1973): IEEE, 259.

[3] MITSUI, T. (1981): Ferroelectric and Related Substances, Sub volumen A. (16): 201.

[4] VAIVOV, P.A. (1979): Soviet Phys. Solid State, 19 (10).

[5] BYER, R.L. (1972): Ferroelectrics, (333).

[6] PORTELLES, J., I. GONZALEZ. Workshop on Optoelectronic and Material Related.

DETERMINACION EXPERIMENTAL DEL FACTOR DE DESMAGNETIZACION EN ALEACIONES DE 48Ni -0.5Mn-Fe

P. Mariño, J. Rigol, F. Cruz, A. Valor y G. Nuñez, Laboratorio de Análisis Estructural, Facultad de Física-IMRE, Universidad de La Habana

RESUMEN

En el presente trabajo se propone una metodología sencilla para la determinación experimental del factor de desmagnetización (N_b) a partir de la curva de magnetización del material medida en un magnetómetro vibracional. Se reportan los valores obtenidos para muestras de Fe-3 % Si altamente orientadas y muestras de aleaciones de 48 % Ni -0.5 % Mn-Fe laminadas en frío y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. Todos los resultados son comparados con el factor de desmagnetización calculado teniendo en cuenta factores geométricos.

ABSTRACT

In this work a simple method for experimental determination of demagnetizing factor (N_b) based on magnetization curves, which were obtained in a vibrational magnetometer, is proposed. The obtained N_b values are presented for Fe-3% Si and 48 % Ni -0.5 % Mn-Fe after cold rolling and different annealing schedules. This values are compared with calculated, taking into consideration only specimen geometry, demagnetizing factor.

Comunmente el factor de desmagnetización (N_b) de una muestra se determina atendiendo sólo a su geometría. Sin embargo, en el caso de materiales magnéticos blandos este método conlleva a imprecisiones en la determinación del campo magnético efectivo y de la curva de primera magnetización.

En el presente trabajo se propone una metodología sencilla para la determinación experimental de N_b a partir de la curva de magnetización del material medida en un magnetómetro vibracional (MV) comercial marca OXFORD, modelo 3001; y se reportan los valores obtenidos para muestras de Fe-3Si altamente orientadas y muestras de aleaciones de 48Ni- 0.5Mn-Fe laminadas en frío y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. Todos los resultados son comparados con el factor de desmagnetización calculado teniendo en cuenta factores geométricos.

INTRODUCCION

Es habitual determinar el factor de desmagnetización (N_b) teniendo en cuenta sólo factores geométricos (forma y tamaño de la muestra). No obstante, en algunos casos en los que

se obtiene la curva de magnetización de materiales magnéticos suaves con muestras pequeñas (como las usadas en un magnetómetro vibracional), este método trae como consecuencia imprecisiones en la determinación del campo magnético efectivo y de las curvas de primera magnetización.

Se ha encontrado experimentalmente que N_b depende de la permeabilidad de la muestra tanto como de su forma /1/. De igual modo se conoce que, a su vez, la permeabilidad en materiales magnéticos suaves depende de los parámetros estructurales del material /2,3/, lo cual también contribuye a empeorar los resultados cuando se procesan los datos por el método convencional.

Por otra parte, es conocido /1,4,5/ que el campo efectivo (H_{ef}) viene dado por la ecuación

$$H_{ef} = H_{ext} - N_b M \quad (1)$$

donde H_{ext} es el campo externo aplicado a la muestra y M es la magnetización.

La ecuación (1) puede ser escrita de la forma

$$H_{ext} = H_{ef} + N_b M \quad (2)$$

de donde resulta evidente que en zonas alejadas de la magnetización de saturación en un gráfico de M vs. H_{ext} , el inverso de la pendiente de la parte lineal debe representar físicamente el factor de desmagnetización N_b .

En el presente trabajo se determina el factor de desmagnetización en muestras de aleaciones de 48Ni-0.5Mn-Fe y de 3Si-Fe (materiales magnéticos suaves). El factor de desmagnetización de cada muestra es determinado hallando el inverso de la pendiente de la parte lineal de la curva de magnetización vs. campo externo obtenida de un magnetómetro vibracional (Figura 1), en el cual se ha colocado la muestra rotada en diferentes ángulos respecto a la dirección de laminado.

Posteriormente, estas mismas curvas de M vs. H_{ext} son corregidas con el factor de desmagnetización obtenido.

RESULTADOS

Fueron determinados experimentalmente los N_b de discos de 7 mm de diámetro y 0.35 mm de espesor de aleaciones de 48 % Ni-0.5 % Mn-Fe laminadas en frío y posteriormente tratadas térmicamente hasta 500 °C y 1150 °C (a gradiente constante) y de 3 % Si-Fe (láminas comerciales), rotadas respecto a la dirección de laminado (RD) en 0°, 15°, 30°, 45°, 60°, 75°, 90°, 105°, 120°, 135°, 150°, 165° y 180°.

En todos los casos se comparó el N_b experimental con el calculado a partir de la expresión (1)

$$N_b = \frac{\gamma^2}{\gamma^2 - 1} \left[1 - \sqrt{\frac{1}{\gamma^2 - 1}} \operatorname{sen}^{-1} \frac{\sqrt{\gamma^2 - 1}}{\gamma} \right] \quad (3)$$

donde $\gamma = c/a$ para $a = b = c$, de la cual se obtiene el resultado $N_b = 0.860$.

En la Tabla 1 se dan los valores de N_b determinados experimentalmente según el método explicado anteriormente.

La Figura 2 muestra la curva de magnetización inicial para la muestra de 48Ni.0.5 Mn-Fe (500°C) "corregida" con el N_b calculado de acuerdo a la expresión (3).

La Figura 3 muestra la curva de magnetización inicial de la misma muestra, corregida con el N_b experimental.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En la Tabla 1 puede apreciarse que las diferencias entre el N_b calculado y los valores obtenidos en el presente trabajo oscilan entre el 27 y el 33 %, siendo el error en la determinación de los valores experimentales del 2 %. De lo cual se evidencia la superioridad del método propuesto.

La comparación de las curvas 2 y 3 sólo erifatan lo dicho anteriormente.

CONCLUSIONES

La determinación experimental de N_b directamente a partir de las mediciones del MV permite procesar adecuadamente las curvas de magnetización inicial, lazos de histéresis, etc., de materiales magnéticos suaves obtenidos en MV.

Esta sencilla metodología aumenta la versatilidad del magnetómetro vibracional.

Tabla 1. Valores de la constante de desmagnetización N_b para diferentes orientaciones de la muestra respecto a la dirección de laminado.

$\beta(^{\circ})$	N_b Fe-Ni 500°C	N_b Fe-Ni 1150°C	N_b Fe-Si	N_b Fe-Si
0	0.566	0.587	0.598	0.599
15	0.563	0.589	0.602	
30	0.562	0.594	0.604	0.605
45	0.563	0.598	0.609	
60	0.565	0.593	0.602	0.613
75	0.571	0.599	0.609	
90	0.572	0.591	0.610	0.606
105	0.572	0.594	0.611	
120	0.574	0.602	0.604	0.609
135	0.577	0.612	0.605	
150	0.585	0.616	0.606	0.603
165	0.585	0.615	0.606	
180	0.585	0.622	0.605	0.601

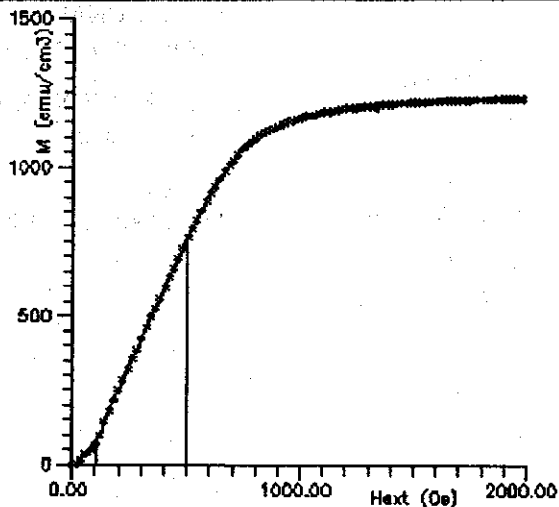


Figura 1. Curva de magnetización inicial del material. Muestra de 48Ni-0.5Mn-Fe reconocida a 500°C rotada 45° respecto a la dirección de laminado. Se muestra la zona lineal usada para la determinación de la constante de desmagnetización.

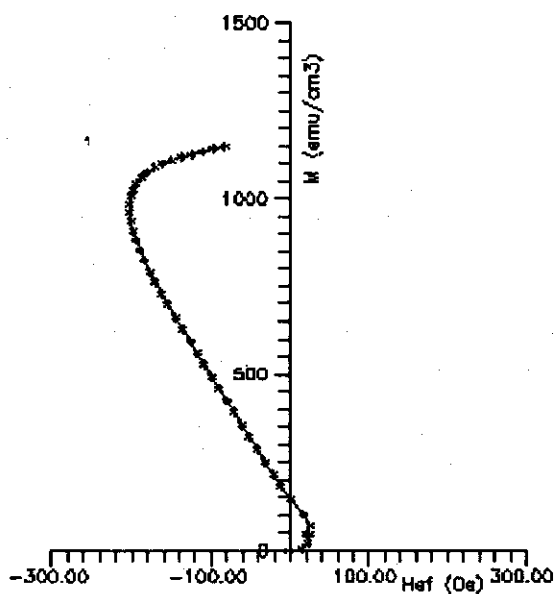


Figura 2. Sección de la curva de primera magnetización de la muestra de 48Ni - 0.5 Mn - Fe reconocida a 500°

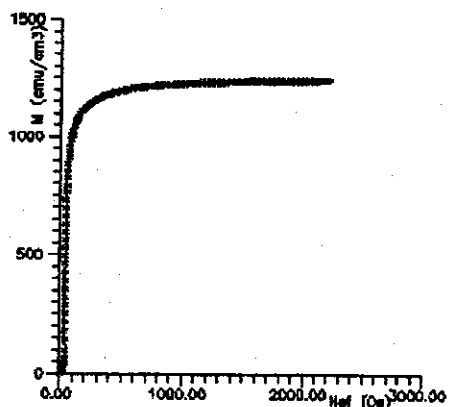


Figura 3. Curva de magnetización inicial corregida con la constante de desmagnetización obtenida experimentalmente.

REFERENCIAS

- /1/ CULLITY, B.D. (1972): Introduction to Magnetic Materials, p. 49-50.
- /2/ BLANDFORD, P. and J.A. SZPUNAR (1989): Textures and Microstructures, (11), p. 249-260.
- /3/ SZPUNAR, J.A. (1989): Textures and Microstructures, 11, p. 93-105.
- /4/ BRAILSFORD, F. (1986): Physical Principles of Magnetism, p. 8-12.
- /5/ CHIKAZUMI, S. (1966): Physics of Magnetism, p. 19-24.

ESPECTROMETRIA DIELECTRICA Y CONDUCTIVIDAD AC EN UN CONDUCTOR IONICO DE OXIDO DE ZIRCONIO

A. Rabdel Ruiz Salvador, Manuel Prieto, Geonel Rodríguez, Eduardo Pérez, Eduardo Peón,
IMRE, Universidad de La Habana, Cuba .Floirán Fernández, Antonio Berazain, Eliecer González,
Facultad de Ciencias ISPEJV

RESUMEN

En este trabajo se mide la corriente de despolarización isotérmica (Espectrometría Dieléctrica en el Dominio del Tiempo) y la conductividad AC en $0.85(\text{ZrO}_2)0.15(\text{CaO})$. Los resultados obtenidos han sido analizados en términos de la teoría de la Respuesta Dieléctrica Universal (RDU). Se encuentra una ley potencial fraccionaria para la conductividad AC y la presencia de cluster en el material.

ABSTRACT

Isothermal depolarization current (time domine dielectric spectroscopy) and AC conductivity have been performed on $0.85(\text{ZrO}_2)0.15(\text{CaO})$. The results have been analyzed using the Universal Dielectric Response (UDR) theory. A fractional power law and the presence of clusters have been found in the material.

INTRODUCCION

El óxido de zirconio estabilizado es bien conocido como conductor iónico por sus amplias aplicaciones en la industria [1,2]. Por ello es de esencial importancia el estudio de sus propiedades dieléctricas [3] y de transporte [4].

La conductividad AC y la respuesta dieléctrica de conductores iónicos ha sido analizado por muchos autores considerando una relajación tipo exponencial [5]. En este trabajo se demuestra que la respuesta es potencial.

PARTE EXPERIMENTAL

El material estudiado, $0.85(\text{ZrO}_2)0.15(\text{CaO})$ se obtuvo por coprecipitación de oxisales de zirconio y calcio. Sinterizado 48 horas a 1823 K.

Un análisis cualitativo de rayos X mostró picos muy finos y la no presencia de fases secundarias.

Se utilizó una celda plano paralela, de diámetro 12 mm y grosor 2 mm, con electrodos de platino en ambas mediciones.

Las mediciones de la corriente de despolarización fueron realizadas, luego de aplicar un voltaje de polarización de 5 V durante 20 min, en un rango de temperatura de 548 a 773 K. La medición de la corriente fue realizada con un circuito de medición-amplificación de corrientes muy bajas, microamperes, el cual está acoplado a una computadora lo que permitió adquirir datos en el rango de 0.001 a 100 segundos.

La medición de la conductividad en función de la frecuencia se realizó utilizando un microvoltímetro selectivo, en el rango de temperatura de 748 a 823 K y en el intervalo de frecuencias de 25 Hz a 100 KHz.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados experimentales de la corriente de despolarización isotérmica se presentan en una curva normalizada con respecto a la temperatura, como es usual en estos casos [6].

La Figura 1 muestra las curvas normalizadas, tomando como referencia la curva $\log I$ vs $\log t$ para $T = 623$ K, para las temperaturas 673, 698, 723, 748 y 773 K (curva 1) y para las temperaturas 548, 573, 598 y 623 K, tomando 623

K como referencia (curva 2). La temperatura ha sido indicada por medio de puntos de referencia.

La ordenada de los puntos de referencia en función de la temperatura responde a una ley tipo Arrhenius con energías de activación de 77,8 y 163,2 kJ/mol para los procesos representados en la curva (1) y (2) respectivamente.

La respuesta dieléctrica correspondiente a la despolarización en el intervalo de temperatura de 548-623 K en los marcos de la RDU se comporta como un proceso gobernado por portadores de carga, con valores de n y p de 0.31 y 0.82, mientras que para el intervalo 548-623 K se corresponde con un proceso dipolar con valores de n y m de 0.18 y 0.48.

Tomando en cuenta las energías de activación obtenidas, la energía de activación de la difusión de las vacantes libres (que es 66.0 k J/mol [7]) y la naturaleza de los procesos de polarización, se asume: el proceso de la curva 1 originado por la polarización de las vacancias libres y el de la curva 2 por la polarización de los clusters de asociados cation - vacante. La figura 2 muestra las curvas en escala log -log de la conductividad AC [1/(Ω cm)] en función de la frecuencia cíclica para las temperaturas 748, 773, 798 y 823 K respectivamente. Estas curvas tienen una forma común, un primer intervalo independiente de la frecuencia que caracteriza la conducción DC y a partir de una frecuencia (ω_{c1} que representa la frecuencia de saltos de la conductividad DC) aparece una dispersión. Las curvas presentan un punto de inflexión en una frecuencia mayor que ω_{c1} , lo que indica que existe otro proceso de relajación. Este punto de inflexión aparece a una frecuencia que denominamos ω_{c2} y a partir de esta frecuencia se observa una respuesta lineal en escala log-log.

Esta respuesta del material corresponde con una ley potencial prevista por la teoría RDU que es del tipo [7].

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) + \text{const } \omega^n,$$

donde: σ es la conductividad, $\sigma(0)$ es la conductividad DC, ω es la frecuencia angular y n es el exponente fraccionario.

En la Tabla 1 aparecen la conductividad DC [1/(Ω cm)], ω_{c1} y ω_{c2} [1/s] y n para las temperaturas 748, 773, 798 y 823 K.

Los valores de n no corresponden con los obtenidos regularmente para sólidos sino que se acercan a los propios de líquidos; evidenciando un comportamiento iónico, para ese intervalo de frecuencias y temperaturas.

Tabla 1. Conductividad DC[1/(Ω cm)], ω_{c1} y ω_{c2} [1/s] y n para las temperaturas 748, 773, 798 y 823K.

T[K]	$\sigma(0)$ [1/Ωcm]	ω_{c1} [1/s]	ω_{c2} [1/s]	n
748	9,48 E - 8	2325	12500	0.18
773	1,53 E - 7	2630	25000	0.18
798	2,61 E - 7	2940	39300	0.17
823	3,84 E - 7	3450	62450	0.17

De la Tabla 1 se obtiene que los parámetros presentados son térmicamente activados. La energía de activación de la conductividad DC es 101.0 kJ/mol y se calculó siguiendo una respuesta tipo Arrhenius para la aproximación del caminante aleatorio [8]:

$$\sigma T = \text{Const exp } (-E_a/kT),$$

donde:

E_a es la energía de activación para la conducción DC y k es la constante de Boltzman.

La energía de activación correspondiente al proceso de relajación caracterizado por ω_{c2} se obtuvo ajustando ($\sigma(\omega) - \sigma(0)$) a una respuesta tipo Arrhenius, siendo esta de 95,4 kJ/mol.

La presencia de clusters en el material se refuerza con el valor de energía de activación obtenido para la conductividad DC, 101.0 kJ/mol, ya que responde a la ecuación [9] $E_a = E_{ad} + a * E_{dis}$, donde E_{ad} es la energía de activación de la difusión, E_{dis} es la energía de disociación de los clusters y a es una función del tipo de cluster.

El valor de la energía de activación del proceso caracterizado por ω_{c2} es asociada a una relajación del borde del grano, pues esta energía es ligeramente menor a la energía de activación de la conductividad DC 95,4 vs 101,0 kJ/mol y

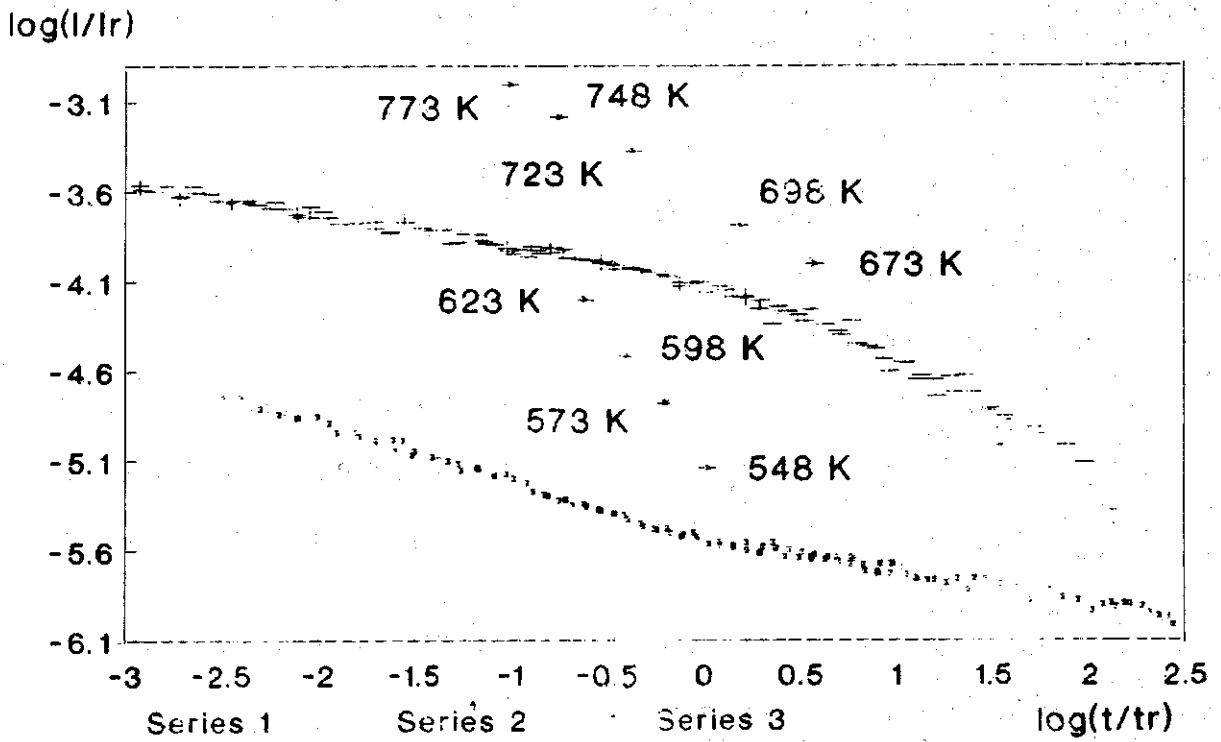


Figura 1. Curvas normalizadas Log I - Log t para dos series de temperaturas. La serie 3 representa los puntos de referencia de las temperaturas.

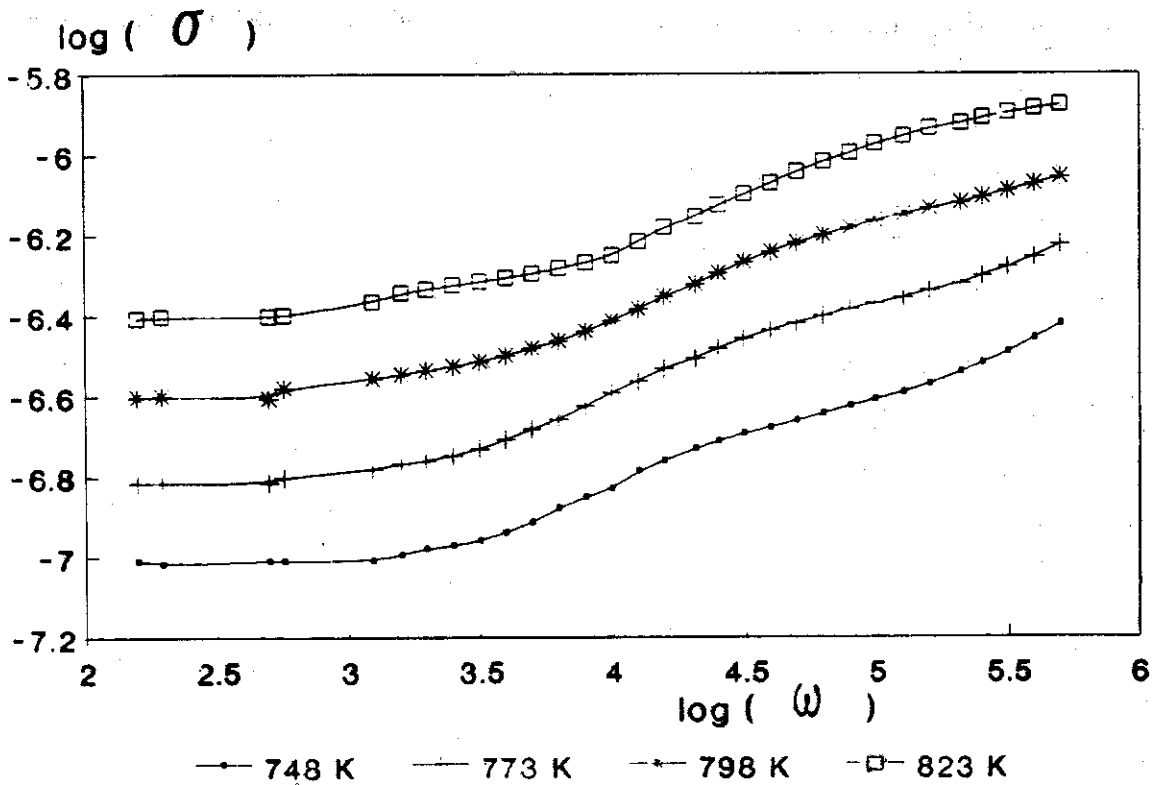


Figura 2. $\log \sigma - \log \omega$ para las temperaturas medidas.

ambos son procesos de saltos de portadores iónicos, pero en el caso de la conductividad DC el proceso está dominado por la contribución de la interfase electrodo -electrolito - ambiente.

CONCLUSIONES

La Espectrometría Dieléctrica constituye una importante vía de caracterización de los conductores iónicos, dando información acerca de los procesos de acumulación de carga y la presencia de clusters en el material.

