



MX0100254

**Energía de Activación y Factor de Frecuencia  
de R. Chen en la Ecuación Original de Randall  
y Wilkins Para Cinética de Segundo Orden  
Curva de Emisión Simulada en Álgebra de Microsoft Excel**

**Augusto Moreno y Moreno**

Departamento de Apoyo en Ciencias Aplicadas  
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla  
4 Sur 104, Centro Histórico 72000. Puebla Pue,

**Augusto Moreno Beltrán**

Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Nacional Autónoma de México

**Resumen**

Se presenta en este trabajo la incorporación de los parámetros de energía de activación y factor de frecuencia propuestos por R. Chen <sup>(1,2)</sup> en la formulación original de cinética de segundo orden de Randall y Wilkins, P.W. Levy y Garlick y Gibson <sup>(3,4)</sup> de Randall y Wilkins y P. W. Levy:

$$(T) = n_0 \cdot s \cdot \exp(-E/kT) / (N(1 + n_0 / N) \cdot \int (s / \beta \cdot \exp(-E/kT) dT)^2) \quad (1)$$

Donde :

$n_0, N$  = trampas /cm<sup>3</sup> antes y después del calentamiento;

$s$  = frecuencia asociada a la trampa

$E$  = energía de las trampas

$\beta$  = velocidad de calentamiento

$k$  = constante de Boltzmann

De Reuven Chen:

$$a) \quad E = 2kT_m(1,77T_m/\omega - 1) \quad (2)$$

Donde:

E = energía de la trampa

$t_m$  = temperatura del pico máximo

$\omega$  = diferencia de la temperatura final e inicial del pico

k = constante de Boltzmann ( c.b.)

b

$$(\beta e / s k t_m^2) \exp(e / k t_m) = n_0 (1 + a) \quad (3)$$

donde:

$\beta$  = velocidad de calentamiento

s = frecuencia de la trampa

$t_m$  = temperatura del pico máximo

E = energía de la trampa

k = c.b.

$n_0$  = trampas iniciales

$\Delta = 2k t_m / e$ ; e = energía de la trampa

Se compara la concordancia de los resultados entre el cálculo siguiendo la metodología indicada por R. Chen <sup>(1,2)</sup>; con los obtenidos por la incorporación directa de los indicados anteriormente en a) y b) en la expresión (1) de Randall y Wilkins y P.W. Levy para una curva simulada de emisión termoluminiscente de dos picos:  $t_{m1} = 120$ ;  $t_{m2} = 190$ .

## Teoría

De acuerdo con R. Chen, Garlick y Gibson <sup>(1,3,4)</sup>, la expresión de Randall y Wilkins<sup>(1)</sup> y posterior de P. W. Levy<sup>(5)</sup>, para cinética de segundo orden, para la intensidad máxima esta dada por:

$$I_m = n_0^2 \exp(-E/kT_m) * (1 + (n_0 * \int_0^{t_m} S/\beta * P \exp(-E/kT) dT)^{-2} \quad (4)$$

Diferenciando, igualando a cero y usando la aproximación de la integral anterior como:

$$\int_0^{t_m} \exp(-E/kT) dT = (kT_m^2/E) * \exp(-E/kT_m) (1 - \Delta)$$

Se obtienen las expresiones:

$$(\beta E / S k T_m^2) \exp(E / k T_m) = n_0 (1 + \Delta); = 2 k T_m / E \quad (5)$$

$$S = \beta E / T_m^2 * \exp(E / T_m) * (E/E + 2T_m) \quad (6)$$

Respecto a la determinación de la energía, R. Chen propone:

$$E\omega = C\omega (kTm^{2/\alpha}) - b\omega * (2kTm) \quad (7)$$

$C\omega = 2,52 + 10,2(\mu g - 0,42)$ ;  $\mu g = 0,52$  (para cinética de orden 2

$\omega = T2 - T1$ ;  $b_3 = 1$ ;  $T1$  Y  $T2$  temperaturas inicial y final se tiene:

$$E\omega = 3,54 Tm^2 / (T2 - T1) - 2Tm \quad (8)$$

Las expresiones (6) y (8) son las que se incorporan directamente a la de Randall y Wilkins en álgebra de Excel,

## Resultados

La dependencia del factor de frecuencia en el modelo propuesto se muestra en la figura 1 y en la figura 2, la de la velocidad de calentamiento en dicho modelo.

