

00382
1

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO 29
FACULTAD DE CIENCIAS

ANIQUILACION DEL POSITRON
Y DEL
POSITRONIO EN SISTEMAS COLOIDALES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS, ESPECIALIDAD FISICA

P R E S E N T A

LUZ ALICIA FUCUGAUCHI DE SANTIAGO

México, D. F.

165
165

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1980



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

C O N T E N I D O

INTRODUCCION 1

CAPITULO I

I LA ANIQUILACION DEL POSITRON Y DEL POSITRONIO EN SISTEMAS MICELARES

I.1 INTRODUCCION 10

I.2 PARTE EXPERIMENTAL

LA ANIQUILACION DEL POSITRON Y
DEL POSITRONIO EN EL ESTUDIO DE
MICELAS INVERSAS FORMADAS EN SO-
LUCIONES DE CARBOXILATOS DE AL-
QUIL AMONIO EN SOLVENTES NO PO-
LARES 13

I.2.1 REACTIVOS EMPLEADOS Y
PREPARACION DE LAS SOLU-
CIONES 13

I.2.2 PREPARACION DE LAS MUES-
TRAS EN ESTUDIO 14

I.2.3 MEDICION DE LOS LAPROS
DE VIDA DEL POSITRON 15

I.2.4 METODO GENERAL DE ANA-
LISIS DE DATOS 15

I.2.5 LA ANIQUILACION DEL POST-
TRON APLICADA AL ESTUDIO

	<u>DEL EFECTO DE LA LONGITUD DE LA CADENA HIDROCARBONADA DEL SURFACTANTE EN EL MECANISMO DE AGREGACION MICELAR</u>	16
	<u>I.2.5.a Resultados y Discusión</u>	16
I.2.6	ESTUDIO DEL EFECTO DE LA LONGITUD Y DE LA ESTRUCTURA DE LA CADENA HIDROCARBONADA DEL ION CARBOXILATO DEL SURFACTANTE EN EL MECANISMO DE AGREGACION MICELAR OBSERVADO POR LA ANIQUILACION DEL POSITRON	19
	<u>I.2.6.a Resultados y Discusión</u>	19
I.2.7	MEDICION DE LOS LAPROS DE VIDA DEL POSITRON PARA DETERMINAR LA INFLUENCIA DEL SOLVENTE EN EL MECANISMO DE AUTOASOCIACION MOLECULAR	19
	<u>I.2.7.a Resultados y Discusión</u>	21
I.2.8	ESTUDIO DEL EFECTO CAUSADO EN EL MECANISMO DE AUTOASOCIACION MOLECULAR POR LA INTRODUCCION DE UN GRUPO NITRO EN LA POSICION PARA DEL DABz POR TECNICAS DE ANIQUILACION DEL POSITRON	22
I.4	<u>CALCULO DE LA CONCENTRACION MICELAR CRITICA APLICANDO EL MODELO BASADO EN LA CAPTURA DE LOS POSITRONES O DE LOS ATOMOS DE POSITRONIO ENERGETICOS POR LOS AGREGADOS MICELARES</u>	23
I.3.2	CALCULO DE LA CONCENTRACION MICELAR CRITICA EN MICELAS ACUOSAS POR EL MODELO DE LA INTERACCION MICELAR-POSITRON ENERGETICO	26

I.4.2	CALCULO DE LA CONCENTRACION MICELAR CRITICA DE MICELAS INVERSAS POR EL MODELO DE INTERACCION MICELA POSITRON ENERGETICO	29
-------	---	----

CAPITULO II

II LA ANIQUILACION DEL POSITRON Y DEL POSITRONIO EN MICROEMULSIONES

II.1	INTRODUCCION	
II.2	PART E EXPERIMENTAL	
II.2.1	REACTIVOS EMPLEADOS	36
II.2.2	PREPARACION DE LAS SOLUCIONES	37
II.2.3	MEDICION DE LOS LAPROS DE VIDA DEL POSITRON	38
II.2.4	PREPARACION DE LAS MUESTRAS PARA LA MEDICION DE LOS LAPROS DE VIDA DEL POSITRON	38
II.2.5	METODO GENERAL DE ANALISIS DE DATOS	39
II.2.6	CORRELACION ENTRE EL CONTENIDO DE AGUA EN LAS MICELAS INVERSAS Y LOS PARAMETROS DE ANIQUILACION DEL POSITRON	40

II.2.6	LA ANIQUILACION DEL POSITRON APLICADA AL ESTUDIO DEL EFECTO DEL CONTENIDO DE AGUA EN SOLUCIONES MICELARES INVERSAS DE AOT EN ISOCTANO Y EN HEPTANO	41
II.2.6.a	<u>Resultados y Discusión</u>	42
II.2.7	EFEECTO DEL CONTENIDO DE AGUA EN SOLUCIONES MICELARES INVERSAS DE TRITON X-100-PENTANOL EN CICLOHEXANO ESTUDIADO POR MEDICION DE LOS LAPROS DE VIDA DEL POSITRON	43
II.2.7	<u>Resultados y Discusión</u>	44
II.2.8	ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE LAS MICROEMULSIONES POR TECNICAS DE ANIQUILACION DEL POSITRON	46

CAPITULO III

III. DISCUSION Y CONCLUSIONES

III.1	D I S C U S I O N	51
III.1.1	DE LA ANIQUILACION DEL POSITRON Y DEL POSITRONIO EN SISTEMAS MICELARES	51
III.1.2	DE LA ANIQUILACION DEL POSITRON Y DEL POSITRONIO EN MICROEMULSIONES	60

REFERENCIAS

APENDICE A

A PRINCIPIOS TEORICOS SOBRE EL POSITRON
Y EL POSITRONIO

A.1	EL POSITRON	73
	A.1.1 <u>PROPIEDADES</u>	73
	A.1.2 CARACTERISTICAS DE ANIQUILACION	75
A.2	EL POSITRONIO	86
	A.2.1 FORMACION Y PROPIEDADES	86
	A.2.2 ESTADOS BASE	87
	A.2.3 EXTINCION	95
	A.2.3.a <u>Aniquilación por secuestro</u>	97
	A.2.3.b Por conversión de espín	99
	A.2.3.c Por reacciones químicas	103
A.3	MODELOS DE FORMA CION DE POSITRO- NIO	105
	A.3.1 MODELO DE ORE	105

A.3.2	MODELO MODIFICADO DE ORE	117
A.3.3	MODELO DE "SPUR"	118
A.2.4	MODELO MODIFICADO DE "SPUR"	122
A.4	<u>INTERACCIONES DEL POSITRONIO CON LA MATERIA</u>	126

APENDICE B

B	TECNICAS EXPERIMENTALES EMPLEADAS	
B.1	<u>FUENTES DE POSITRONES</u>	132
	B.1.2 CALIBRACION DE LAS FUENTES	133
B.2	<u>MEDICION DE LOS LAPROS DE VIDA DEL POSITRON</u>	138
	B.2.1 SISTEMA RAPIDO-LENTO DE COINCIDENCIAS Y-Y	144
	B.2.2 SISTEMA RAPIDO DE COINCIDENCIAS Y-Y	149
	B.2.3 CALIBRACION DE LOS SISTEMAS DE COINCIDENCIAS Y-Y	153
B.3	<u>ESPECTRO DE LOS LAPROS DE VIDA DEL POSITRON</u>	160
B.4	<u>METODO GENERAL DE ANALISIS DE DATOS</u>	161
B.5	<u>PREPARACION Y DESGASIFICACION DE LAS MUESTRAS</u>	163

I N T R O D U C C I O N

I N T R O D U C C I O N

En 1929, Dirac¹ logró formular una teoría que unificó los principios de la mecánica cuántica con la relatividad de Einstein y obtuvo así, una descripción matemática completa de los electrones. Sin embargo, en esta teoría apareció una posibilidad nueva, inesperada y difícil de interpretar, según la cual, los electrones libres podrían encontrarse en una infinidad de estados de movimiento con energía negativa. Esta posibilidad no tenía cabida ni explicación dentro de la física conocida hasta entonces.

La solución a esta dificultad la encontró el propio Dirac al postular que, todos estos estados de movimiento con energías negativas están ocupados por electrones que llenan el espacio pero que, sin embargo, no pueden observarse debido al principio de exclusión de Pauli: sólo aquellos estados de energía negativa que no están ocupados es decir, las "burbujas" del mar de Dirac, se manifiestan como partículas que se mueven con energía positiva, con masa, espín y carga eléctrica de igual magnitud que los del electrón pero la última de signo positivo.

La hipótesis de Dirac fue recibida con escepticismo

por los científicos de su época que la calificaron de ridícula y sin sentido pero, tres años después, Anderson² observó por primera vez, en el espectro de la radiación cósmica, los POSITRONES de Dirac. Este descubrimiento transformó el escepticismo inicial en una aclamación universal que marcó el principio de una nueva era en la física.

En 1934, Mohorovicic³ postuló que el electrón y el positrón podían formar un sistema ligado electrón-positrón, pero fue hasta 1942, cuando Ruark⁴ sugirió que el estado ligado electrón-positrón era un átomo al que designó con el nombre de POSITRONIO. El símbolo Ps apareció por primera vez en el trabajo de McGervey y Bennedetti⁵.

Finalmente, en 1951, Deutsch,^{6,7} al descubrir que en varios gases, los espectros de vida de los positrones presentaban más de una componente y que éstos cambiaban sus lapsos de vida y su intensidad relativa dependiendo del tipo de gas y de la presión del mismo, confirmó plenamente la existencia del positronio.

Cada uno de los mecanismos de aniquilación de los positrones lentos informa acerca de las propiedades del medio en que ocurre la aniquilación. En el caso de la aniquilación por colisiones "casi libres" la correlación angular entre los cuantos de la aniquilación, da una caracterización

directa de la distribución de los electrones de conducción o de valencia y revela la naturaleza de esa distribución y la manera como la misma cambia con las transiciones de fase.

La formación de positronio, su lapso de vida y el mecanismo de su aniquilación, están determinados por el estado físico y químico del mismo medio que lo rodea por lo que, el positronio puede emplearse para la investigación de las propiedades de la materia, así como de los procesos químicos y físicos que se efectúan en ella.^{8, 10, 32, 34}

La probabilidad de formación de positronio que está íntimamente relacionada con la intensidad de la componente de vida larga en el espectro de lapsos de vida del positrón, I_2 , también responde sensiblemente a los cambios estructurales del micromedio en el que se forma el positronio, tales como las transiciones entre fases mesomórficas de cristales líquidos, las transformaciones vítreas en polímeros y los cambios de agregación o mecanismos de autoasociación de los sistemas micelares y de microemulsiones.

La formación de positronio y sus subsecuentes reacciones se identifican midiendo los lapsos de vida del positrón por técnicas de coincidencia γ - γ rápida. Las variaciones de esos parámetros de aniquilación del positrón pueden correla-

cionarse con los cambios estructurales que ocurren en un micromedio en función de su composición.

En este trabajo, se describe la aniquilación del positrón y la formación y subsecuente extinción del positronio en algunos sistemas coloidales tales como micelas acuosas, micelas inversas y algunos sistemas micelares que al agregarles agua cambian de estructura para formar micelas "hinchadas" y posteriormente, microemulsiones.¹¹⁻³⁴

Se seleccionaron estos sistemas, dada la importancia que han alcanzado actualmente como solubilizantes y catalizadores en la industria química, en procesos de detergencia, en la recuperación (terciaria) del petróleo, para mejorar el octanaje de las gasolinas y para combatir la contaminación del ambiente marino por derrames de petróleo. Estos compuestos se están usando como modelos para estudiar reacciones fotoquímicas, en un intento de utilizar la energía solar para causar la electrólisis del agua produciendo así, hidrógeno que pueda ser empleado como combustible.

Dada su semejanza con la agregación natural de las biomembranas, las micelas inversas se utilizan como modelos para estudiar procesos biológicos.¹⁰⁻³⁴

Al medir los lapsos de vida del positrón y del positronio, se ha podido determinar el mecanismo de autoasociación de varios sistemas micelares inversos¹¹ en función de la concentra

ción del surfactante, las transiciones que estos sistemas experimentan cuando se les añade agua a diferentes proporciones hasta formar micelas "hinchadas", y cómo éstas bruscamente sufren otro rearme en su agregación para convertirse en microemulsiones.¹¹⁻¹⁴

El agua contenida en las microemulsiones va cambiando de estructura al aumentar su concentración, desde la forma esférica, pasando por cilíndrica hasta agua laminada.

Todos estos cambios tan sutiles pueden detectarse en los sistemas coloidales investigados en este trabajo como cambios abruptos en los valores de la intensidad de la componente de vida larga I_2 , que está íntimamente relacionada con la probabilidad de formación del orto-positronio (o-Ps) termalizado.

Se sabe que, a concentraciones altas de ciertas soluciones de surfactante pueden alcanzarse estructuras líquidas cristalinas. Estas variaciones casi imperceptibles en la microestructura de las soluciones micelares y las transiciones mesomórficas de los cristales líquidos, pueden observarse también por técnicas basadas en los procesos de aniquilación del positrón y del positronio.

La sensibilidad de estos procesos ha permitido probar, como se describe con detalle en el Capítulo III (III.1), que la teoría formulada por Muller,¹³ para clasificar los sistemas surfactante-solvente de acuerdo al mecanismo de su

asociación no es correcta. Muller ha postulado que los sistemas surfactante-solvente, en los que se forman micelas, pueden clasificarse en dos tipos de acuerdo con su mecanismo de agregación. Al aumentar la concentración del surfactante en esos sistemas, en un caso, el cambio de las propiedades de la solución debiera ser gradual mientras que en el otro, abrupto.

En este trabajo, se midieron los lapsos de vida del positrón en los sistemas que, de acuerdo con Muller, son típicos de esos mecanismos. Se observó que la autoasociación de las moléculas del surfactante ocurre del mismo modo en ambos casos en contradicción con la predicción de Muller.^{11-17, 20-28}

Las investigaciones realizadas en esta tesis han revelado que los sistemas micelares inversos estudiados, en los que no existen anillos aromáticos tanto en el surfactante como en el solvente, el mecanismo de agregación micelar ocurre como un cambio de fase que se detecta por una caída abrupta en los valores de I_2 .^{11-17, 20-28, 36}

Este comportamiento hace que la aniquilación del positrón sea una técnica muy exacta para determinar concentraciones micelares críticas CMC en micelas acuosas y en inversas.

En el caso de las microemulsiones investigadas aquí, los parámetros de aniquilación del positrón y del positronio, mostraron claramente que el proceso de autoasociación y el rearrreglo en la agregación así como los cambios en la estructura del

agua contenida en estos sistemas se detectan siempre como variaciones abruptas en la probabilidad de formación de orto-positronio termalizado I_2 .

Los cambios bruscos en I_2 , que señalan modificaciones en la agregación o rearrreglos estructurales en todos los sistemas coloidales estudiados, se explican a través del modelo de "spur" para la formación de positronio y por la captura de los positrones y de los átomos energéticos de positronio por los agregados micelares.

Para aquellos sistemas micelares en los que el mecanismo de autoasociación no ocurre como un cambio de fase y, por lo tanto, la concentración micelar crítica no puede observarse, en esta tesis se desarrolló un modelo basado en la interacción de los positrones o de los átomos de positronio energéticos con las micelas que permite calcular la concentración mínima de surfactante a la que se forman éstas.

Los valores calculados de la concentración mínima para micelas acuosas de dodecilsulfato de sodio concuerdan muy bien con los valores medidos que se reportan aquí.

El mismo modelo se empleó con éxito para calcular la concentración mínima a la que se forman micelas inversas en varios sistemas. Los valores así calculados están de acuerdo con los resultados experimentales de este trabajo.

Los resultados obtenidos en este estudio muestran la importancia que los procesos de aniquilación del positrón y de formación y subsecuente extinción del positronio tienen en el estudio de los mecanismos de autoasociación, de los arreglos en la agregación y de las transiciones estructurales en sistemas micelares y en microemulsiones.

El positrón nació como una idea, su existencia demostró, una vez más, el poder de predicción de las ideas abstractas de la ciencia. El conocimiento actual de esta partícula, de sus características de aniquilación y de los procesos de formación y de extinción del positronio, constituyen una técnica poderosa que permite estudiar las propiedades de la materia, entender fenómenos de la física contemporánea, dilucidar mecanismos en físico-química y obtener un mayor conocimiento de las funciones biológicas. Aún cuando todavía quedan muchas incógnitas por despejar en este campo, el gran potencial que ofrecen estos procesos para llegar al entendimiento de numerosos y variados problemas proyecta, desde ahora, su trascendencia en el futuro desarrollo de la ciencia.

C A P I T U L O I

I. LA ANIQUILACION DEL POSITRON Y DEL POSITRONIO EN SISTEMAS MICELARES

I.1 INTRODUCCION

Los sistemas micelares han alcanzado actualmente gran importancia por la aplicación que tienen en la industria química, esencialmente, en los procesos que involucran polimerización como es el caso de los elastómeros (hules sintéticos), resinas (plásticos) y fibras sintéticas, entre otros.

Desde el punto de vista técnico y biológico la propiedad más significativa de las soluciones micelares es, probablemente, la de solubilizar substancias que son insolubles (o muy poco solubles en agua) en agua.³⁷

Los estudios sobre catálisis micelar son interesantes, no solamente por el empleo que tienen en los procesos químicos sino también, por su semejanza con los procesos enzimáticos.