La medición de la conductividad AC permite obtener de manera sencilla los valores de la conductividad DC, la frecuencia de saltos de la interfase y borde de grano, además que estos son procesos caracterizados por saltos correlacionados.

La combinación de ambas técnicas ha permitido discernir que el proceso de polarización que tiene lugar en el material a temperaturas entre 548 y 623 K es originado por las vacantes libres, mientras que a temperaturas mayores es dominado por los clusters.

AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestro agradecimiento al Dr. Jesús

Alpizar y al Lic. Ernesto González por la valiosa ayuda brindada.

REFERENCIAS

[1] (1981): Adv. Ceram. 3.

[2] (1988): Adv. Ceram. 24.

[3]. HROBAR, H. (1988): Phys. Status Solidi A. 235.

[4] STEELE, B.C.H. (1985): Br. Ceram. Proc. 45.

[5] BADWAL, S.P.S. (1987): J. Mater. Sci. 3231.

[6] JONSCHER, A.K. (1983): Dielectric Relaxation in Solids, Chelsea Dielectric Press.

[7] KILNER, J.A. et al. (1982): Solid State Ionics, 237.

[8] SZABO, G.(1984): Szuperionos Vezetok. Budapest.

[9] KROGER, F.A. (1966): J. Am. Cer. Soc. 215.

ESPECTROMETRIA DIELECTRICA Y CONDUCTIVIDAD AC EN UN CONDUCTOR IONICO DE OXIDO DE ZIRCONIO

A. Rabdel Ruiz Salvador, Manuel Prieto, Geonel Rodríguez, Eduardo Pérez, Eduardo Peón,
IMRE, Universidad de La Habana, Cuba. Floirán Fernández, Antonio Berazain, Eliecer González,
Facultad de Ciencias ISPEJV

RESUMEN

En este trabajo se mide la corriente de despolarización isotérmica (Espectrometría Dieléctrica en el Dominio del Tiempo) y la conductividad AC en $0.85(\text{ZrO}_2)0.15(\text{CaO})$. Los resultados obtenidos han sido analizados en términos de la teoría de la Respuesta Dieléctrica Universal (RDU). Se encuentra una ley potencial fraccionaria para la conductividad AC y la presencia de cluster en el material.

ABSTRACT

Isothermal depolarization current (time domain dielectric spectroscopy) and AC conductivity have been performed on $0.85(\text{ZrO}_2)0.15(\text{CaO})$. The results have been analyzed using the Universal Dielectric Response (UDR) theory. A fractional power law and the presence of clusters have been found in the material.

INTRODUCCION

El óxido de zirconio estabilizado es bien conocido como conductor iónico por sus amplias aplicaciones en la industria [1,2]. Por ello es de esencial importancia el estudio de sus propiedades dieléctricas [3] y de transporte [4].

La conductividad AC y la respuesta dieléctrica de conductores iónicos ha sido analizado por muchos autores considerando una relajación tipo exponencial [5]. En este trabajo se demuestra que la respuesta es potencial.

PARTE EXPERIMENTAL

El material estudiado, $0.85(\text{ZrO}_2)0.15(\text{CaO})$ se obtuvo por coprecipitación de oxisales de zirconio y calcio. Sinterizado 48 horas a 1823 K.

Un análisis cualitativo de rayos X mostró picos muy finos y la no presencia de fases secundarias.

Se utilizó una celda plano paralela, de diámetro 12 mm y grosor 2 mm, con electrodos de platino en ambas mediciones.

Las mediciones de la corriente de despolarización fueron realizadas, luego de aplicar un voltaje de polarización de 5 V durante 20 min, en un rango de temperatura de 548 a 773 K. La medición de la corriente fue realizada con un circuito de medición-amplificación de corrientes muy bajas, microamperes, el cual está acoplado a una computadora lo que permitió adquirir datos en el rango de 0.001 a 100 segundos.

La medición de la conductividad en función de la frecuencia se realizó utilizando un microvoltímetro selectivo, en el rango de temperatura de 748 a 823 K y en el intervalo de frecuencias de 25 Hz a 100 KHz.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados experimentales de la corriente de despolarización isotérmica se presentan en una curva normalizada con respecto a la temperatura, como es usual en estos casos [6].

La Figura 1 muestra las curvas normalizadas, tomando como referencia la curva $\log I$ vs $\log t$ para $T = 623$ K, para las temperaturas 673, 698, 723, 748 y 773 K (curva 1) y para las temperaturas 548, 573, 598 y 623 K, tomando 623

K como referencia (curva 2). La temperatura ha sido indicada por medio de puntos de referencia.

La ordenada de los puntos de referencia en función de la temperatura responde a una ley tipo Arrhenius con energías de activación de 77,8 y 163,2 kJ/mol para los procesos representados en la curva (1) y (2) respectivamente.

La respuesta dieléctrica correspondiente a la despolarización en el intervalo de temperatura de 548-623 K en los marcos de la RDU se comporta como un proceso gobernado por portadores de carga, con valores de n y p de 0.31 y 0.82, mientras que para el intervalo 548-623 K se corresponde con un proceso dipolar con valores de n y m de 0.18 y 0.48.

Tomando en cuenta las energías de activación obtenidas, la energía de activación de la difusión de las vacantes libres (que es 66.0 k J/mol [7]) y la naturaleza de los procesos de polarización, se asume: el proceso de la curva 1 originado por la polarización de las vacancias libres y el de la curva 2 por la polarización de los clusters de asociados cation - vacante. La figura 2 muestra las curvas en escala log -log de la conductividad AC $[1/(\Omega \text{ cm})]$ en función de la frecuencia cíclica para las temperaturas 748, 773, 798 y 823 K respectivamente. Estas curvas tienen una forma común, un primer intervalo independiente de la frecuencia que caracteriza la conducción DC y a partir de una frecuencia (ω_{c1} que representa la frecuencia de saltos de la conductividad DC) aparece una dispersión. Las curvas presentan un punto de inflexión en una frecuencia mayor que ω_{c1} , lo que indica que existe otro proceso de relajación. Este punto de inflexión aparece a una frecuencia que denominamos ω_{c2} y a partir de esta frecuencia se observa una respuesta lineal en escala log-log.

Esta respuesta del material corresponde con una ley potencial prevista por la teoría RDU que es del tipo [7].

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) + \text{const } \omega^n,$$

donde: σ es la conductividad, $\sigma(0)$ es la conductividad DC, ω es la frecuencia angular y n es el exponente fraccionario.

En la Tabla 1 aparecen la conductividad DC $[1/(\Omega \text{ cm})]$, ω_{c1} y ω_{c2} [1/s] y n para las temperaturas 748, 773, 798 y 823 K.

Los valores de n no corresponden con los obtenidos regularmente para sólidos sino que se acercan a los propios de líquidos; evidenciando un comportamiento iónico, para ese intervalo de frecuencias y temperaturas.

Tabla 1: Conductividad DC $[1/(\Omega \text{ cm})]$, ω_{c1} y ω_{c2} [1/s] y n para las temperaturas 748, 773, 798 y 823K.

T[K]	$\sigma(0)[1/\Omega\text{cm}]$	$\omega_{c1}[1/s]$	$\omega_{c2}[1/s]$	n
748	9,48 E - 8	2325	12500	0.18
773	1,53 E - 7	2630	25000	0.18
798	2,61 E - 7	2940	39300	0.17
823	3,84 E - 7	3450	62450	0.17

De la Tabla 1 se obtiene que los parámetros presentados son térmicamente activados. La energía de activación de la conductividad DC es 101.0 kJ/mol y se calculó siguiendo una respuesta tipo Arrhenius para la aproximación del caminante aleatorio [8]:

$$\sigma T = \text{Const exp } (-E_a/kT),$$

donde:

E_a es la energía de activación para la conducción DC y k es la constante de Boltzman.

La energía de activación correspondiente al proceso de relajación caracterizado por ω_{c2} se obtuvo ajustando $(\sigma(\omega)-\sigma(0))$ a una respuesta tipo Arrhenius, siendo esta de 95,4 kJ/mol.

La presencia de clusters en el material se refuerza con el valor de energía de activación obtenido para la conductividad DC, 101.0 kJ/mol, ya que responde a la ecuación [9] $E_a = E_{ad} + a * E_{dis}$, donde E_{ad} es la energía de activación de la difusión, E_{dis} es la energía de disociación de los clusters y a es una función del tipo de cluster.

El valor de la energía de activación del proceso caracterizado por ω_{c2} es asociada a una relajación del borde del grano, pues esta energía es ligeramente menor a la energía de activación de la conductividad DC 95,4 vs 101,0 kJ/mol y

$\log(I/I_r)$

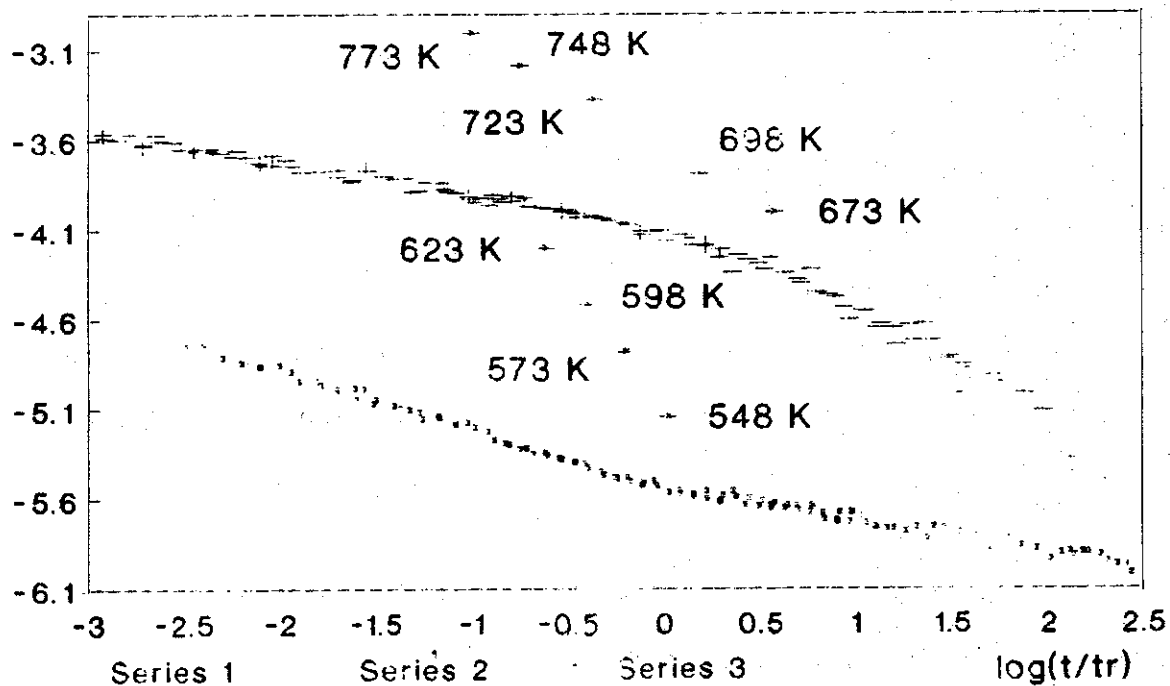


Figura 1. Curvas normalizadas Log I - Log t para dos series de temperaturas. La serie 3 representa los puntos de referencia de las temperaturas.

$\log(\sigma)$

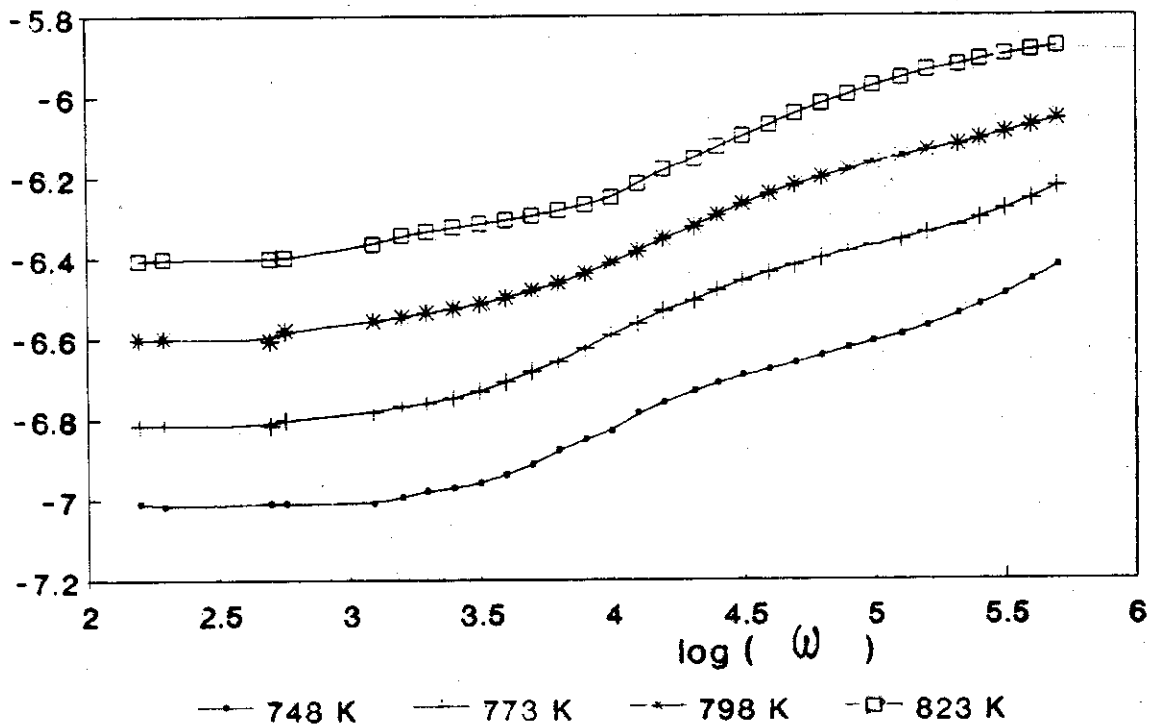


Figura 2. $\log \sigma - \log \omega$ para las temperaturas medidas.

ambos son procesos de saltos de portadores iónicos, pero en el caso de la conductividad DC el proceso está dominado por la contribución de la interfase electrodo -electrolito - ambiente.

CONCLUSIONES

La Espectrometría Dieléctrica constituye una importante vía de caracterización de los conductores iónicos, dando información acerca de los procesos de acumulación de carga y la presencia de clusters en el material.

La medición de la conductividad AC permite obtener de manera sencilla los valores de la conductividad DC, la frecuencia de saltos de la interfase y borde de grano, además que estos son procesos caracterizados por saltos correlacionados.

La combinación de ambas técnicas ha permitido discernir que el proceso de polarización que tiene lugar en el material a temperaturas entre 548 y 623 K es originado por las vacantes libres, mientras que a temperaturas mayores es dominado por los clusters.

AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestro agradecimiento al Dr. Jesús

Alpizar y al Lic. Ernesto González por la valiosa ayuda brindada.

REFERENCIAS

- [1] (1981): Adv. Ceram. 3.
- [2] (1988): Adv. Ceram. 24.
- [3]. HROBAR, H. (1988): Phys. Status Solidi A. 235.
- [4] STEELE, B.C.H. (1985): Br. Ceram. Proc. 45.
- [5] BADWAL, S.P.S. (1987): J. Mater. Sci. 3231.
- [6] JONSCHER, A.K. (1983): Dielectric Relaxation in Solids, Chelsea Dielectric Press.
- [7] KILNER, J.A. et al. (1982): Solid State Ionics, 237.
- [8] SZABO, G.(1984): Szuperionos Vezetok. Budapest.
- [9] KROGER, F.A. (1966): J. Am. Cer. Soc. 215.

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ADSORCIÓN DE METANO EN MORDENITAS Y CLINOPTILOLITAS CUBANAS SOMETIDAS A PROCESOS DE SODIFICACIÓN

M. Autie Pérez, E. del Busto*, M.L. Cañizares**, M. Carreras y C. de las Pozas,
Centro Nacional de Investigaciones Científicas (CNIC)

* Instituto Superior Pedagógico "E. J. Varona" (ISPEJV)

** Estado Mayor de la Marina de Guerra Revolucionaria

RESUMEN

En este trabajo se realiza un estudio de la adsorción de metano en diferentes zeolitas naturales cubanas sodificadas y se analiza la influencia del tipo de fase zeolítica en el resultado de la adsorción.

ABSTRACT

Methane adsorption in Cuban natural sodium substituted zeolites is investigated, the influence of zeolites type on absorption results is characterized.

INTRODUCCIÓN

Dada la creciente necesidad de utilizar diversas fuentes alternativas de energía, la utilización del metano resulta de gran interés debido fundamentalmente a su condición de fuente renovable, pues es el componente fundamental tanto del gas natural como del biogas, ofreciendo además una combustión limpia a diferencia de los combustibles líquidos y sólidos.

Es por ello de gran interés económico encontrar formas que permitan una explotación ventajosa de este combustible. Esto no resulta fácil debido a las características de este gas requiriéndose presiones muy altas para hacer eficiente el llenado de los balones comerciales en fase gaseosa, utilizándose en la práctica presiones de 150 atm.

Resulta por ello necesario emplear métodos que permitan disminuir la presión de trabajo y a la vez proporcionen una acumulación de sustancia suficiente para lograr los objetivos que se propongan.

Una forma de lograr esto puede ser mediante la adsorción del metano en un adsorbente poroso.

El estudio de la adsorción de metano en zeolitas ha sido abordado en diferentes trabajos (1,2).

En este trabajo se presenta un estudio de la adsorción de metano en muestras de zeolitas naturales sodificadas de origen nacional, con el propósito de obtener información de las potencialidades de estos materiales, para su empleo en el almacenamiento de metano.

MATERIALES Y METODOS

Las zeolitas naturales proceden de los yacimientos de Castilla en provincia Habana (HC), de Chorrillo en la provincia de Camagüey (C-3 y C-4), de Tasajera en Villa Clara (CMT) y de Palmarito en Santiago de Cuba (MP). La composición química y el por ciento de los diferentes tipos de fases zeolíticas aparecen reportados en las Tablas 1 y 2 respectivamente.

Las muestras de zeolitas fueron sometidas a un intercambio en cinco etapas de dos horas cada una a reflujo con soluciones de NaCl 1 mol/l y con relaciones solución/zeolita de 5 mol/g, con lo que se logró más de un 80 % de sodificación.

Los experimentos de adsorción se realizaron a 303 K en un equipo volumétrico construido en vidrio Pyrex, degaseándose las muestras a 623 K durante 4 horas. La cantidad de sustancia adsorbida fue medida por el método volumétrico clásico tomándose como tiempo de equilibrio para

las mediciones como mínimo 4 horas. Para el procesamiento de los datos experimentales se utilizó el modelo de adsorción denominado teoría Osmótica desarrollado por Bering y Serpinski (3).

RESULTADOS Y DISCUSION

En la y Tabla 3 se reportan los resultados obtenidos durante la adsorción de metano en las diferentes muestras.

De la misma es evidente que las muestras MP y C-4 presentan los mayores valores de adsorción, mientras que las muestras C-3 y HC presentan los valores más bajos, todo lo cual debe estar asociado a la mayor capacidad de adsorción de metano, de la fase Na-mordenita con respecto a la Na-clinoptilolita, corroborándose esto con los resultados que se obtienen con la muestra CMT. (Mezcla de las dos fases)

Tabla 1. Contenido de fase zeolítica en las muestras.

Muestra	% de fase zeolítica	Composición de la fase
C-4	75	100 %Mordenita
HC	85	100 % Clinoptilolita
CMT	80	48 % Mord. 52 % Clinop.
MP	85	94 % Mord. 6 % Clinop.
C-3	69	100 % Clinoptilolita

Tabla 2. Composición química de las diferentes muestras estudiadas.

Muestra	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
C-4	65.26	10.21	2.08	2.69	0.5	1.7	1.15
HC	64.1	14.0	1.8	4.3	1.1	0.65	1.5
CMT	66.6	12.5	1.9	2.7	0.7	2.9	0.8
MP	66.9	11.5	2.7	4.3	0.8	1.8	0.5
C-3	62.26	12.17	2.66	2.41	1.01	2.13	1.52

Tabla 3. Adsorción máxima (a₀) de las diferentes muestras obtenidas al aplicar el modelo basado en la teoría osmótica.

Muestra	a ₀ (mmol/g de mineral)	a ₀ (mmol/g de zeolita)	Coefficiente de regresión (r)
C-4	0.75 ± 0.06	1.00 ± 0.08	0.99
MP	0.78 ± 0.08	0.92 ± 0.09	0.98
HC	0.43 ± 0.04	0.50 ± 0.05	0.99
C-3	0.25 ± 0.02	0.36 ± 0.03	0.99
CMT	0.60 ± 0.05	0.75 ± 0.07	0.99

Estas diferencias encontradas durante la adsorción de metano entre la Na-mordenita y la Na-clinoptilolita se hacen más evidentes al

normalizar con respecto al contenido de fase zeolítica, observándose (Tabla 3) que la Na-clinoptilolita adsorbe aproximadamente el 50 % de la Na-mordenita lo que está relacionado con sus estructuras de canales (Tabla 4) y con las posiciones que ocupa el sodio en las mismas.

Tabla 4. Estructura de canales de la clinoptilolita y mordenita.

Fase	Sistema de canales	Foro	Dimensiones (Å)
Clinoptilolita	bidimensional	10 MR	7,2.4,4
		8 MR	4,0.5,5
		8 MR	4,1.4,7
Mordenita	monodimensional	12 MR	6,7.7,0
		8 MR	2,9.5,7

En la clinoptilolita, de acuerdo con (2), el catión sodio ocupa fundamentalmente las posiciones M(1) y M(2), la posición M(1) se encuentra localizada en un vértice del canal "A" de 10 miembros paralelo al eje "c", mientras que la posición M(2) se encuentra localizada en el centro del canal "B" de 8 miembros paralelo al eje "c" y en un vértice del canal "C" de 8 miembros paralelo al eje "a" dificultando el acceso de la molécula de metano a los canales "A" y "C" y bloqueando totalmente el acceso al canal "B". En el caso de la mordenita el sodio ocupa tres posiciones (4) una en el canal de 8 miembros en la mitad del paso entre los canales de 12 miembros (sitio I), con una probabilidad de ocupación de 43 %; otra en la ventana del canal de 8 miembros que da al canal de 12 miembros (sitio IV), la probabilidad de ocupación de este sitio es de 36 %, ambos sitios bloquean el canal de 8 miembros; la tercera posición se encuentra localizada en el canal de 12 miembros, con una probabilidad de ocupación para el sodio de solo el 21 % (sitio VI). De esto se infiere que la adsorción de metano en la zeolita Na-mordenita ocurre solamente en los canales de 12 miembros.

Por otra parte, los volúmenes de poros determinados por adsorción de agua en estas muestras son similares (0.11 cm³/g) (5) y teniendo en cuenta que en la mordenita los canales de 12 miembros contribuyen aproximadamente en un 80 % a la capacidad de adsorción de esta muestra, la misma no se afecta sensiblemente a diferencia de

la Na-clinoptilolita donde la presencia del sodio limita la adsorción en los tres canales (2); esto justifica los mayores volúmenes de adsorción encontrados en la Na-mordenita con respecto a la Na-clinoptilolita.

Debe destacarse que durante el ajuste de los datos experimentales a la teoría Osmótica de adsorción los mejores resultados se obtuvieron cuando el parámetro semiempírico $b = 1$ en este caso la isoterma Osmótica se transforma en una isoterma de tipo Langmuir (6).

Atendiendo a las características físicas de la molécula de metano expuestas en la Tabla 5, puede apreciarse que esta molécula no presenta momento dipolar ni momento cuadrupolar, además sus temperaturas de ebullición y crítica son muy bajas todo lo cual desfavorece su adsorción a temperatura ambiente y suaviza la heterogeneidad energética de los sitios de adsorción debido a la débil interacción entre estos y la molécula de metano.

Por otra parte debido a que estos experimentos se realizan a bajas presiones relativas, el número de moléculas por canal es bajo lo que evita la existencia de interacciones laterales significativas.

Tabla 5. Características físicas del gas metano (7).

Pe(°C)	Tc(°C)	P(Debye)	Q(A ³)	α (A ³)	Dc(A)
-161.4	-82.5	0	0	2.6	3.8

Donde: Pe: punto de ebullición, Tc: temperatura crítica, P; Momento dipolar, Q: Momento Cuadrupolar, α : Polarizabilidad, Dc: Diámetro crítico.