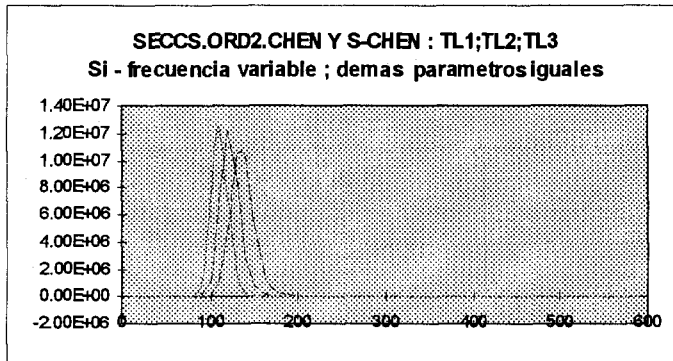


Figura 1

S1 6.59E+9  
S2 6.59E+10  
S3 6.59E+11  
E1 = E2 = E3 = 2,31E+3  
B1 = B2 = B3 = 200  
No1 = No2 = No3 = 2E+5  
N1 = N2 = N3 = 1E+6  
F1 = F2 = F3 = 1  
T1A = T2A = T3A = 110  
T1B = T2B = T3B = 130  
T1m = T2m = T3m = 120  
eV1 = eV2 = eV3 = 1.99

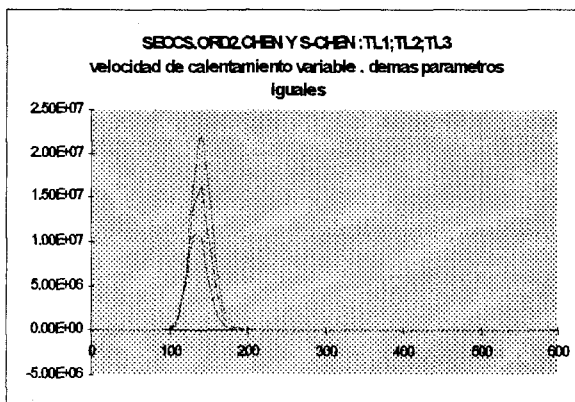


Figura 2

S1 6.59E+9  
E1 = E2 = E3 = 2,31E+3  
B1 = 200  
B2 = 300  
B3 = 400  
No1 = No2 = No3 = 2E+5  
N1 = N2 = N3 = 1E+6  
F1 = F2 = F3 = 1  
T1A = T2A = T3A = 110  
T1B = T2B = T3B = 130  
T1m = T2m = T3m = 120  
eV1 = eV2 = eV3 = 1.99

Una curva simulada de dos picos a las temperaturas de 120 y 190 grados centígrados para una cinética de segundo orden de Randall y Wilkins representada por la suma de dos ecuaciones de la forma de (9), en la que se han incorporado los parámetros de frecuencia (6) y energía (8)

De R.. Chen; se expresa en Microsoft Excel por la ecuación:

$$f(t) = No1 \wedge 2 * Si * Dj / Ni * Fi * (1 + (No1 * Si) / (Ni * Bi) * E_j) \wedge 2 \quad (9)$$

En la figura 3 se muestra la curva simulada arriba indicada con los parámetros que se indican al lado de la misma; así como la suma de gaussianas aa y bb, obtenidas de los valores máximos positivos de la segunda derivada de la curva simulada termoluminiscente.

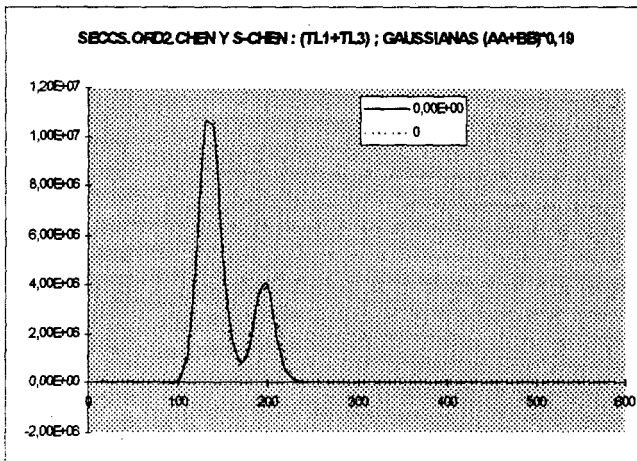


Figura 3

TL1	TL3
E1 2,31E+3	E3 6,01 E+3
B1 200	B3 200
S1 6,59 E+9	S3 1,71 E+15
No1 2E+5	No3 7 E+4
N1 1E+6	N3 1E+5
F1 1	F3 1
T1A 110	T3A 175
T1B 130	T3B 195
T1m 120	T3m 190
eV 1 1,99E-1	eV3 0,5178

### Gaussianas

$$AA = 6,13 E+7 * EXP(-0,004 * (C3-135) \wedge 2)$$

$$BB = 2,1E+7 * EXP(-0,0027 * (C3-196) \wedge 2)$$

Los valores de energía de  $t11 = 0.199$  electronvolts y el de  $t13 = 0.5259$  electronvolts son obtenidos directamente de la solución de la ecuación de Randall y Wilkins a la que se incorporaron los parámetros de frecuencia y energía propuestos por R. Chen, ecuaciones (4) y (3) respectivamente.