El término micela fue introducido por McBain³⁸ en 1913 para describir la formación de partículas coloidales en detergentes y jabones.

En relación con el fenómeno de autoasociación, una micela se define como un agregado de moléculas de surfactante que comienza a formarse a una cierta concentración mínima del

----- mismo, denominada concentración micelar crítica, CMC.

Los surfactantes son sustancias amifílicas, es decir, que poseen al mismo tiempo, una parte hidrofílica y otra hidrofóbica.

Para que una micela tenga buenas características, debe poseer un número de agregación grande y una separación efectiva entre la parte hidrofílica y la hidrofóbica.

A bajas concentraciones, una solución acuosa de surfactante se comporta esencialmente como cualquier electrolito fuerte. A concentraciones altas, puede asumirse que un incremento en la concentración del surfactante conduce a la formación de la cantidad correspondiente de micelas mientras que, la concentración del monómero permanece prácticamente independiente de la del surfactante.³⁷

En la figura 1 se muestra un esquema de una micela acuosa en la que los grupos polares (parte hidrofílica) de las moléculas del surfactante se orientan hacia el agua, mientras que, las cadenas hidrocarbonadas (parte hidrofóbica) se dirigen hacia el centro del agregado.

En la estructura de las micelas inversas (figura 2), los grupos iónicos del surfactante se encuentran rodeando un centro coloidal polar y las cadenas de hidrocarburos se orientan hacia el solvente polar y están completamente rodeadas por el mismo.

FASE
ACUOSA

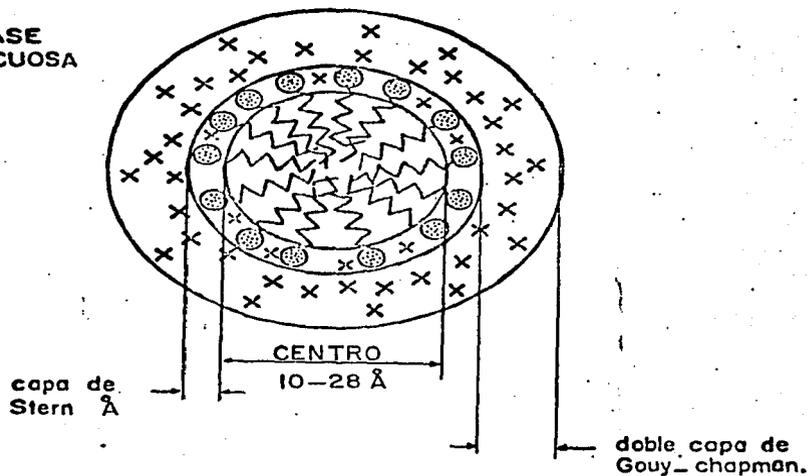


Figura 1.-Representación esquemática de las regiones de una micela iónica esférica. Los contraines (X), las cabezas de grupo O y las cadenas hidrocarbonadas () se indican para denotar sus localizaciones relativas pero no sus números, distribución o configuración.³⁸

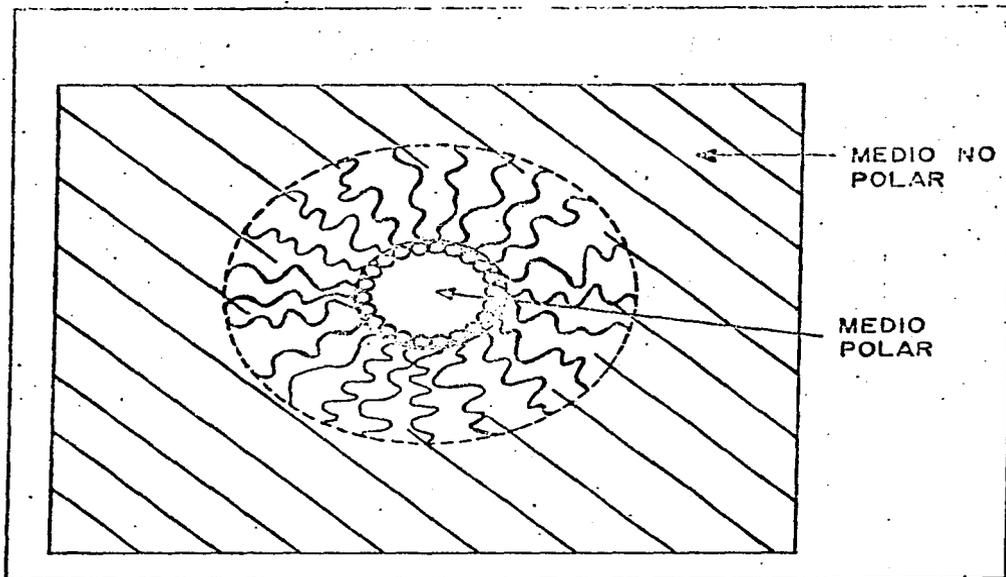


Figura 2.- Representación esquemática de una micela inversa. Los grupos iónicos del surfactante se encuentran rodeando un centro coloidal polar y las cadenas hidrocarbonadas se encuentran orientadas y rodeadas por el solvente no polar.^{3,4}

Las micelas inversas han alcanzado gran importancia como catalizadores en reacciones químicas y biológicas por lo que, es esencial obtener información adicional acerca de las propiedades de estos agregados de surfactantes en solventes orgánicos así como del efecto de aditivos en su formación y en su estructura.

Existen dos modelos para explicar el mecanismo de auto asociación de las micelas:

El modelo de equilibrio múltiple desarrollado por Kertes⁴⁷ en el que se supone que el mecanismo de agregación de las moléculas de surfactante ocurre paulatinamente, en un número indefinido de pasos de asociación monómero \rightleftharpoons dímero \rightleftharpoons trímero \rightleftharpoons ... \rightleftharpoons polímero a medida que se aumenta la concentración del surfactante y por consiguiente, las propiedades de la solución cambian gradualmente.

El segundo modelo, postulado por Eicke⁴⁸ es el de pseudo-fase, que asume que el mecanismo de autoasociación micelar se efectúa por una pseudo transición de fase, es decir, a la concentración micelar crítica, CMC, se observa un cambio abrupto en las propiedades de la solución.

Según Eicke, las moléculas de surfactante o los agregados premicelares (dímeros, trímeros, etc) tienen un arreglo lineal hasta que, a una cierta concentración del surfactante, (CMC) cambia bruscamente a una estructura cíclica:

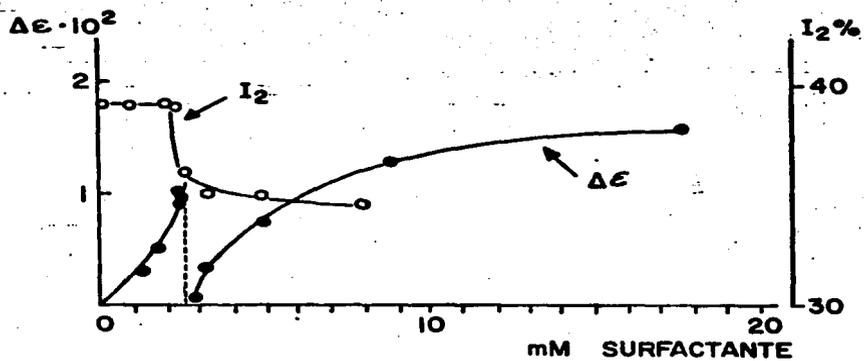


Figura 3. Intensidad de la componente de vida larga I_2 e incremento dieléctrico vs concentración del surfactante en el sistema AOT - benceno.



Mientras que existe una amplia evidencia de que en los sistemas micelares acuosos (figura 1) la agregación puede estar caracterizada por una asociación tipo monómero-polímero^{3 6-4 5} como lo predice el modelo de pseudo fase, todavía existe una considerable incertidumbre acerca de si este mecanismo prevalece en los sistemas micelares inversos o si en este caso, puede aplicarse el modelo de equilibrio múltiple.

Se ha demostrado que este último mecanismo es aplicable a soluciones de propionato de dodecilamonio (DAP) en benceno y en ciclohexano por el método de osmometría de presión de vapor. Por otra parte, los trabajos de Ache et al utilizando la técnica de aniquilación del positrón^{10-34 57-59} muestran una discontinuidad abrupta en la probabilidad de formación del ortopositronio (o-Ps) termalizado, I_2 , intensidad de la componente de vida larga en el espectro de lapsos de vida del positrón, como función de la concentración del surfactante, lo que indica la aparición de un efecto cooperativo que corresponde a una reducción brusca de la formación de positronio a ciertas concentraciones del surfactan

te y muestra la ocurrencia de un cambio brusco de las propiedades físicas de la solución en este caso, en el número de agregación de las moléculas del surfactante, cuando se alcanza la concentración micelar crítica, CMC, a temperatura constante.

Esta observación fue recientemente confirmada por Eike et al.⁵⁶ quienes, midiendo el incremento dieléctrico, observaron cambios abruptos en las propiedades físicas de soluciones micelares inversas a la misma concentración de surfactante que en los experimentos del presente estudio. En la figura 3 se muestra la gráfica obtenida midiendo los lapsos de vida del positrón en soluciones de AOT (2-dietil-hexil-sulfosuccinato de sodio) en benceno en los experimentos de Ache et al y se compara con la reportada por Eicke. Se puede observar que, a una concentración fija de AOT en benceno, tanto los valores de la probabilidad de formación de positronio I_2 como el incremento dieléctrico caen repentinamente.

Muller³⁶ ha hecho un intento de encontrar una interpretación unificada de la autoasociación de los surfactantes iónicos en solventes de baja constante dieléctrica. Su modelo sugiere que cuando el solvente tiene una constante dieléctrica alta ϵ , o cuando la suma del radio de los grupos iónicos, d , es grande, la asociación se puede represen-

tar como un mecanismo de formación paulatina de oligómeros de cadena abierta con constantes de equilibrio aproximadamente iguales para la unión de los monómeros adicionales. Cuando ϵ y d son pequeñas, se forman preferentemente agregados compactos, su energía electrostática de unión aumenta con el número de agregación n , pero su crecimiento es eventualmente limitado a $n = n_{\max}$ por la demanda estérica de las cadenas hidrocarbonadas.

Cuando $n_{\max} = 16$, la mayor parte del surfactante agregado estaría presente en la forma de micela con $n = n_{\max}$ y entonces el proceso de asociación sería mucho más cercano al de la micelización en soluciones acuosas.

Para probar estas predicciones, en este trabajo se hicieron varias series de experimentos midiendo los lapsos de vida del positrón y del positronio^{11-17 20-28} en soluciones de propionatos de alquil-amonio en los que el grupo alquilo del ion alquilamonio fue variándose de butilo a hexilo, octilo, decilo y dodecilo.

Además, utilizando la aniquilación del positrón se investigó el efecto de la naturaleza y de la longitud de la cadena hidrocarbonada del ion carboxilato en el mecanismo de agregación, reemplazando en el propionato de dodecil amonio (DAP) el ion propionato por butanoato, benzoato y para-nitrobenzoato.

Por la misma técnica, se estudió la influencia de la naturaleza del solvente en el mecanismo de autoasociación en soluciones de propionato, butanoato y benzoato de dodecil amonio en benceno y en ciclohexano.

I.2 PARTE EXPERIMENTAL

LA ANIQUILACION DEL POSITRON Y DEL POSITRONIO EN EL ESTUDIO DE MICELAS INVERSAS FORMADAS EN SOLUCIONES DE CARBOXILATOS DE ALQUIL-AMONIO EN SOLVENTES NO POLARES.

I.2.1 REACTIVOS EMPLEADOS Y PREPARACION DE LAS SOLUCIONES MICELARES.

Los propionatos de butilo (BAP), hexilo (HAP), octilo (OAP), decilo (DeAP) y dodecilo (DAP) se prepararon por neutralización de sus respectivas aminas (Aldrich Co.) con ácido propiónico (Fischer Sci. Co.) en hexano.^{61 62}

El butanoato de dodecil amonio (DAB) se obtuvo por neutralización de dodecilamina con ácido butanoico y el benzoato de dodecil amonio (DABz) se sintetizó por neutralización de dodecil amina con ácido benzoico (Fischer Sci. Co) a 70°C. La sal cristalina se lavó con acetonitrilo grado

reactivo para remover el ácido benzoico libre.⁶³

El ácido dodecilamino nitrobenzoico (DABzNO₂) se obtuvo de la misma manera que los análogos DAP y DABz, por neutralización de dodecilamina con ácido para-nitrobenzoico.

Los solventes utilizados fueron n-hexano, benceno y ciclohexano grado espectro destilados sobre vidrio (Burdick & Jackson Lab). Estos solventes fueron deshidratados posteriormente por destilación sobre sodio metálico y se almacenaron en desecadores al vacío para evitar hidratación posterior.

I.2.2 PREPARACION DE LAS MUESTRAS EN ESTUDIO

Los portamuestras especialmente diseñados (figuras B-12 y B-13 del Apéndice B) se llenaron con 2 ml de la solución en estudio.

Las fuentes de positrones se prepararon difundiendo ²²Na (de 3 a 5 μ curies) en una película de vidrio suave de sodio.

Al hacer la calibración de las fuentes, la cantidad relativa de positrones que se aniquilaban en el vidrio era menor del 2%, haciéndose las correcciones por geometría de la fuente tal con lo descrito en el Apéndice B (B.2.1).

Las fuentes radiactivas se suspendieron en el centro del portamuestras y todas las soluciones fueron cuidadosamente desgasificadas por técnicas de solidificación-fusión para remover el oxígeno { Apéndice B (B.6) }.

Los portamuestras se sellaron posteriormente al vacío { Apéndice B (B.6) } y las mediciones de los lapsos de vida del positrón y del positronio se efectuaron a la temperatura correspondiente, según el experimento, en un dispositivo con termostato, especialmente diseñado, que permitió el control de temperatura entre 5°C. Todas las mediciones se hicieron a temperatura ambiente (20°C) con excepción de los experimentos relativos al DaBZNO_2 que, debido a su baja solubilidad, se efectuaron a 54°C.

I.2.3 MEDICION DE LOS LAPSOS DE VIDA DEL POSITRON

Las mediciones de los lapsos de vida del positrón se llevaron al cabo por el método convencional de coincidencia γ - γ rápida y lenta como se describe con detalle en el Apéndice B (B.3.1).

I.2.4 METODO GENERAL DE ANALISIS DE DATOS

El espectro de lapsos de vida del positrón en cada experimento se resolvió en dos componentes: 10^{-35} la componente de vida corta, con un lapso promedio τ_1 , que es el resultado de la aniquilación del para-positronio (p-Ps), la aniquilación de los positrones libres y las interacciones del positron energético y, la componente de vida larga, con un lapso promedio τ_2 y una intensidad asociada I_2 , resultante de las reacciones y subsecuente aniquilación del o-Ps termalizado.

I.2.5

LA ANIQUILACION DEL POSITRON APLICADA AL ESTUDIO DE LA LONGITUD DE LA CADENA HIDROCARBONADA DEL SURFACTANTE EN EL MECANISMO DE AGREGACION MICELAR.

I.2.5.a Resultados y Discusión

Para estudiar la influencia de la longitud de la cadena hidrocarbonada del surfactante en el mecanismo de autoasociación en los sistemas micelares inversos investigados se hizo una primera serie de experimentos, midiendo los lapsos de vida del positrón en sistemas en los que la longitud de la cadena hidrocarbonada en el ion alquilamonio de los propionatos de alquilamonio se aumentó sucesivamente de 4 a 6, 8, 10 y 12 átomos de carbono, desde propionato de butil amonio, BAP, a

HAP, OAP, DeAP y DAP.

Mientras que la constante de velocidad de aniquilación λ_2 de los átomos de o-Ps termalizado en la solución de ciclohexano de estos sistemas no cambia significativamente en el intervalo de concentraciones de surfactante estudiado, I_2 , que está relacionada con la probabilidad de formación de o-Ps termalizado, muestra cambios abruptos a ciertas concentraciones del surfactante, según el sistema, semejantes a las estudiadas previamente para DAP en ciclohexano y en benceno como lo indican los resultados en la figura 4.