De esta forma la isoterma Osmótica se simplifica a un modelo más simple o sea el de la adsorción localizada en superficies homogéneas con ausencia de interacciones laterales, que no son más que las consideraciones impuestas en el modelo de Langmuir.

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se puede afirmar que la adsorción de metano se ve favorecida en la Na-mordenita con respecto a la Na-clinoptilolita debido a las posiciones que ocupa el sodio y a las estructuras de canales que las mismas presentan, pudiendo demostrarse que los datos obtenidos de la adsorción de metano en estas muestras pueden ser ajustados con ayuda del modelo de Langmuir.

REFERENCIAS

1. TALU, O.; S. ZHANG y D.T. HAYHURST (1993): Journal of Physical chemistry. 97, 12894.
2. ACKLEY, M.W.; R.F. GIESE y R.T. YANG (1992): Zeolites. 12(7), 780.
3. BERING, B.P. y V.V. SERPINSKII (1974): Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser Xim., 2427.
4. SCHLENKLER, J.L. y col. (1979): Res. Bull., 14, 751.
5. AUTIE, M.; L.M. CAÑIZARES; E. del BUSTO y C. de las POZAS: Rev. Cub. de Física (enviado).
6. ROQUE MALHERBE, R. (1988): Física química de las zeolitas, Ed.CNIC-MES.
7. BRECK, D.W. (1974): Zeolite Molecular Sieves; Wiley: New York.

INFLUENCIA DE LA COMPOSICION CATIONICA DE LA ZEOLITA DEL YACIMIENTO DE PIOJILLO EN LA ADSORCION DE AGUA

M. Autie Pérez, M.L. Cañizares*, E. del Busto** y C. de las Pozas, Centro Nacional de Investigaciones Científicas (CENIC)

* Estado Mayor de la Marina de Guerra Revolucionaria

** Instituto Superior Pedagógico "E. J. Varona" (ISPEJV)

RESUMEN

En el presente trabajo se realiza un estudio de la influencia de diferentes cationes (Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , NH_4^+ y H^+) en la capacidad de adsorción y en los valores de energía característica de un mineral de tipo zeolítico del yacimiento de Piojillo durante la adsorción de agua. Determinándose que existe una estrecha relación entre el diámetro y la relación carga/radio de los cationes en estos parámetros.

ABSTRACT

The paper sets out to show that by exchanging cations a natural zeolites of the Piojillo deposits by different monovalent and divalent cations (Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , NH_4^+ y H^+), the adsorption capacities and characteristic energy for water are very dependent of cationic composition obtained samples. The influence of the diameter and the charge/ratio relation of the cations in the adsorption parameters had been determined too.

INTRODUCCION

La influencia de la composición catiónica de la zeolita natural durante los procesos de adsorción ha sido extensamente estudiado, encontrándose que existe una estrecha relación entre el tipo de catión y los parámetros termodinámicos más importantes que la caracterizan (1-4).

La capacidad de adsorción de agua constituye una de las propiedades más importante de las zeolitas debido a la gran cantidad de procesos en los que el secado tiene un papel determinante (3,5).

En el presente trabajo se determina la influencia de diferentes cationes en la capacidad de adsorción de una muestra representativa del yacimiento de Piojillo.

MATERIALES Y METODOS

El mineral utilizado fue una muestra representativa del yacimiento de Piojillo (Zpi) (6). El mismo fue sometido a intercambios con soluciones de diferentes sales hasta obtener las formas intercambiadas de este mineral ($\text{NH}_4\text{-ZPi}$, Na-ZPi , K-ZPi , Mg-ZPi , Ba-ZPi y Sr-ZPi); estos intercambios se realizaron en cinco etapas de dos

horas cada uno, a reflujo con soluciones 1 mol/l de los cloruros correspondientes, las relaciones solución/zeolita utilizadas fueron de 5 ml/g.

La muestra H-ZPi se obtuvo al tratar el mineral con una solución 1 mol/l de HCl, durante dos horas a reflujo.

Los experimentos de adsorción se realizaron en un equipo volumétrico de vidrio Pyrex diseñado al efecto, y los datos experimentales se ajustaron a la isoterma de Dubinin con ayuda del programa ZEOPC (7). Las muestras fueron previamente activadas durante seis horas a 573K a una presión de 10^{-2} torr.

RESULTADOS Y DISCUSION

De forma general los volúmenes de poro y las energías características de adsorción en las zeolitas están relacionados con los diámetros y formas de los canales y con los diámetros, cargas y posiciones en el enrejado de los cationes. En el caso que nos ocupa, donde se partió de el mismo material natural con un contenido de zeolita y composición de fases representativos del yacimiento (6) es de esperar que las variaciones encontradas entre estos parámetros estén

relacionados con la composición catiónica de las diferentes muestras.

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos durante la aplicación del modelo teórico de Dubinin a los datos experimentales.

Tabla 1. Parámetros de la adsorción del H₂O en las muestras intercambiadas, determinados según la isoterma de Dubinin.

Muestra	a ₀ (mmol/g)	E (kJ/mol)	Vp (cmm ³ /g)	n
Na-ZPi	6.11	12.4	0.11	2
K-ZPi	5.36	8.5	0.096	2
NH ₄ -ZPi ^o	5.47	10.1	0.098	2
H-ZPi	4.85	10.8	0.087	2
Mg-ZPi	5.47	8.1	0.098	2
r-ZPi	4.9	15.3	0.088	2
Ba-ZPi	4.83	13.2	0.087	2

Donde: a₀: adsorción máxima; E: Energía característica; Vp: Volumen de poro y n: parámetro empírico de la isoterma de Dubinin.

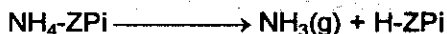
En la misma puede verse que la capacidad de adsorción de las diferentes muestras varía en el siguiente orden: Na⁺-ZPi > NH₄⁺-ZPi = Mg²⁺-ZPi = K⁺-ZPi > Sr²⁺-ZPi = Ba²⁺-ZPi = H⁺-ZPi mientras que la energía característica de adsorción muestra la siguiente tendencia de variación: Sr²⁺-ZPi > Ba²⁺-ZPi > Na⁺-ZPi > H⁺-ZPi = NH₄⁺-ZPi > K⁺-ZPi = Mg²⁺-ZPi. Para explicar los resultados relacionados con la capacidad de adsorción dividiremos a las muestras en tres grupos en el primero se contemplarán las intercambiadas con cationes monovalentes (sodio y potasio), en el segundo se tendrán en cuenta las intercambiadas con cationes divalentes (magnesio, estroncio y bario) y en el tercero se incluirán las muestras H⁺-ZPi y NH₄⁺-ZPi.

Las capacidades de adsorción en los primeros dos grupos están directamente relacionadas con los radios iónicos de los cationes incorporados en la muestra. (Tabla 2).

Tabla 2. Radios iónicos y relación carga radio de los diferentes cationes.

Cation	Radio iónico (Å)	Relación carga/radio
NH ₄ ⁺	1.43	0.7
Na ⁺	0.97	1.03
K ⁺	1.33	0.75
Mg ²⁺	0.66	3.03
Sr ²⁺	1.12	1.79
Ba ²⁺	1.34	1.49

En el caso del tercer grupo se observa que la capacidad de adsorción de la muestra NH₄-ZPi es superior que la de la muestra H-ZPi, esto se debe en primer lugar a que al someter la muestra NH₄-ZPi a tratamiento térmico el ion amonio se descompone por el siguiente mecanismo:



y en segundo lugar a la parcial amorfización originada por el tratamiento ácido durante la obtención de la muestra H-ZPi. Esto a su vez explica los valores similares entre sus energías características de adsorción.

Por otra parte, con excepción de la muestra Mg-ZPi, los valores de energía características de adsorción de estos materiales están directamente relacionados con la relación carga/radio de los diferentes cationes incorporados en los mismos (Tabla 2). En el caso del magnesio la desviación que se observa con respecto a esta regularidad debe estar relacionada con la posición de los cationes de pequeño diámetro dentro del canal que pueden ser apantallados por los oxígenos del enrejado (8).

CONCLUSIONES

Las capacidades de adsorción de las muestras intercambiadas con cationes de igual valencia están directamente relacionadas con el diámetro de los cationes, mientras que las energías de adsorción están determinadas por las relaciones carga/radio, con excepción de la muestra Mg²⁺-ZPi, donde el catión es apantallado por los oxígenos del enrejado.

REFERENCIAS

- 1) TALU, O.; S.Y. ZHANG and D.T. HAYHURST (1993): J. Phys. Chem. 97, 12894.
- 2) ACKLEY, M.W.; R.F. GIESE and R.T. YANG (1992): Zeolites, 12, 780.
- 3) BRECK, D.W. (1974): Zeolite molecular sieves, Wiley, New York.
- 4) ROQUE, R.; C. de las Pozas y G. Rodríguez (1984): Rev. Cub. de Fís. 4, 135.

5) ROQUE, R.; L. LEMES; L. LOPEZ; C. de las POZAS and A. MONTES (1993): Proceeding of the 4th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites.

6) AUTIE, M. y R. ROQUE (1987): Tec., XVII (2), 3.

7) ROQUE, R. y J.I. GOMEZ: Programoteca CNIC.

8) KISILEV, A.V.; Y.I. YASHIN (1967): Gazo-adsorbtsionnaya Jromatografia, Izdatelstva Nauka, Moskva.

ANALISIS SISTEMATICO DE LAS SECCIONES EFICACES DE FISION DE LOS ISOTOPOS DEL URANIUM Y DEL PLUTONIUM

V.F. García, P.E. Garrote, M.F. Guzmán y H.O. Rodríguez,
Instituto Superior de Ciencia y Tecnología Nucleares.

RESUMEN

Se analizan las secciones eficaces de fisión inducida por neutrones, de 10 núcleos actínidos, en los marcos del modelo de la doble barrera de fisión, obteniéndose las alturas de las barreras de estos núcleos. Se obtiene una adecuada correspondencia en el ajuste de las secciones experimentales considerando la ruptura de la simetría axial de la barrera interna y de la simetría de masa de la barrera externa. Los valores obtenidos para las alturas de las barreras se comparan con otros resultados. La tendencia de la sistemática fue observada en las alturas de las barreras de los isótopos observados, cuya dependencia isotópica refleja las fluctuaciones par-impar. Se analiza también la diferencia $E_A - E_B$ y la nueva cantidad auxiliar τ , tomando en consideración el incremento del número de neutrones. La densidad de núcleo es calculada en los marcos del método combinado semimicroscópico. (SCH) para todos los puntos extremos del camino de fisión.

ABSTRACT

Neutron induced fission cross section of 10 actinide nuclei is analyzed in terms of the double humped fission barrier model to deduce the barrier heights. Good fits were obtained by assuming the inner barrier axially-asymmetric and the outer one mass asymmetric. The obtained values of barrier heights are compared to other results. Systematic trends were observed in the barrier heights of the studied isotopes, its isotopical dependence presents the odd-even fluctuations. The difference $E_A - E_B$ and a new auxiliary quantity τ with increasing of neutron number is also analyzed. The level density is calculated in the frame of Semimicroscopical Combined Method (SCM) for all extreme points of fission path.

I. INTRODUCTION AND APPLIED METHODS

Fission cross section of actinide nuclei is included among the most important and necessary nuclear data for energetic and technology. So, to improve the available data, it is necessary the continuous development of evaluation methods. On the other hand, the barrier systematic is useful in estimating fission cross sections of actinide isotopes for which no measurements have been made. Furthermore, an analysis of the systematic in fission barrier provides information about saddle point configuration.

The calculation of the fission cross section energy dependence is one of the main sources of information of the fission barrier structure. The used approach on level density calculation is very important and, in fact, level density values for low energies determine the barrier height.

For deformed nuclei and especially for extreme points of fission path the phenomenological method in level density calculations have many disadvantages. Phenomenological approaches have been developed in several works considering the shell, pairing and collective effects. To take into account these effects, a great amount of experimental information about level densities in a broad energy interval is needed. Therefore, the application of phenomenological formulae for the deformed states in fission or for nuclei far from nuclear stability line is under question.

The disadvantages of the phenomenological models lead to the development of semimicroscopical models for level density calculations. The quantum-statistical models for level density calculations. The quantum-statistical model of nuclear level density calculations has been proposed and investigated by many authors [1-4]. This model takes into account shell and

pairing corrections in the framework of the nuclei superfluid model. Nevertheless, it does not give adequate description of level densities at low energies, where it is necessary to consider the discrete structure of spectrum. At low excitation energy the combinatorial method in the frame of BCS model is preferable.

The principal idea of the semimicroscopical Combined Method is as follows: the discrete features of spectrum at low energies are considered. At high energies, when the number of states grows, statistical calculations are carried out. In the first interval level density is calculated in the frame of combinatorial BCS model and in the second one are made in the frame of quantum-statistical superfluid model [1-4]. In both cases same parameters are used. The use of such method guarantees the smooth joining of discrete and continuous parts of the level density.

The use of semimicroscopical approach, makes possible to analyze the fission cross section without resorting to parameter search technique of many physical quantities. The number of parameters to be adjusted is greatly reduced owing to the physical constraints. The remaining adjustable parameters are only the heights of the two barriers. Thus, this systematic analysis of fission cross section of uranium-plutonium isotopes using the SCM is expected to give insight into some characteristic features of inner and outer barriers.

It is assumed in the present analysis that all the reactions proceed via compound nucleus and the Hauser-Feshbach formalism is used.

II. CALCULATION AND RESULTS

Fission cross sections of 10 uranium and plutonium isotopes have been analyzed. The calculations have been made using the double humped fission barrier model. It was assumed that the nuclear shape is axially asymmetric at the inner barrier (A), while it is axially symmetric and mass asymmetric at the outer one (B) [5].

Fission barrier parameters are fitting to give the best correspondence to the experimental data of fission cross section values in the plateau region. Thus, near threshold structures arising from the coupling of class I and class II states have been neglected.

Good agreement with the experimental values for the fission cross sections were achieved. These results prove that the Combined Method is able to make an adequate description of level density in dependence of nuclear deformation for these nuclei.

The use of all available experimental data of fission cross section, allow us to obtain a systematic for fission barrier heights in the frame of explained above theoretical assumptions. The consideration of structural features of nuclei in a more realistic way becomes the obtained semimicroscopical systematic of the barrier more confident than others based in Fermi gas level density form.

The results show good agreement with experimental data, even at low energies. This fact suggests that the used semimicroscopical procedure for discrete and continuous part of level density is adequate. For these nuclei, full damping method is a better approximation.

In table the obtained barrier parameters are compared to other authors.

Tabla 1. Fission barrier heights from fits to experimental data.

	ref.[6]		ref. [7]		This work	
	E_A	E_B	E_A	E_B	E_A	E_B
234 _U	6.00	5.80	5.60	5.50	6.00	5.65
235 _U	6.00	5.90	6.15	5.90	6.10	5.90
236 _U	5.80	5.70	5.63	5.53	5.95	5.75
237 _U	6.30	5.90	6.28	6.08	6.22	6.08
239 _U	6.30	5.70	6.46	5.16	6.25	6.10
239 _{Pu}	6.40	5.50	6.30	5.70	6.05	5.90
240 _{Pu}	6.00	5.30	5.57	5.07	5.90	5.51
241 _{Pu}	6.15	5.70	6.10	5.50	6.08	5.54
242 _{Pu}	5.75	5.50	5.60	5.10	5.70	5.30
243 _{Pu}	5.90	5.60	6.00	5.40	5.98	5.47

III. CONCLUSIONES

The double humped fission barrier model with full damping approximation appears adequate for the analysis of neutron induced fission reactions in the region of ²³³U to ²⁴²Pu.

Good fits of fission cross sections allows us to confirm that the SCM is able to make an adequate description of level density in dependence of nuclear deformation for these nuclei. Therefore, the consideration of class II states can be made using this procedure.

Good fits are obtained for fission cross section assuming that the inner barrier is axially asymmetric and the outer one is mass asymmetric.

The barrier heights, like a quantity $\tau = (E_A - E_B)/m$, where m is the slope in "plateau" region, tend to be

peaked around $N \approx 147$ (Figs.1-2). This is in agree with the theoretical predictions that exist a subshell region around $N=146$ or 148 . The difference $E_A - E_B$ has a minimum at approximately $N \approx 146$. For higher N it obviously increases as general trend. Because the outer barrier is determined by the liquid drop model.

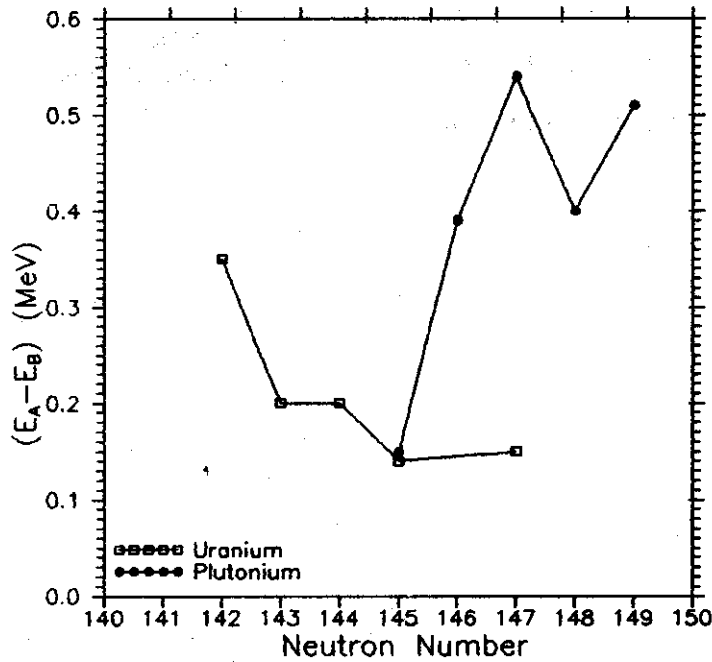


Figure 1. Isotopic dependence of difference between barriers $(E_A - E_B)$.

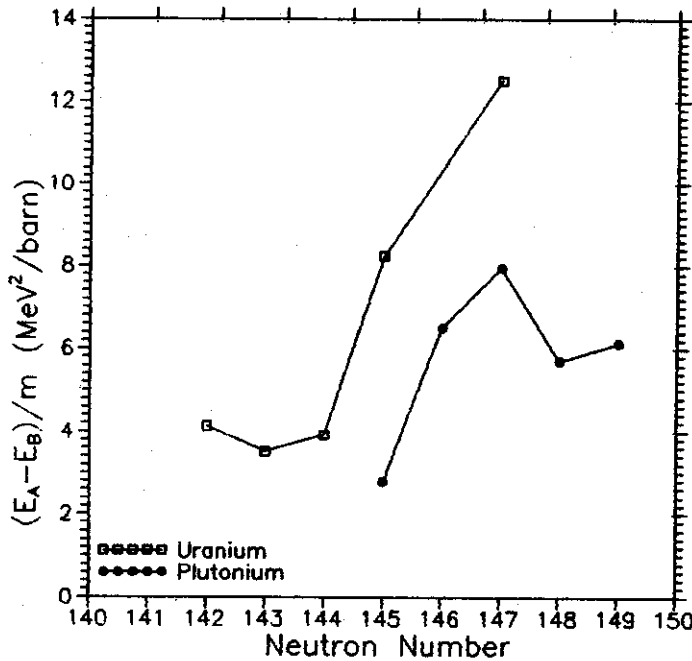


Figure 2. Isotopic dependence of $\tau = (E_A - E_B)/m$.

REFERENCES

1. DECOWSKI, P.; W. GROCHULSKI; A. MARCINKOWSKI; K. SIWEK and Z. WILHELMI (1968): Nucl. Phys. **A110** 129.
2. IGNATYUK, A.V. and YU.N. SHULIN (1968): Yad. Fiz. **8** 1135.
3. RUBCHENYA, A.V. (1970): Yad.Fiz. **11** 1028.
4. DESSING, T. and A.S. YENSEN (1974): Nuc. Phys. **A223** 589.
5. MÖLLER, P. and J.R. NIX (1973): Proc. Int. Symp. on Physics and Chemistry of Fission, Rochester (USA) (Vienna: Austria) (1) 103.
6. BRITT, H.C. (1979): Proc. Int. Symp. on Phys. and Chem. of fission (Vienna: Austria) (1) 3.
7. BJORNHOLM, S. and J.E. LYNN (1980): Rev. Mod. Phys. **52**, 769.

INFLUENCIA DE LA DEFORMACION EN LA DENSIDAD DE NIVELES DE LOS NUCLEOS ACTINIDOS

H.O. Rodríguez, M.F. Guzmán, V.F. García y P.E. Garrote, Instituto Superior de Ciencias y Tecnología Nucleares.

ABSTRACT

The shape dependence in nuclear level density is studied, taking into account the influence of collective modes in this process. The behavior of intrinsic state density, collective enhancement and total level density in dependence of deformation are studied. The Casinian ovals parameterization is used. Varying the main parameter epsilon of this parameterization we can study approximately the fission path. The influence of collective modes in level density is taken into account. The use of Combined Method to calculate level density shows to be a good procedure for level density description in dependence of nuclear deformation.

RESUMEN

Se estudia la dependencia de la forma en la densidad de niveles de los núcleos, tomando en consideración la influencia de los modos colectivos, en este proceso. Se estudia el comportamiento de la densidad de estados interna, del acomplamiento colectivo y de la densidad total de niveles en dependencia de la deformación. Se utiliza la parametrización de los óvalos de Cassini. Variando el parámetro de deformación de dicha parametrización se reproduce el camino de fisión. La influencia de los modos colectivos en la densidad de niveles se toma en consideración. El uso del método combinado de cálculo de la densidad de niveles resulta adecuado en la descripción de la dependencia de la formación nuclear en la densidades de niveles.

I. INTRODUCTION

The calculations of some observables of the fission process, e.g., cross sections, angular anisotropies, etc require the use of a good system of nuclear level densities in different important points along the fission path. In this regard, the question of level densities depending of the nuclear shape deformation parameters play a very important role because through these parameters it is possible to describe the evolution of the fissioning system during the process.

Usually, the level densities at the barrier deformations have been extrapolated from the scheme at equilibrium. This approximation offers good results but a lot of different "at hoc" parameters should be introduced to obtain a satisfactory fitting of the experimental cross sections. Another fact, which should be considered, is that to solve the problem from a microscopical point of view, the single particle spectrum matrix should be obtained. However, a reliable model for this aim is far to be reliable [1,2]. This picture

pointed out the role of the theoretical calculations in level densities at high deformations and the need of using more realistic method for level densities estimation, which should avoid the difficulties arising from the overestimated observations. In doing so, attention should be drawn to the lack of spectroscopy experimental data at high deformations.

The objective of the present paper is to obtain level densities for all interest deformation regions starting from a statistical approach of the fission problem. It means that at each set of deformation parameter the nucleus has been considered "frozen".

For this aim, a Combined Method (CM) for level density calculations for high deformed nuclei were proposed by Egorov S.A. et al. [3]. In this method, the discrete features of spectrum at low energies are considered. At high energies, where the number of states grows, statistical calculation is carried out. Thus, a great amount of free parameters, that appear in other formulations

(e.g., Fermi gas model with phenomenological shell and pairing effects), is suppressed.

To calculate the spectrum of excited states, the superfluid model was used. In this model, to determine the intrinsic state densities a blocking effect is used. Therefore, a great amount of fictitious excited states are avoided, in spite of ref. [4].

In fission cross section calculations, the level density behavior for all competing channels is required. For neutron channel, the level density features are determined at equilibrium deformation. In fission channel, the level density calculations at barrier deformations must consider violations of symmetry at barriers.

II. RESULTS

The main contributions are the level density calculations with deformation dependence from semimicroscopical point of view. In this method, shell effects have been regarded from single particle spectrum and not phenomenologically. Pairing effects are considered from superfluid model.

The single particle spectrum for different isotopes was calculated using DIANA code [5]. In this code, a nuclear shape parameterization proposed by Pashkevich [1] has been used. The intrinsic state densities were calculated using DENCOM code [6]. This code includes a Combined Method for level density. In Fig. 1 intrinsic state density as a function of deformation and energy is shown for U^{238} . The structure of single particle spectrum is shown in the characteristics of Figs. 1, 2. A weak dependence of deformation is shown in these figures. This agrees with Britt [2].

At first saddle point deformation, the nucleus can be represented as a triaxial ellipse [1]. The nucleus rotation can take place around any three axes. The axial symmetry violation can be considered if a number of states is increased in $(2I+1)/2$ times. Then, the hypothesis about a weak anisotropy in the moments of inertia of the three axes is assumed. Therefore, states can be characterized by the quantum numbers K, I .

