



MX0400330

ESTADÍSTICA DE FERMIONES EN EL MODELO DE RANDALL – WILKINS PARA CINÉTICA DE ORDEN GENERAL.

Benjamín Nieto Hernández¹, Guillermo A. Vázquez Coutiño², Juan Azorín Nieto¹

¹Departamento de Física, ²Departamento de Química

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

09340 México, D.F. México

Resumen

Como un planteamiento teórico del fenómeno de termoluminiscencia (TL), se estudia el comportamiento de los sistemas formados por fermiones que se relacionan con este fenómeno al establecer una generalización del modelo de Randall–Wilkins, tanto para una cinética de primer orden como para una de orden general (ecuación de May and Partridge) en la que consideramos una estadística de Fermi – Dirac; como consecuencia de este estudio se manifiesta una nueva variable: el potencial químico, y además se establece su relación con algunas de las otras magnitudes ya conocidas en TL.

Abstract

As a theoretical raising of the termoluminiscencia phenomenon (TL), we study the behavior of the systems formed by fermions, which are related with this phenomenon establishing a generalization of the Randall–Wilkins model, as for first order kinetics as for general order (equation of May and Partridge) in which we consider a of Fermi–Dirac statistics. As consequence of this study a new variable is manifested: the chemical potential, also we establish its relationship with some of the other magnitudes already known in TL.

Introducción

Como se considera convencionalmente en la teoría de Randall-Wilkins^{1,2,5}, la energía térmica de los electrones atrapados obedece una distribución del tipo de Maxwell-Boltzmann, la probabilidad p , de que un portador de carga escape de la trampa se calcula mediante^{6,8}

$$p = s_B \exp(-E/kT) \quad (1)$$

La intensidad de la termoluminiscencia (TL) cuando se considera la estadística de Fermi-Dirac en una cinética de primer orden puede calcularse como⁹

$$I_F = -c \frac{dn}{dt} = ncP_F = ncs_F \frac{1}{1 + \exp[(1/kT)(E - \mu)]} \quad (2)$$

donde se ha utilizado el subíndice F para denotar la estadística de Fermi-Dirac; además, en lo que sigue supondremos para simplificar la teoría que $c=1$.

Obteniéndose para I_F :

$$I_F = n_0 s_F \left\{ \frac{1}{1 + \exp[(1/kT)(E - \mu)]} \right\} \exp \left[\frac{-s_F}{\beta} \int_{T_0}^T \frac{dT}{1 + \exp[(1/kT)(E - \mu)]} \right] \quad (3)$$

donde n_0 = concentración inicial de electrones atrapados, T_0 = temperatura de precalentamiento, s_F = factor de frecuencia de Fermi-Dirac, μ = potencial químico, β = rapidez de calentamiento, k = constante de Boltzmann ($8.17 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$) ó ($1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$), y E = energía de activación. Es claro que I_F no sólo depende de la temperatura y de la energía E , sino también del potencial químico μ .

Comparación con datos experimentales

Para comparar nuestro modelo con datos experimentales se utilizan los datos obtenidos¹⁰ de las lecturas de dosímetros de $\text{ZrO}_2:\text{Eu}+\text{PTFE}$, expuestos individualmente durante 3 minutos a luz UV (260 nm). Las lecturas se realizaron en un equipo Harshaw 4000, con una temperatura de precalentamiento de $T_0 = 50^\circ\text{C}$ aumentándola hasta una temperatura máxima de 300°C , a una velocidad $\beta = 10^\circ\text{C /s}$; obteniéndose así la curva TL. Las curvas TL presentaron dos picos a 100 y a 170°C respectivamente siendo este último el correspondiente a la mayor intensidad, como se muestra en la figura 1

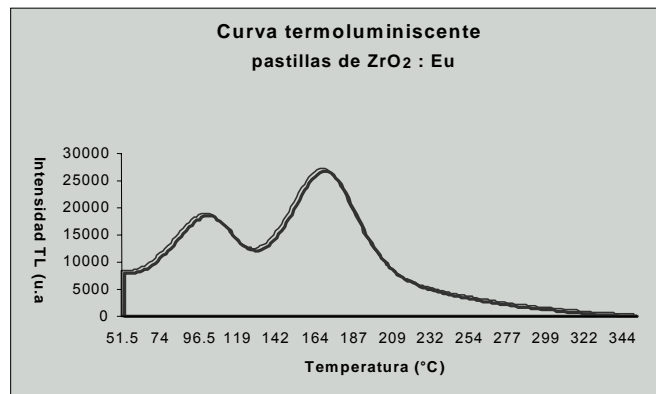


Fig. 1. Curva TL de ZrO_2 irradiado con UV

En la figura 2 se muestra una gráfica de la ecuación (3), calculada numéricamente, correspondiente al segundo pico de 170 °C. Usando el método de Lushchik¹¹ calculamos los valores de $E = 0.092$ eV y de $s_F = 200.95$ s⁻¹ para una cinética de primer orden con $n_0 = 1$ (unidades arbitrarias) y $\mu = 0$.