Los valores de la concentración del surfactante para los cuales ocurre el cambio súbito, en los diferentes sistemas estudiados, cae en un intervalo relativamente pequeño, aproximadamente de 7-9 mM con excepción del OAP para el cual, el cambio brusco de I_2 se observa a una concentración menor, aproximadamente de 3 mM. Esto parece diferir un poco de los resultados previamente obtenidos por Fendler et al.⁶²⁻⁶⁴ quienes observaron discontinuidades en la gráfica de corrimientos químicos de diferentes fotones obtenida por resonancia magnética nuclear (NMR) en soluciones de los mismos sistemas en benceno. En las investigaciones de Fendler, las caídas repentinas se observaron generalmente a concentraciones mayores que las de los presentes experimentos, especialmente en cadenas hidrocarbonadas más cortas mientras que, hay una buena corres-

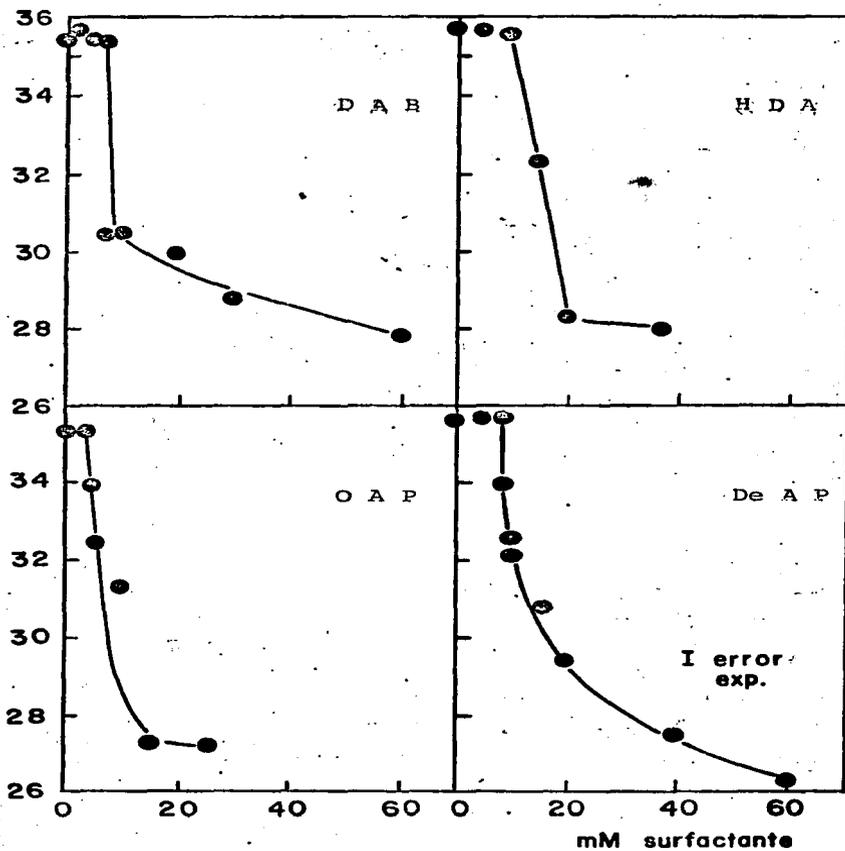


Figura 4. I_2 vs concentración del surfactante en varios carboxilatos de alquil amonio^{11 12}

pondencia entre los resultados de sus experimentos y los de la presente investigación.

En este contexto, es importante hacer notar que en los experimentos realizados en este trabajo, se observó que en los sistemas de cadenas más cortas (BAP, HAP, OAP y DeAP (figura 4 y 5)), después de una caída abrupta, los valores de I_2 muestran una declinación mucho menos pronunciada, seguida por un ascenso a concentraciones de surfactante entre 20 y 60 mM, dependiendo del sistema, mientras que, en el caso del DAP el cambio repentino en I_2 está caracterizado por otra elevación súbita a 9-10 mM.

Pudiera ser que las mediciones de NMR sean indicativas de la situación correspondiente a aquella en la cual, los valores de I_2 llegan a ser constantes. Esto además, puede reflejar la diferente sensibilidad de las dos técnicas para detectar dos o más tipos distintos de especies químicas presentes.

Los resultados de este estudio, confirman la aparición de un efecto cooperativo en estos sistemas a una concentración dada de surfactante y también indican que la longitud de la cadena hidrocarbonada en el ion alquilamonio tiene un efecto relativamente pequeño, tanto en el tipo de mecanismo de agregación como en el valor de la concentración de surfactante al cual aparece el efecto cooperativo.¹¹⁻²⁰⁻²⁸

I.2.6 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA LONGITUD Y DE LA ESTRUCTURA DE LA CADENA HIDROCARBONADA DEL ION CARBOXILATO DEL SURFACTANTE EN EL MECANISMO DE AGREGACION MICELAR OBSERVADO POR LA ANIQUILACION DEL POSITRON.

I.2.6.a Resultados y Discusión

En la segunda serie de experimentos, la longitud y la estructura de la cadena hidrocarbonada del ion carboxilato de la molécula de surfactante se variaron de propionato a butanoato y subsecuentemente, a benzoato.

Mientras que, los resultados obtenidos para DAB en ciclohexano revelan que el comportamiento de este sistema varía ligeramente de aquél observado para DAP en el mismo solvente, es una caída abrupta de I_2 a la concentración micelar crítica CMC, los valores de I_2 correspondientes a DABz exhiben una conducta completamente diferente (figura): la concentración aparente del surfactante a la cual ocurre el cambio súbito sufre un corrimiento a una concentración muy baja, menor de 1 mM y es dudable que esta discontinuidad en I_2 en función de la concentración del surfactante, pueda definirse claramente.

I.2.7 MEDICION DE LOS LAPSOS DE VIDA DEL POSITRON PARA DETERMINAR LA INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DEL SOLVENTE EN EL MECANISMO DE AUTO-ASOCIACION MOLECULAR.

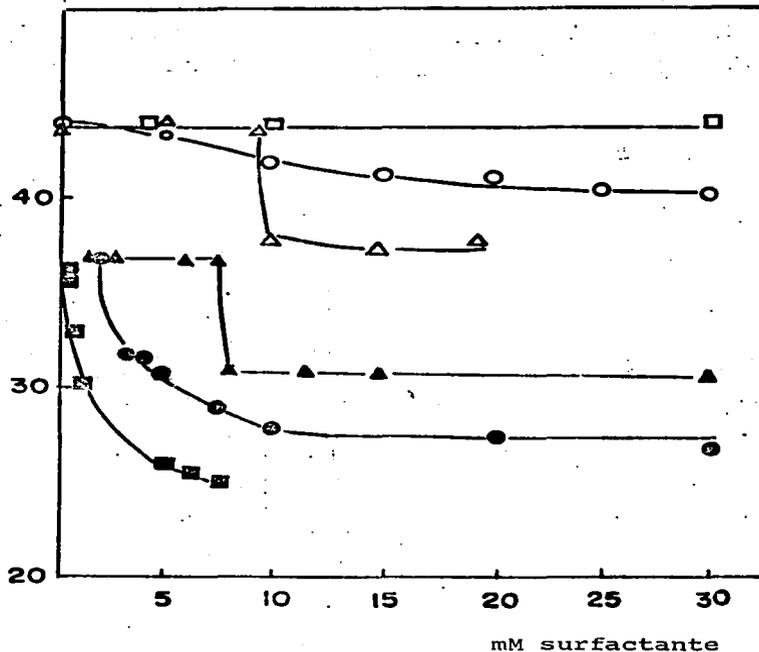


Figura 5.- Probabilidad de formación de o -Ps termalizado en función de la concentración de surfactante en DAP, DAB y DABz, en soluciones de ciclohexano y de benceno, a temperatura ambiente. (Fucugauchi y Ache)

○	DAB-ciclohexano	○	DAB-benceno
□	DAP-ciclohexano	□	DAP-benceno
△	DABz-ciclohexano	△	DABz-benceno

El efecto de la naturaleza del solvente en el mecanismo de formación de las micelas en los sistemas en estudio, se investigó midiendo los lapsos de vida del positrón en soluciones de los mismos surfactantes reemplazando el ciclohexano utilizado como solvente por benceno, en los mismos sistemas.

Los resultados se muestran en la figura 5 en donde I_2 está en función de la concentración del surfactante. Mientras que el DAP en benceno indica un comportamiento ya familiar es decir, un cambio brusco a aproximadamente 8.7 mM, esta discontinuidad no se observa en DAB o en DABz en soluciones de benceno.

El sistema DAB exhibe una declinación monótona en los valores de I_2 al aumentar la concentración del surfactante de 0 a 30 mM y los valores observados de I_2 en DABz en soluciones de benceno permanecen esencialmente constantes sobre todo en el intervalo de concentraciones estudiado (de 0-50 mM).

Para complementar la evaluación de la influencia de la naturaleza del solvente en el mecanismo de agregación, se efectuó otra serie de experimentos en los que se observó I_2 en mezclas de ciclohexano-benceno de varias composiciones, sin surfactante y con 10 mM de DABz. Esta concentración se escogió porque los datos obtenidos previamente para soluciones de DABz en ciclohexano señalaron que I_2 alcanza un valor medio a la misma (figura 6).

I.2.6.a Resultados y Discusión

Los resultados de estos experimentos se presentan en la figura 5, en la que I_2 aparece como función de una parte de la fracción molar del benceno. En la mezcla de benceno-
las I_2 varían muy ligeramente en particular, en el intervalo de 0-100 fm (fracción molar) alcanzando un máximo cuando la fracción molar del benceno tiene un valor de 25, lo que indica el comportamiento no ideal de la mezcla causado probablemente, por algunos agregados de benceno-ciclohexano formados a esta composición.

Los valores de I_2 observados en las mezclas que contenían 10 mM de DABz en benceno-ciclohexano, aumentan rápidamente con la fracción molar del benceno y llegan a alcanzar un valor de la fracción molar de este solvente de 0.5 que es casi indistinguible de aquéllos medidos en una solución de DABz en benceno puro.

Estos últimos datos ciertamente demuestran el efecto dominante del benceno y claramente ponen de manifiesto que los cambios en I_2 no se deben a un efecto aditivo de los dos solventes.⁶⁵

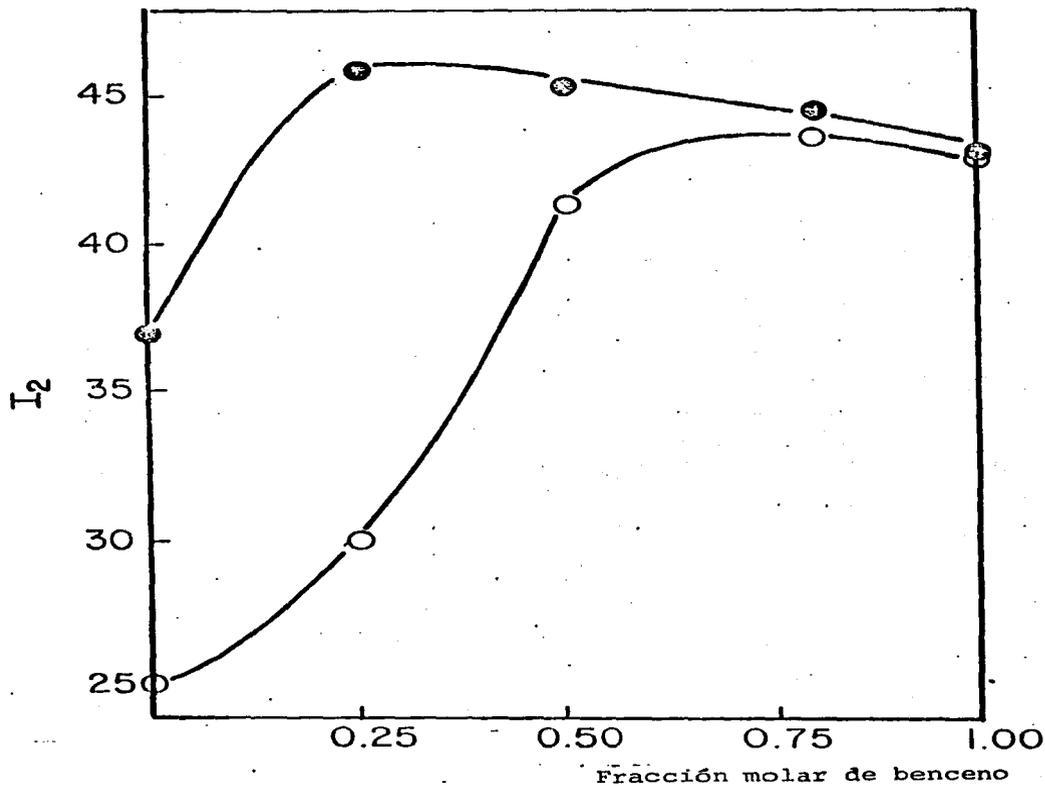


Figura 6.- I_2 vs fracción molar de benceno (fm) en mezclas de ciclohexano benceno conteniendo 10 mM de DABz, a temperatura ambiente. \circ sin DABz \bullet con 10 mM de DABz¹¹

I.2.8 ESTUDIO DEL EFECTO CAUSADO EN EL MECANISMO DE AUTOASOCIACION MOLECULAR POR LA INTRODUCCION DE UN GRUPO NITRO EN LA POSICION PARA DEL DABz POR TECNICAS DE ANIQUILACION DEL POSITRON.

En este trabajo, se investigó el efecto que la introducción de un grupo nitro en la posición para del anillo bencénico del DABz tiene en el mecanismo de agregación. Para ello, se hizo una nueva serie de experimentos para estudiar soluciones de DABzNO₂ en benceno a diferentes concentraciones. En este caso, debido a que el DABz es casi insoluble a temperatura ambiente, la medición de los lapsos de vida del positrón se realizó a 54°C.

Los resultados obtenidos señalan un comportamiento totalmente diferente del de los sistemas previamente investigados en esta tesis: si el DABzNO₂ se disuelve en benceno la probabilidad de formación de o-Ps termalizado I₂ disminuye significativamente sin presentar discontinuidad como puede observarse en la figura 7.

En este sistema el surfactante reacciona fuertemente con el o-Ps como lo indica el cambio significativo en λ_2 , por lo que, la cantidad de o-Ps termalizado formado ($\frac{3}{4}$ P) debe calcularse de I₂, la intensidad de la componente de vida larga en el espectro de vida del positrón, utilizando la correla-

ción entre I_2 , λ_2 y $\frac{3}{4}P$ como se discute en la referencia ⁶⁶

$$I_2 = \frac{3}{4} P (1 + K |M|) / (\lambda_F - \lambda_P - K_1 |M|)$$

en donde K_1 es la constante de reacción observada entre el o-Ps termalizado y el surfactante, $|M|$ es la concentración del surfactante, λ_P es la constante de velocidad de aniquilación en el solvente puro y λ_F corresponde a la constante de aniquilación de los positrones libres en esas soluciones que tiene un valor aproximado de $2.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$.

En los sistemas investigados anteriormente en este estudio, no fue necesario hacer esta corrección porque el o-Ps termalizado interacciona débilmente con el surfactante y no se observan cambios significativos en λ_2 en función de la concentración del surfactante, en consecuencia, I_2 permanece proporcional al número de átomos de o-Ps termalizados formados independientemente de la concentración del surfactante.

I.4

CALCULO DE LA CONCENTRACION MICELAR CRITICA
APLICANDO EL MODELO BASADO EN LA CAPTURA DE
LOS POSITRONES O DE LOS ATOMOS DE POSITRONIO
ENERGETICOS POR LOS AGREGADOS MICELARES

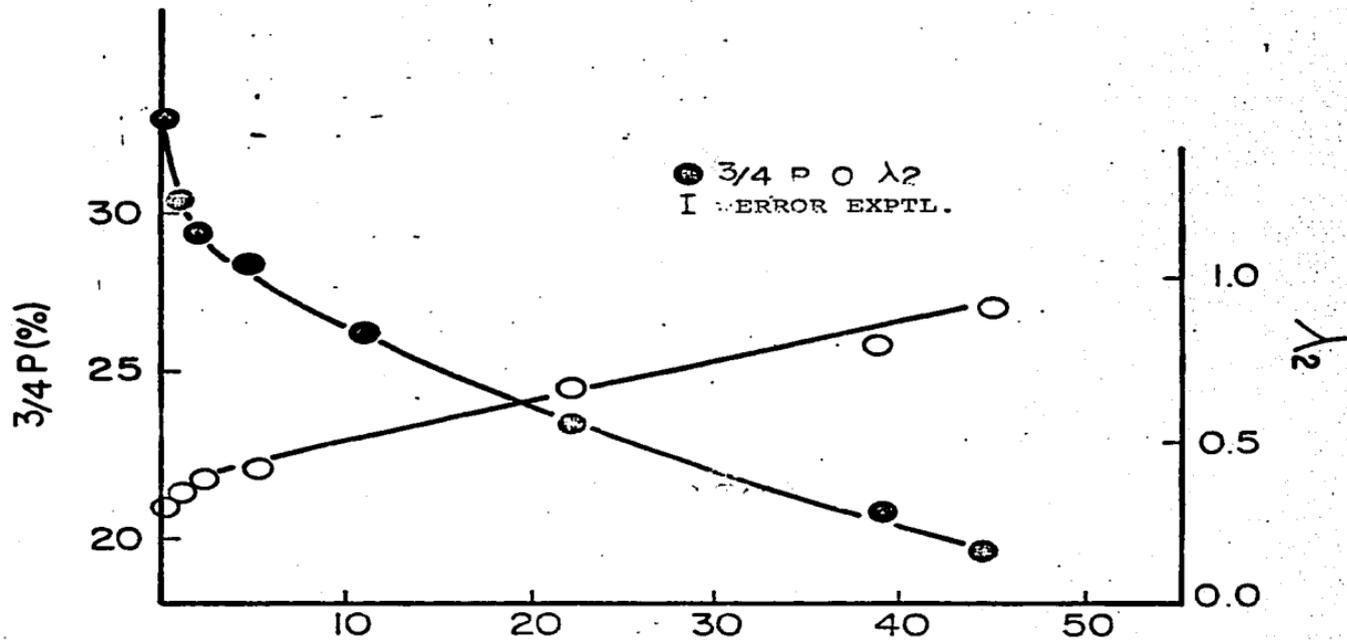


Figura 7. $3/4 P$ (O) y λ_2 (O) concentración de DABz en benceno a $54^\circ C.$

Es conocido el hecho de que el espectro de absorción y la naturaleza de los electrones solvatados en solventes polares y en soluciones líquidas binarias de solventes polares son determinados principalmente por las propiedades del solvente.^{3 6 4 9} Sin embargo, estudios recientes de la radiólisis de soluciones de alcoholes en alcanos han demostrado que, la solvatación de electrones en soluciones de moléculas polares en solventes apolares ocurre totalmente en los agregados de moléculas polares. Brown et al.^{6 7} observaron que el espectro de absorción del electrón solvatado es esencialmente el mismo en soluciones que contienen 5% moles de etanol en n-hexano que en etanol puro. Estas observaciones han sido confirmadas por otros grupos^{6 8} en diferentes sistemas. De estos estudios, se concluyó que las moléculas de alcohol existen en soluciones de alcanos, principalmente, como agregados que secuestran y solvatan a los electrones libres.