Fig. 3 shows the rotational enhancement for transition states at first saddle point deformations.

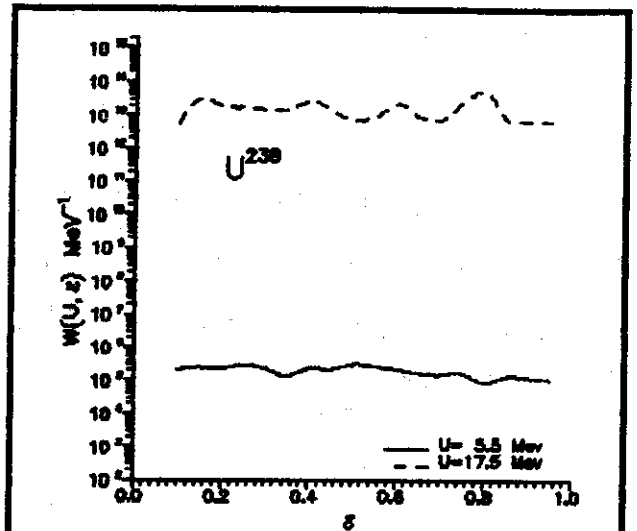


Figure 1. Intrinsic state density vs deformation for ^{238}U .

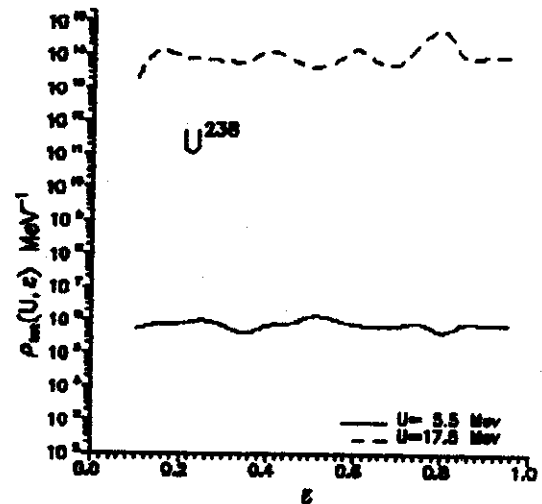


Figure 2. Total level density vs deformation for ^{238}U .

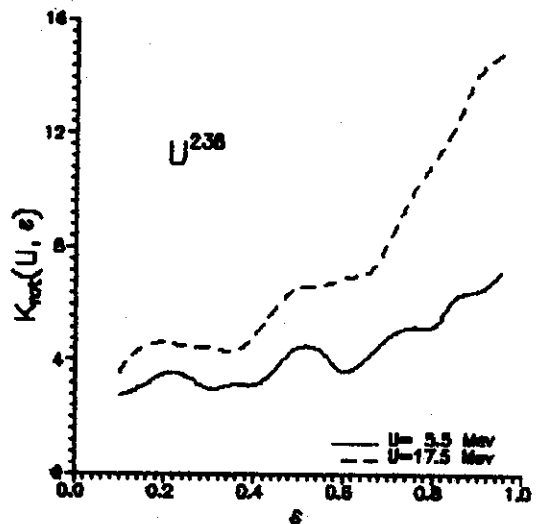


Figure 3. Collective enhancement vs deformation for ^{238}U .

As shown in this figure, the rotational enhancement increases suddenly from $\epsilon = 0.6$. This fact is in accordance with the deformation dependence of the moment of inertia of the Cassinian ovals. This fact is very important to fission cross section calculations at energies below threshold. Therefore, the level density calculations should include the deformation dependence.

In second barrier the reflex symmetry is violated. Thus, the transition states have not a specified parity. This fact can be considered if the number of states is duplicated. the moment of inertia in second barrier is lower than corresponding to equilibrium deformation. Therefore, the level density increases at the second barrier deformation.

Level density calculation, using quantum-statistical model, agrees with the experimental data. Fig. 4 shows the calculation results for U^{238} ; and similar behavior was achieved for U^{235} - U^{239} . A comparison with the values of analysis of low energy spectrum is made. The phenomenological models [7] cannot obtain a good agreement with the experimental data. Their results underestimate the experimental data. The level density calculation and combinatorial method are joined smoothly (Fig. 4). This is another advantage of this method. The Combined Method allows to calculate the level density for a wide range of energy and deformations in a successful way.

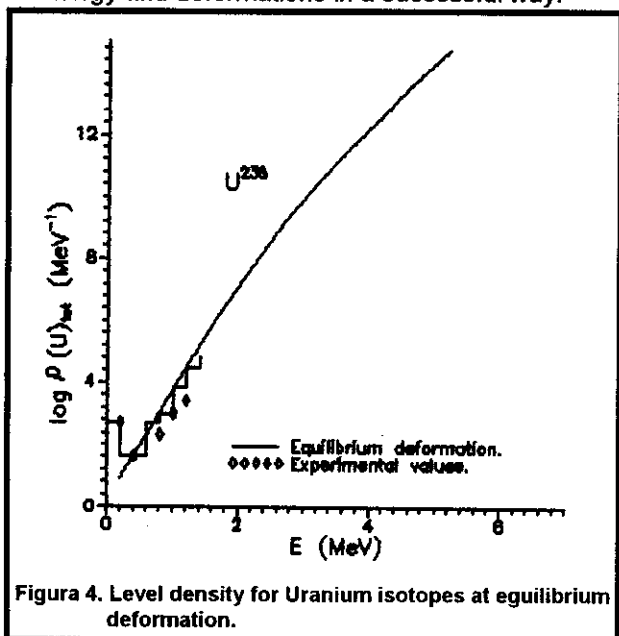


Figura 4. Level density for Uranium isotopes at equilibrium deformation.

If averaged field parameters, pairing constants and rotational band parameters are averaged over a set of nuclei, a great amount of calculations could be reduce. For example, actinides could split in three

regions: lights, medium and heavy. As shown in Fig.1, this could be a good procedure. The use of fission cross sections as a test to study the used level density models is no a new procedure. On the contrary, it is enough applied. This method had allowed to study not only static problems but also dynamic problems of the atomic nuclei. Nevertheless, the microscopic analysis of this problem only had been carried out in a few cases [4]. An important progress had been obtained taking the nuclear shape as Cassinian ovals. Furthermore, this is connected with the importance to consider quantum effects in the quasiclassic procedure to calculate the level density as a function of deformation.

III. CONCLUSIONS

The nuclear shape parameterization of Pashkevich [1,5] allows us to build a single particle spectra matrix to calculate level density following the fission path without symmetry consideration. Thus, it is possible to make a systematic analysis of level density as a function of deformation.

The Combined Method is a good procedure of analysis of the behavior of the level density as a function of energy and deformation. The use of the Combined Method allows to obtain a good agreement with experimental data. This is in contrast with the phenomenological models.

A systematic of level density at equilibrium, first and second saddle point deformations for U^{238} were obtained. The level density was calculated for all range of deformations of the fission process.

REFERENCES

- [1] PASHKEVICH, V.V. (1971): Nucl. Phys. 169 p. 275.
- [2] BRITT, H.C. (1979): Phys and Chemistry of Fission, IAEA, Vienna. (1), 3.
- [3] EGOROV, S.A.; V.A. RUBCHENYA (1989): Yad. Fiz. (1), p. 1580.
- [4] VDOVIN, A.V. et al. (1976): EChAYa p. 952.
- [5] PASHKEVICH, V.V. and V.A. RUVCHENYA (1976): Biull. Cent. Dan. LIAF (3).
- [6] EGOROV, S.A.; V.A. RUVCHENYA; V.F. GARCIA y H.O.RODRIGUEZ (1992): INDC(CUB)-006.
- [7] DILG, W. et al. (1973): Nucl. Phys. A217 p.269.

ESTUDIO DE PROPIEDADES FISICAS Y MECANICAS EN BIOCERAMICAS DENSAS SINTETICAS DE FOSFATO DE CALCIO (HIDROXIAPATITA)

Raquel Varela Zarragoitia*, Danette Aramendía Collazo** y Guillermo Frades***

* Instituto Superior Politécnico "José A. Echeverría"

** ISPJAE

*** Investigador del Centro de Investigaciones Metalúrgicas"

RESUMEN

Se estudian propiedades físicas y mecánicas de las cerámicas de hidroxiapatita sintética, sinterizadas a distintas temperaturas y tiempos de retención. Se partió de polvos de hidroxiapatita sintetizados por el método de la vía húmeda bajo condiciones prefijadas de relación Ca/P, pH y temperatura.

ABSTRACT

Physical and mechanic properties of the ceramic of synthetic hydroxiapatite, sintered at different temperatures and times of retention were studied. Starting from hydroxiapatite synthesized powders using the humid road method under preset conditions of Ca/P relationship, pH and temperature.

INTRODUCCION

Son conocidos los esfuerzos que realiza Cuba en desarrollar la Salud Pública Cubana. La cirugía ortopédica, maxilofacial y estomatológica han logrado avances por sus resultados satisfactorios en la reparación de defectos óseos, traumatismos e incluso reemplazos de zonas por afectaciones malignas. La bibliografía especializada ha demostrado que las cerámicas de fosfato de calcio son adecuadas para el reemplazo por largo tiempo del tejido óseo, pues, además de ser biocompatible, pueden ser osteoconductoras [1,9]. En este trabajo, la hidroxiapatita, componente fundamental del tejido óseo, corresponde con la fase mineral de ese tejido proporcionando las propiedades mecánicas al hueso que le permiten soportar esfuerzos de diferentes naturalezas para el éxito de sus múltiples funciones [11]. El uso de estas biocerámicas en países desarrollados puede considerarse una práctica rutinaria, pero, en nuestro país no es posible su difusión masiva en programas de salud por su alto costo. No obstante hoy Cuba cuenta con especialistas y sus respectivas instituciones capaces de elaborar un espectro de biomateriales basado en cerámicas biocompatibles de fosfato de calcio con un costo aceptable [2,8].

PARTE EXPERIMENTAL

La hidroxiapatita (HAP) fue sintetizada por el método de la vía húmeda a partir de hidróxido de calcio y ácido fosfórico [5,14] fue filtrada y posteriormente secada durante 12 horas a 1050 °C, siendo almacenada en frascos adecuados. Esta torta fue triturada y tamizada para lograr partículas menores de 0.2 mm.

Para realizar el prensado, previamente fue mezclada la HAP con 1 % de ácido esteárico con el fin de evitar incrustaciones del material en las paredes del molde. Se compactaron probetas rectangulares y cilíndricas a presiones reportadas en [3], lográndose probetas de dimensiones de 30x12x4 mm y $\phi = 12 \times 15$ mm respectivamente.

La sinterización de los cuerpos verdes se realizó en un horno mufla a temperaturas diferentes (1000, 1100 y 1200 °C) con dos tiempos de retención (3 y 6 horas). Para todos los casos la velocidad de calentamiento fue de 120 °C/hora con enfriamiento en el horno hasta la temperatura ambiente. Durante la sinterización no se empleó ningún tipo de atmósfera protectora.

ENSAYO DE COMPRESION

Las pruebas de resistencia a la compresión de las piezas sinterizadas se realizaron en una

prensa universal inglesa a una velocidad de 0.3 mm/min. Las briquetas cilíndricas sinterizadas presentaron dimensiones que oscilaban alrededor de 10 mm de diámetro y 8 mm de altura [11] debido a la contracción ocurrida durante la sinterización.

Para realizar los cálculos de los valores de esfuerzo a la compresión se utilizó la siguiente expresión:

$$\sigma_c = \frac{4 k P}{\pi D^2}$$

K- Valor constante para el anillo de la prensa.

σ_c -Resistencia a la compresión del material (MPa). P- Carga aplicada por la máquina. D- Diámetro de la biqueta (cm).

ENSAYO DE FLEXION

Los ensayos de flexión se realizaron en una Máquina Universal de ensayo. Las briquetas rectangulares a las que se les realizó el ensayo presentaban dimensiones promedio alrededor de 23x9x3 mm, motivado por lo expresado anteriormente sobre la contracción que ocurre durante la sinterización.

Para realizar los cálculos de los valores de esfuerzo se utilizó la siguiente expresión:

sf: Resistencia a la flexión del material (MPa).

$$\sigma_f = \frac{3 P l}{2 b h^2}$$

P- Valor de carga aplicada (KN).
L- Distancia entre apoyos (cm).

b- Ancho de la biqueta (cm).
h- Altura de la biqueta (cm).

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

ESTUDIO DE COMPRESIBILIDAD

Se emplearon diferentes presiones de compactación, en el caso de las briquetas cilíndricas oscilaban en un rango de 10-100 MPa y para el caso de las briquetas rectangulares fue de 10-150 MPa. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 1 y 2.

De este estudio se determinó que la presión óptima para las briquetas cilíndricas es de 50 MPa y para las rectangulares es de 75 MPa.

En el caso de las briquetas cilíndricas el efecto de sobreprensado ocurre para valores de presión superiores a 50 MPa, no ocurriendo así para las briquetas rectangulares, donde el valor de 75 MPa se tomó siguiendo el criterio de que los valores de las densidades en verde para ambas configuraciones fueran iguales.

Tabla 1. Estudio de compresibilidad para briquetas cilíndricas (verdes).

P MPa	ρ g/cm ³	ρ rel %	Por %
10	0.845	26.7	73.3
20	0.970	30.7	69.3
30	1.002	31.7	68.3
40	1.046	33.1	66.9
50	1.315	41.6	58.4

Tabla 2. Estudio de compresibilidad briquetas rectangulares (verdes).

P MPa	ρ g/cm ³	ρ rel %
10	0.94	29.7
15	0.99	31.3
20	1.01	32.1
50	1.25	39.5
75	1.45	49.9
100	1.48	46.8

A partir de los resultados extraídos de las tablas anteriores se analizó la dependencia de la densidad respecto a la temperatura de sinterización y el tiempo de retención cuyos resultado se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Densidad promedio de la hidroxiapatita para diferentes condiciones de sinterizacion en diferentes moldes.

T °C	Cilíndricas Densidad (50 MPa)	
	3 Horas	6 Horas
1000	2.82	2.74
1100	3.09	3.06
1200	3.15	3.15

T °C	Rectangulares Densidad (75 MPa)	
	3 Horas	6 Horas
1000	2.64	2.77
1100	3.08	3.04
1200	3.01	3.09

Tabla 4. Resistencia a la compresión y a la flexión para distintos tiempos y temperaturas.

T °C	Resistencia Compresión (MPa)	
	3 Horas	6 Horas
1000	53.3	61.5
1100	31.2	65.8
1200	28.3	63.0

T °C	Resistencia Flexión (MPa)	
	3 Horas	6 Horas
1000	19.75	56.5
1100	52.59	51.33
1200	44.46	42.84

ENSAYOS DE COMPRESION Y DE FLEXION PARA DISTINTAS TEMPERATURAS DE SINTERIZACION Y TIEMPOS DE RETENCION

En [15] se plantea que un aumento de la temperatura de sinterización conlleva necesariamente a un aumento en la resistencia a la compresión del material. En la Tabla 4 se aprecia que esto es lo que ocurre para tiempos de retención de 6 horas, no así para el caso de 3 horas.

Para los ensayos de flexión que se reportan en la Tabla 4 se aprecia que en las experiencias que se realizaron no se encontraron diferencias significativas entre los valores obtenidos para la resistencia a la compresión y los obtenidos para la resistencia a la flexión de acuerdo al comportamiento reportado en literatura para estos parámetros. En el caso específico de la resistencia a la flexión, incluso, los valores obtenidos en las mediciones son similares a los reportados en la literatura teniendo en cuenta la diferencia de las condiciones de trabajo y técnicas empleadas.

CONCLUSIONES

- 1- Las presiones de compresibilidad óptimas fueron de 75 MPa para las briquetas rectangulares, y de 50 MPa para las cilíndricas, con las cuales se obtuvieron cerámicas con más del 94 % de densidad.
- 2- No prensar los polvos a una presión superior a 100 MPa para las briquetas cilíndricas, y de

150 MPa para las rectangulares por aparecer el efecto de sobreprensado.

- 3- Se observa un aumento de la densidad con el aumento de la compresibilidad hasta 100 MPa en briquetas cilíndricas y hasta 150 MPa para las rectangulares.
- 4- Se observa un aumento de la densidad al aumentar la temperatura de sinterización hasta 1100 °C, independientemente al tiempo de retención en el horno.
- 5- No existen diferencias entre las densidades en las briquetas obtenidas con 3 y 6 horas de tiempo de retención en el horno en el intervalo de temperaturas de 1100 °C y 1200 °C.
- 6- Los valores de esfuerzo a la compresión oscilan en un rango de 55 a 75 MPa no observándose dependencia de éstos con la temperatura de sinterización en 6 horas de retención de las briquetas en el horno a diferencia de las retenidas 3 horas.
- 7- Los valores de esfuerzo a la flexión se encuentran entre 40 y 60 MPa, no observándose dependencia de éstos con la temperatura de sinterización con 6 horas de retención de las briquetas en el horno a diferencia de las retenidas 3 horas a temperaturas inferiores a 1100 °C.

REFERENCIAS

- [1] JOSEFONVIEZ, J.: "Los Biomateriales", Artículo", # 17, Revista Mundo Científico", 1-9, 864-875.
- [2] DELGADO, J.A. (1992): "Biocerámicas de β -Fosfato de Calcio", Tesis de Diploma, UH.
- [3] DE GROOT, K. (1983): "Calcium Phosphate Based Ceramics", Ceramics in Surgery, Materials Science Monographs, 17, Elsevier Scientific Publishing Co, Amsterdam, 79-80.
- [5] ARAMENDIA COLLAZO, D.(1993): "Estudio de algunas propiedades físicas y mecánicas en biocerámicas de Fosfato de Calcio (Hidroxiapatita); Tesis de Diploma, ISPJAE.
- [8] GARCIA, R. W. ARCIS (1992): "Apafill, Biomaterial de relleno para defectos óseos". VII Forum de Piezas de Repuesto, Equipamientos y Tecnología de avanzada.

- [9] LEGEROS, R.Z.: "In vivo transformation of biphasic calcium-phosphate ceramics, ultrastructural and physicochemical characterizations"
- [10] DRIESSÉN, A.A.; C.P.A.T. KLEIN; K. DEGROOT (1982): "Preparation and some properties of sintered β -whitlockite", *Biomaterials*, 3, 113-116.
- [11] PATKA, P. (1984): "Bone replacement by calcium-phosphate ceramic", *Academisch Proefschrift; U V Vitgeverij/Free University Press*
- [12] OSBORN, J.F.; H. NEWSELY (1980): "The material science of calcium phosphate ceramics. *Biomaterials*", 1:108-11.
- [14] FELICO, L. (1993): "Tecnología para la obtención de Hidroxiapatita". Tesis de Diploma, 1993, ISPJAE.
- [15] JIANGUO, L. (1992): "Development of High-Strength bioactive ceramic composite", Stockholm.
- [16] KLEIN, C.P.A.T. (1988): "Calciumphosphate implant materials and biodegradation", *Academisch Proefschrift, Vrije Universiteit te Amsterdam*.

METODO PARA RESOLVER LA ECUACION DE LA DIFUSION DE LOS NEUTRONES UTILIZANDO POLINOMIOS DE INTERPOLACION POR TRAMOS PARA LA CONSTRUCCION DE LOS ESQUEMAS DE DIFERENCIAS

Daniel E. Milian Lorenzo(*)

Arnaldo Gómez Montenegro (**)

(*) Secretaría Ejecutiva para Asuntos Nucleares (SEAN)

(**) Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría (ISPJAE)

RESUMEN

Unos de los usos más importantes de los métodos numéricos en la ingeniería nuclear, está en el cálculo de las propiedades del reactor basado en la resolución de la ecuación de la difusión, la cual es de tipo elíptica. En el trabajo se describe un método para resolver esta ecuación, basado en un esquema local-unidimensional con una función spline bicúbica. Los resultados obtenidos, demuestran que este método es lo suficiente exacto y simple como para ser implementado en códigos de cálculo para los reactores nucleares.

ABSTRACT

One of the most important uses of numerical methods in nuclear engineering is in the calculation of reactor properties based on the multigroup formulation of diffusion theory. The diffusion equation is elliptic. A numerical method to solve this equation, which is based on a splitting scheme with a bicubic spline function is described. Results obtained in test cases indicated that this method may be of sufficient accuracy and simplicity for implementation in nuclear reactor-simulator computer codes.

INTRODUCCION

En el presente trabajo se presenta un método de construcción de esquemas de diferencias, para resolver la ecuación de la difusión de los neutrones. El método se basa en la utilización de polinomios de interpolación por tramos para la aproximación de la función incógnita. El método se creó para resolver los problemas de contorno para la ecuación de la conducción no estacionaria, y ahora se implementa para las ecuaciones elípticas.

Esquema Local-Unidimensional

La ecuación de la difusión de los neutrones en aproximación de un grupo neutrónico en coordenadas cartesianas, se escribe de la siguiente forma,

$$-D(x,y) \cdot \Delta \phi(x,y) + \Sigma_a(x,y) \phi(x,y) = \frac{1}{K_{\text{eff}}} \cdot \nu \sum_f (x,y) \phi(x,y); \quad (1)$$

con las condiciones de fronteras,

$$\phi(x,y)|_{\Gamma} = \mu(x,y) \quad ; \quad (2)$$

Donde $\phi(x,y)$ es la densidad del flujo de neutrones; $D(x,y)$, $\Sigma_a(x,y)$ y $\nu \Sigma_f(x,y)$, es el coeficiente de difusión y las secciones macroscópicas neutrónicas; y K_{eff} es el coeficiente efectivo de multiplicación.

La solución $\phi(x,y)$ es continua en R^* ,

$$R^* = R \cup \Gamma = \{0 \leq x \leq a \ ; \ 0 \leq y \leq b\}$$

Utilizando un esquema local-unidimensional [2], la ecuación (1) se sustituye por ecuaciones unidimensionales, correspondientes a cada dirección X e Y,

$$-D(x,y) \cdot \Delta_x \phi(x,y) + \alpha_x(x,y) \cdot \Sigma_a(x,y) \phi(x,y) =$$

$$\frac{1}{K_{\text{eff}}} \cdot v \sum_f (x,y) \phi(x,y) \quad ; \quad (3)$$

$$-D(x,y) \Delta_y \phi(x,y) + \Sigma_a(x,y) \phi(x,y) = \alpha_x(x,y) \Sigma_a(x,y) \phi(x,y) = 0 \quad ; \quad (4)$$

donde

$$\Delta_x = \frac{\partial^2}{\partial x^2}, \quad \Delta_y = \frac{\partial^2}{\partial y^2} \quad ; \quad (5)$$

$$\alpha_x(x,y) = 1 - \frac{D(x,y)}{\Sigma_a(x,y)} \cdot \frac{\Delta_y \phi(x,y)}{\phi(x,y)} \quad (6)$$

Como se supone constante en R^* a $D(x,y)$, $\Sigma_a(x,y)$ y $v\Sigma_f(x,y)$, en adelante los designaremos como D , Σ_a y $v\Sigma_f$ respectivamente.