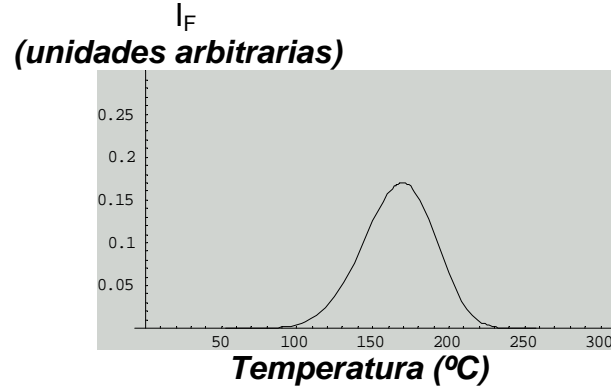


Fig. 2. Gráfica numérica de la ecuación 3

Extensión del modelo a cinética de orden general

Para cinética de orden general b ($b \neq 1$), con la distribución de Fermi - Dirac, tenemos que la intensidad es:

$$I_F = -\frac{dn}{dt} = n^b P_F = n^b s'_F \frac{1}{1 + \exp[(1/kT)(E - \mu)]} \quad (4)$$

Si se eleva la temperatura del material bajo estudio en forma lineal, se tiene:

$$dt = \frac{dT}{\beta} \quad (5)$$

con las ecuaciones (4) y (5), e integrando obtenemos:

$$n = \left[n_0^{(1-b)} + (b-1) \frac{-s'_F}{\beta} \int_{T_0}^T \frac{dT}{1 + \exp[(1/kT)(E - \mu)]} \right]^{\frac{1}{1-b}} \quad (6)$$

de donde con $s_F = s'_F n_0^{b-1}$

$$I_F = n_0 s_F \left\{ \frac{1}{1 + \exp[(1/kT)(E - \mu)]} \right\} \left[1 + \frac{s_F}{\beta} (b-1) \int_{T_0}^T \frac{dT}{1 + \exp[(1/kT)(E - \mu)]} \right]^{1-b} \quad (7)$$

que es la ecuación de May and Partridge⁴ con una estadística de Fermi – Dirac.

Variación del potencial químico en la ecuación de Randall - Wilkins con la estadística de Fermi Dirac.

Utilizando la misma ecuación con los mismos valores experimentales anteriormente mencionados para el dosímetros de ZrO₂:Eu+PTFE, se hicieron las gráficas correspondientes variando los valores de μ (que para este caso suponemos que varía muy poco con la temperatura) como μ (eV) = -0.0184, -0.0092, 0, 0.0092, 0.0184, vistas de derecha a izquierda respectivamente en la figura 3.

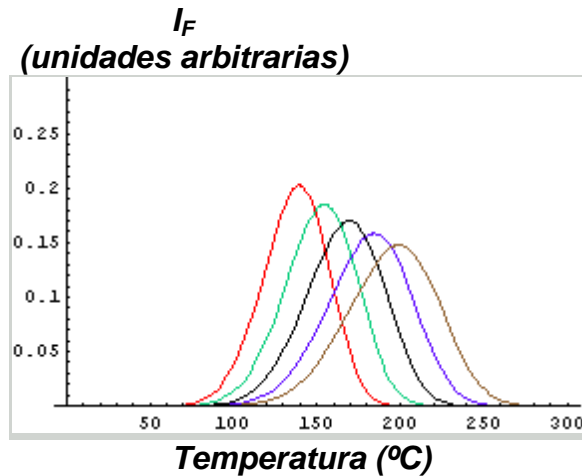


Fig. 3.