Jansen et al.^{6 9} adoptaron esta interpretación para explicar los resultados que obtuvieron al estudiar la aniquilación de positrones en soluciones de aminas en heptano, considerando que los positrones y los electrones son capturados por los agregados de aminas en esas soluciones. De acuerdo con estos autores, las movilidades de los positrones y de los electrones decrece en estas trampas inhibiendo la combinación electrón-positrón y por lo tanto, la formación de positronio, como lo postula el modelo de "spur".

Explicaciones similares pueden sugerirse en términos de otros modelos para la formación de positronio. Como resultado de lo anterior, I_2 , que representa el número de átomos de positronio termalizado, disminuye.

Estos conceptos se aplicaron en este trabajo para desarrollar un modelo que, basándose en la suposición de que los agregados micelares capturan tanto a los positrones como a los átomos de positronio energéticos, pudiera emplearse para predecir valores de las concentraciones micelares críticas, CMC, en aquellos sistemas en los que el mecanismo de agregación micelar no ocurre por una pseudo transición de fase, detectada por la disminución súbita de I_2 , sino paulatinamente como lo postula el modelo de equilibrio múltiple para la formación de micelas.

Para probar estas predicciones, se hicieron estudios en sistemas micelares acuosos de dodecil sulfato de sodio (NaLS) a diferentes concentraciones, en los que la formación de micelas se efectúa por un cambio de fase, detectado por la disminución súbita de I_2 .^{13 21 70}

De esta manera, se conoció el valor de la CMC y se comparó con el valor calculado, basándose en el modelo antes descrito. Puesto que se obtuvo una buena correlación entre el valor experimental de la CMC con el valor calculado, se aplicó el mismo método para calcular las concentraciones micelares

críticas de micelas inversas formadas por DAB y DABz en ciclohexano. Los resultados del experimento y del cálculo se describen a continuación.

I.3.2 CALCULO DE LA CONCENTRACION MICELAR CRITICA EN MICELAS ACUOSAS POR EL MODELO DE LA INTERACCION MICELA-POSITRON ENERGETICO.

Las probabilidades de formación de o-Ps termalizado I_2 en soluciones acuosas de NaLS relativas a la probabilidad de formación del o-Ps en agua pura I_2^0 se muestran en la figuras 8-9. Los resultados muestran una marcada discontinuidad en los valores de I_2 .

A concentraciones más altas de surfactante, la relación I_2/I_2^0 alcanza valores casi constantes de I_2^m/I_2 .

Si se consideran estos resultados en términos de los modelos descritos para la reducción de I_2 se tiene que:

El modelo de "spur" (Apéndice A(A.2.4)) supone que el positronio se forma como resultado de una reacción de "spur" entre el positrón y el electrón secundario que el propio positrón extrae de las moléculas del medio que lo rodea, por consiguiente, el proceso de formación de positronio debe competir con la recombinación electrón-ion y con el secuestro que las moléculas del medio hacen tanto de los positrones como de los electrones además de otros procesos.

Un modelo cinético simple que describe la competencia entre el positrón y las moléculas que capturan a los electrones (hidratados) libres puede desarrollarse basándose en conceptos bien conocidos de química de radiaciones.^{61 62} La captura de los electrones libres por el secuestrante a concentraciones moderadas de éste $|S|$ está dada por

$$F(S) = k |S| / (1 + k |S|) \quad (1)$$

en donde k es la constante de secuestro.

En analogía con la aproximación empleada por Hamill,^{63 64} se puede expresar la probabilidad de formación de o-Ps a una concentración dada de soluto $|S|$ como

$$P = P^0 \left\{ 1 - \frac{k |S|}{1 + k |S|} \right\} \quad (2a)$$

en donde P^0 es la probabilidad de formación de o-Ps termalizado en el solvente puro.

Cuando el soluto reacciona muy débilmente con el o-Ps y las concentraciones del soluto son relativamente bajas, es decir, $|S| \ll 1$ molar la ecuación (2a) puede simplificarse como:

$$(I_2^0/I_2) - 1 = k |S| \quad (2b)$$

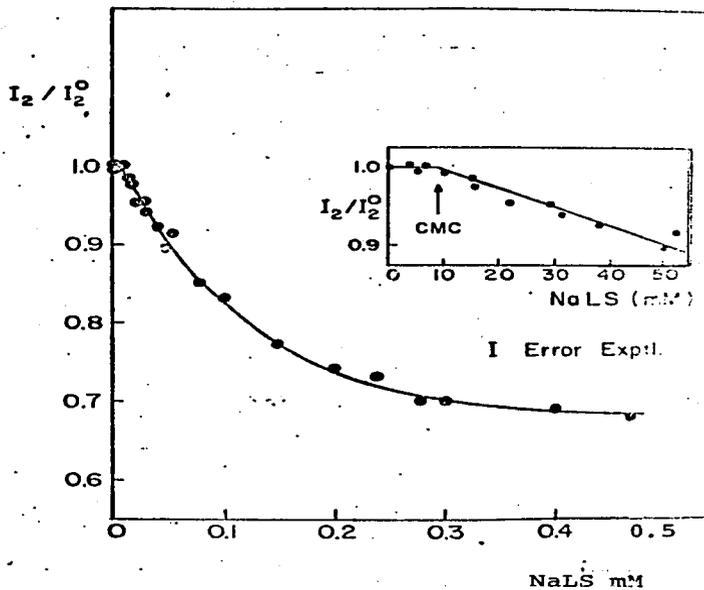


Figura 8. Formación relativa de o-Ps termalizado en soluciones micelares acuosas de NaLS a 20°C. ¹² 7°

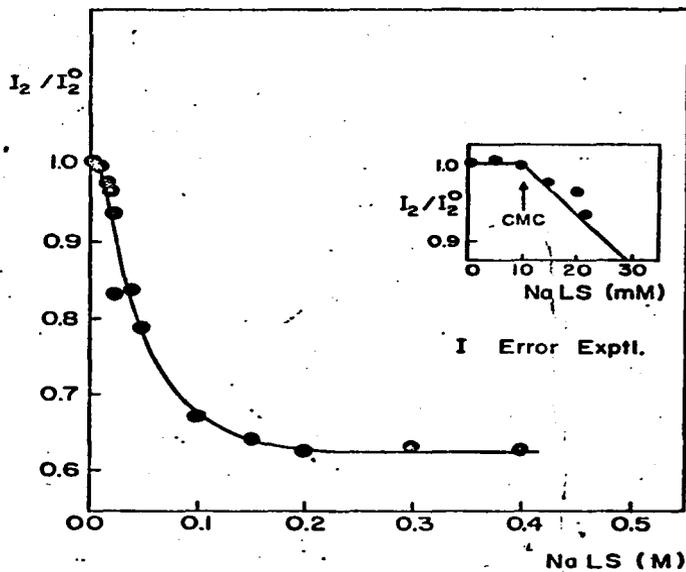


Figura 9.- Formación relativa de o-Ps en soluciones micelares acuosas de NaLS a 90 O C. ^{12 70}

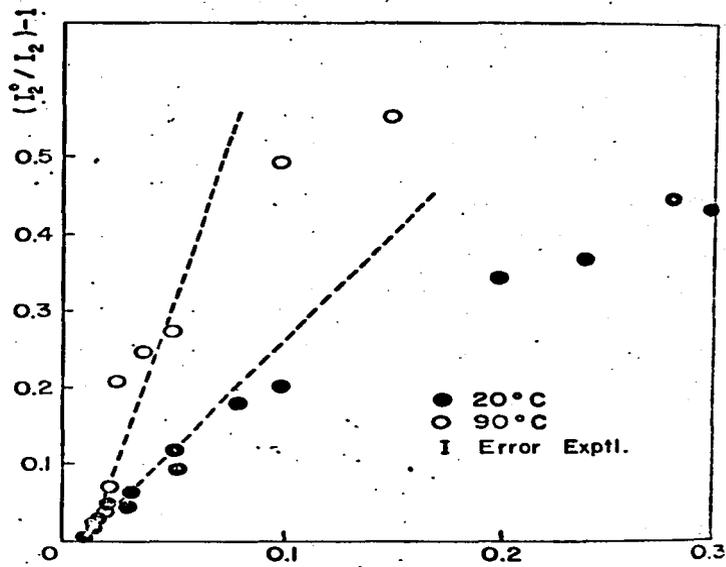


Figura 9. - $(I_2^0/I_2) - 1$ vs. [NaLS] 12.70

Las gráficas de esta función (figura 10) para soluciones acuosas de NaLS a 20 y a 90°C no son lineales, demostrando que este modelo no es aplicable a soluciones micelares.

Como alternativa, puede considerarse otro modelo en el que se asume que los átomos de o-Ps energéticos pueden interaccionar con las moléculas secuestrantes antes de alcanzar energías térmicas.

Las especies energéticas tienen una probabilidad K de reaccionar con un secuestrante en cada encuentro así, la probabilidad de no reaccionar después de N colisiones durante el proceso de termalización es $(1 - cK)^N$. En donde c es la concentración fraccionaria del secuestrante.

El número total de positrones o de átomos de positronio energéticos que pueden ser capturados se indica por la total disminución de la probabilidad de formación de o-Ps termalizado desde un valor en el solvente I_2^0 hasta un valor en la meseta I_2^m , a concentraciones altas del surfactante, $(I_2^0 - I_2^m)$ y el número de positrones o de átomos de positronio que no reaccionan con las moléculas secuestrantes es $(I_2 - I_2^m)$. De esta manera, la probabilidad de no reaccionar con las moléculas secuestrantes es:

$$(I_2 - I_2^m) / (I_2^0 - I_2^m) = (1 - cK)^N \quad (3a)$$

en analogía con las reacciones de los electrones excitados⁶⁴

Cuando $N \gg 1$ y $cK < 1$ y expresando la concentración c en términos de la molaridad del surfactante $|S|$, la ecuación (3a) se transforma en

$$(I_2 - I_2^m) / (I_2^o - I_2^m) = \exp(-K_i |S|) \quad (3b)$$

en donde K_i es la constante de inhibición para el sistema micelar en estudio.

Las gráficas de los sistemas micelares formados en soluciones acuosas de NaLS a 20° y a 90°C (figura 12) muestran una dependencia exponencial de I_2 para concentraciones mayores que la CMC.

El valor de $K = 8.7M^{-1}$ refleja la habilidad de estos sistemas para reaccionar con los positrones o con los átomos de positronio energéticos.

Por consiguiente, el hecho de que la probabilidad de formación de o-Ps termalizado decrece exponencialmente hasta un valor mínimo (mayor que cero) al aumentar la concentración de surfactante, sugiere un mecanismo que implica la reacción de positrones o de átomos de positronio energéticos con los agregados micelares.

Si la caída brusca de I_2 se debe a la reacción de los positrones o de los átomos de positronio energéticos, puede suponerse que ocurren reacciones rápidas entre ellos y las micelas.

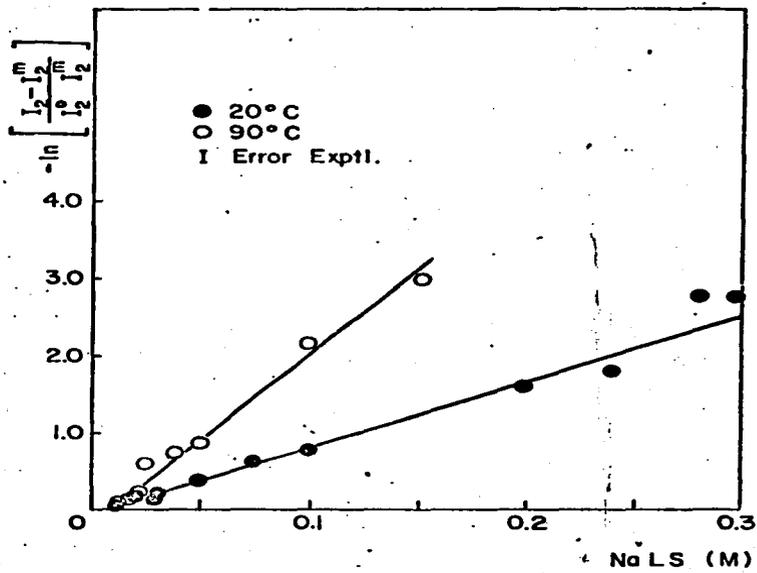


Figura 10. $-\ln \frac{I_2 - I_2^m}{I_2^o - I_2^m}$ vs $[NaLS]^{1270}$

I.4.2 CALCULO DE LA CMC DE MICELAS INVERSAS POR
MODELO DE INTERACCION MICELA-POSITRON ENER-
GETICO.

En otra serie de experimentos, se investigó si el modelo de "spur" podría aplicarse en el caso de las micelas inversas para determinar su CMC. Los sistemas estudiados fueron DAB y DABz en ciclohexano.

Como en el caso de las micelas acuosas descritas antes, la gráfica de la función $(I_2^0 / I_2) - 1$ contra la concentración del surfactante no es lineal en ninguno de los dos sistemas estudiados (figura 11), demostrando nuevamente que el modelo de "spur" no se cumple.

Por otra parte, aplicando el segundo modelo, que implica el secuestro de los positrones o de los átomos de positronio energéticos por las micelas, puede observarse una dependencia exponencial de I_2 en función de la concentración del surfactante para concentraciones superiores a la CMC (figura 12).

Para el sistema DAB-ciclohexano el valor de K calculado fue de 264 M^{-1} y la CMC correspondiente de 1.2 mM.

En el caso del sistema DABz-ciclohexano el valor calculado de K fue de 378 M^{-1} y la CMC de 0.2 mM.

Estos resultados indican que las micelas inversas

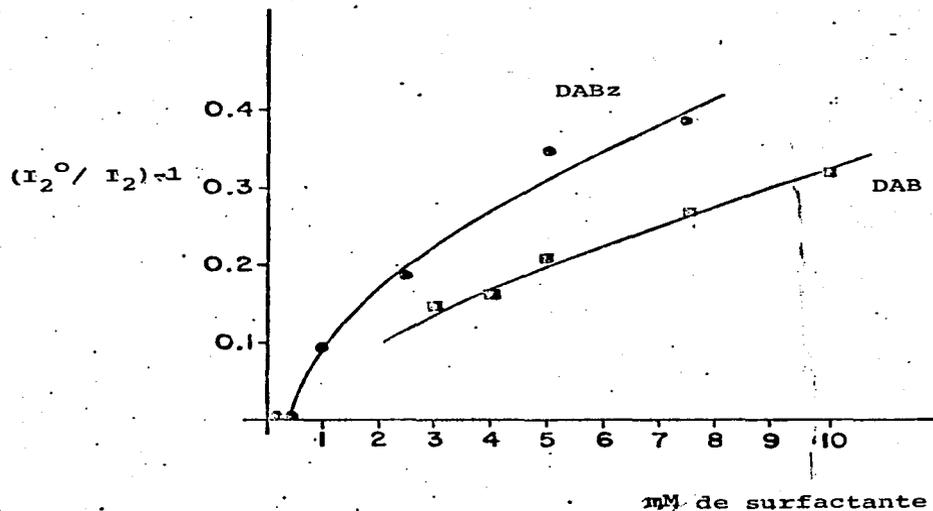


Figura 11.- $(I_2^0 / I_2) - 1$ vs la concentración del surfactante, en micelas inversas.¹²

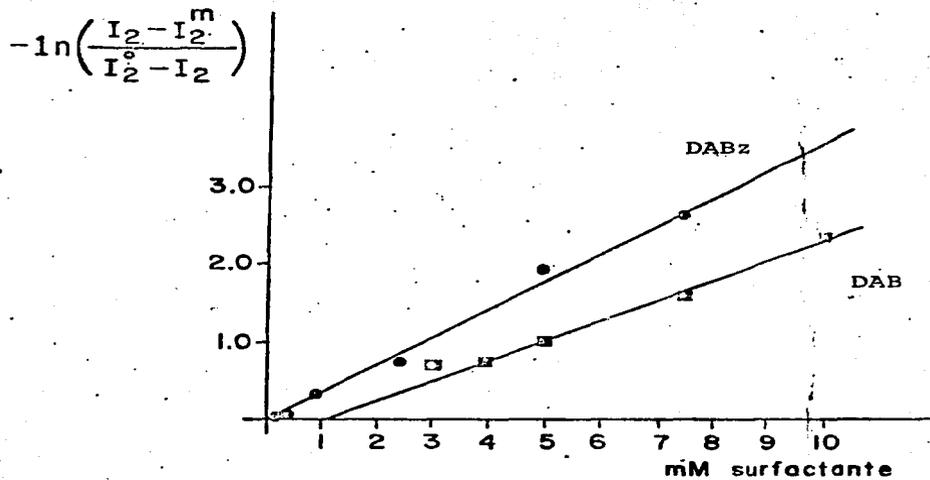


Figura 12. $-\ln\left\{\frac{I_2 - I_2^m}{I_2^o - I_2^m}\right\}$ vs la concentración del surfactante ¹²

T A B L A I

SURFACTANTE	SOLVENTE	K (M ⁻¹)
Na OSA	H ₂ O	3.9
NaLS (20°C)	H ₂ O	8.7
NaLS (90°C)	H ₂ O	22.0
AOT	C ₆ H ₆	146
DAB	C ₆ H ₆	264
DAB ₂	C ₆ H ₆	378
DAP	C ₆ H ₆	204
DAP	C ₆ H ₁₂	280
DAP	C ₆ H ₁₄	489

Valores de K para diferentes sistemas micelares
(Fucugauchi y Ache)^{1,2}

tienen una capacidad de captura mucho mayor que las micélas acuosas.