FUNCION SPLINE BICUBICA

Considerando los números enteros M y N , en la región R^* se establece la red,

$$R_n^* = \{x_0=0 < x_1 < \dots < x_M=a; y_0=0 < y_1 < \dots < y_N=b\}$$

con nodos $P_i(x,y)$; $i=0, \dots, M$; $j=0, \dots, N$, y pasos uniformes

$$\Delta x_i = x_i - x_{i-1} \text{ y } \Delta y_j = y_j - y_{j-1}$$

La función spline bicúbica en la región elemental $x_{i-1} \leq x \leq x_i$, $y_{j-1} \leq y \leq y_j$, se define como,

$$\phi_{ij}(x,y) = a_{00}^{ij} + a_{10}^{ij} \cdot (x-x_i) + a_{20}^{ij} \cdot (x-x_i)^2 + a_{30}^{ij} \cdot (x-x_i)^3$$

$$+ a_{01}^{ij} \cdot (y-y_j) + a_{02}^{ij} \cdot (y-y_j)^2 + a_{03}^{ij} \cdot (y-y_j)^3 \quad ; \quad (7)$$

Para la determinación de los coeficientes del polinomio (7), en cada región elemental R_{ij} , se exige el cumplimiento de las siguientes condiciones de interpolación y continuidad,

a) condiciones de interpolación:

$$\phi_i(x_i, y_j) = \phi_{ij}(x_i, y_j) \quad ; \quad (8)$$

$$i=1, \dots, M \quad ; \quad j=1, \dots, N.$$

b) condiciones de continuidad:

$$\phi_{ij}(x_i-0, y_j) = \phi_{i+1j}(x_i+0, y_j) \quad ; \quad (9)$$

$$\phi_{ij}(x_i, y_j-0) = \phi_{ij+1}(x_i, y_j+0) \quad ; \quad (10)$$

$$[\phi_{ij}(x_i-0, y_j)]_x = [\phi_{i+1j}(x_i+0, y_j)]_x \quad ; \quad (11)$$

$$[\phi_{ij}(x_i, y_j-0)]_y = [\phi_{ij+1}(x_i, y_j+0)]_y \quad ; \quad (12)$$

$$[\phi_{ij}(x_i-0, y_j)]_{xx} = [\phi_{i+1j}(x_i+0, y_j)]_{xx} = (m_1)_{ij} \quad (13)$$

$$[\phi_{ij}(x_i, y_j-0)]_{yy} = [\phi_{ij+1}(x_i, y_j+0)]_{yy} = (m_2)_{ij} \quad (14)$$

$$i=1, \dots, M-1 \quad ; \quad j=1, \dots, N-1$$

Resolviendo el sistema se obtienen las siguientes ecuaciones,

$$\frac{1}{6} [(m_1)_{i-1j} + 4(m_1)_{ij} + (m_1)_{i+1j}] = \frac{1}{\Delta x^2} (\phi_{i-1j} - 2\phi_{ij} + \phi_{i+1j}) \quad (15)$$

$$\frac{1}{6} [(m_2)_{ij-1} + 4(m_2)_{ij} + (m_2)_{ij+1}] = \frac{1}{\Delta y^2} (\phi_{ij-1} - 2\phi_{ij} + \phi_{ij+1}) \quad (16)$$

El miembro de la izquierda de (15) y (16), es una aproximación con segundo orden de precisión para la segunda derivada.

Se puede obtener un cuarto orden de precisión sin incrementar la cantidad de puntos del modelo [1], si tomamos las ecuaciones,

$$\frac{1}{12} [(m_1)_{i-1j} + 10(m_1)_{ij} + (m_1)_{i+1j}] = \frac{1}{\Delta x^2} (\phi_{i-1j} - 2\phi_{ij} + \phi_{i+1j}); \quad (17)$$

$$\frac{1}{12} [(m_2)_{ij-1} + 10(m_2)_{ij} + (m_2)_{ij+1}] = \frac{1}{\Delta y^2} (\phi_{ij-1} - 2\phi_{ij} + \phi_{ij+1}); \quad (18)$$

DISCRETIZACION DE LA ECUACION

Para la resolución numérica se introduce en R^* la red cuadrada R_h^* , con un paso $\Delta x = \Delta y = h$.

Se discretiza el sistema de ecuaciones (3) y (4), y se aproxima $\phi(x,y)$, mediante la función spline

$\phi_{ij}(x,y)$. Entonces en cada región elemental R_{ij} se escribe,

$$-D.(m_1)_{ij} + \alpha_{xij} \cdot \sum_a \phi_{ij}^{n+\frac{1}{2}} = \frac{1}{K_{eff}} \cdot \nu \sum_r \phi_{ij}^n; \quad (19)$$

$$-D.(m_2)_{ij} + \sum_a \phi_{ij}^{n+1} = \alpha_{xij} \cdot \sum_a \phi_{ij}^{n+\frac{1}{2}}; \quad (20)$$

$$(m_1)_{ij} = \Delta_x \phi_{ij}^{n+\frac{1}{2}}; \quad (m_2)_{ij} = \Delta_y \phi_{ij}^{n+1}$$

donde $n+\frac{1}{2}$ es la iteración entre n y $n+1$.

Las ecuaciones (15) y (16) se escriben como,

$$\frac{1}{6} [(m_1)_{i-1j} + 4(m_1)_{ij} + (m_1)_{i+1j}] = \frac{1}{\Delta x^2} (\phi_{i-1j}^{n+\frac{1}{2}} - 2\phi_{ij}^{n+\frac{1}{2}} + \phi_{i+1j}^{n+\frac{1}{2}}) \quad (21)$$

$$\frac{1}{6} [(m_2)_{ij-1} + 4(m_2)_{ij} + (m_2)_{ij+1}] = \frac{1}{\Delta y^2} (\phi_{ij-1}^{n+1} - 2\phi_{ij}^{n+1} + \phi_{ij+1}^{n+1}) \quad (22)$$

Combinando las ecuaciones (19) y (21), se

obtiene la expresión para calcular $\phi_{ij}^{n+\frac{1}{2}}$ fila a fila. De igual forma con (20) y (22) se obtiene la expresión para calcular ϕ_{ij}^{n+1} por columnas, constituyendo este último la solución después que convergen las iteraciones.

Los sistemas que se obtienen son tridiagonales, de segundo orden, y se completan con las condiciones de fronteras discretizadas. Para aumentar al cuarto orden, en lugar de las ecuaciones (15) y (16) se utilizan (17) y (18). Una vez obtenida la solución, se puede construir la función spline bicúbica, y reconstruir la solución en una red con un paso menor.

Resultados Numéricos

Se resuelve la ecuación,

$$-D \cdot \Delta \phi(x,y) + \sum_a \phi(x,y) = q(x,y), \text{ en } 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1. \text{ Con las condiciones de fronteras,}$$

$$\phi(0,y) = \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot y\right), \quad \phi(1,y) = 1 + \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot y\right),$$

$$\phi(x,0) = \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot x\right) \text{ y } \phi(x,1) = 1 + \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot x\right). \text{ Se}$$

conoce la solución exacta $\phi(x,y) = \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot x\right) + \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot y\right)$. Además, $D=1$,

$\Sigma_a=1$ y $q=[1+(\frac{\pi}{2})^2] \cdot [\sin(\frac{\pi}{2} \cdot x) + \sin(\frac{\pi}{2} \cdot y)]$. El problema fue resuelto utilizando los esquemas de segundo y cuarto orden y tres pasos de la red, es decir, $h=0.20$, $h=0.10$ y $h=0.05$. El criterio de convergencia de las iteraciones se tomó igual a 10^{-4} .

Los resultados de la comparación entre la solución numérica y la exacta, demuestran que la exactitud aumenta al disminuir el paso de la red, y se incrementa prácticamente al doble al aumentar el orden del esquema de diferencias.

Paso Orden Error Máximo Relativo

0.20	2	0.49 %
0.20	4	-0.28 %
0.10	2	-0.22 %
0.10	4	-0.12 %
0.05	2	-0.08 %
0.05	4	-0.04 %

Ahora, se presentan los resultados de los cálculos, para 4 nodos de la región, y se comparan con la solución exacta,

	x=0.2	x=0.4	x=0.6	x=0.8	Solución	Paso	Orden
y=0.6	1.11803	1.39680	1.61803	1.76007	Exacta		
	1.12197	1.39529	1.61635	1.76374	Númerica	0.20	2
	1.12042	1.39697	1.61819	1.76248	Númerica	0.20	4
	1.11893	1.39643	1.61763	1.76089	Númerica	0.10	2
	1.11861	1.39684	1.61807	1.76065	Númerica	0.10	4
	1.11825	1.39671	1.61793	1.76027	Númerica	0.05	2
	1.11818	1.39681	1.61804	1.76022	Númerica	0.05	4

La reconstrucción de la solución, a partir de la función spline bicúbica construida para un paso de la red de 0.20, un cuarto orden de precisión, y en el nodo (0.40,0.60), se presenta a continuación,

	x=0.25	x=0.30	x=0.35	x=0.40	Solución
y=0.45	1.03213	1.10344	1.17195	1.23723	Exacta
	1.03126	1.10133	1.17016	1.23711	Reconstruida
y=0.50	1.08979	1.16110	1.22960	1.29489	Exacta
	1.08850	1.15858	1.22741	1.29436	Reconstruida
y=0.55	1.14309	1.21440	1.28290	1.34819	Exacta
	1.14200	1.21208	1.28090	1.34785	Reconstruida
y=0.60	1.19170	1.26301	1.33151	1.39680	Exacta
	1.19112	1.26120	1.33002	1.39697	Reconstruida

CONCLUSIONES

Se demostró la efectividad del método para resolver la ecuación de la difusión. Es un método adecuado para el cálculo de red gruesa, debido a que los esquemas de diferencias de cuarto orden que se construyen y que se combinan con el esquema local-unidimensional, proporcionan una exactitud satisfactoria de los resultados. Por otro lado, los sistemas algebraicos finales están constituidos por una matriz muy estructurada, lo cual facilita el proceso de cálculo sin un gran esfuerzo, en cuanto a operaciones aritméticas y requerimiento de memoria de la computadora. La solución se reconstruye con una exactitud

adecuada en una red fina, a partir de los resultados de una red gruesa.

REFERENCIAS

1. GOMEZ, A. (1992): "Construcción de esquemas de diferencias para la resolución numérica de problemas iniciales y de contorno por el método de la interpolación por tramos". Tesis de Doctor. ISPJAE, Cuba. En español.
2. SAMARSKI, A.A. (1986): "Introducción a los métodos numéricos". Editorial Mir. Moscú. En español.

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, Departamento 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 diferencia 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 solo 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 armazón del aluminosilicato y los cationes. La armazón 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 armazón 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 armazón pueden ser descritas por un hamiltoniano catión-fonón de tipo habitual.

3. ECUACIONES CINÉTICAS

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

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

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 $\tau_1 \sim a \sqrt{\frac{m}{kT}}$, 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,

$\tau_2 \sim \frac{a^2}{6D}$, 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 $\sigma = \frac{ne^2}{kT} D$. 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 armazón, 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 armazón 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

cati6nicos. En lo que sigue consideraremos la soluci6n de (3) y el c6lculo de la constante diel6ctrica sin tomar en cuenta las correlaciones entre los sitios cati6nicos.

4. LINEARIZACION Y SOLUCION DE LA PRIMERA ECUACION CINETICA

Consideremos la ecuaci6n (3) en ausencia del t6rmino de correlaciones entre pares de sitios.

Para encontrar la respuesta lineal del sistema a un campo el6ctrico uniforme y arm6nico $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$, buscamos la soluci6n de la ecuaci6n en la forma:

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

donde n_{α} es el n6mero medio de ocupaci6n del sitio α en equilibrio y se ha tomado en cuenta que todas las cavidades son id6nticas y el campo el6ctrico externo uniforme.

Para $\rho_{\alpha}(\omega)$ se obtiene la ecuaci6n:

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

donde

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

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

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

La soluci6n formal de (5) es:

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

Que puede ser puesta en funci6n de los autovalores y autovectores de S :

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

N6tese que si se conocen las probabilidades de transici6n por unidad de tiempo $\Gamma_o(i\alpha \rightarrow j\beta)$ entre sitios cati6nicos y tambi6n sus n6meros de ocupaci6n medios en equilibrio n_{α} , puede conocerse la matriz S . Entonces la soluci6n de la ecuaci6n cin6tica se reduce a resolver el problema de autovalores y autovectores para S .

5. DENSIDAD DE CORRIENTE, CONDUCTIVIDAD Y CONSTANTE DIELECTRICA

Sea $\vec{J} = \vec{J}_0 e^{i\omega t}$ la densidad de corriente el6ctrica en la zeolita:

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

Sustituyendo la soluci6n de la ecuaci6n cin6tica se obtiene:

$$\vec{J} = \vec{\sigma} \cdot \vec{E}$$

Para muestras isot6picas, como son los polvos compactados de zeolitas, la conductividad el6ctrica es el promedio de los t6rminos diagonales del tensor de conductividad $\vec{\sigma}(\omega)$.

La constante diel6ctrica compleja $\epsilon(\omega)$ est6 relacionada con la conductividad por la f6rmula

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

Resulta entonces:

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

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

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

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 (\vec{R}_i), las posiciones catiónicas dentro de cada cavidad (\vec{r}_{α}), la ocupación en equilibrio de los sitios catiónicos (n_{α}) y si se hacen suposiciones respecto a las probabilidades de transición $\Gamma_{\alpha}(\alpha \rightarrow j\beta)$.

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 la frecuencia 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 $\Gamma_{\alpha}(\alpha \rightarrow j\beta)$.

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:

- 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.
- 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.
- 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:

- La respuesta dieléctrica de una zeolita perfectamente cristalina a bajas frecuencias consiste en la superposición de un término de d.c. y términos dipolares.
- La componente d.c. es diferente de cero si existen transiciones entre sitios parcialmente ocupados de cavidades contiguas.
- 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.
- Las frecuencias de los modos dipolares y la conductividad estática dependen de la temperatura según una ley de Arrhenius.
- 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.

7. REFERENCIAS

- [1] CRUZ, J. de la (1989): Tesis de Doctorado. Universidad de La Habana.
- [2] KREUER, K.D. (1982): Mat. Res. Bull. 17, 501-509.
- [3] MORTIER, W.J. (1982): Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites, Butterworth, Washington.
- [4] VAN HOVE, L. (1958): Selected Topics in the Quantum Statistics of Interacting Particles, Washington University 131-139.
- [5] PEREZ, M.T. (1989): Trabajo de Diploma. Universidad de La Habana.

TEORIA DE DISEÑO DE ELECTROIMANES CON NUCLEO DE AIRE PARA RMN DE IMAGENES

Francisco Reguera Marcos, Alexis García Rodríguez, Facultad de Física, Universidad de Oriente

RESÚMEN

Se expone el fundamento teórico del diseño de sistemas de bobinas cilíndricas que conforman diferentes configuraciones de electroimanes con núcleo de aire para generar campos magnéticos con diferentes grados de uniformidad. La teoría se basa en la solución de la ecuación de Laplace $\Delta \phi = 0$ para el potencial escalar magnético ϕ . Se optimizan las dimensiones de cuatro bobinas (doble par de Helmholtz) colocadas simétricamente respecto al origen de coordenadas.

ABSTRACT

The theoretical fundament to design air core coil systems for generating magnetic field of different degree of uniformity is expoused. The theory is based on the solution of the Laplace equation $\Delta \phi = 0$ for the scalar magnetic potential ϕ . The coil dimensions of a double Helmholtz pair are optimized.

INTRODUCCION

En la RMN de imágenes es imprescindible que la componente $H_z(z,r)$ del campo magnético al que es sometido el paciente tenga un determinado grado de uniformidad (10^{-4} ... 10^{-6}). Esta componente será la encargada de alinear por igual a los momentos magnéticos de los núcleos atómicos de la muestra a estudiar. En el presente trabajo se expone un método teórico para el cálculo de dicha componente $H_z(z,r)$, a partir de la cual se pueden optimizar las dimensiones y posiciones de sistemas de bobinas cilíndricas de modo que esta componente alcance diferentes grados de uniformidad, entre ellos, los requeridos para obtener imágenes por RMN.

FUNDAMENTO TEORICO:

Partiremos de la ecuación de Laplace para el potencial escalar magnético:

$$\Delta \phi = 0 \quad (1)$$

y buscaremos su solución en regiones que no contengan fuentes de campo o corrientes. La solución de (1) en dichas regiones expresada en coordenadas esféricas e incluyendo el origen de coordenadas viene dada por [1]:

$$\phi = \sum_i A_i r^i P_i(\cos\theta) \quad (2)$$

$P_L(\cos\theta)$: Polinomio de Legendre de grado L

θ, r : coordenadas esféricas del punto de observación.

La intensidad del campo magnético se obtiene a partir del gradiente del potencial (2), esto es

$$H(r,\theta) = -\nabla \phi(r,\theta) = (-\partial\phi/\partial r, -1/r \partial\phi/\partial\theta) \quad (3)$$

donde

$$H_r = \sum A_L L r^{L-1} P_L(\cos\theta)$$

$$H_\theta = \sum A_L r^{L+1} P_L(\cos\theta) \text{sen } \theta \quad (4)$$

para un solenoide que contenga n -espiras por unidad de longitud, radio R y longitud L (Fig. 1), la componente $H_z(r, \theta)$ en coordenadas cilíndricas está dada por

$$H_z = H_r \cos\theta - H_\theta \text{sen } \theta \quad (5)$$

Sustituyendo (4) en (5) y considerando que $r^2 = z^2 + \rho^2$, $\text{sen } \theta = \rho/r$ y $\cos \theta = z/r$, obtenemos

$$H_z(z, \rho) = -\sum A_L (z^2, \rho^2)^{(L-1)/2} [P_L(\cos\theta) - \cos\theta P_L'(\cos\theta)] \quad (6)$$

Solo nos falta determinar los coeficientes A_L de (6). El potencial escalar magnético en el eje del solenoide viene dado por [2]

general para determinar los coeficientes A_L , esto es

$$\sum_L (1/L!) \phi^{(L)}(O) z^L = \sum_L A_L z^L \quad (9)$$

de donde vemos que

$$A_L = (1/L!) \phi^{(L)}(O) \quad (10)$$

Para obtener los coeficientes correspondientes a un solenoide cuyo enrollado sea de sección transversal rectangular, tenemos que sumar los aportes de la corriente a la intensidad del campo en la dirección radial (Fig. 2), es decir tenemos que integrar en r los coeficientes obtenidos en [2] para el solenoide

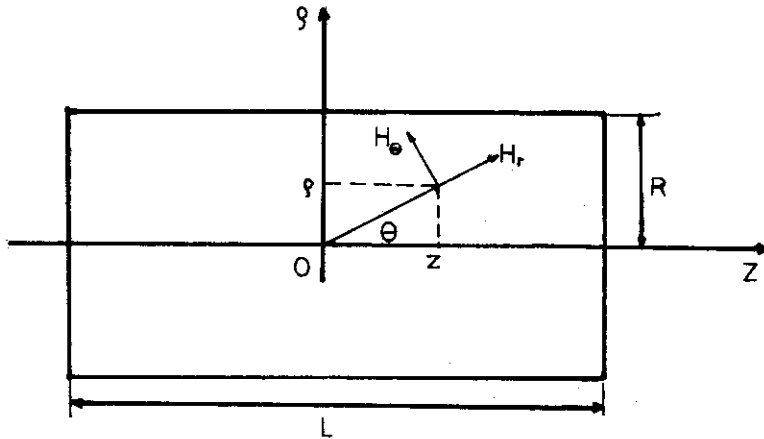


Figura 1 :Componentes del campo magnético dentro de un solenoide en coordenadas esféricas.

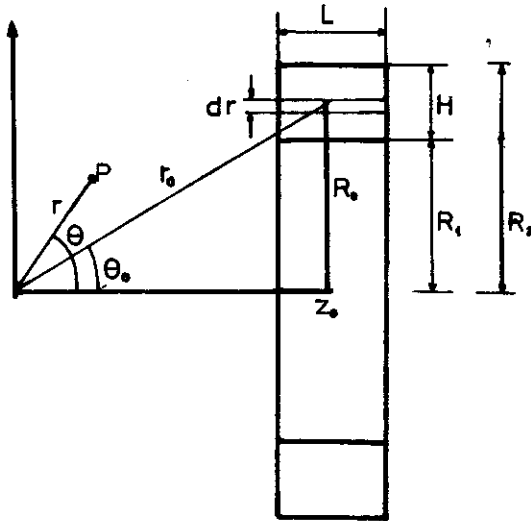


Figura 2: Solenoide de sección transversal rectangular y origen de coordenadas desplazado.

$$\Phi_m(z, z') = (\mu_0 N v I / 2L) \left[L + \left\{ (z-L/2)^2 + R^2 \right\}^{1/2} - \left\{ (z+L/2)^2 + R^2 \right\}^{1/2} \right] \quad (7)$$

donde R es el radio del solenoide, L su longitud y Nv el número de vueltas. Haciendo un desarrollo de $\phi(z)$ en torno al origen ($z=0$) se obtiene

$$\phi(z) = \phi(z=0) + z\phi'(z=0) + (z^2/2!) \phi''(z=0) + \dots + \sum (1/L!) \phi^{(L)}(O) z^L \quad (8)$$

Comparando las ecuaciones (2) y (8) para puntos sobre el eje z , obtenemos una expresión

$$A_L(L, R_1, R_2) = \int_{R_1}^{R_2} (1/L!) \phi^{(L)}(O) dr \quad (11)$$

Como nos interesa estudiar el campo generado por sistemas de bobinas situadas simétricamente respecto a un origen común, entonces desplazamos el origen de coordenadas al punto "o" como se muestra en la Figura (2). Por las mismas razones de simetría que en el caso del solenoide, solo los coeficientes impares no se anularán. Los coeficientes que se obtienen a través de (11) considerando el origen desplazado a una distancia Z_0 son los siguientes

$$A_1(z) = \frac{\mu_0 I N v N c}{2LH} \left\{ (z_0 + L/2) \ln \left[\frac{R_2^2 + \{(z_0 + L/2)^2 + R_2^2\}^{1/2}}{R_1^2 + \{(z_0 + L/2)^2 + R_1^2\}^{1/2}} \right] - \right. \quad (12)$$

$$\left. -(z_0 - L/2) \ln \left[\frac{R_2^2 + \{(z_0 - L/2)^2 + R_2^2\}^{1/2}}{R_1^2 + \{(z_0 - L/2)^2 + R_1^2\}^{1/2}} \right] \right\}$$

$$A_3 = \frac{\mu_0 I N v N c}{12LH} \left\{ \frac{R^3 \{(z_0 + L/2)^2 + R^2\}^{-3/2}}{z_0 + L/2} - \frac{R^3 \{(z_0 - L/2)^2 + R^2\}^{-3/2}}{z_0 - L/2} \right\}_{R_1}^{R_2} \quad (13)$$

$$A_3 = \frac{\mu_0 I N \nu N_f}{16 H} \left[-3 \left[\frac{R_2}{(Z_0 + L/2)} \int_{R_1}^{R_2} \frac{r^2 dr}{\left\{ (Z_0 + L/2)^2 + r^2 \right\}^{-7/2}} \right] - \right.$$

$$\left. \frac{R_2}{(Z_0 + L/2)} \int_{R_1}^{R_2} \frac{r^2 dr}{\left\{ (Z_0 + L/2)^2 + r^2 \right\}^{-7/2}} \right] + 7 \left[\frac{R_2}{(Z_0 + L/2)} \int_{R_1}^{R_2} \frac{r^2 dr}{\left\{ (Z_0 + L/2)^2 + r^2 \right\}^{-9/2}} \right] \quad (14)$$

$$\left. \frac{R_2}{(Z_0 + L/2)} \int_{R_1}^{R_2} \frac{r^2 dr}{\left\{ (Z_0 + L/2)^2 + r^2 \right\}^{-9/2}} \right]$$

etc.

Las integrales que aparecen se pueden reducir a una primaria utilizando la fórmula recursiva:

$$\int_{R_1}^{R_2} \frac{r^2}{(r^2 + Z^2)^{p+1}} dr = -\frac{r^2}{2^p (p+1)} \left| \frac{R_2}{R_1} + \frac{2p+5}{2^p (p+1)} \int_{R_1}^{R_2} \frac{r^2}{(r^2 + Z^2)^{p+1}} dr \right.$$

Sustituyendo estos coeficientes (12)...(14) en la expresión (6), obtenemos la componente $H_z(z, \rho, Z_0, R_0, H, L)$ de la intensidad del campo magnético producido por p -pares de solenoides de sección rectangular colocados simétricamente respecto al origen

$$H_z(z, \rho) = -p \left\{ \sum_{i=1}^p A_i - (3/2) \sum_{i=1}^p A_i (2z^2 + \rho^2) - (1/8) \sum_{i=1}^p A_i (4z^4 - 12z^2 \rho^2 + 15\rho^2) - \sum_{i=1}^p A_i (112z^6 - 84z^4 \rho^2 + 63z^2 \rho^4 - 35\rho^6) \right\} \quad (15)$$

OPTIMIZACION DE LAS DIMENSIONES DE LAS BOBINAS

El grado de uniformidad del campo que se genera dependerá de la cantidad de coeficientes de (15) que se consignan anular para una distribución de bobinas determinadas. Si logramos anular el término A_3 , diremos que hemos logrado un campo compensado hasta cuarto orden, ya que la cuarta potencia es la próxima que aparece en el desarrollo (15), una vez anulado el término A_3 . Este razonamiento es válido para potencias de órdenes superiores.