La temperatura máxima T_m en el pico correspondiente a la ecuación (3) (temperatura a la que por conveniencia también denotaremos por $T_F = T_m$) se obtendrá a partir del logaritmo de I_F , con lo que para el máximo de la curva TL hacemos,

$$\frac{d \ln I_F}{dT} = 0 \quad (8)$$

si la variación del potencial químico respecto de la temperatura es suficientemente pequeña como para considerarlo constante dentro del intervalo de variación correspondiente tenemos que⁹,

$$\frac{\beta(E - \mu)}{kT_F} = s_F \exp\left[-\frac{E - \mu}{kT_F}\right] \quad (9)$$

ecuación que se reduce al resultado clásico de Randall-Wilkins cuando el potencial químico $\mu = 0$, ésto es

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \exp\left[-\frac{E}{kT_m}\right] \quad (10)$$

Ahora para el caso más general en que el potencial químico varíe con el tiempo, de la ecuación (3) y (8) obtenemos

$$\frac{d\mu}{dT} = \frac{s_F kT_F}{\beta} \exp\left[\frac{E - \mu}{kT_F}\right] - \frac{E - \mu}{kT_F} \quad (11)$$

y si hacemos

$$A \equiv \frac{-E}{kT_F} \quad (12)$$

entonces la ecuación diferencial de μ para la intensidad máxima es

$$\frac{d\mu}{dT} = \left(\frac{s_F kT_F}{\beta} \exp A\right) \exp \frac{\mu}{kT_F} + \frac{\mu}{kT_F} + A . \quad (13)$$

Análisis de Resultados y Conclusiones

Se ha obtenido la expresión (7) que corresponde a una relación general de probabilidades de recombinación y reatrapamiento, esta ecuación junto con la ecuación (3) para cinética de primer orden, establecen una dependencia entre la intensidad de emisión y el potencial químico del sistema⁴.

Se aprecia que la figura 2, obtenida por primera vez de la ecuación de Randall-Wilkins con una estadística de Fermi-Dirac, corresponde muy bien con el segundo pico de la curva experimental de la figura 1.

Conforme aumenta el potencial químico aumenta la cantidad de electrones que se liberan de las trampas a temperaturas cada vez menores como se observa en la figura 3, lo cual se describe también en la teoría clásica de Randall-Wilkins⁴ al disminuir la energía térmica para liberar los electrones en los estados metaestables. Al parecer el potencial químico da una idea sobre cuánta “tendencia de escape”³ tienen los electrones de las trampas en los estados metaestables.

Hasta ahora hemos obtenido una expresión para cinética de primer orden de la variación del potencial químico respecto de la temperatura (ecuación 13) para la intensidad del pico de la curva TL, esta variación está en función de la temperatura correspondiente al pico, del factor de frecuencia y de la energía de activación.

La nueva variable que aparece en la teoría de Randall-Wilkins con una estadística de Fermi-Dirac, es el potencial químico. Podemos afirmar que en la medida que entendamos el significado de esta variable nos acercaremos a la comprensión del comportamiento desde un punto de vista cuántico del fenómeno de la termoluminiscencia

Referencias

1. Azorín-Nieto, J., (1990), *Luminescence Dosimetry. Theory and Applications*, Ediciones Técnico Científicas S.A. de C.V., México.
2. Azorín, Juan, (1986), *Determination of Thermoluminescence Parameters from Glow Curves- I. A Review*, Nucl. Tracks, Vol. 11 , No. 3, pp. 159-166 , Int. Radiat. J. Appl. Instrum. Part. D.
3. Castellan Gilbert W., (1987), *Fisicoquímica*, Addison-Wesley Iberoamericana.
4. Chen Reuven, McKeever, (1997), *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*, Word Scientific.
5. Furetta, C., *Thermoluminescence*, (1998), La Rivista del Nuovo Cimento, Vol. 21, Serie 4, No. 2, pp. 1-62.
6. García-Colín Scherer, L.,(1995), *Termodinámica Estadística*, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

7. Glasstone, S., Laidler, K. J., Eyring, H., (1941), *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill Book Company, Inc.
8. McQuarrie, D. A., (1973), *Statistical Thermodynamics*, University Science Books.
9. Nieto Hernández B., Azorín Nieto J., Vázquez Coutiño G.A., (2002), *Interpretación de la Curva Termoluminiscente mediante una distribución de Fermi-Dirac*, Memorias de la V Conferencia Internacional y el XV Congreso Nacional sobre Dosimetría de Estado Sólido, México, pp. 173-177.
10. Nieto Hernández B., Azorín Nieto J., Rivera Montalvo T., (2002), *Determinación de los parámetros de las trampas en dosímetros termoluminiscentes de ZrO₂:Eu + PTFE*, Memorias de la V Conferencia Internacional y el XV Congreso Nacional sobre Dosimetría de Estado Sólido, México, pp. 31-35.
11. T. Rivera, J. Azorín, C. Falcony, E. Martínez y M. García. *Determination of thermoluminescence kinetic parameters of terbium-doped zirconium oxide* Radiation Physics and Chemistry 61 (2001) 421-423, Pergamon.