En la Tabla I se muestran los valores de K calculados para diferentes sistemas micelares inversos por este método.

En resumen, cualquiera que sea el mecanismo que cause la caída súbita en I_2 , ya sea la captura de los positrones o la de los átomos de positronio energéticos, los resultados presentados y el modelo desarrollado en esta tesis, proveen un método adecuado para determinar valores de CMC, especialmente en sistemas en donde el número de agregación permanece pequeño e invariante, la constante de inhibición K_i es pequeña y no ocurren cambios abruptos en los valores de la probabilidad de formación de o-Ps termalizado I_2 y por consiguiente, la concentración micelar crítica no puede ser observada.

C A P I T U L O I I

II. LA ANIQUILACION DEL POSITRON Y DEL POSITRONIO EN MICROEMULSIONES.

II.1 INTRODUCCION

Las microemulsiones^{72 76} recientemente han despertado un gran interés por su papel potencial en la recuperación (terciaria) del petróleo,⁷⁷ en el mejoramiento del octanaje de las gasolinas, en el abatimiento de la contaminación del ambiente marino por derrames de petróleo y como catalizadores en los procesos químicos en general.^{79 80} Además, una nueva aplicación de las microemulsiones es su empleo como modelos en los que se estudian reacciones fotoquímicas semejantes a las que ocurren en las plantas verdes, en un esfuerzo por convertir la energía de la luz en combustibles químicos.⁸¹

Las microemulsiones pueden describirse como dispersiones de aceite en agua, ópticamente transparentes producidas, generalmente, al mezclar un surfactante con un cosurfactante (comúnmente un alcohol), un aceite (hidrocarburo) y agua.⁷²⁻⁹⁰

Las microemulsiones son termodinámicamente estables y, en una microemulsión típica de agua en aceite, la fase dispersada forma gotas esféricas que contienen a las moléculas de agua mientras que las de surfactante y las de cosurfactante

están localizadas en la región interfacial cuyo diámetro aproximado es de 100 - 1000 Å . En la figura 13 se muestra el esquema de una microemulsión del tipo agua-aceite.

Para estudiar la solubilización del agua y el proceso de agregación que conduce a la formación de las microemulsiones así como ciertos cambios estructurales que ocurren en estos agregados, cuando se varían las cantidades relativas de los diferentes componentes, se han empleado varias técnicas, entre ellas, la determinación de las propiedades ópticas y de la viscosidad, microscopía de electro-medición de la conductividad eléctrica, rayos X y resonancia magnética nuclear NMR.

Los estudios desarrollados en esta tesis, que se describen en el Capítulo I, aplicando la aniquilación del positron y del positronio para investigar sistemas micelares inversos están íntimamente ligados al estudio de microemulsiones,^{10 11 17 57-60} a la detección de transiciones mesomórficas en cristales líquidos⁹⁶ y a las transformaciones vítreas en polímeros,⁹⁷ por el mismo proceso.

La aplicación de los procesos de aniquilación del positron y de la formación del positronio y sus reacciones subsiguientes al estudio de estos cambios estructurales, se basa en que esos procesos dependen en alto grado de la microestructura física y química del medio en el cual ocurren estos -

eventos.^{34 49-55} La formación del positronio y sus reacciones se pueden identificar fácilmente midiendo los lapsos de vida del positrón y del positronio. Las variaciones de esos parámetros de aniquilación del positrón pueden correlacionarse con los cambios estructurales que ocurren en las soluciones micelares y en las de microemulsiones, en función de su composición.

En el mismo Capítulo I, se muestra que la formación de micelas en soluciones acuosas se acompaña por una reducción brusca de la probabilidad de formación de positronio I_2 .

Observaciones similares se hicieron cuando el surfactante se disolvió en solventes no polares para formar micelas inversas.^{10 11-17 57-60} Estos resultados se interpretaron en términos de una captura efectiva de los positrones y de los átomos de positronio energéticos por los agregados o micelas presentes en esas soluciones, en las condiciones experimentales descritas, conduciendo a la reducción observada del número de átomos de o-Ps termalizado formado I_2 .

La presente investigación se llevó al cabo para observar el efecto que el incremento en el contenido de agua solubilizada en micelas inversas (conduciendo a la formación de micelas hinchadas y eventualmente, a la de microemulsiones)

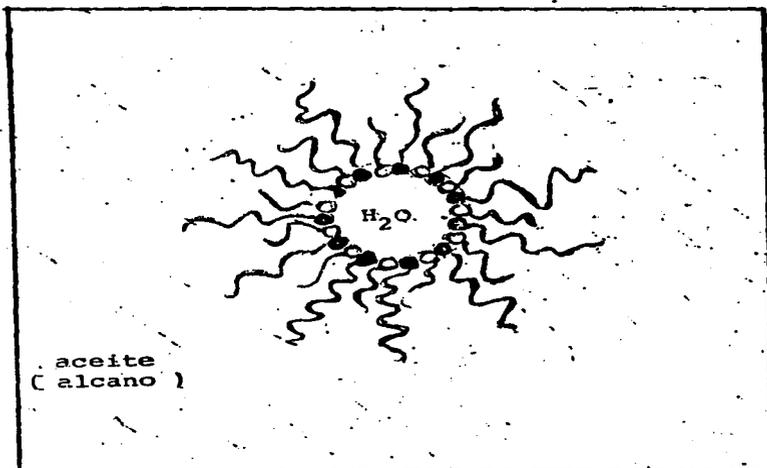


Figura 3. Representación esquemática de una microemulsión agua/aceite.  molécula de alcohol,  molécula de surfactante. (74)

podría tener en los lapsos de vida del positrón y en la probabilidad de formación de positronio y cómo estos parámetros podrían afectar los posibles cambios estructurales que experimentan estos sistemas a altas concentraciones de agua.

Estos estudios se realizaron en soluciones bien caracterizadas y revelaron una correlación discernible entre la probabilidad de formación del positronio y el contenido de agua de las micelas inversas.

Por consiguiente, en la segunda parte de esta investigación, se aplicó la aniquilación del positrón para hacer un estudio detallado de varios sistemas de microemulsiones.

En particular, se investigó el sistema oleato de potasio-hexadecano-pentanol (o hexanol)-agua, en el que Shah et al.^{74 87 88} observaron diferencias muy grandes en la resistencia eléctrica de esas soluciones cuando el n-pentanol era reemplazado por hexanol. Los autores sugirieron que el sistema que contenía el n-pentanol era un sistema cosolubilizado en el cual, podía visualizarse el surfactante y el cosurfactante formando un líquido que podía disolver tanto al aceite como al agua en una solución molecular, mientras que, el sistema conteniendo n-hexanol, era una microemulsión verdadera del tipo agua-aceite en la que el agua estaba presente en forma de gotas esféricas.^{87 88}

Además, en los sistemas que contienen n-hexanol, los au-

tores afirman haber observado rearrreglos en la estructura del agua solubilizada que primero, tiene estructura esférica, luego cilíndrica y finalmente, laminar, a concentraciones mayores de agua.

En la presente investigación, se consideró que el comportamiento y los cambios de estructura postulados en los dos sistemas de microemulsiones descritos por Shah, podrían reflejarse sensiblemente en los parámetros de aniquilación del positrón, por lo que pareció de gran interés evaluar si este proceso podría aportar una evidencia independiente para corroborar los resultados de este autor.

Además, el hecho de aplicar la extrema sensibilidad del proceso de aniquilación del positrón al estudio de los sistemas de microemulsiones mencionados podría comprobar la hipótesis de Friberg^{8,9} basada en los datos obtenidos por el método de dispersión de la luz: Friberg afirma que los sistemas formados por tres componentes (agua-pentanol-oleato de potasio) forman agregados no detectables en un intervalo de 5-15% p/p de agua). De acuerdo con este autor, en este intervalo, el agua está asociada con el surfactante y la ocurrencia de una asociación gradual hacia agregados mayores se efectúa solamente si el contenido del agua es mayor del 15%. En este sistema, se utilizó decano como solvente y su presencia, a una concentración mayor del 50%, parece no tener efecto aparente en este comportamiento, mientras que, si se substituye el decano por un hidrocarburo aromático el

comportamiento de la microemulsión cambia totalmente, aún a bajas concentraciones de agua.

Para tratar de probar los resultados obtenidos por Shah y Frieberg y obtener un conocimiento adicional detallado sobre el mecanismo de agregación de estos sistemas de microemulsiones, en este trabajo, se reinvestigaron los mismos sistemas oleato de potasio-tolueno-hexanol-agua, por técnicas de aniquilación del positrón.

II.3 P A R T E E X P E R I M E N T A L

II.2.1 REACTIVOS EMPLEADOS

Los reactivos que se utilizaron fueron los siguientes:

Tritón X - 100 (Amersham Co.) grado centelleo

Oleato de potasio (ICN Inc.) grado farmacéutico, utilizado sin purificación posterior.

Aerosol OT o AOT (2-etil-hexil-sulfosuccinato de sodio) (Fischer Sci. Co.), que fue recristalizado y secado,¹⁰⁰

Se utilizaron como solventes tolueno, ciclohexano, isoocatano, n heptano y como alcoholes, n-propanol, n-pentanol y n-hexanol. Todos los solventes y los alcoholes fueron grado espectros-

cópico (Fischer Sci. Co.). Los solventes se deshidrataron por destilación sobre sodio metálico y se guardaron en desecadores al vacío para evitar hidratación posterior.

II.2.2. PREPARACION DE LAS SOLUCIONES

a_i) Tritón-ciclohexano-pentanol

La relación tritón pentanol fue de 4:1 y la mezcla tritón-pentanol se preparó al 20% (p/v) en ciclohexano.

a_{ii}) Tritón-tolueno

solución {	tritón-tolueno	3:7		(v/v)
	alcohol		0%	(v/v)
solución {	tritón tolueno	3:7	97%	(v/v)
	n-propanol		3%	(v/v)
solución {	tritón-tolueno	3:7	80%	(v/v)
	n-propanol		20%	(v/v)

a_{iii}) AOT - tolueno

solución: AOT (0.655 M) en tolueno

a_{iiii}) Oleato de potasio-tolueno

	oleato de potasio	10 g
solución	tolueno	100 ml
	hexanol	40 ml

a_{iiiiii}) Oleato de potasio-hexadecano-
alcohol (en las mismas condi-
ciones de las referencias 87-89

	oleato de potasio	20 g
solución	hexadecano	100 ml
	hexanol o pentanol	40 ml

II.2.3 MEDICION DE LOS LAPSOS DE VIDA DEL POSITRON

En este caso, se empleó un sistema rápido de coincidencias γ - γ para la medición de los lapsos de vida del positrón y del positronio como se describe con detalle en el Apéndice B (B.3.2), con el objeto de hacer conteos muy rápidos (15 minutos aproximadamente) para evitar que las soluciones de microemulsiones sufrieran cambios.

II.2.4 PREPARACION DE LAS MUESTRAS PARA LA MEDICION DE LOS LAPSOS DE VIDA DEL POSITRON.

Como en el caso del estudio de los sistemas micelares, inversos descritos en el Capítulo I (I.2.2), las muestras de las soluciones de microemulsiones en investigación se colocaron en portamuestras de vidrio pyrex especialmente diseñados, de 10 cm de altura por 1 cm de diámetro (figura en el Apéndice B (B.6)). Aproximadamente 2 ml de cada solución problema se colocaron en el portamuestras.

Las fuentes de positrones se prepararon difundiendo $^{22}\text{NaCl}$ libre de portador (con una actividad de 5 - 20 μCi) sobre una película delgada de vidrio suave de sodio. Las fuentes se suspendieron dentro de los portamuestras y se sumergieron completamente en la solución en estudio.

La calibración de las fuentes de positrones se llevó al cabo según se indica en el Apéndice B (B.2.1), haciéndose correcciones por su geometría que, en todos los casos, presentaron una intensidad de la segunda componente menor del 4% calculado por el método convencional de cómputo. (Apéndice B, B.5).

II.2.5 METODO GENERAL DE ANALISIS DE DATOS

Los lapsos de vida del positrón se calcularon por métodos establecidos de cómputo según se describe en el Apéndice A (A.5).

El espectro de lapsos de vida se resolvió en dos componentes: una componente de vida corta con un lapso τ_1 inversa de la constante de velocidad de aniquilación λ_1 , que es el resultado de la aniquilación del p-Ps, la aniquilación de los positrones libres y las interacciones del positronio epitérmico y, una componente de vida larga, con un lapso τ_2 inverso de la constante de velocidad de aniquilación λ_2 y su intensidad asociada I_2 , que tienen su origen en las reacciones y subsecuente aniquilación del o-Ps termalizado o casi termalizado.

II.2.6 CORRELACION ENTRE EL CONTENIDO DE AGUA DE LAS MICELAS INVERSAS Y LOS PARAMETROS DE ANIQUILACION DEL POSITRON.

En esta tesis, se aplicó el proceso de aniquilación del positrón y el del positronio para investigar el efecto del contenido de agua en sistemas micelares inversos, bien caracterizados, de soluciones de AOT y de Tritón X-100 en diversos solventes polares.

Los sistemas de AOT han sido estudiados por varios autores^{84 86 100 102-114} y más recientemente, por Thomas et al¹¹⁵⁻¹¹⁷ quienes investigaron la estructura y el agua solubilizada en micelas inversas por AOT en soluciones de hidrocarburos por métodos de fluorescencia y de radiólisis pulsada.

Según estos investigadores, el agua se acomoda en los centros polares de los agregados de AOT en forma de pequeñas lagunas esféricas cuyos tamaños están controlados por los valores de la relación AOT/agua. Estos resultados parecen indicar que, en las lagunas más pequeñas, las moléculas de agua están extremadamente inmovilizadas debido a las fuertes interacciones ion-dipolo y los contraiones. Al completarse la capa de solvatación de los contraiones ($H_2O/Na \approx 6$), la rigidez del centro de la micela se reduce considerablemente y las propiedades de las moléculas adicionales de agua son muy semejantes a las del grueso del agua que las rodea.

II.2.6 LA ANIQUILACION DEL POSITRON APLICADA AL ESTUDIO DEL EFECTO DEL CONTENIDO DE AGUA EN SOLUCIONES MICELARES INVERSAS DE AOT EN ISOCTANO Y EN HEPTANO.

En la primera serie de experimentos, se estudiaron sistemas micelares formados por AOT en isooctano a concentraciones de surfactante de 67 y 400 mM, midiendo los lapsos de vida del positrón y del positronio en esos sistemas.

Además, por la misma técnica, se investigaron soluciones de AOT en heptano (67mM) y AOT en tolueno (565 mM).

En todos los sistemas estudiados se fue agregando agua en cantidad creciente para evaluar su efecto sobre las micelas inversas en investigación.

II.3.7.a Resultados y Discusión

Los resultados de esta investigación se ilustran en la figura 14. La gráfica de la intensidad de la componente de vida larga I_2 en el espectro de lapsos de vida del positrón, que indica el número de átomo de positronio termalizado^{10 34 46-55} en función del contenido de agua muestra que, en los cuatro sistemas estudiados, I_2 se reduce bruscamente en presencia de cantidades de agua aún relativamente pequeñas, aproximadamente del 1% que corresponde a 8-9 moléculas de agua por molécula de AOT en las soluciones de 67 mM de AOT en heptano e isooctano y contiene de 1 a 3 moléculas de agua por molécula de AOT en las soluciones de 400 mM de AOT en isooctano y de 565 mM de AOT en heptano.

A concentraciones mayores de agua, ocurre una separación de fases como se indica en la figura 14, que hace difícil la evaluación de los datos obtenidos por la aniquilación del positrón.