Comencemos nuestro análisis con el coeficiente A_3 (para $p = 1$), el cual podemos escribir de la siguiente forma:

$$A_3 = [F(R_2, Z_1) - F(R_1, Z_1)] - [F(R_2, Z_2) - F(R_1, Z_2)] \quad (16)$$

donde $F(R, Z) = R^3(Z^2 + R^2)^{-3/2} / Z$, $R_2 = R_0 + H/2$, $R_1 = R_0 - H/2$,

$Z_2 = Z_0 + L/2$, $Z_1 = Z_0 - L/2$; Z_0 es la distancia del origen al centro de la bobina y R_0 es el radio al centro del carrete medido a partir del eje de simetría (Fig. 2). Cada uno de los términos en (16), es una función de dos variables, la cual podemos desarrollar en serie de Taylor en un entorno del origen, si consideramos que las dimensiones del enrollado son mucho mayores que su distancia al centro del sistema, es decir $R_0 \gg H/2$, $Z_0 \gg L/2$.

$$F(R, Z) = \sum^n (1/L) \left[(L/2) \partial / \partial Z_0 + (H/2) \partial / \partial R_0 \right] F(Z_0, R_0) = F(Z_0, R_0) +$$

$$(L/2) \left[\partial F(Z_0, R_0) / \partial Z_0 \right] + (H/2) \left[\partial F(Z_0, R_0) / \partial R_0 \right] +$$

$$(1/2!) \left\{ (L/2)^2 \left[\partial^2 F(Z_0, R_0) / \partial Z_0^2 \right] + (H/2)^2 \left[\partial^2 F(Z_0, R_0) / \partial R_0^2 \right] + \right.$$

$$\left. 2(H/2)(L/2) \left[\partial^2 F(Z_0, R_0) / \partial Z_0 \partial R_0 \right] \right\} + (1/3!) \left\{ (L/2)^3 \left[\partial^3 F(Z_0, R_0) / \partial Z_0^3 \right] + \right.$$

$$\left. + (H/2)^3 \left[\partial^3 F(Z_0, R_0) / \partial R_0^3 \right] + 3(H/2)^2 (L/2) \left[\partial^3 F(Z_0, R_0) / \partial Z_0^2 \partial R_0 \right] + \right.$$

$$\left. + 3(L/2)^2 (H/2) \left[\partial^3 F(Z_0, R_0) / \partial Z_0 \partial R_0^2 \right] \right\} + \dots \quad (17)$$

Aplicando este desarrollo a cada uno de los términos de (16) se obtiene que solo las derivadas con potencias impares de $L/2$ y $H/2$ son las que no se anulan. De este modo resulta para cada uno de los coeficientes

$$A_3 = F_{R_0 Z_0} + (1/24) \{ H^2 F_{R_0^3 Z_0} + L^2 F_{R_0 Z_0^3} \} + \dots \quad (18)$$

$$A_5 = F_{RoZo} + (1/24) \{ H^2 F_{Ro}^3 Z_0 + L^2 F_{RoZo}^3 \} + \dots \quad (19)$$

$$A_7 = F_{RoZo} + (1/24) \{ H^2 F_{Ro}^3 Z_0 + L^2 F_{RoZo}^3 \} + \dots \quad (20)$$

Las funciones $F(R,Z)$ de cada uno de los coeficientes A_1, A_3, \dots , así como sus derivadas que aquí aparecen están desarrolladas en el anexo.

DOBLE PAR DE HELMHOLTZ

Este es el caso de dos pares de bobinas ($p=2$) colocadas simétricamente respecto al origen. La intensidad de campo magnético generado por este sistema está dado por

$$H_z(z, \rho) = 2 \left\{ -(A_1^{(1)} + A_1^{(2)}) - (3/2)(A_3^{(1)} + A_3^{(2)}) (2z^2 + \rho^2) - \dots \right. \\ \left. + (0.991/8)(A_5^{(1)} + A_5^{(2)}) (40z^4 - 120z^2 \rho^2 + 15\rho^4) - \dots \right. \\ \left. - (1/16)(A_7^{(1)} + A_7^{(2)}) (112z^6 - 840z^4 \rho^2 + 630z^2 \rho^4 - 35\rho^6) - \dots \right\} \quad (21)$$

A continuación trataremos de anular tantos términos de los coeficientes $(A_3^{(1)} + A_3^{(2)})$, $(A_5^{(1)} + A_5^{(2)})$, etc. como sea posible. Los supraíndices (1), (2) se refieren a las bobinas externas e internas respectivamente. Fijémonos en el primer término F_{RoZo} del desarrollo de A_5 en (19). Este resulta ser un polinomio son dos raíces positivas que son Ro/Zo $= \sqrt{6 \pm \sqrt{28}}$.

Ahora nos valemos de este resultado para fijar la relación entre posición y radio de las bobinas de modo que esto haga que se anule automáticamente parte del coeficiente $(A_5^{(1)} + A_5^{(2)})$. De aquí que los ángulos bajo los cuales se ven los centros de los enrollados de ambas bobinas son $\theta_0^{(1)} = 40.01^\circ$, y $\theta_0^{(2)} = 73.4^\circ$. Estas raíces anulan también la derivada $F_{Ro}^3 Z_0$ del coeficiente A_3 que acompaña a L^2 (ver anexo). Entonces nos queda

$$A_3^{(1)} + A_3^{(2)} = N_1 \left[F_{RoZo}^{(1)} + (1/24) H_1^2 F_{RoZo}^{(2)3} \right] \quad (22)$$

$$+ N_2 \left[F_{RoZo}^{(2)} + (1/24) H_2^2 F_{RoZo}^{(2)3} \right]$$

$$A_5^{(1)} + A_5^{(2)} = N_1 \left[H_1^2 F_{RoZo}^{(1)3} + L_1^2 F_{RoZo}^{(1)3} \right] + N_2 \left[H_2^2 F_{RoZo}^{(2)3} + L_2^2 F_{RoZo}^{(2)3} \right] \quad (23)$$

La relación entre los números de vueltas de las bobinas la elegimos a partir de (23), de forma tal que $N_1 F_{RoZo}^{(1)} + N_2 F_{RoZo}^{(2)} = 0$ de donde se obtiene

$$N_1 / N_2 = - F_{RoZo}^{(1)} / F_{RoZo}^{(2)} = 0.682 \quad (24)$$

Del término restante de (23) hallamos la relación entre las alturas de los enrollados de ambas bobinas

$$H_1 / H_2 = \left\{ -(N_2 / N_1) \left[F_{RoZo}^{(2)3} / F_{RoZo}^{(1)3} \right] \right\}^{1/2} = 0.672 \quad (25)$$

Hemos supuesto la misma distancia r_0 (figura 2) del origen al centro del enrollado de cada bobina. Si tomamos la misma densidad de espiras en cada uno de los enrollados, entonces podemos determinar la relación entre los anchos de los carretes según

$$L_2 / L_1 = (N_2 / N_1) (H_1 / H_2) = 1.05 \quad (26)$$

Esta relación lleva implícita la suposición de que se enrollan ambas bobinas con el mismo alambre.

El procedimiento expuesto permite anular el coeficiente $A_3^{(1)} + A_3^{(2)}$ de la potencia Z^2 del desarrollo (21), así como parte de $A_5^{(1)} + A_5^{(2)}$. Podríamos anular completamente este último término hallando la relación L_2 / L_1 de (23), lo cual implicaría utilizar conductores de diferente sección transversal para el enrollado de las bobinas.

De esta forma podemos decir que el doble par de Helmholtz genera un campo de sexto orden de compensación. Fijando los parámetros R_0, Z_0, N_v, H y L de una de las bobinas, obtenemos los parámetros correspondientes de la otra por medio de las relaciones (24) a la (28), quedando así diseñado un sistema de cuatro bobinas, capaz de generar un campo de sexto orden de compensación, en el sentido aclarado anteriormente.

CONCLUSIONES

El método expuesto permite obtener la expresión de la componente $H_z(z,0)$ de la

intensidad del campo magnético generado por pares de bobinas concéntricas colocadas simétricamente respecto al origen de coordenadas. Los resultados obtenidos coinciden con los reportados en la literatura [3]. La ventaja de el método teórico aquí expuesto consiste en su sencillez, ya que solo con operaciones matemáticas de derivación e integración se obtienen los mismos resultados que en [3], sin tener que recurrir al trabajo con funciones especiales. El trabajo sirve de base además para el diseño de otras configuraciones, igualando la p de (15) al número de pares de bobinas de la configuración a estudiar y procediendo a eliminar la mayor cantidad de términos que sea posible del desarrollo de H_z que se obtenga. Agradecemos al Dr. R. Riera por su colaboración en la revisión del trabajo.

ANEXO

I. Primeros términos de las expresiones de los coeficientes del desarrollo del campo, que portan la información sobre las dimensiones de los enrollados.

$$A_3: F(R,Z) = R^3(Z^2+R^2)^{-3/2}/Z$$

$$F_{RZ} = \partial F / \partial R \partial Z = (Z^2+R^2)^{-7/2} [R^4 - 4Z^2R^2]$$

$$F_{RZ^3} = \partial^3 F / \partial R \partial^3 Z = -45R^2(Z^2+R^2)^{-11/2} [R^4 - 12Z^2R^2 + 8Z^4]$$

$$F_{RZ^3} = \partial^4 F / \partial R^3 \partial Z = 3R^2(Z^2+R^2)^{-11/2} [12R^6 - 159Z^2R^4 + 136Z^4R^2 - 8Z^6]$$

$$A_5: F(R,Z) = \left\{ R^3(Z^2+R^2)^{-5/2} / 5 Z \right\} + (2/15)(R/Z)^3(Z^2+R^2)^{-3/2}$$

$$F_{RZ} = \partial F / \partial R \partial Z = -3R^2(Z^2+R^2)^{-3/2} [R^4 - 12Z^2R^2 + 8Z^4]$$

$$F_{RZ^3} = \partial^4 F / \partial R \partial^3 Z = -21R^2(Z^2+R^2)^{-15/2} [-5R^6 + 120Z^2R^4 - 240Z^4R^2 + 64Z^6]$$

$$F_{RZ^3} = \partial^4 F / \partial R^3 \partial Z = -3(Z^2+R^2)^{-15/2} [30R^8 - 755R^6Z^2 + 1650Z^4R^4 - 552Z^6R^2 + 16Z^8]$$

$$A_7: F(R,Z) = 5R^2(Z^2+R^2)^{-9/2} - 30R^2Z^3(Z^2+R^2)^{-11/2} + 33R^2Z^5(Z^2+R^2)^{-13/2}$$

$$F_{RZ} = \partial F / \partial R \partial Z = -R^2(Z^2+R^2)^{-15/2} [-5R^6 + 120Z^2R^4 - 240Z^4R^2 + 64Z^6]$$

II. Relación del número de vueltas

$$F_{RZ} = \partial F / \partial R \partial Z = (Z^2+R^2)^{-7/2} [R^4 - 4Z^2R^2], \text{ haciendo } X = R/Z$$

$$F_{RoZo} = \frac{2}{x_1} \frac{2}{x_2} (x_1^2 - 4l + x_1) \frac{2-2}{r_0} \frac{2-3}{r_0} \frac{2}{r_0} = \frac{2}{r_0} \frac{2}{r_0}$$

$$N_1/N_2 = \left[\frac{(1)}{F_{RoZo}} \frac{(2)}{F_{RoZo}} \right] = \frac{2}{x_1} \frac{2}{x_2} (x_1^2 - 4l + x_1) / \frac{2-2}{x_2} \frac{2-2}{x_2} \frac{2-2}{x_2} = 0.62$$

$x_{1,2}^2 = 6 \pm \gamma 28$ son las raíces del polinomio F_{RZ} correspondiente al coeficiente A_5 . Hemos supuesto los centros de los enrollados de cada bobina colocados sobre una esfera de radio r_0 .

REFERENCIAS

- [1] CLERK MAXWELL, J.: Treatise on Electricity and Magnetism.
- [2] REGUERA, F.; A. GARCIA: Campo magnético de un solenoide.
- [3] FRANZEN, W. (1932): Rev. Sci. Instr. 9, 933/8.
- [4] JACKSON, J.D. (1962): Classical Electrodynamics (New York: Wiley).
- [5] LANDAU, L.D. (1971): Klassische Feldtheorie (Akademie-Verlag, Berlin).
- [6] MONTGOMERY, D.B. (1969): Solenoid Magnet Design (New York: Wiley).
- [7] ROCARD, Y.: Principles of Electricity and Magnetism.
- [8] GARRET, M.W. (1967): J. Appl. Phys., 38, 2563/85.
- [9] McKEEHAN, L.W. (1936): Rev. Sci. Instr. 7, 150/3.
- [10] ATTWOOD, S. (1948): Electric and Magnetic Fields (New York: Wiley).
- [11] ABRAMOWITZ, M. and I.A. STEGUN (1965): Handbook of Mathematical Functions (New York: Dover).

TRANSPORTE POR VARIAS SUBBANDAS EN UN POZO CUANTICO

Héctor León Ramírez, Departamento de Física, ISPJAE, La Habana, Cuba

RESUMEN

En el marco del formalismo de la Ecuación de Boltzman para el Transporte se emplea un procedimiento general para el cálculo de los tiempos de relajación y la movilidad para un gas electrónico quasibidimensional, sea en una heteroestructura simple o en un pozo cuántico, cuando varias subbandas se encuentran ocupadas. Se destacan las limitaciones de cálculos presentados anteriormente. Se ofrecen resultados numéricos para ilustrar el papel de la dispersión intersubbanda.

ABSTRACT

The Boltzmann Transport Equation formalism is employed in a general procedure to calculate relaxation times and mobility of a quasi-two-dimensional electron gas, both in a single heterostructure and in a quantum well, when several subbands are occupied. Limitations of earlier calculations are pointed out. Numerical results illustrate the role of intersubband scattering.

En el estudio de las propiedades de un gas electrónico quasibidimensional (Q2D) el transporte por varias subbandas ha sido tratado tanto en el formalismo cuasiclásico de la ecuación de Boltzmann (BTE) [1-9] como en el formalismo cuántico de la ecuación de Kadanoff-Baym (KBA) [10-12]. Sin embargo, el desarrollo teórico ha estado limitado principalmente por la consideración casi exclusiva de mecanismos de dispersión elástica [1-7,10-12] y el uso casi siempre de la estadística para alta degeneración del gas electrónico [1-8]. Por otra parte, en los pocos cálculos numéricos llevados a cabo el apantallamiento de las interacciones ha sido obviado [10] o considerado de manera no muy clara [2,3,5-8,11,12]. El tratamiento de la dispersión electrónica por fonones ópticos polares (LO) ha sido con modelos muy sencillos [8-9] ya desechados en la actualidad. La influencia de las transiciones intersubbandas en el transporte ha sido revelada experimentalmente [13,14] y continua siendo de interés para la fabricación de dispositivos semiconductores de alta rapidez de respuesta.

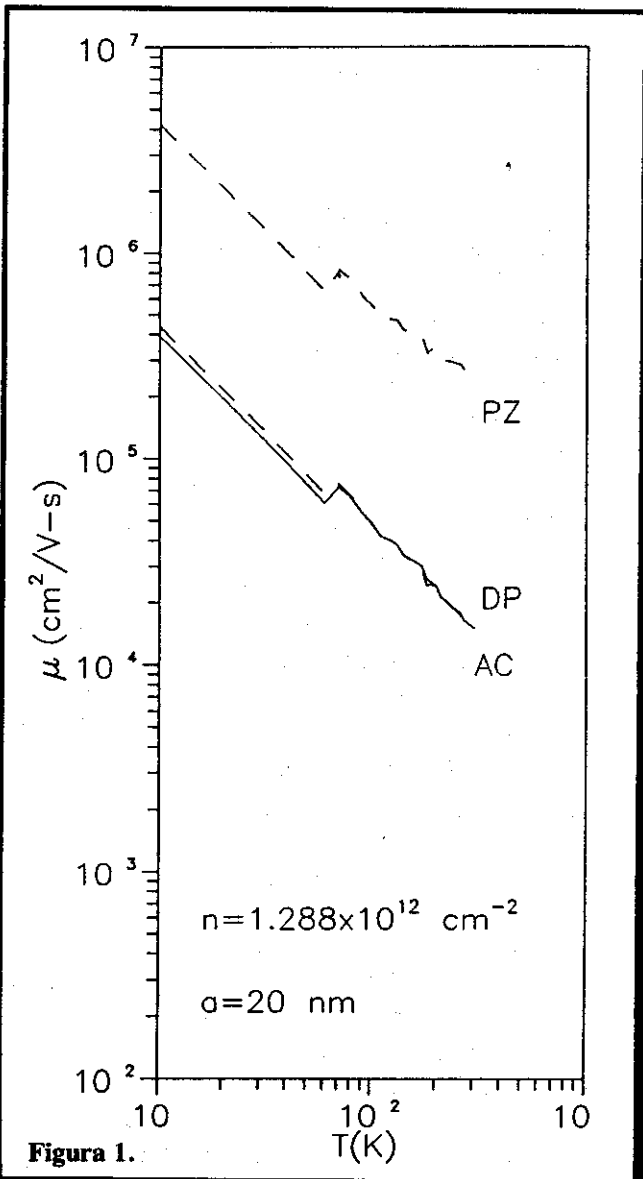
El problema del cálculo de la movilidad en una heteroestructura semiconductor Q2D con dopaje modulado es el principal a resolver al

estudiar el transporte. En los formalismos BTE y KBA se obtiene un sistema de ecuaciones acopladas por las llamadas integrales de choque. Para campos débiles se puede usar la aproximación del tiempo de relajación (RT), obteniéndose un sistema de ecuaciones para determinar los RT correspondientes a cada subbanda y, una vez obtenidos, calcular la movilidad. Los detalles de este procedimiento aparecen en un trabajo anterior [15], donde se justifica plenamente el concepto de RT para la dispersión por fonones LO y se utiliza un método iterativo para su cálculo, requerido con independencia de que además esté presente la dispersión por el potencial de deformación (DP) y el piezoelectrico (PZ) de las ramas acústicas. [16]

En el presente trabajo presentamos los resultados numéricos para un pozo cuántico de ancho $a=20$ nm en aproximación de dos subbandas. Se utilizaron las funciones envolventes correspondientes a barreras infinitas en las intercaras y los parámetros del GaAs [16]. Se tuvieron en cuenta los mecanismos DP y PZ, que al actuar simultáneamente dan la dispersión por fonones acústicos (AC). El apantallamiento de las interacciones complica los cálculos

analíticos y numéricos, por lo que se dejó para un trabajo ulterior, donde además se emplearán funciones envolventes obtenidas autoconsistentemente.

En la Figura 1 se muestra la dependencia de la movilidad con la temperatura para una concentración $n=1.288 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. El incremento brusco de la movilidad entre 60 y 70 K refleja la desconexión de las transiciones intersubbandas, debido a que el nivel de Fermi pasa a estar por debajo de la segunda subbanda. En la Figura 2 se muestra la dependencia de la movilidad con la concentración para una temperatura $T=30\text{K}$.



La caída brusca de la movilidad entre 1.20 y $1.25 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ refleja la conexión de las transiciones intersubbandas, debido a que el nivel de Fermi pasa a estar por encima del fondo de la segunda subbanda. Este comportamiento hace prever oscilaciones semejantes a las de Shubnikov-De-Haas cada vez que el nivel de Fermi atraviese el fondo de una subbanda. Los cambios serán más o menos bruscos en la medida que el gas electrónico esté más o menos degenerado.

REFERENCIAS

- [1] SIGGIA, E.D. y P.C. KWOK (1970): Phys. Rev. B 2, 1024.
- [2] MORI, S y T. ANDO (1979): Phys. Rev. B 19, 6433.
- [3] _____ (1980): J. Phys. Soc. of Japan 48, 865.
- [4] ANDO, T.; A.B. FOWLER y F. STERN (1982): Rev. Mod. Phys. 54, 437.
- [5] FISHMAN, G. y D. CALECKI (1983): Phys. Rev. B 117-118, 744.
- [6] _____ (1984): Phys. Rev. B 29, 5778.
- [7] WALUKIEWICZ, W.; H.E. RUDA; J. LAGOWSKI y H.C. GATOS (1984): Phys. Rev. B 29, 4818.
- [8] _____ (1984): Phys. Rev. B 30, 4571.
- [9] DARLING, R.B. (1988): IEEE J. Quantum Electron. 24, 1628.
- [10] ZIEP, O.; M. SUHRKE y R. KEIPER (1986): Phys. Stat. Sol. (b) 134, 789.
- [11] PRATSCH, C. y M. SUHRKE (1988): Phys. Stat. Sol. (b) 149, 547.
- [12] _____ (1989): Phys. Stat. Sol. (b) 154, 315.
- [13] STORMER, H.L.; A.C. GOSSARD, W. WEIGMANN Y K. BALDWIN (1981): Appl. Phys. Lett. 39, 912.

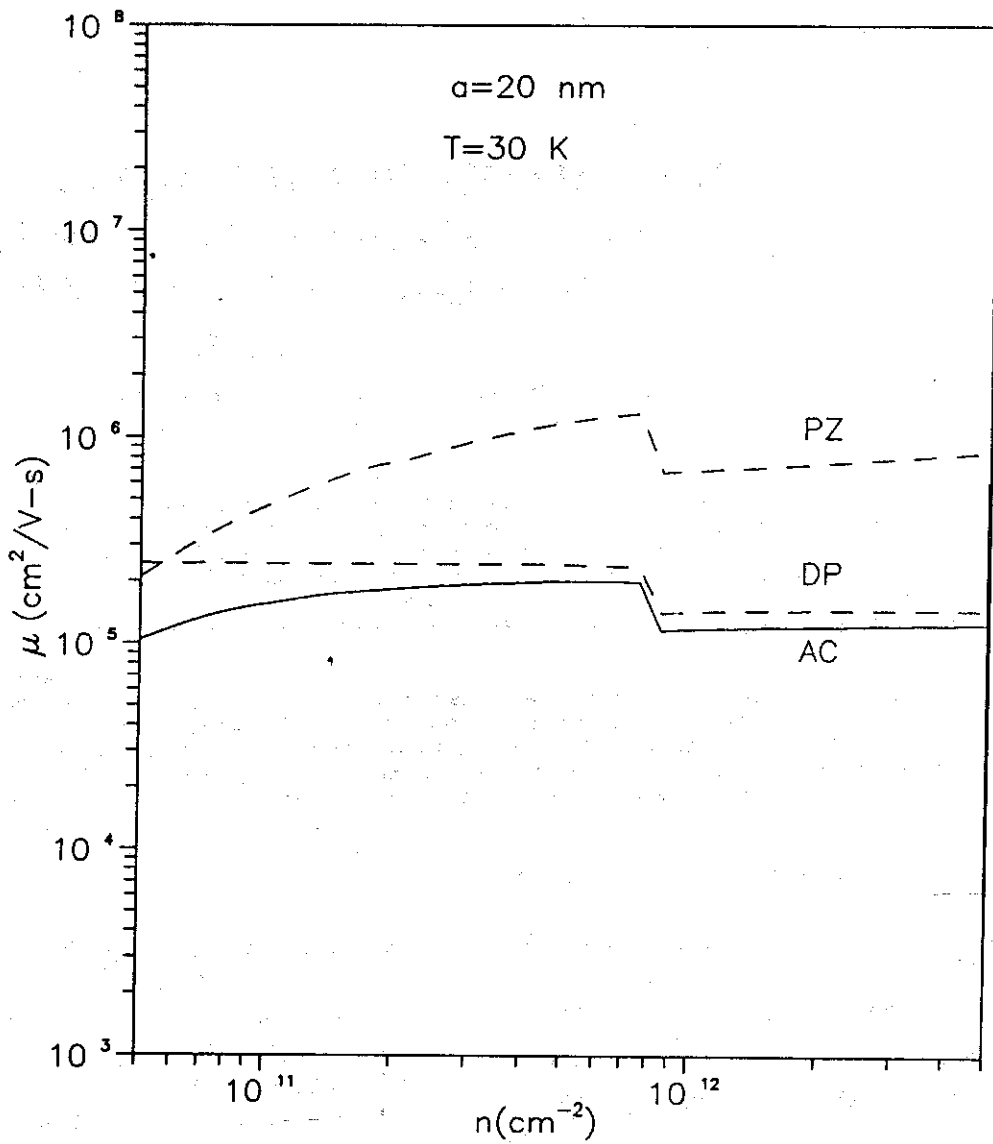


Figura 2.