Los valores indicados se confirman al usar la expresión:

$$E = 2k * Tm * (1,77 Tm / \omega - 1) \quad (R. Chen)$$

$$k = 1,38 * E-23 J / K^{-1}$$

$$2k = 2 * 1,38 * E-23 J * eV / 1,6 * E-19 J = 1,725 * E-4 eV$$

Primer pico:

$$T1a = 110; T1b = 130, T1m = 120$$

$$E1 = 1,725 * E-4 * 120 * (1,77 * 120 / 20 - 1) = 0,199 \text{ eV}$$

Segundo pico:

$$T3a = 175; T3b = 195; T3m = 190$$

$$E3 = 1,725 * E-4 * 190 * (1,77 * 190 / 20 - 1) = 0,529 \text{ eV}$$

En relación con el factor geométrico  $\mu_g$ , R. Chen establece:

$$\mu_g = \delta / \omega, \text{ donde: } \delta = T_2 - t_m; \omega = T_2 - T_1$$

Pero en este trabajo se propone no usar las temperaturas sino el área integrada entre  $t_2$ :  $t_m$  para  $\delta$  y  $t_2$ :  $t_1$  para  $\omega$

En la figura 3 se muestra la curva termoluminiscente simulada así como la suma de gaussianas  $aa + bb$ , obtenidas de los valores máximos positivos de la segunda derivada de la primera <sup>(6, 7)</sup>.

En la tabla 1 se muestran los valores de temperatura vs los correspondientes de las áreas de las gaussianas AA Y BB producto de la deconvolución de la curva termoluminiscente propuesta en los rangos que se listan:

Para la gaussiana AA:

RANGO	TEMP	VALOR INTEGRADO
0 A $T_m$	0 a 130	8,59 E+07
$\delta = T_m$ a $T_2$	130 a 210	8,59 E+07
$\omega = 2 * (8,5E+07) = 1,72E+08$		

$\mu_g = \delta / \omega = 8,59E+07 / 1,72E+08 = 0,50$ ; valor  $r$  que concuerda con el propuesto propuesto por Chen de 0.52.

## Conclusiones

La incorporación de los parámetros de frecuencia y energía de R. Chen en la expresión original de Randall y Wilkins y P. W. Levy, facilitan el análisis de curvas de emisión termoluminiscente y realizar su deconvolución en expresiones gaussianas.

## Referencias

- 1) J. T. Randall and M. H. F. Wilkins, *Proc. Roy. Soc. A.184*, 365-390 (1945)
- 2) *Thermoluminescence Studies Having Applications to Geology and Archaeometry*. *Pact Journal*. Oxford University. U.K. 1983

- 3) R. Chen, *Glow Curves With General Order Kinetics*. *J. Electrochem. Soc.* 1254-1257 1969.
- 4) R. Chen, *On the Calculation of Activation Energies and Frequency Factors from Glow Curves*. *J. Appl. Phys.* 570-585. Vol. 40, Num.2
- 5) Rivera, J, Azorín, C. Falcony Y Otros. *Determinación de los Parámetros Cinéticos de la Curva TL de ZrO<sub>2</sub>*. *Tb. I Conf. Intern. XI Congreso. Nac. Dosimetría Estado Sólido.* 51-55, 1998.
- 6) G.F. J. Garlick and F. Gibson, *Proc. Phys. Soc.* 1948-
- 7) Moreno M. Augusto y Moreno Beltrán Augusto. *Deconvolución de la Curva de Emisión Termoluminiscente.*, L Conferencia Internacional y XI Congreso Nacional de Dosimetría de Estado Sólido.

Tabla 1

TEMP	GAUSSAA	GAUSSB
0	0	0
10	4,41E-20	5,69E-34
20	6,51E-16	1,00E-29
30	4,32E-12	1,02E-25
40	1,29E-08	6,1
50	1,72E-05	2,12E-18
60	1,04E-02	4,30E-15
70	2,80E+00	5,08E-12
80	3,41E+02	3,50E-09
90	1,86E+04	1,40E-06
100	4,56E+05	3,28E-04
110	5,03E+06	4,46E-02
120	2,49E+07	3,54E+00
130	5,55E+07	1,64E+02
140	5,55E+07	4,42E+03
150	2,49E+07	6,93E+04
160	5,03E+06	6,35E+05
170	4,56E+05	3,38E+06
180	1,86E+04	1,05E+07
190	3,41E+02	1,91E+07
200	2,80E+00	2,01E+07
210	1,04E-02	1,24E+07
220	1,72E-05	4,43E+06
230	1,29E-08	9,26E+05
240	4,32E-12	1,13E+05
250	6,51E-16	8,00E+03
260	4,41E-20	3,31E+02
270	1,34E-24	7,96E+00
280	1,83E-29	1,12E-01
290	1,13E-34	9,14E-04
300	3,11E-40	4,36E-06
310	3,86E-46	1,21E-08
320	2,15E-52	1,96E-11
330	5,39E-59	1,85E-14
340		