La brusca reducción de I_2 , al variar el contenido de agua, es acompañada por un pequeño incremento simultáneo de λ_2 que puede considerarse como el peso estadístico promedio de las velocidades de aniquilación de los átomos de positronio termalizados que se encuentran en los diferentes medios que componen el sistema micelar inverso-agua y, por consiguiente, sus valores deberían verse menos afectados por la captura que el sistema mico-

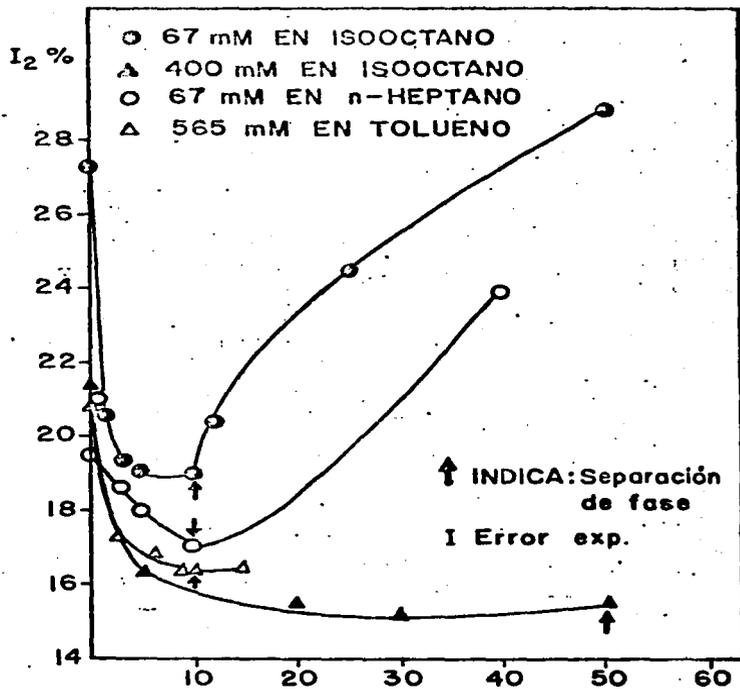


Figura 14.- I₂ vs contenido de agua en soluciones de AOT en solventes no polares a temperatura ambiente.¹⁹

lar hace de los positrones ó átomos de positronio energéticos.

Debido a que los cambios en λ_2 observados al variar el contenido de agua en los sistemas estudiados son relativamente pequeños, en lo sucesivo, en este estudio se correlacionarán solamente los valores medidos de I_2 con los cambios estructurales que ocurren en los sistemas investigados, al variar el contenido de agua en los mismos.

II.3.7 EFECTO DEL CONTENIDO DE AGUA EN SOLUCIONES MICELARES INVERSAS DE TRITON X PENTANOL EN CICLOHEXANO ESTUDIADO MIDIENDO LOS LAPROS DE VIDA DEL POSITRONIO Y DEL POSITRONIO.

Los sistemas Tritón X-100 - solvente han sido muy investigados, Kumar et al¹¹⁸ determinaron que el agua contenida en soluciones de triton-ciclohexano y observaron un incremento discernible del agua de solubilización al agregar alcoholes. Este hecho lo explican los autores en términos de la formación de micelas "hinchadas" similares a las ya discutidas para sistemas AOT.

En la presente investigación, se hicieron mediciones de los lapsos de vida del positron en una solución al 20% (p/v) de triton-pentanol disuelta, a su vez, en ciclohexano a una relación en peso de 4:1. A la solución final se le agregaron cantidades crecientes de agua.

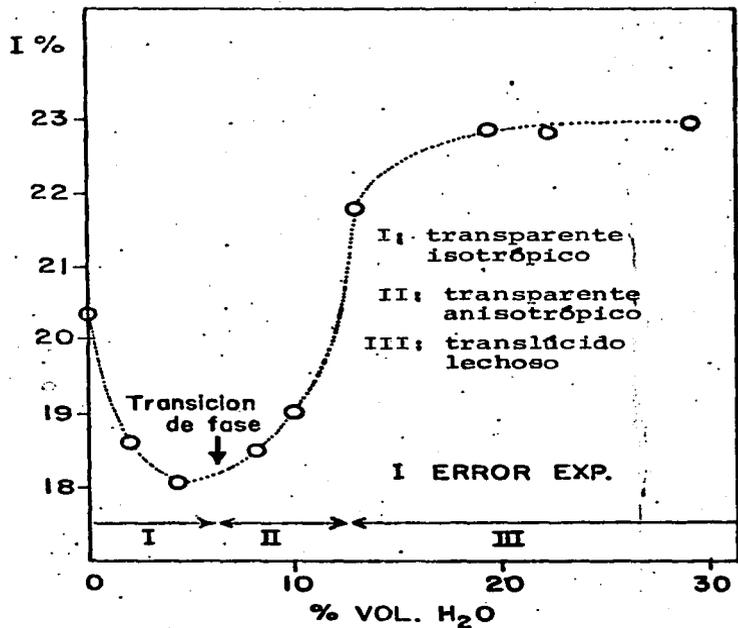


Figura 15.- I_2 vs contenido de agua en soluciones de triton X-100-pentanol (4:1) en ciclohexano (20% p/v) a temperatura ambiente.¹³

II.2.7 a Resultados y Discusión

La gráfica de I_2 en función del incremento de la cantidad de agua solubilizada en los agregados tritón-propanol se ilustra en la figura 15. En ella se puede observar que I_2 decrece rápidamente cuando la cantidad de agua solubilizada en los agregados de que se trata, alcanza un calor cercano al 8% al cual, se observa la aparición de una fase anisotrópica acompañada por un incremento en I_2 , alcanzando un valor constante cuando la concentración del agua es del 13%. En este punto ocurre la separación de fases.

Se ha postulado previamente que, la transición de la fase transparente a la fase anisotrópica corresponde al cambio de estructura de micelas hinchadas a la de estructura laminar discoide en la solución en estudio.

En otra serie de experimentos se hicieron mediciones de los lapsos de vida del positrón en mezclas de tritón tolueno en una relación de 3:7 en peso y se les agregaron cantidades crecientes de propanol.

Los resultados se ilustran en la figura 16. La gráfica de I_2 en función del incremento de la cantidad de agua solubilizada en el sistema en estudio muestra que, al aumentar el contenido de agua, I_2 cae bruscamente hasta alcanzar un punto en el cual se forma la fase anisotrópica o fase de separación. En este punto I_2 aumenta rápidamente.

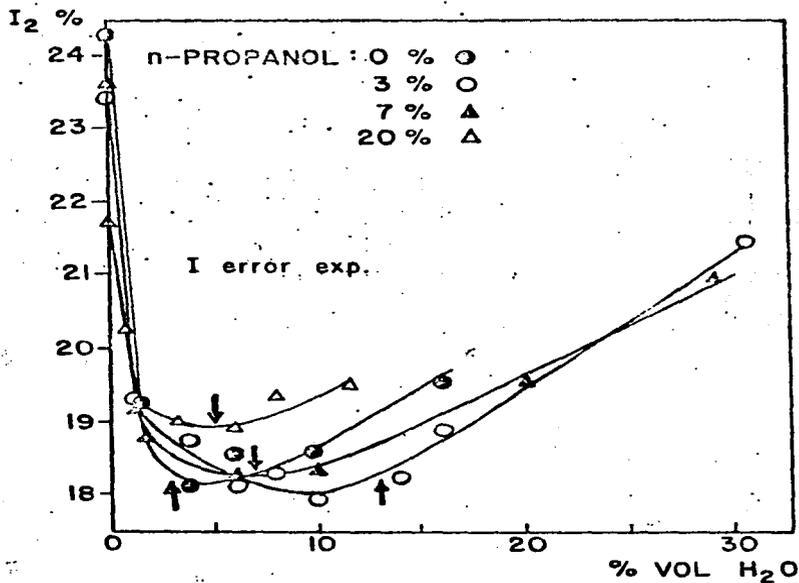


Figura 16.- I_2 vs contenido de agua en soluciones de Tritón- X-100-propanol en tolueno a temperatura ambiente.¹³

En resumen, puede decirse que los resultados obtenidos en todos los sistemas investigados presentan un comportamiento semejante, es decir, una reducción súbita en I_2 al aumentar el contenido de agua solubilizada en las micelas inversas.

En el Capítulo I ^{10 11-16} se explicó que cuando ocurre la formación de agregados micelares en soluciones tanto acuosas como en solventes no polares, se observa una caída abrupta de I_2 , debido a la eficiencia con que las micelas capturan a los positrones y a los átomos de positronio energéticos y que conduce a la aniquilación rápida en los mismos agregados. Esto también puede explicarse, si se considera que los precursores del positronio (positrones o electrones cinéticamente excitados) son atrapados por las micelas inhibiendo la formación de positronio.

La reducción brusca de I_2 en las soluciones de AOT-isooctano, cuando se aumenta la concentración de agua (figura 14) puede explicarse de manera similar, asumiendo que la presencia de agua en las micelas inversas mejora la capacidad de estos agregados para capturar a los precursores del positronio o al mismo positronio energético reduciendo así, el rendimiento de átomos de positronio termalizado.

El motivo por el cual mejora la capacidad de captura de las micelas puede explicarse por el incremento en la polaridad del agregado y por la fluidez que tienen las moléculas del agua si están presentes lagunas grandes de agua en las micelas. Esta se

ría una analogía obvia con los resultados obtenidos por Thomas,¹⁷ quien observó un incremento discernible entre las constantes de velocidad de captura para electrones en estas soluciones cuando estaban presentes lagunas mayores de agua cuyos valores eran superiores a los que razonablemente podrían esperarse al aumentar las secciones transversales geométricas de las micelas inversas, en función del incremento del contenido de agua. Thomas interpretó estos resultados suponiendo que las burbujas grandes de agua ejercen una fuerza atractiva sobre los electrones.

En el caso de la formación de positronio, las especies que son capturadas por las micelas pudieran ser los electrones secundarios formados en el "spur" del positrón, reduciendo efectivamente el número de electrones disponibles para la recombinación del positrón al final de su trayectoria. El modelo de "spur" (Apéndice A (A.2.4,c), asume que el positronio se forma por la recombinación del positrón al final de su trayectoria al ir perdiendo su energía, con un electrón secundario que el propio positrón extrae de las moléculas del medio, a su paso.

II,3.8 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE LAS MICROEMULSIONES POR TECNICAS DE ANIQUILACION DEL POSITRON.

Shah et al,^{74 87 88} utilizando una combinación de técnicas físicas como la medición de la resistencia eléctrica, NMR, etc.,

estudiaron dos sistemas isotrópicos transparentes formados por un surfactante (oleato de potasio), un cosurfactante (alcohol), un solvente (hexadecano) y agua. Estas dos soluciones isotrópicas tenían composiciones idénticas excepto que, una contenía como alcohol el n-pentanol y la otra n-hexanol.

Estos autores observaron que estos dos sistemas isotrópicos transparentes, que diferían exclusivamente en el número de átomos de carbono del cosurfactante, tenían estructuras muy diferentes y postularon que, la estructura del sistema conteniendo pentanol puede caracterizarse como un estado de cosolubilización en el cual, el surfactante y el cosurfactante forman un líquido que que disolverse tanto en aceite como en agua como una solución molecular, mientras que, el sistema conteniendo hexanol, era una microemulsión verdadera de agua en aceite en la cual, el agua se encuentra presente formando gotas esféricas.

Recientemente, Friberg et al,^{8,9} estudiaron el mismo sistema conteniendo pentanol, por métodos de dispersión de la luz y microscopía electrónica y llegaron a la conclusión de que, en estos y en otros sistemas semejantes, se requiere una cierta concentración de agua para inducir la formación de micelas y si el contenido de agua se incrementa, se llega a la formación de microemulsiones.

Estos autores determinaron que el valor de la relación agua/aceite de 0.4 (v/v) en el sistema micelar conteniendo pentanol, corresponde al punto en el cual ocurre la formación de mi-

celas. Este valor de la concentración coincide con aquél al cual Shah observó un cambio de pendiente en la curva de conductividad eléctrica obtenida de sus resultados.

En el presente trabajo, se investigaron los mismos sistemas micelares descritos por Shah ^{74 87 88} y por Friberg, ^{89 90} aplicando la técnica de aniquilación del positrón. Con base a los resultados discutidos en el Capítulo I, se asumió que al agregar una cantidad creciente de agua a soluciones de surfactante, primero ocurriría la formación de micelas y posteriormente, al aumentar la relación surfactante/agua se efectuara el cambio de agregación para obtener microemulsiones y que, este cambio pudiera ser detectado como una reducción brusca de I_2 .

Los resultados obtenidos en este estudio para el sistema oleato de potasio-hexanol-hexadecano-agua se ilustran en la figura ⁷⁷, en donde I_2 está en función del contenido de agua en este sistema.

En la misma figura, se incluyen los datos reportados por Shah al medir la resistencia eléctrica de la misma solución, con el objeto de hacer una comparación entre ambas investigaciones.

Esta gráfica claramente muestra un incremento de I_2 a un valor superior a 0.2 de la relación agua/aceite, lo que es contradictorio a lo que se podría esperar para la ocurrencia de la formación de micelas, si se toman en cuenta los resultados obtenidos previamente por la técnica de aniquilación del positrón, por lo que, no muestra ninguna evidencia de la formación de es-

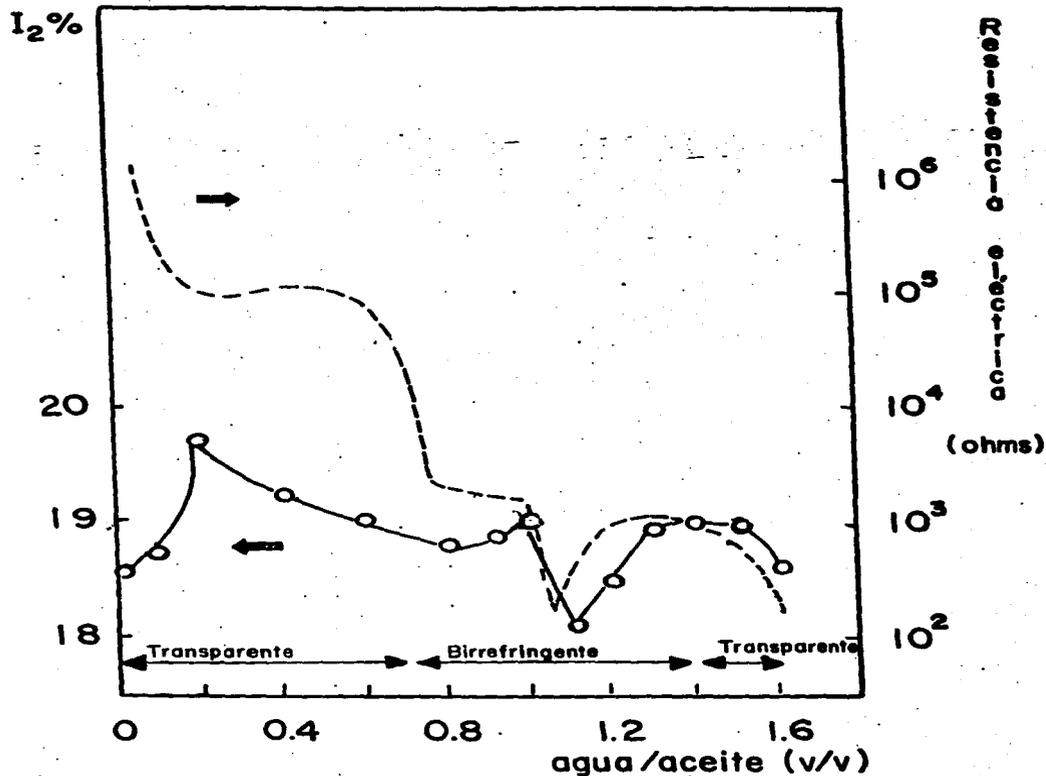


Figura 17. I_2 y resistencia eléctrica vs. contenido de agua en soluciones de oleato de potasio-hexanol 1-hexadecano a temperatura ambiente.

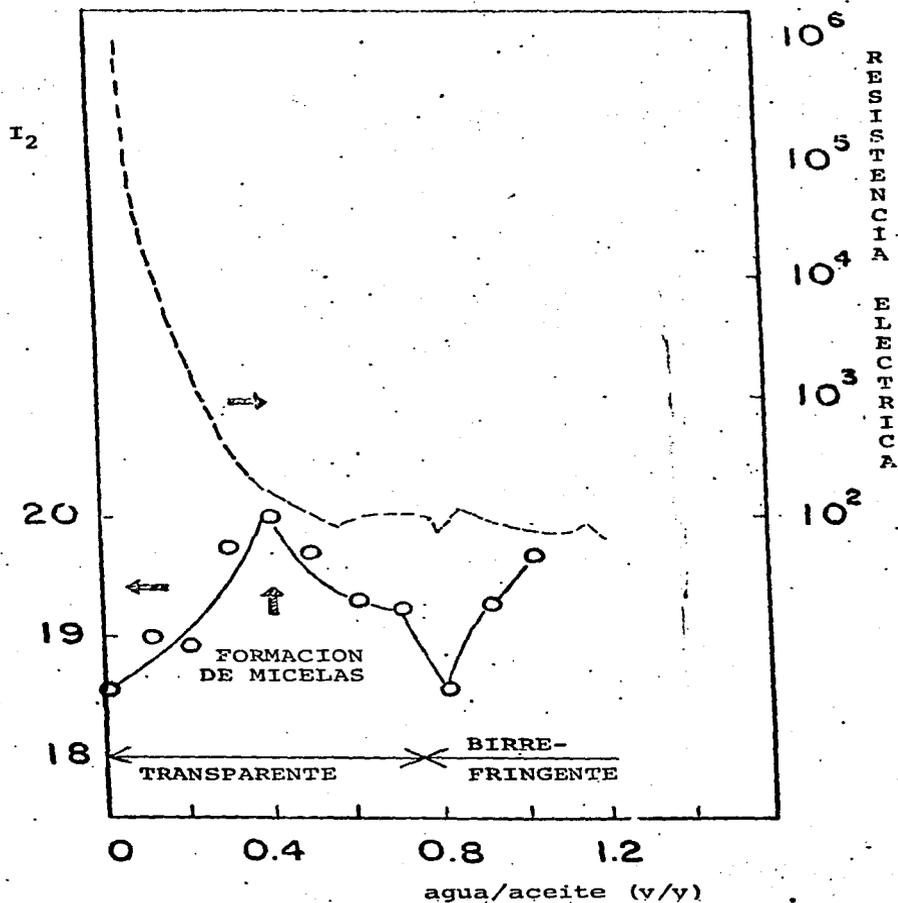


Figura 18.- I_2 y resistencia eléctrica vs el contenido de agua en el sistema oleato de potasio-1-pentanol-hexadecano. Los datos de la resistencia eléctrica se tomaron de la referencia

tos agregados. Por consiguiente, en este estudio se sugiere que en esta región existe un estado de cosolubilización como ya fue supuesto por Shah. Si el valor de la relación agua/aceite se acerca a 0.2, I_2 muestra un cambio brusco. De acuerdo con los resultados presentados en el caso del AOT, Capítulo II (II.3.6.a), este valor podría asociarse con la formación de microemulsiones.