[14] STORMEN, H.L.; A.C. GOSSARD; W. WEIGMANN (1982): Solid State Commun. 41, 707.

[16] LEON, H.; F. LEON y F. COMAS (1992): Phys. Stat. Sol. (b) 170, 449.

[15] LEON, H. y F. COMAS (1990): Phys. Stat. Sol. (b) 160, 105.

TRANSPORTE POR VARIAS SUBBANDAS EN UN POZO CUANTICO

Héctor León Ramírez, Departamento de Física, ISPJAE, La Habana, Cuba

RESUMEN

En el marco del formalismo de la Ecuación de Boltzman para el Transporte se emplea un procedimiento general para el cálculo de los tiempos de relajación y la movilidad para un gas electrónico quasibidimensional, sea en una heteroestructura simple o en un pozo cuántico, cuando varias subbandas se encuentran ocupadas. Se destacan las limitaciones de cálculos presentados anteriormente. Se ofrecen resultados numéricos para ilustrar el papel de la dispersión intersubbanda.

ABSTRACT

The Boltzmann Transport Equation formalism is employed in a general procedure to calculate relaxation times and mobility of a quasi-two-dimensional electron gas, both in a single heterostructure and in a quantum well, when several subbands are occupied. Limitations of earlier calculations are pointed out. Numerical results illustrate the role of intersubband scattering.

En el estudio de las propiedades de un gas electrónico quasibidimensional (Q2D) el transporte por varias subbandas ha sido tratado tanto en el formalismo cuasiclásico de la ecuación de Boltzmann (BTE) [1-9] como en el formalismo cuántico de la ecuación de Kadanoff-Baym (KBA) [10-12]. Sin embargo, el desarrollo teórico ha estado limitado principalmente por la consideración casi exclusiva de mecanismos de dispersión elástica [1-7,10-12] y el uso casi siempre de la estadística para alta degeneración del gas electrónico [1-8]. Por otra parte, en los pocos cálculos numéricos llevados a cabo el apantallamiento de las interacciones ha sido obviado [10] o considerado de manera no muy clara [2,3,5-8,11,12]. El tratamiento de la dispersión electrónica por fonones ópticos polares (LO) ha sido con modelos muy sencillos [8-9] ya desechados en la actualidad. La influencia de las transiciones intersubbandas en el transporte ha sido revelada experimentalmente [13,14] y continua siendo de interés para la fabricación de dispositivos semiconductores de alta rapidez de respuesta.

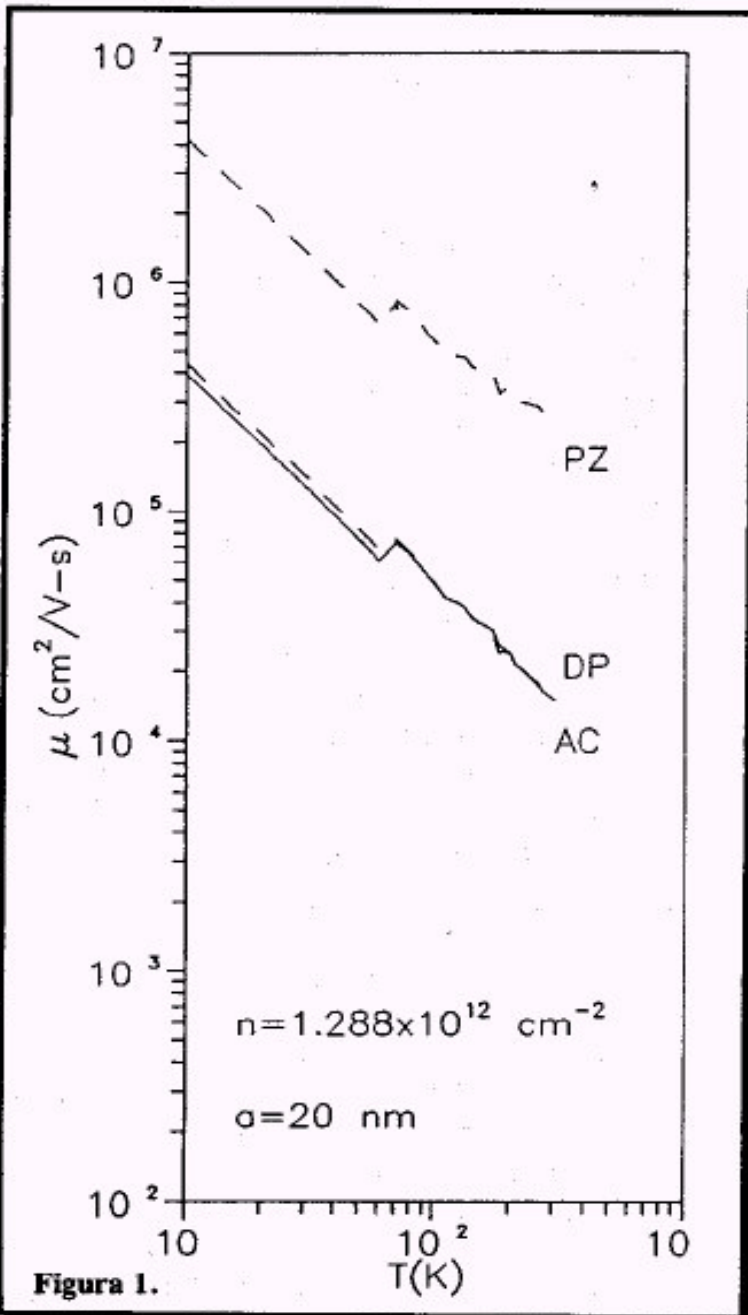
El problema del cálculo de la movilidad en una heteroestructura semiconductor Q2D con dopaje modulado es el principal a resolver al

estudiar el transporte. En los formalismos BTE y KBA se obtiene un sistema de ecuaciones acopladas por las llamadas integrales de choque. Para campos débiles se puede usar la aproximación del tiempo de relajación (RT), obteniéndose un sistema de ecuaciones para determinar los RT correspondientes a cada subbanda y, una vez obtenidos, calcular la movilidad. Los detalles de este procedimiento aparecen en un trabajo anterior [15], donde se justifica plenamente el concepto de RT para la dispersión por fonones LO y se utiliza un método iterativo para su cálculo, requerido con independencia de que además esté presente la dispersión por el potencial de deformación (DP) y el piezoeléctrico (PZ) de las ramas acústicas. [16]

En el presente trabajo presentamos los resultados numéricos para un pozo cuántico de ancho $a=20$ nm en aproximación de dos subbandas. Se utilizaron las funciones envolventes correspondientes a barreras infinitas en las intercaras y los parámetros del GaAs [16]. Se tuvieron en cuenta los mecanismos DP y PZ, que al actuar simultáneamente dan la dispersión por fonones acústicos (AC). El apantallamiento de las interacciones complica los cálculos

analíticos y numéricos, por lo que se dejó para un trabajo ulterior, donde además se emplearán funciones envolventes obtenidas autoconsistentemente.

En la Figura 1 se muestra la dependencia de la movilidad con la temperatura para una concentración $n=1.288 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. El incremento brusco de la movilidad entre 60 y 70 K refleja la desconexión de las transiciones intersubbandas, debido a que el nivel de Fermi pasa a estar por debajo de la segunda subbanda. En la Figura 2 se muestra la dependencia de la movilidad con la concentración para una temperatura $T=30\text{K}$.



La caída brusca de la movilidad entre 1.20 y $1.25 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ refleja la conexión de las transiciones intersubbandas, debido a que el nivel de Fermi pasa a estar por encima del fondo de la segunda subbanda. Este comportamiento hace prever oscilaciones semejantes a las de Shubnikov-De-Haas cada vez que el nivel de Fermi atraviese el fondo de una subbanda. Los cambios serán más o menos bruscos en la medida que el gas electrónico esté más o menos degenerado.

REFERENCIAS

- [1] SIGGIA, E.D. y P.C. KWOK (1970): Phys. Rev. B 2, 1024.
- [2] MORI, S y T. ANDO (1979): Phys. Rev. B 19, 6433.
- [3] _____ (1980): J. Phys. Soc. of Japan 48, 865.
- [4] ANDO, T.; A.B. FOWLER y F. STERN (1982): Rev. Mod. Phys. 54, 437.
- [5] FISHMAN, G. y D. CALECKI (1983): Phys. Rev. B 117-118, 744.
- [6] _____ (1984): Phys. Rev. B 29, 5778.
- [7] WALUKIEWICZ, W.; H.E. RUDA; J. LAGOWSKI y H.C. GATOS (1984): Phys. Rev. B 29, 4818.
- [8] _____ (1984): Phys. Rev. B 30, 4571.
- [9] DARLING, R.B. (1988): IEEE J. Quantum Electron. 24, 1628.
- [10] ZIEP, O.; M. SUHRKE y R. KEIPER (1986): Phys. Stat. Sol. (b) 134, 789.
- [11] PRATSCH, C. y M. SUHRKE (1988): Phys. Stat. Sol. (b) 149, 547.
- [12] _____ (1989): Phys. Stat. Sol. (b) 154, 315.
- [13] STORMER, H.L.; A.C. GOSSARD, W. WEIGMANN Y K. BALDWIN (1981): Appl. Phys. Lett. 39, 912.

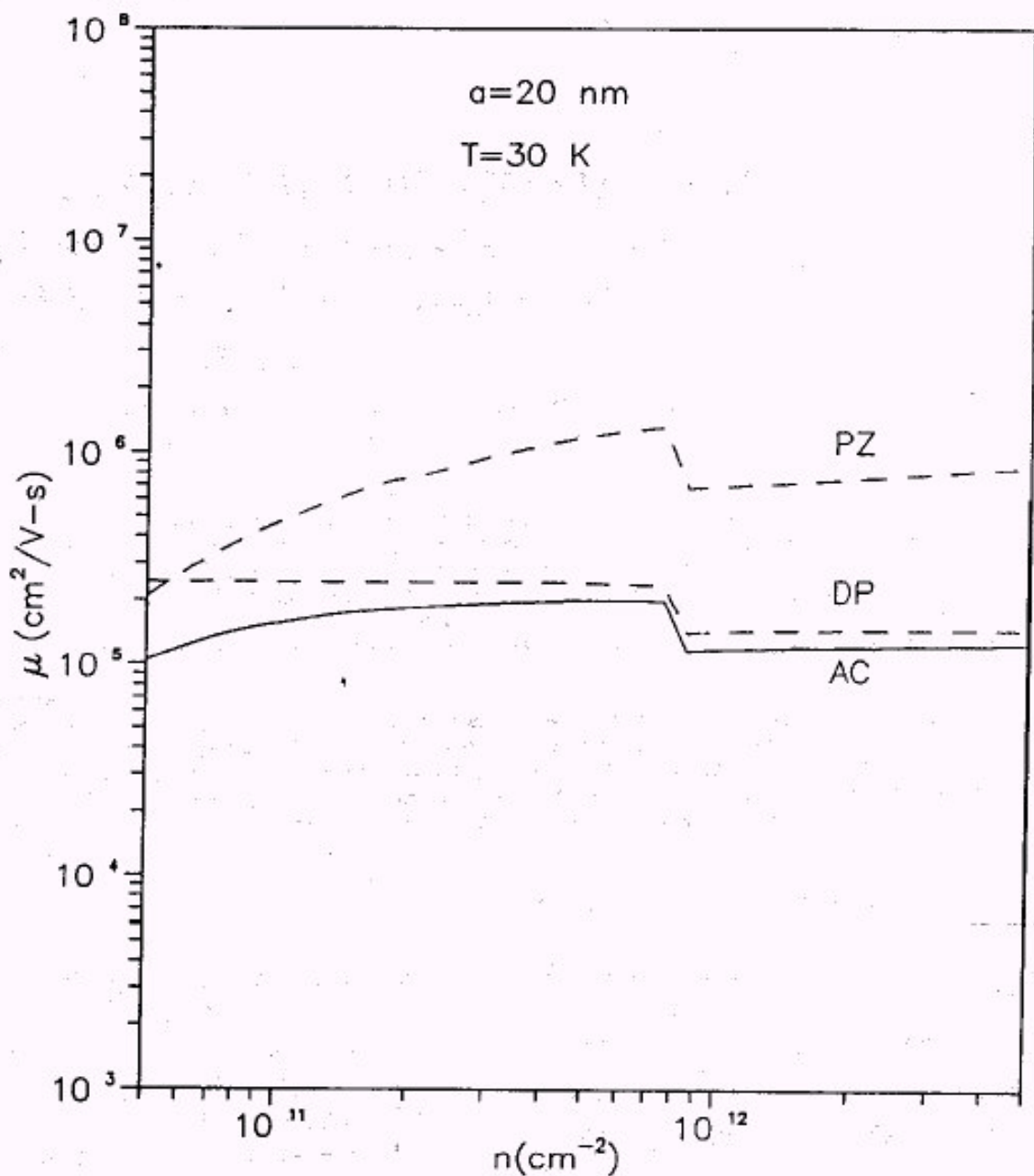


Figura 2.

[14] STORMEN, H.L.; A.C. GOSSARD; W. WEIGMANN (1982): Solid State Commun. 41, 707.

[16] LEON, H.; F. LEON y F. COMAS (1992): Phys. Stat. Sol. (b) 170, 449.

[15] LEON, H. y F. COMAS (1990): Phys. Stat. Sol. (b) 160, 105.

MASA CICLOTRONICA DE CONDUCCION EN SUPERREDES GaAs/Al_xGa_{1-x}As BAJO CAMPO MAGNETICO PARALELO A LAS INTERCARAS

Á. Bruno-Alfonso, M. de Dios Leyva y L. Diago-Cisneros, Departamento de Física Teórica, Facultad de Física, Universidad de La Habana

RESUMEN

Se determina la masa ciclotrónica de los electrones de conducción de superredes periódicas GaAs/Al_xGa_{1-x}As sometidas a un campo magnético paralelo a las intercaras. Para lograr este objetivo, se parte del cálculo de las primeras subbandas de Landau. En dicho cálculo, se incluyen efectos de no-parabolicidad de la banda de conducción de los materiales constituyentes, y se toman en cuenta los saltos que sufre la masa efectiva en las intercaras. Además, se obtiene un valor de la masa de transporte a lo largo de la superred y se compara con datos experimentales previamente reportados.

ABSTRACT

We determine the cyclotron mass of conduction electrons in GaAs/Al_xGa_{1-x}As periodic superlattices under an in-plane magnetic field. To this purpose, we start from the calculation of the first Landau subbands; including effects of nonparabolicity of the conduction band in each host material and taking into account the position dependence of the effective mass. We also obtain a value of the transport mass along the superlattice growth direction and compare it with experimental data previously reported.

INTRODUCCION

Es conocido que el estudio de la Resonancia Ciclotrónica (RC) en cristales, ha brindado gran cantidad de información acerca del espectro energético de los portadores de carga. Es de esperar entonces, que dicha técnica sea igualmente útil en la caracterización del espectro electrónico en superredes periódicas, si se emplean campos magnéticos relativamente débiles.

Recientemente, Duffield y col. [1] reportaron mediciones de RC en superredes GaAs/Al_xGa_{1-x}As sometidas a la acción de un campo magnético con dos orientaciones: la dirección de crecimiento y la perpendicular a ella. Ellos determinaron el valor de la masa ciclotrónica para cada orientación, y en base a razonamientos sencillos obtuvieron un valor de la masa de transporte a lo largo de la superred.

En nuestro trabajo, nosotros enfrentamos el mismo problema desde un punto de vista teórico.

II. MASA CICLOTRONICA

En la Figura 1 se muestra un esquema del sistema bajo estudio, junto a un sistema de coordenadas situado convenientemente, de acuerdo con el cual $\vec{B} = B\vec{e}_z$. En este caso, el hamiltoniano efectivo de Ogg y McCombe lo escribimos así:

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2} \vec{K} \frac{1}{m^*(y)} \vec{K} + \frac{1}{2} g\mu_B \sigma_z B + V(y) + a_1 K^4 + a_2 \lambda^4 + a_3 (\{K_x^2, K_y^2\} + \{K_y^2, K_z^2\} + \{K_z^2, K_x^2\}) + a_4 K^2 \sigma_z B + a_6 K_z^2 \sigma_z B$$

donde:

$$\vec{K} = \vec{k} + \frac{e}{\hbar} \vec{A}, \quad \vec{k} = -i\nabla, \quad \vec{A} = -By\vec{e}_x,$$

$$m^* = \begin{cases} m_A, \text{en GaAs} \\ m_B, \text{en Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} \end{cases}, \quad V = \begin{cases} 0, \text{en GaAs} \\ V_0, \text{en Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} \end{cases}$$

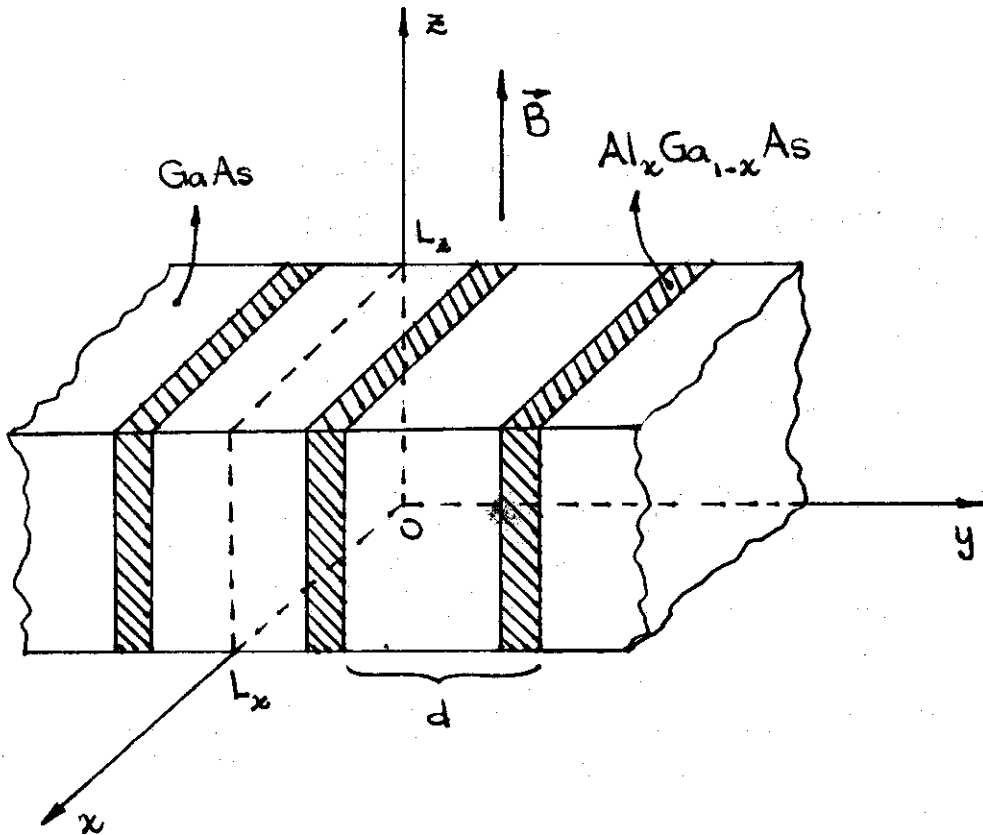


Figura 1. Esquema del sistema considerado.

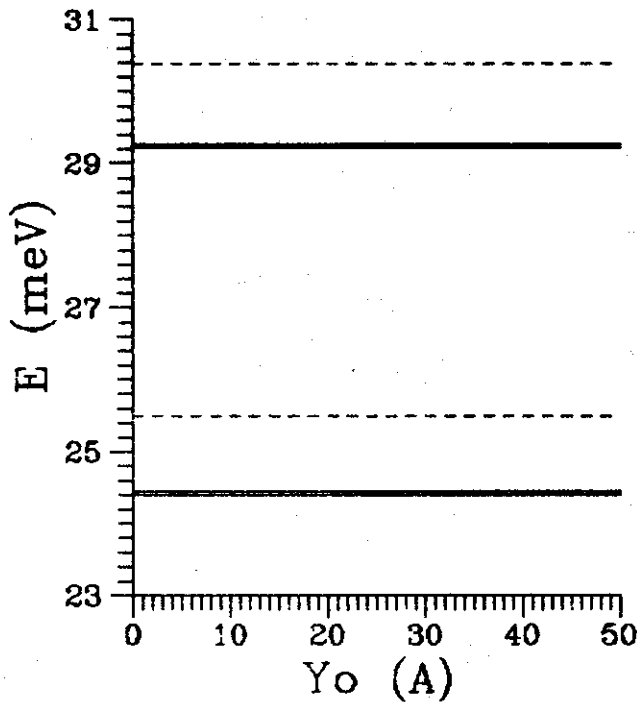


Figura 2. Energía vs centro de la órbita ciclotrónica ($y_0 = k_x \lambda^2$) para el primer par de subbandas magnéticas en la superred GaAs/Al_{0.2}Ga_{0.8}As con un campo de 3 T aplicado paralelamente a las intercaras. Las curvas discontinuas corresponden al modelo parabólico y las continuas, al modelo no-parabólico (estos cálculos se efectuaron para las diferentes orientaciones del spin y los resultados son casi coincidentes). A la izquierda (derecha) se muestran los resultados cuando no (sí) se tiene en cuenta el salto de la masa efectiva en las intercaras.

$\lambda = (eB/\hbar)^{1/2}$, a_1, a_2, a_3, a_4, a_6 , y g son constantes y $\{ , \}$ es el semi-anticomutador de dos operadores.

Los autoestados de \hat{H} se escogen con momentos k_x, k_z y proyección del spin en la dirección del campo, bien definidos y la parte espacial de la función de onda se escribe así:

$$\psi_{k_x, k_z}^{\pm}(x, y, z) = \frac{e^{i(k_x x + k_z z)}}{(L_x L_z)^{1/2}} \psi_{k_x, k_z}^{\pm}(y)$$

donde (+) y (-) indican las posibles proyecciones del spin. De esta manera se obtienen problemas unidimensionales de la forma:

$$\hat{H}_{k_x, k_z}^{\pm} \psi_{k_x, k_z}^{\pm}(y) = E^{\pm}(k_x, k_z) \psi_{k_x, k_z}^{\pm}(y)$$

donde:

$$\hat{H}_{k_x, k_z}^{\pm} = \frac{\hbar^2}{2} k_x^2 \frac{1}{m^*(y)} k_x^2 + \frac{\hbar^2}{2m^*(y)} [(k_x - \lambda y)^2 + k_z^2] + V(y) + a_1 k_y^4 + a_2 \lambda^4 + a_3 [(k_x - \lambda y)^4 + k_z^4] + (2a_4 + a_5) k_x^2 [(k_x - \lambda y)^2 + k_z^2] + \{ k_x^2, (k_x - \lambda y)^2 \} \pm B \frac{1}{2} g \mu_B + a_4 [(k_x - \lambda y)^2 + k_z^2 + k_y^2] + a_6 k_z^2$$

Se supone que cualesquiera sean k_x y k_z , el espectro de \hat{H}^{\pm} es discreto no-degenerado y que consecuentemente se obtiene un conjunto de subbandas $E = E_n^{\pm}(k_x, k_z)$, $n=1, 2, \dots$. Es fácil demostrar entonces que para todo n se cumple:

- $E_n^{\pm}(k_x, k_z)$, tiene extremo local en $k_z = 0$ para cada k_x ,
- $E_n^{\pm}(k_x, k_z)$, es par y periódica en k_x , con período $\lambda^2 d$, para cada k_z .

Si el experimento de RC se realiza en la geometría de Voigt, la aproximación dipolar predice que en las transiciones inducidas por una radiación de onda larga, se conservan los números cuánticos k_x, k_z y la proyección del spin en la dirección Oz. De esa manera los valores de

las frecuencias de resonancia están determinados por las "distancias energéticas verticales" entre los estados inicial y final. En los cálculos, nos limitamos a las transiciones donde $k_z = 0$ y resolvemos separadamente en los siguientes casos:

- parabólico con m^* constante ($a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = 0$ y $m_B = m_A$),
- no-parabólico con m^* constante ($a_1, a_2, a_3, a_4 \neq 0$ y $m_B = m_A$),
- parabólico con m^* variable ($a_1, a_2, a_3, a_4 = 0$ y $m_B \neq m_A$),
- no-parabólico con m^* variable ($a_1 = a_2 = a_3 = a_4 \neq 0$ y $m_B \neq m_A$).