Si estos datos, obtenidos por la técnica de aniquilación del positrón, se comparan con los de Shah, se encuentra que a este valor de la relación agua/aceite (0.2), la curva de la resistencia eléctrica experimenta un cambio de pendiente.

En el sistema conteniendo pentanol, estudiado por técnicas de aniquilación de positrón, prevalece una situación similar (figura 18) excepto que, el cambio abrupto en I_2 ocurre a un valor mayor de la relación agua/aceite (0.4), que es idéntico al cual Friberg observó una formación grande de agregados en sus experimentos de dispersión de la luz.

Friberg notó que al reemplazar un hidrocarburo alifático por uno aromático en los mismos sistemas, se observaban cambios pronunciados en la agregación inicial, dando como resultado la formación de micelas, aún a concentraciones muy pequeñas de agua.

Estas observaciones se hicieron también en los datos obtenidos por la aniquilación del positrón en el sistema oleato de potasio-hexanol-tolueno-agua.

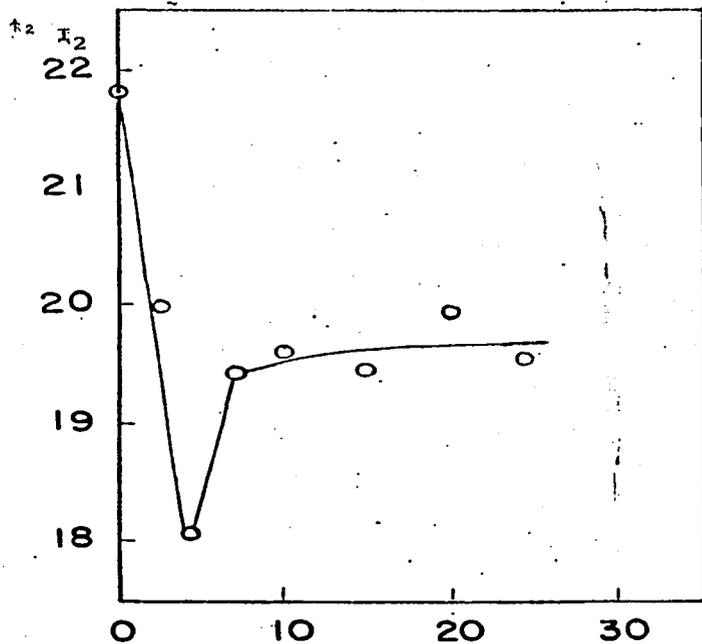


Figura 19.- I_2 vs el contenido de agua en el sistema oleato de potasio-hexanol 1-tolueno, a temperatura ambiente.¹⁹

Como puede observarse en la figura 19 I_2 decrece bruscamente cuando se añaden pequeñas cantidades de agua. En contraste con los sistemas que contienen hidrocarburos alifáticos, la gráfica no muestra evidencia alguna acerca de la presencia de cosolubilización a bajas concentraciones de agua.

Los resultados obtenidos por la técnica de aniquilación del positrón están de acuerdo con los descritos por Friberg^{8,9} es decir, que en los sistemas oleato de potasio-hexadecano-n-hexanol-agua, a valores de la relación agua/aceite menores de 0.2 y 0.4, respectivamente, el agua está cosolubilizada, mientras que, a concentraciones mayores de agua, estas soluciones forman verdaderas microemulsiones.

Por otra parte, en las soluciones de oleato de potasio-tolueno-n-hexanol-agua no se forman micelas (figura 19).

Es interesante observar el efecto de la naturaleza del aceite (solvente polar) cuando se substituye el hidrocarburo alifático (hexadecano) por uno aromático (tolueno), el resultado es un cambio súbito en la agregación inicial de las micelas que puede relacionarse a la fuerte interacción intermolecular entre las moléculas del solvente y las del surfactante, similar a la que se sugirió para explicar el comportamiento del sistema DABz-benceno en el Capítulo I (I.2.7).

C A P I T U L O I I I

III. DISCUSION Y CONCLUSIONES

III.1 DISCUSION

En este trabajo, se estudió la aniquilación del positrón y del positronio en ciertos sistemas coloidales, entre ellos micelas acuosas, micelas inversas, sistemas micelares en los que al aumentar el contenido de agua sufren cambios de agregación para formar micelas hinchadas y eventualmente, microemulsiones.

I. Al estudiar la aniquilación del positrón y la formación de sistemas micelares formados por carboxilatos de alquilamonio en ciclohexano, Capítulo I (I.2.5, I.2.6, I.2.7 y I.2.8) los resultados muestran la aparición de un efecto cooperativo a una concentración bien definida de surfactante indicado por una caída abrupta en los valores de la probabilidad de formación de o-Ps termalizado, I_2 .

Muller ha postulado que los sistemas surfactante-solvente en los que se forman micelas pueden clasificarse en dos tipos, de acuerdo con su mecanismo de agregación:

Los sistemas del Tipo I tienen un número \bar{n} pequeño de agregación, la concentración micelar crítica CMC no está

definida, \bar{n} aumenta progresivamente con la concentración del surfactante sin alcanzar un valor límite constante. La dependencia del peso molecular micelar se alcanza a través del modelo de equilibrio múltiple.

El ejemplo típico es el DAP-benceno o el DAP-ciclohexano.

El Tipo II corresponde a aquellos sistemas con un número de agregación grande (12-30), la agregación parece iniciarse a una CMC definida, a concentraciones altas de surfactante, \bar{n} alcanza un valor límite constante que depende de la naturaleza del surfactante y del solvente. La agregación puede describirse por el modelo de pseudo-fase.

Un ejemplo típico del Tipo II es el AOT en benceno o en ciclohexano.

Los resultados obtenidos en este estudio, al investigar los carboxilatos de alquil amonio (BAP, HAP, OAP, DeAP, y DAP en soluciones de ciclohexano muestran en todos los casos la aparición de un efecto cooperativo a una concentración bien definida del surfactante (CMC).

Si se comparan estos datos con los obtenidos previamente por Ache et al.³⁴ 57-59 se observa básicamente, el mismo comportamiento, es decir, la agregación de los dos sistemas DAP -ciclohexano y AOT-ciclohexano ocurre por el mecanismo de pseudo fase, en contradicción con las predicciones de Muller.³⁶ El comportamiento de estos dos sistemas se muestra

en la figura 20. Como puede observarse, las gráficas de la probabilidad de formación de o-Ps termalizado I_2 contra la concentración del surfactante indican un cambio súbito en los valores de I_2 a la CMC para AOT-ciclohexano y DAP-ciclohexano, que son los sistemas que ejemplifican los casos extremos de la clasificación de Muller³⁶.

Los resultados de este trabajo fueron corroborados por Eicke⁵⁶ que, midiendo el incremento dieléctrico en estas soluciones micelares observó también una caída abrupta en este parámetro a la misma concentración a la cual I_2 decae bruscamente en los estudios de aniquilación del positrón (figura 3).

Además, parece razonable suponer que, este cambio repentino en estos dos parámetros físicos está relacionado con la formación de nuevas especies a través de una pseudo-transición de fase. Estas nuevas especies, pueden ser primero un trímero u otro agregado cíclico como ha sido ya previamente postulado por varios autores.

Sin embargo, esto no excluye la posibilidad de que esa pseudo transición de fase, que conduce a la aparición de un efecto cooperativo en las curvas de aniquilación del positrón, sea seguida por una agregación continua dependiente de la concentración del surfactante. Si se observa la forma de la curva de I_2 vs la concentración del surfactante en las

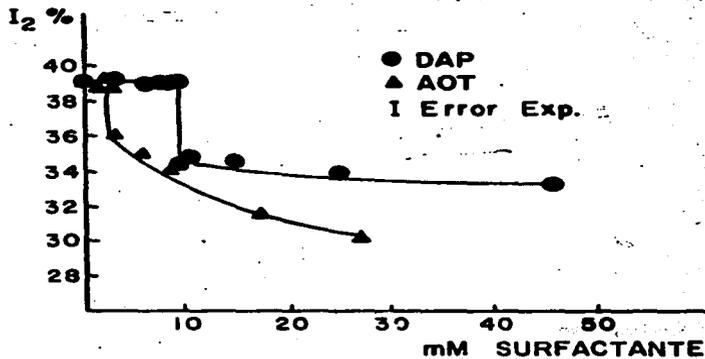


Figura 20. I₂ vs. concentración de DAP y AOT en benceno.

figuras 4 y 5, el proceso mencionado parece ser más pronunciado en los surfactantes de cadena corta BAP, HAP, OAP, y DeAP que en DAP, lo que permite considerar la existencia de un efecto estérico involucrado en el paso de agregación.

Esto llega a ser más evidente, si la parte aniónica del surfactante contiene un anillo aromático como en el sistema DABz-ciclohexano en cuyo caso, esta pseudo transición de fase no puede ser observada (figura 5).

Es de particular interés, el efecto de la naturaleza del solvente sobre la probabilidad de formación de o-Ps termalizado I_2 , que se estudió en soluciones de DAP, DAB y DABz en ciclohexano y en benceno: La probabilidad de formación de o-Ps termalizado I_2 claramente está en función de la concentración de los tres surfactantes en soluciones de ciclohexano, pero cuando este solvente se substituye por benceno, I_2 cambia bruscamente a una concentración fija en el caso del DAP y en un grado menor, para el DAB mientras que, para el DABz no se observa cambio alguno en I_2 a través de todos el intervalo de concentraciones micelares estudiadas (figura 5).

Estas diferencias no se entienden de manera clara y demandan investigaciones posteriores. Tentativamente, puede considerarse que este comportamiento distinto en el sistema DABz es inherente al mismo y probablemente, es el resultado de una interacción molecular fuerte entre las moléculas del

hexano mientras que I_2 casi no cambia en el sistema DAB-benceno, en el mismo intervalo de concentraciones.

De manera cualitativa, podría esperarse este efecto del solvente tomando en consideración el modelo de Muller,³⁶ que predice la presencia de oligómeros de cadena abierta que probablemente no sean detectados por la técnica de aniquilación del positrón si el producto ϵ_d es grande ($\epsilon_{\text{ciclohexano}} = 2.0 D$ vs $\epsilon_{\text{benceno}} = 2.3 D$) aunque los resultados de este trabajo, muestran que ciertos factores estéricos juegan un papel significativo en la formación de o-Ps termalizado en los sistemas micelares estudiados.

Es interesante observar el comportamiento del surfactante DABzNO₂ en benceno comparado con los exhibidos por el DAB y el DABz en el mismo solvente. De acuerdo a las suposiciones anteriores, puede postularse que la presencia del grupo polar nitro en la posición para del anillo bencénico, favorece la formación de agregados cíclicos que, a su vez puede ser detectada por la técnica de aniquilación del positrón.

En resumen, la formulación de un modelo general de agregación micelar se dificulta por el hecho de que aún no se comprende claramente el mecanismo de su agregación, en particular, no se entiende todavía la razón por la cual pequeñas cantidades de agua sufren cambios importantes en el

en el mecanismo de autoasociación de las micelas lo que permite suponer que otras impurezas, que no pueden ser comúnmente eliminadas de los experimentos, podrían tener también un marcado efecto en el proceso de agregación de las micelas.^{56 120. 121}

I.3 En relación a las interacciones del positron con los positrones energéticos con los agregados micelares puede decirse lo siguiente;

Se ha observado que el espectro de absorción y polarizabilidad de los electrones solvatados en solventes polares en soluciones líquidas binarias de solventes polares y no polares determinados principalmente, por las propiedades del solvente de la solución.^{36 49} Sin embargo, estudios recientes de radiólisis de soluciones de alcoholes en alcanos muestran que la solvatación de electrones en soluciones de moléculas polares en solventes no polares ocurre completamente en los agregados formados por esas moléculas polares.

Brown et al.⁶⁷ observaron que el espectro de absorción del electrón solvatado es esencialmente el mismo en soluciones que contienen 5% molar de etanol en n-hexano y en etanol puro. Estas observaciones han sido confirmadas por otros grupos⁶⁸ en diferentes sistemas.¹¹ De estos estudios se concluyó que las moléculas de alcohol existen

soluciones de alcanos principalmente como agregados que se cuestran y solvatan a los electrones libres.

A partir de esta conclusión, Jansen et al ⁶⁹ explicaron los resultados que obtuvieron al estudiar la aniquilación del positrón en soluciones de aminas en heptano, considerando que, los positrones o los electrones son capturados por los agregados de aminas formados en esas soluciones.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos por la técnica de aniquilación del positrón en micelas acuosas, para las cuales existe una amplia evidencia de que el mecanismo de formación que opera en este caso es el de pseudo fase, indicado porque los valores de I_2 decrecen a la concentración de surfactante a la que se forma la micela, se puede suponer que, los positrones son atrapados en el centro o en la superficie del agregado y, por lo tanto, su habilidad para sustraer un electrón del agua o de las moléculas del surfactante, presentes ahora como agregados, decrece, dando como resultado una reducción drástica del número de átomos de o.Ps termalizados.

En el caso de las micelas inversas, los valores de I_2 decrecen de dos maneras: el primer tipo de comportamiento es similar a aquél observado en la formación de micelas acuosas, es decir, se observa un cambio brusco en los valores de I_2 a la CMC, lo que implica un mecanismo de agregación efectuado por una pseudo transición de fase.

El segundo tipo, involucra una disminución gradual en I_2 . Este comportamiento se observa solamente en soluciones de surfactantes que contienen anillos aromáticos o en los que se sabe que el número de agregación aumenta con la concentración del surfactante, alcanzando un valor casi constante a concentraciones altas.

Se puede postular que I_2 decrece tan pronto como las moléculas del surfactante forman pequeños agregados tales como dímeros o trímeros. Como resultado de esto, el positrón sería atrapado en estos agregados y, al aumentar el número de agregación, se incrementaría también su capacidad para capturar al positrón y, por lo tanto, la probabilidad de que se forme positronio decrece. En este proceso, llamado de equilibrio múltiple, la agregación se efectúa paulatinamente lo que da como resultado una disminución gradual de I_2 .

Con base en estos conceptos, se desarrolló un modelo en este trabajo (I.3), que provee un método adecuado para determinar valores de la CMC, especialmente en sistemas en los que el número de agregación permanece relativamente pequeño e invariante, la constante de inhibición K_i es pequeña y además, no ocurren cambios abruptos en los valores de la probabilidad de formación de o-Ps termalizado, I_2 , y, por consiguiente, los valores de la CMC no pueden ser observados.

II. Al estudiar la aniquilación del positrón y del positronio en sistemas formados por AOT y Tritón X-100 en solventes polares, a los que se les fue agregando una cantidad creciente de agua, con el objeto de formar micelas hinchadas (que es un paso intermedio antes del cambio de agregación que produce microemulsiones), se encontró que el cambio abrupto en I_2 , que está relacionada con la probabilidad de o-Ps termalizado, puede deberse a que la presencia del agua en esos sistemas micelares mejora la capacidad de esos agregados para capturar a los precursores del positronio o al mismo positronio energético. reduciendo así, el rendimiento de átomos de o-Ps termalizado.

La capacidad de captura de las micelas se mejora tal vez, porque el agregado aumenta su polaridad y además, por la fluidez que las moléculas del agua tienen cuando se encuentran en lagunas grandes dentro de las micelas. Thomas¹¹⁷ interpretó estos resultados, suponiendo que las burbujas de agua ejercen una fuerza atractiva sobre los electrones.

Si esto se refiere a la formación de positronio, las especies que son capturadas por las micelas pudieran ser los electrones secundarios formados en el "spur" del positrón reduciendo, efectivamente, el número de electrones disponibles para la recombinación del positrón al final del "spur".

Por otra parte, si la polaridad del agregado es la que crea un medio que atrae al electrón y si además, la movilidad de las moléculas de agua puede contribuir a una captura efectiva dando al electrón la energía de hidratación necesaria, entonces, hay una razón para suponer que una partícula positivamente cargada, es decir, el positrón, que tiene la misma masa y aproximadamente la misma energía de hidratación que el electrón, pudiera ser capturado después de termalizarse e hidratarse (siempre que exista agua en movimiento) y, por consiguiente, se incapaz de formar positronio.

Se puede hacer otra consideración para explicar la reducción de I_2 y es aquella que se refiere a la captura del positronio excitado cinéticamente. Puesto que puede asumirse que el positronio es altamente polarizable, al formarse en un medio de alta polaridad, como es el de los sistemas micelares, éste constituiría también un buen sitio de atrapamiento para los átomos de positronio y, su subsecuente aniquilación rápida, podría explicar la reducción súbita de I_2 , observada.