Los casos a) y c) se resuelven utilizando el método propuesto por Xia y Fan [2], mientras que b) y d) se resuelven por el método variacional lineal, utilizando un conjunto de estados de los casos a) y c) respectivamente. Estos cálculos se efectúan para superredes con período de 10nm, siendo 8nm el espesor de las capas de GaAs y 2nm, el de las capas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. La concentración de Al toma los valores de 0.0 a 0.4 con paso 0.05. Los valores de las masas efectivas y el band-offset son escogidos de acuerdo con [3], utilizando la regla del 60%. Dichos datos, así como los valores de los coeficientes de no-parabolicidad y el factor g se muestran en la Tabla 1.

La inducción del campo magnético es 3 T, lo que asegura que el sistema se encuentra en el régimen de minibandas.

Según de Dios y col. [4], el papel fundamental en la absorción lo juegan las transiciones de la primera a la segunda subbanda, de manera que la masa ciclotrónica se puede calcular según la expresión:

$$m_c = \frac{\hbar e B}{E_2 - E_1}$$

La relación obtenida entre la masa ciclotrónica y la concentración de Al en cada caso se muestra en la Figura 3.

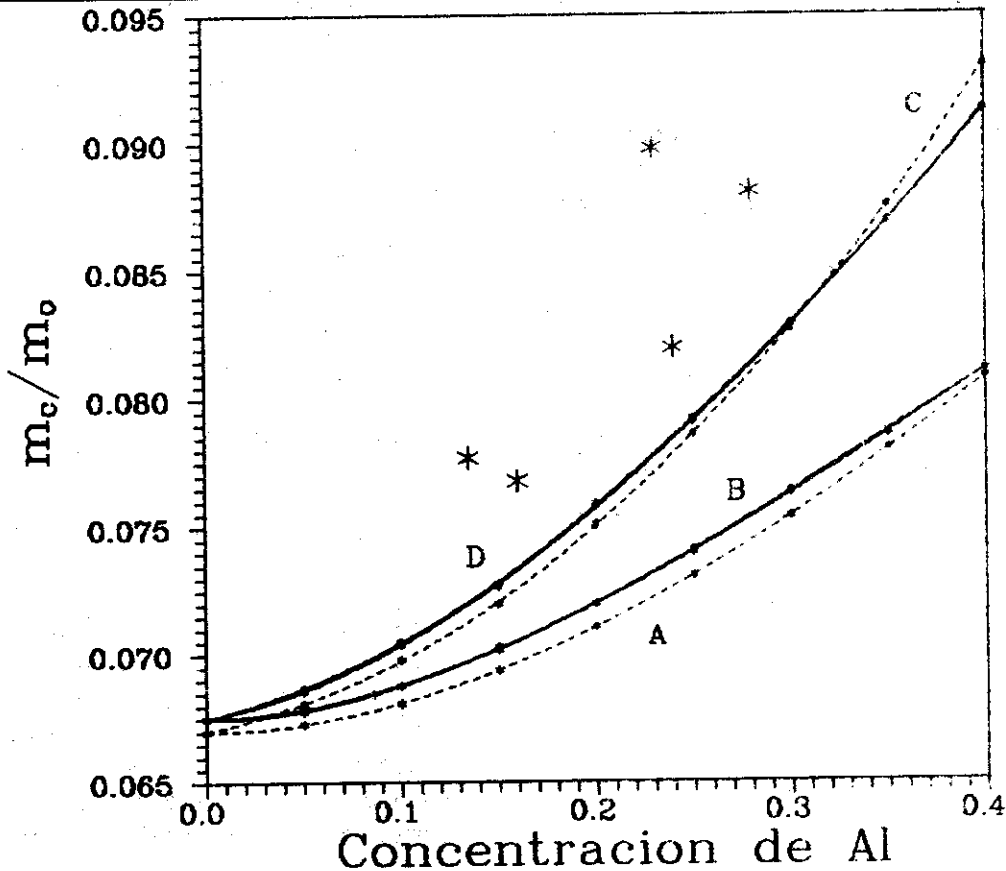


Figura 3. Masa ciclotrónica vs concentración de aluminio para un campo aplicado de 3 T. Las curvas discontinuas corresponden al modelo parabólico y las continuas, al modelo no-parabólico. Las dependencias A y B se obtienen cuando no se tiene en cuenta el salto de la masa efectiva en las intercaras, mientras que C y D, cuando sí se considera dicho salto. Los asteriscos señalan los valores reportados por Duffield y colaboradores.

III. MASAS DE TRANSPORTE

Una aproximación parabólica de la primera minibanda de conducción se escribe así:

$$E(\vec{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{k_y^2}{m_{\perp}} + \frac{k_x^2 + k_z^2}{m_{\parallel}} \right]$$

de modo que m_{\perp} es una medida de la masa de transporte a lo largo de la superred, mientras m_{\parallel} lo es, para el transporte en las direcciones paralelas a las intercaras. Si se aplica un campo magnético suficientemente débil paralelo a las intercaras, la masa ciclotrónica (que se determinó en el punto II) será, de acuerdo con la teoría de masa efectiva:

$$(m_c)_{\parallel} = (m_{\perp} m_{\parallel})^{1/2}$$

Si la dirección del campo es perpendicular a las intercaras, se obtiene: $(m_c)_{\perp} = m_{\parallel}$.

$$\text{De modo que: } m_{\perp} = \frac{(m_c)_{\parallel}^2}{(m_c)_{\perp}}$$

La masa $(m_c)_{\perp}$ la determinamos realizando cálculos similares a los de Sabin y col. en Ref. [5]. En la Figura 4 se muestra la relación entre m_{\perp} y la concentración del Al junto a los resultados obtenidos por Duffield y col. En dicha figura se muestra además la relación obtenida a partir del cálculo de la primera minibanda considerando los saltos de la masa efectiva.

IV. ANALISIS DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Se ha realizado un cálculo de la masa ciclotrónica de conducción en superredes periódicas GaAs/Al_xGa_{1-x}As bajo campo magnético paralelo a las intercaras; para ello se han utilizado diferentes modelos que incluyen efectos de no-parabolicidad y masa efectiva

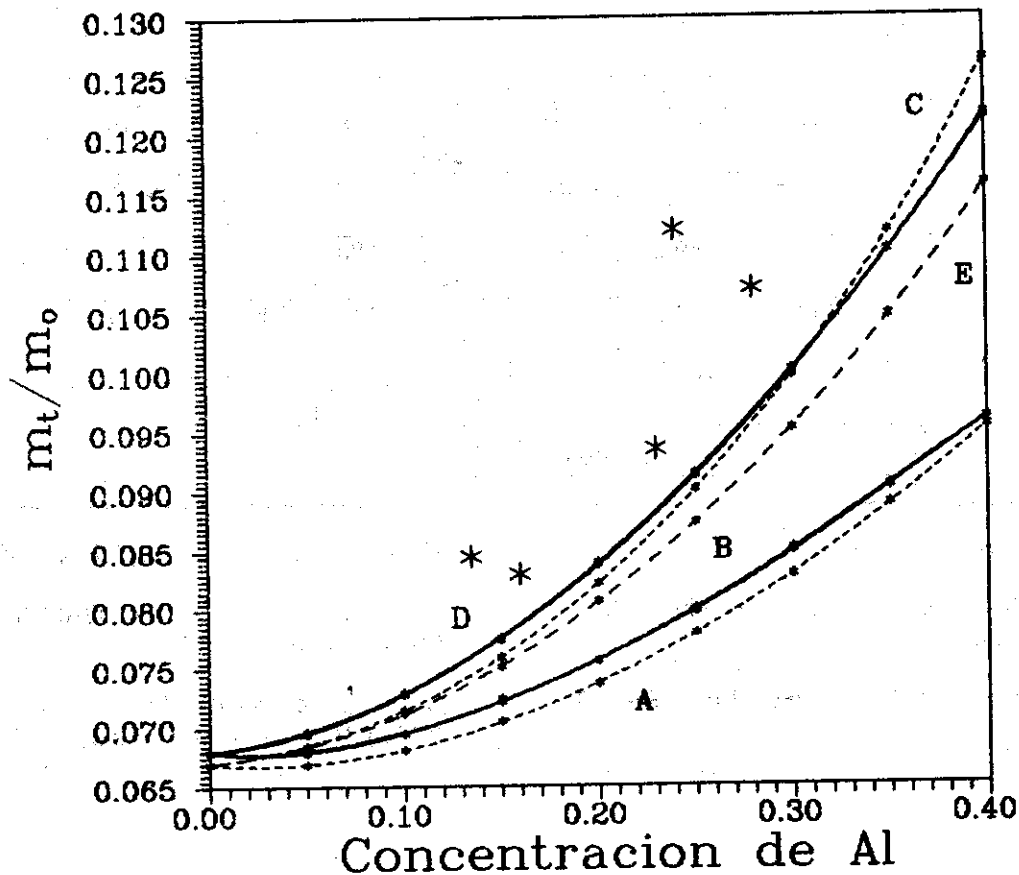


Figura 4. Masa de transporte en la dirección de crecimiento vs concentración de aluminio para un campo aplicado de 3 T. Las curvas se identifican según el pie de la Figura 3, excepto la dependencia E, que se obtiene a partir de la estructura de la primera minibanda de conducción en ausencia del campo magnético.

dependiente de la posición. Como se puede apreciar en la Figura 3, la masa ciclotrónica calculada sufre un incremento apreciable cuando aumenta la concentración de aluminio en las barreras, mostrando el mismo comportamiento que los valores de origen empírico. También se puede observar que los modelos que tienen en cuenta los saltos que sufre la masa efectiva en las intercaras conducen a resultados notablemente mejores que aquellos que se limitan a considerar que dicha magnitud es constante en toda la superred y le asignan el valor de esta en GaAs; además se muestra que los efectos de no-parabolicidad considerados tienden a elevar ligeramente el valor de la masa ciclotrónica cuando la concentración de aluminio en las barreras es pequeña ($x < 0.3$), como era de esperar.

Los resultados del cálculo de la masa de transporte en la dirección de crecimiento presentan la misma característica que los de la masa ciclotrónica. Comparando las curvas C y E

de la Figura 4 se puede concluir que este campo magnético ($B = 3$ T) no afecta notablemente la estructura de las minibandas permitiendo que se puedan calcular magnitudes tales como la masa ciclotrónica partiendo del conocimiento de dichas relaciones de dispersión; además se corrobora el hecho de que la resonancia ciclotrónica en este sistema está relacionada con el transporte en la dirección de crecimiento de la superred.

Debe señalarse que las divergencias existentes entre nuestros resultados y los de Duffield y col. deben tener su origen fundamentalmente en los valores tomados para los parámetros electrónicos de los materiales y para la regla del band-offset, y que es de esperar que al realizar los cálculos para campos ligeramente más intensos ($B < 8$ T) abarcando el rango de campos magnéticos utilizados en el experimento, se logre una mejor correspondencia teoría-experimento.

Tabla 1.

x	m_B/m_0	$V_0(\text{meV})$	a_1	a_2	a_3	a_4	g
0.0	0.067	0.0	-2107	- 2238	-2288	7.5	-0.44
0.1	0.075	74.8	-2040	- 2186	-2239	7.2	-0.38
0.2	0.084	149.6	-1973	- 2134	-2189	6.9	-0.32
0.3	0.092	224.5	-1918	- 2087	-2147	6.6	-0.26
0.4	0.100	299.3	-1881	- 2055	-2117	6.5	-0.20

a_1, a_2, a_3 (eV \AA^4); a_4 (meV $\text{\AA}^2 / \text{T}$).

REFERENCIAS

1. DUFFIELD, T. et al. (1986): Jr. Phys. Rev. Lett. 56, 2724.
2. XIA, J.B. and W.J. FAN (1989): Phys. Rev. B 40, 8508.
3. ADACHI, S. (1985): Jr. Appl. Phys. 58(3).
4. DIOS LEYVA, M. de y V. GALINDO (1993): Phys. Rev. B 48, 4516.
5. SABIN, J.; M. de DIOS-LEYVA y J.L. GONDAR (1986): Rev. Cubana de Física, IV(2).

ISOTERMAS DE ADSORCION TEORICAS DE MEZCLAS BINARIAS DE GASES EN ZEOLITAS

J.A. de la Cruz Alcaz* y C. de J. Rodríguez Castellanos **

* Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echeverría", Ciudad Habana

** Universidad de La Habana, Ciudad Habana

RESUMEN

Para la descripción cuasimicroscópica de mezclas binarias de gases adsorbidas en zeolitas se propone un modelo de gas en la red. Se diagonaliza el hamiltoniano mediante operadores de spin $s=1$. El recubrimiento de cada gas y el espectro energético de las moléculas se logra exactamente. Una isoterma de adsorción que contiene las estándares como casos límites es obtenida. Finalmente con las expresiones se ajustan datos experimentales de mezclas de O_2 y N_2 en FAU(10x).

ABSTRACT

For the quasi-microscopic description of binary mixtures of gases adsorbed in molecular sieves, a model of gas in the lattice is proposed. The diagonalized hamiltonian is obtained by spin operators $s=1$. The cover of each gas and the spectrum energy of the molecules inside the zeolite is achieved exactly. An isotherm of adsorption that contain the standards ones as limiting cases is obtained. Finally with the expresions is fit experimental adsorption data of O_2 y N_2 in FAU(10x).

1. INTRODUCCION

El presente artículo que constituye la continuación de otros realizados por los autores para un solo gas [1,2], es un intento de describir la adsorción de mezclas binarias de gases en zeolitas, con un modelo del gas en la red modificado.

2. HAMILTONIANO MODELO. ESPECTRO ENERGETICO

Para describir la adsorción molecular en zeolitas, el siguiente hamiltoniano modelo se ha propuesto:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$$

donde:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i,\alpha,s} \epsilon_{os} \hat{n}_{ios} + \sum_{i,\alpha \neq \beta} t_{\alpha,\beta,s} \hat{a}_{ios}^+ \hat{a}_{i\beta s} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta, s, s'} u_{\alpha\beta s s'} \hat{n}_{ios} \hat{n}_{i\alpha s'}$$

$$y \quad \hat{H}_1 = \sum_{i,\alpha,\beta} \sum_{j=1}^z j(\vec{R}_{i\alpha} - \vec{R}_{j\beta}) \hat{a}_{i\alpha s}^+ \hat{a}_{j\beta s}$$

$$(i=1,\dots,n); (\alpha,\beta=1,\dots,n_0); (s,s'=A,B)$$

La zeolita es considerada, como un arreglo periódico tridimensional de N cavidades idénticas "I" centradas en \vec{r}_i , cada una conteniendo N_0 sitios idénticos "α", localizadas en $\vec{r}_{i\alpha} = \vec{r}_i + \vec{u}_\alpha$ donde el potencial de la cavidad es mínimo. Si una molécula del gas s está localizada en $\vec{r}_{i\alpha}$ su energía es ϵ_2 y la energía de interacción entre moléculas s y s' en $\vec{r}_{i\alpha}$ y $\vec{r}_{i\beta}$ es $u_{\alpha\beta s s'}$. El tercer término en \hat{H}_0 describe el movimiento de moléculas desde un sitio a otro en la misma cavidad, mientras que \hat{H}_1 describe el movimiento a sitios en las cavidades vecinas mas cercanas.

Los símbolos \hat{a}_{ios}^+ , $\hat{a}_{i\alpha s}$ son los operadores creadores y aniquiladores para la adsorción o desorción de una molécula del tipo s en $\vec{r}_{i\alpha}$ y $\hat{n}_{ios} = \hat{a}_{i\alpha s}^+ \hat{a}_{i\alpha s}$ es el operador del número de partículas del tipo s en $\vec{r}_{i\alpha}$, cuyos autovalores son "o" y "y". Los parámetros son sustituidos por cantidades promedios independientes de los

índices de los sitios. Los valores de esos parámetros deben determinarse al considerar el tipo particular de zeolita y las moléculas adsorbidas y por comparación con los datos experimentales.

Expresando el hamiltoniano en función de los operadores de espín, y considerando que $t_A = t_B$ y $j_A = j_B$, se obtiene para $\hat{H} = \hat{H} - \mu \hat{n}_A - \mu \hat{n}_B$:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} - (\epsilon_A + \epsilon_B - \mu_A - \mu_B) \sum_{i\alpha} \hat{s}_{zi\alpha}^2 + \frac{1}{2} - (\epsilon_A + \epsilon_B - \mu_A - \mu_B) \sum_{i\alpha} \hat{s}_{zi\alpha} +$$

$$+ t \sum_{i,\alpha \neq \beta} \hat{s}_{zi\alpha} (\hat{s}_{i\alpha} \hat{s}_{j\beta} - \hat{s}_{zi\alpha} \hat{s}_{zj\beta}) \hat{s}_{zj\beta} +$$

$$+ \sum_{i,\alpha \neq \beta} \left\{ u_1 \hat{s}_{zi\alpha}^2 \hat{s}_{zj\beta}^2 + u_2 \hat{s}_{zi\alpha} \hat{s}_{zj\beta}^2 + u_3 \hat{s}_{zi\alpha}^2 \hat{s}_{zj\beta} + u_4 \hat{s}_{zi\alpha} \hat{s}_{zj\beta} \right\} +$$

$$+ j \sum_{i,\alpha \neq \beta} \sum_{j=1}^z \hat{s}_{zi\alpha} (\hat{s}_{i\alpha} \hat{s}_{j\beta} - \hat{s}_{zi\alpha} \hat{s}_{zj\beta}) \hat{s}_{zj\beta} +$$

donde:

$$u_1 = u_{AA} + u_{AB} + u_{BB}, \quad u_3 = u_{AA} + u_{AB} - u_{BB}$$

$$u_2 = u_{AA} - u_{AB} - u_{BB}, \quad u_4 = u_{AA} - u_{AB} + u_{BB}$$

siendo

$$N_A = \sum_{i\alpha} \hat{n}_{i\alpha A}, \quad N_B = \sum_{i\alpha} \hat{n}_{i\alpha B}$$

y asumiendo que los potenciales químicos de los gases A y B son dados por las expresiones para los gases perfectos:

$$\mu_A(P_A, T) = K_B T \ln(P_A / P_{AO}(T)), \quad \mu_B(P_B, T) = K_B T \ln(P_B / P_{BO}(T))$$

donde P_{AO} , P_{BO} son constantes que dependen de la temperatura. Considerando que en el estado de equilibrio termodinámico las cavidades son independientes, $J=0$, el hamiltoniano resulta diagonalizable, pudiendo escribirse:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i$$

Entonces, los autovalores del hamiltoniano h_i son:

$$E_{m_1, \dots, m_{N_0}} = -\frac{1}{2} - (\epsilon_\alpha + \epsilon_\beta - \mu_A - \mu_B) \sum_{i\alpha} m_{i\alpha}^2 + \frac{1}{2} - (\epsilon_\alpha - \epsilon_\beta - \mu_A + \mu_B) \sum_{i\alpha} m_{i\alpha} +$$

$$+ \sum_{i\alpha} m_{i\alpha} m_{j\beta} \left\{ (2 - m_{i\alpha}^2) (2 - m_{j\beta}^2) \right\}^{1/2} +$$

$$+ \sum_{i\alpha \neq \beta} \left\{ u_1 m_{i\alpha}^2 m_{j\beta}^2 + u_2 m_{i\alpha} m_{j\beta}^2 + u_3 m_{i\alpha}^2 m_{j\beta} + u_4 m_{i\alpha} m_{j\beta} \right\}$$

siendo $m_{i\alpha}, m_{j\beta} = -1, 0, 1$

Estos autovalores representan las energías de los estados posibles del conjunto de moléculas adsorbidas en una cavidad cualquiera, considerando la interacción con la armazón, la movilidad de las moléculas y la interacción entre ellas.

3. FUNCION DE PARTICIPACION. RECUBRIMIENTO

A partir de los autovalores $E_{m_1, \dots, m_{N_0}}$ se calcula la función gran partición a través de:

$$\Xi_i = \sum_{M_1} \sum_{M_m} \text{EXP}(-\beta E_{m_1, \dots, m_{N_0}})$$

la cual se relaciona con la función gran partición total, mediante:

$$\Xi = \prod_i \Xi_i$$

por ser independientes las cavidades.

El recubrimiento se define como:

$$\Theta_A = \frac{1}{N N_0} \frac{t_r \exp(-\beta E_{m_1, \dots, m_{N_0}}) n_A}{t_r \exp(-\beta E_{m_1, \dots, m_{N_0}})}$$

análogamente Θ_B , lo cual es equivalente a considerar:

$$\Theta_A = -\frac{1}{N_0} \frac{\partial}{\partial (\beta \mu_A)} \ln \Theta_i$$

de donde se obtiene

$$\Theta_A(P_A, P_B, T) = \frac{1}{2N_0} \left\{ \sum_{M_A} \sum_{M_B} (P_A/P_{A0}(T))^{\sum_{\alpha} (M_A^2 + M_B)} \left(\sum_{\alpha} (M_A^2 + M_B) \right) \cdot (P_B/P_{B0}(T))^{\sum_{\alpha} (M_A^2 + M_B)} \exp\{-\beta E_{m_A, m_B}\} / \left\{ \sum_{M_A} \sum_{M_B} (P_A/P_{A0}(T))^{\sum_{\alpha} (M_A^2 + M_B)} (P_B/P_{B0}(T))^{\sum_{\alpha} (M_A^2 + M_B)} \exp\{-\beta E_{m_A, m_B}\} \right\} \right.$$

Análogamente se obtiene $\Theta_B(P_A, P_B, T)$.

Para el caso de dos sitios de adsorción, se obtiene:

$$\Theta_A(P_A, P_B, T) = \left\{ (P_A/P_{A0}(T))^2 \exp(-\beta(2\varepsilon_A + 2T + 4U_{AA})) + \right.$$

$$\left. + (P_A P_B / P_{A0}(T) P_{B0}(T)) \exp(-\beta(\varepsilon_A - \varepsilon_B - 2T + 4U_{AB})) + (P_A / P_{A0}(T)) \exp(-\beta\varepsilon_A) \right\} /$$

$$\left\{ 1 + (P_A/P_{A0}(T))^2 \exp(-\beta(2\varepsilon_A + 2T + 4U_{AA})) + 2(P_A/P_{A0}(T)) \exp(-\beta\varepsilon_A) + \right.$$

$$\left. + 2(P_A P_B / P_{A0}(T) P_{B0}(T)) \exp(-\beta(\varepsilon_A + \varepsilon_B - 2T + 4U_{AB})) + \right.$$

$$\left. + (P_B/P_{B0}(T))^2 \exp(-\beta(2\varepsilon_B + 2T + 4U_{BB})) + 2(P_B/P_{B0}(T)) \exp(-\beta\varepsilon_B) \right\}.$$

Observe que para:

$$P_A \rightarrow 0, \quad \theta \rightarrow 0$$

$$P_A \rightarrow \infty, \quad \theta \rightarrow 1$$

Pero además, si $\varepsilon_A = \varepsilon_B = U_{AA} = U_{AB} = U_{BB} = 0$, la ecuación se reduce al caso de Langmuir.

4. COMPARACIÓN CON LA DATA EXPERIMENTAL

En la referencia [3] una investigación detallada de adsorción de mezclas binarias co-n₂, co-c₂ y o₂-n₂ en zeolitas sintéticas 1ta(A) y fau(10X) se reporta.

Se ajustó la data experimental y la precisión obtenida fue óptima, con una dcm de 0.052, lo cual justifica la validez del modelo.

CONCLUSIONES

La descripción del proceso de adsorción de mezclas binarias en zeolitas, se ha efectuado considerando la presencia de heterogeneidades energéticas en las cavidades, moviéndose de las moléculas e interacción atractiva entre ellas. Se ha supuesto un sistema de cavidades idénticas, c/u con n₀ sitios de adsorción localizados. Aparece degeneración configuracional, ejemplificándose en el caso de dos sitios de adsorción. Se obtiene un nuevo tipo de isoterma que contiene como casos límites las standards y que puede usarse para ajustar datos experimentales.

REFERENCIAS

- [1] De la CRUZ ALCAZ, J.A.; C. de J. RODRIGUEZ CASTELLANOS Y R. ROQUE-MALHERBE (1989): Surface Science 209. 215-228.
- [2] De la CRUZ ALCAZ, J.A. (1989): Tesis de Doctorado. C. Habana.
- [3] DANNER, R.P. and L.A. WENZEL (Jul.-1969): AIChE Journal 15, 4(515-519).