Aunque los detalles del mecanismo de captura del positrón o de los átomos de positronio todavía es materia de estudio, puede inferirse que las investigaciones presentes claramente indican el gran potencial que el proceso de ani-

quilación del positrón y del positronio tiene en el estudio de micelas inversas conteniendo moléculas de agua (micelas hinchadas) que, a cierta concentración de ésta, forman microemulsiones.

II,3.5 El estudio de la aniquilación del positrón y del positronio en sistemas de microemulsiones formadas por oleato de potasio-hexanol-hexadecano-agua (figura 17) indica claramente un incremento de I_2 a un valor superior a 0.2 de la relación agua/aceite, lo que es totalmente opuesto a lo que podría esperarse para la ocurrencia de la formación de micelas, de acuerdo con los datos obtenidos al aplicar la aniquilación del positrón al estudio de estos agregados, Capítulo I (I.2). Por lo que, en este trabajo, se sugiere que en esta región existe un estado de cosolubilización como había sido ya postulado por Shah,^{87 88} Si el valor de la relación agua/aceite se acerca a 0.2, I_2 muestra un cambio abrupto. De acuerdo con los resultados obtenidos en el caso de los sistemas formados por AOT, Capítulo II (II,3.6.a) este valor podría asociarse con el punto en el que se forma la microemulsión.

En el sistema de microemulsiones que contienen pentanol el cambio abrupto en I_2 ocurre a un valor mayor (0,4) de la

relación agua/aceite que es el mismo en el cual, Friberg observó la formación de una gran cantidad de micelas por el método de dispersión de la luz (figura 18).

Es de particular interés, observar el efecto de la naturaleza del aceite (solvente polar) cuando se substituye un hidrocarburo alifático (hexadecano) por uno aromático (tolueno). El resultado es un cambio súbito en la agregación micelar inicial, detectado por la reducción brusca de los valores de I_2 , que puede estar relacionado con la fuerte interacción intermolecular entre las moléculas del solvente y las del surfactante, similar a la que se sugirió para el sistema DABz-benceno en el Capítulo I (I,2.7).

Es importante examinar el comportamiento característico de los valores de I_2 a concentraciones más altas de agua en el sistema oleato de potasio-hexadecano-n-hexanol-agua. Shah⁸⁷ ⁸⁸ interpretó los resultados obtenidos al medir la resistencia eléctrica y la resonancia magnética nuclear en la región birrefringente, es decir, a un valor de la relación agua/aceite, entre 0.7 y 1.2, ocurre un cambio en la estructura del agua desde la forma esférica, luego cilíndrica hasta alcanzar la de agua laminada.

Los datos obtenidos por la técnica de aniquilación del positrón en este sistema (figura 17) parecen indicar una

transición o una separación de fases a un valor de la relación agua/aceite de 0.8 y de nuevo a 1.1, como lo muestra el cambio en la pendiente de la curva de I_2 vs la relación agua/aceite. Estos datos coinciden claramente con los quiebres en las curvas de resistencia eléctrica, viscosidad y NMR obtenidas por Shah.^{87 88}

Si verdaderamente estos resultados señalan cambios estructurales como lo postula Shah o si indican la existencia de mezclas de una fase cristalina líquida y uno o dos líquidos como lo sugiere Friberg,^{89 90} aún no se ha encontrado la evidencia que pueda soportar estas hipótesis, pero la pregunta está planteada y se sigue investigando para tratar de responderla.

Lo que si es evidente es que, los resultados de este trabajo demuestran, una vez más, la sensibilidad de los procesos de aniquilación del positrón y el de formación y subsecuente extinción del positronio ofrecen para estudiar arreglos sutiles en la microestructura de estos sistemas coloidales, desde la detección de los cambios de agregación molecular hasta las casi imperceptibles transiciones estructurales en estos sistemas.

III.2 CONCLUSIONES

La formación de positronio, su lapso de vida y su mecanismo de extinción están determinados por el estado físico y químico del micromedio que lo rodea por lo que, el positronio puede emplearse para la investigación de las propiedades de la materia así como de los procesos físicos y químicos que se efectúan en ella.

La probabilidad de formación de positronio que está íntimamente relacionada con I_2 , intensidad de la componente de vida larga en el espectro de lapsos de vida del positronio, también responde sensiblemente a los cambios estructurales del micromedio en que se forma el positronio, tales como transiciones entre fases mesomórficas en cristales líquidos, transformaciones vítreas en polímeros, cambios de agregación en sistemas micelares o rearrreglos sutiles en la estructura de las microemulsiones.

Con base a los conceptos anteriores, se estudió la aniquilación del positronio, la formación de positronio y su subsecuente extinción en algunos sistemas coloidales tales como micelas acuosas, micelas inversas, micelas hinchadas y microemulsiones.

La selección de los sistemas coloidales en este estudio, se hizo tomando en consideración la gran importancia

que han alcanzado las micelas como catalizadores en numerosas reacciones químicas, especialmente en procesos de polimerización y, en el caso de las micelas inversas, por su semejanza con la agregación natural de las membranas biológicas. Las microemulsiones juegan un papel de potencial importancia en la recuperación (terciaria) del petróleo, en el mejoramiento del octanaje de las gasolinas y como modelos químicos en los que se estudian reacciones fotoquímicas en un intento por convertir la energía solar en combustibles químicos.

En la primera parte de este trabajo, se estudió la aniquilación del positrón y del positronio en sistemas micelares inversos formados por carboxilatos de alquil amonio en ciclohexano. Los resultados indicaron que la probabilidad de formación de o- Ps termalizado I_2 experimenta una caída brusca característica de una transición de fase, a una cierta concentración del surfactante, denominada concentración micelar crítica CMC.

Estos datos, complementados con los obtenidos por Ache et al.⁵⁷⁻⁵⁸ para el sistema AOT-ciclohexano contradicen la hipótesis de Muller quien había postulado que los sistemas micelares en estudio (por ejemplo, DSP-ciclohexano) exhibían un comportamiento distinto al del sistema AOT-ciclohexano, pero la sensibilidad del proceso de formación de positronio en

en estas soluciones de surfactantes, ha demostrado que en ambos sistemas el mecanismo de agregación que ocurre es el de pseudo fase, poniendo en evidencia que la hipótesis de Muller no es correcta, (figura 20).

El cambio abrupto en I_2 , parece estar relacionado con la formación de nuevas especies en la solución micelar que se efectúa por una transición de fase y que conduce a la aparición de un efecto cooperativo en las curvas de aniquilación del positrón en función de la concentración del surfactante.

En los presentes experimentos, se observó un efecto muy pequeño sobre los parámetros de aniquilación del positrón, al estudiar sus lapsos de vida en soluciones de carboxilatos de alquilamonio en los que se varió la longitud de la cadena hidrocarbonada (figura 4).

En cambio, cuando se introdujo un anillo bencénico en la parte aniónica del surfactante, los resultados indican que I_2 experimenta una reducción gradual al aumentar la concentración del surfactante, lo que señala que el proceso de agregación micelar ocurre paulatinamente y, cuando la micela llega a tener un número de agregación promedio, I_2 alcanza un valor constante (figura 5).

En los sistemas DAP, DAB y DABz en ciclohexano se observó que, cuando se substituye el solvente (ciclohexano) por benceno, I_2 se reduce bruscamente en el sistema DAP a una con-

centración fija del surfactante (CMC), el DAB sufre un cambio menos abrupto, pero en el de DABz, I_2 permanece constante en todo el intervalo de concentraciones estudiado (0-50 mM). Se puede asumir que, en este caso, hay una interacción molecular fuerte entre las moléculas del benceno y el anillo aromático del surfactante que evita rearrreglos súbitos o transiciones de fase por lo que la I_2 , no experimenta cambio alguno. Puede sugerirse también, que existen ciertos factores estéricos que juegan un papel significativo en la formación de o- Ps termalizado, en los sistemas estudiados (figura 5).

La conclusión que surge de esta primera parte de este trabajo, es que el comportamiento exhibido en la agregación de estos surfactantes está gobernado de manera sutil por las características del surfactante y del solvente y así, es difícil desarrollar un modelo general para el mecanismo de agregación micelar.

Además, se sabe que la presencia de una cantidad pequeña de agua tiene una gran influencia en el proceso de asociación molecular aunque aún no se sabe exactamente por qué, lo que permite suponer que las pequeñas impurezas que no pueden ser eliminadas completamente en los experimentos, puedan producir también un efecto importante en el mecanismo de agregación molecular y por consiguiente, afectar la interpretación de las medidas de I_2 .

Se puede postular que la reducción brusca de I_2 en función de la concentración del surfactante, en el punto que ocurre la transición de fase (en este caso, un cambio de agregación molecular que conduce a la formación de micelas), se debe a que los positrones son atrapados en el centro o en la superficie del agregado y consecuentemente, decrece su habilidad para sustraer un electrón del solvente o de las moléculas del surfactante, presentes ahora como agregados.

Si I_2 decrece gradualmente, como en el caso del sistema DABz-ciclohexano puede suponerse que, al principio, las moléculas de surfactante forman pequeños agregados que atrapan al positrón y, al aumentar el número de agregación, se incrementa también su capacidad para capturar al positrón y, por lo tanto, la probabilidad de que se forme positronio decrece.

Con base en estos conceptos, se desarrolló un modelo que provee un método adecuado para determinar concentraciones micelares críticas CMC cuando no ocurren cambios abruptos en los valores de la probabilidad de formación del o- Ps termalizado I_2 y por lo tanto, los valores de la CMC no pueden ser observados.

En la segunda parte de este trabajo, se estudió la

aniquilación del positrón y la formación y subsecuente extinción del positronio en sistemas de AOT y de Tritón X-100 en soluciones polares a las que se les agregaron cantidades crecientes de agua, con el objeto de formar micelas hinchadas que son precursoras de las microemulsiones.

Los resultados nuevamente indicaron que I_2 se reduce drásticamente a una cierta concentración del agua presente en los sistemas estudiados. Esto podría explicarse, asumiendo que la presencia del agua aumenta la capacidad de esos agregados para capturar a los precursores del positronio o al mismo positronio energético, reduciendo así, el rendimiento de átomos de o-Ps termalizado.

Las especies capturadas pudieran ser los electrones formados en el "spur" del positrón, reduciendo el número de electrones disponibles para la recombinación al final del "spur" del positrón, de acuerdo con este modelo.

Puede suponerse también que, la polaridad del agregado cree un medio que atraiga al positrón después de termalizarse y que éste sufra hidratación por la presencia de agua en movimiento en estos sistemas que provea al positrón de la energía necesaria para su hidratación (en comparación con los experimentos de Thomas¹⁹ para electrones) y, por consiguiente, sea incapaz de formar positronio.

La caída abrupta de I_2 en estos sistemas podría explicarse si se considera que el positronio es altamente

polarizable, al formarse en sistemas micelares que constituyen un medio de alta polaridad, éste podría ser un sitio de captura para los átomos de positronio y su subsecuente aniquilación rápida podría explicar la reducción súbita de I_2 , observada.

El estudio de la aniquilación del positrón y del positronio en sistemas de microemulsiones reveló que, al variar la relación agua/aceite en estas soluciones, se observan nuevamente cambios bruscos en I_2 que, en este caso, parecen indicar cambios de agregación molecular en el punto en que se forma la micela y al aumentar la misma relación, se observa de nuevo, otra reducción drástica de I_2 que indica un rearrreglo en la agregación molecular en el punto en que ocurre la formación de la microemulsión.

Las caídas abruptas de I_2 que ocurren posteriormente en función del contenido de agua en las soluciones investigadas, indican cambios en la estructura del agua contenida en las microemulsiones.

En conclusión, este estudio demuestra una vez más, que la aniquilación del positrón y la formación y extinción del positronio son procesos sumamente sensibles a las transformaciones que ocurren en el micromedio en que se encuentran, aún cuando esas transformaciones sean tan sutiles como

mo es el caso de los cambios de agregación molecular que se efectúan durante la formación de micelas y de las transiciones tan tenues que experimentan esos mismos agregados, cuando la relación de sus componentes varía, conduciendo a rearrreglos moleculares que dan lugar a las microemulsiones.

Los parámetros de aniquilación pueden reflejar también, las modificaciones en la estructura del agua contenida en las microemulsiones que son casi imperceptibles por otras técnicas.

Si bien, el proceso de formación de positronio y sus reacciones subsecuentes no se conocen todavía con exactitud, pues como en toda nueva rama de la ciencia, éste es un vasto campo que merece investigación posterior, lo que si es evidente es que las técnicas basadas en la aniquilación del positrón y en la formación y extinción del positronio tienen una gran importancia, no solamente para estudiar sistemas coloidales como los que han sido objeto de esta tesis sino que, además ofrecen un gran potencial para conocer las propiedades de la materia, entender fenómenos de la física contemporánea, dilucidar mecanismos en fisico-química y obtener un mayor conocimiento de las funciones biológicas.

R E F E R E N C I A S

R E F E R E N C I A S

1. Dirac, P. A. M., Proc. Cambridge Philos. Soc., 26, 361 (1930)
2. Anderson, C. D., Phys. Rev. 43, 491 (1938)
3. Mohorovicic, S., Astr. Nachr. 253, 94 (1934)
4. Ruark, A. E., Phys. Rev. 98, 278 (1945)
5. McGervey, J., de Benedetti, S., Phys. Rev. 114, 495 (1959)
6. Deutsch, M., Phys. Rev. 82, 455 (1951)
7. Deutsch, M., Phys. Rev. 83, 866 (1951)
8. Goldanskii, V. I., At. Energy Rev. 6, 3 (1968)
9. Ache, H. J., Angew Chem., Int. Ed. Engl. 11, 179 (1972)
10. Ache, H. J., "Positronium Chemistry: Present and Future Directions", Positronium and Muonium Chemistry. Ache Ed. Adv. Chem. Series ACS 175, 1 Washington (1979)
11. Fucugauchi, L. A., Djermouni, B., Handel, E., Ache, H. J. J. Am. Chem. Soc. 101, 2481 (1979)
12. Fucugauchi, L. A., Djermouni, B., Handel, E., Ache, H. J. Proc. 5th. Int. Conf. on Positron Annihilation, 857 Lake Yamanaka, Japon (1979).
13. Fucugauchi, L. A. Djermouni, B., Handel, E., Ache, H. J. Proc. 10th Int. Hot Atom Chemistry Sym., Loughborough, Inglaterra, 34 (1979).
14. Fucugauchi, L. A. Djermouni, B., Handel, E., Ache, H. J. Proc. Sym. on Nuclear Probes, ACS/CSJ Chem. Congress, Hawaii, 82 (1979)
- 15) Fucugauchi, L. A., Memorias del 1er Congreso de Responsables de Proyecto del ININ. Sn. Juan del Rio, QrQ, (1979)

16. Fucugauchi, L. A., Djermouni, B., Handel, E., Ache, H. J. Memorias del XXI Congreso de la Investigación en Física Monterrey, N. L. (1979).
17. Fucugauchi, L. A., Djermouni, B., Handel, E., Ache, H. J. *ibid.*
18. Fucugauchi, L. A., Djermouni, B., Handel, E., Ache, H. J. Proc. 179th Meeting of American Chemical Society, Houston, Tes. (marzo 1980).
19. Fucugauchi, L. A., Boussaha, A., Djermouni, B., Ache, H. J. J. Am. Chem. Soc. 102, 4554 (1980).
20. Fucugauchi, L. A., Djermouni, B., Handel, E., Ache, H. J. Proc. of the Fifth Int. Sym. on Solute-Solute-Solvent Interactions. Florencia, Italia, P-30 (1980)
21. Olea, O., Fucugauchi, L. A., Memorias del XV Congreso Nal. de Química Pura y Aplicada, Acapulco, Gro. 41 (1980)
22. Reynoso, R., Fucugauchi, L. A. *Ibid* 40
23. Serrano, J., Fucugauchi, L. A. *Ibid* 57
24. Fucugauchi, L. A., Djermouni, B., Handel, E., Ache, H. J., *ibid* 61
25. Serrano, J., Fucugauchi, L. A., Memorias del XXII Congreso de la Investigación en Física, Guadalajara, Jal. (1980).
26. Reynoso, R., Herrera, L., Fucugauchi, L. A., *Ibid.*
27. Olea, O., López, R., Fucugauchi, L. A., *Ibid.*
28. Reynoso, R., Fucugauchi, L. A., Handel, E., Ache, H. J. Memorias del 3er. Simposio Nal. sobre Química Nuclear, Radioquímica y Química de Radiaciones, México, D. F. (1980)
29. Fucugauchi, L. A., Djermouni, B., Handel, E., Ache, H. J. *Ibid.*
30. Olea, O., Fucugauchi, L. A., Djermouni, B., Ache, H. J. *Ibid.*
31. Robles, C., Zárate, I., Reynoso, R., Fucugauchi, L. A. Memorias del XXII Congreso de la Investigación en Física Guadalajara, Jal. (1980).

32. Fucugauchi de Crowley, L. A. Ciencia y Desarrollo 23, 94 (1978)
33. Fucugauchi de Crowley, L. A. Desarrollo Científico y Tecnológico, por publicarse
34. Fucugauchi, L. A., Examen General de Conocimientos de Física, Facultad de Ciencias, UNAM (febrero de 1980) Por publicarse, ININ
35. Jean, Y. C., Ache, H. J., J. Am. Chem. Soc. 82, 811 (1978)
36. Muller, N., J. Colloid Interf. Sci. 63, 383 (1978)
37. Wennerstrom, H., Linman, B., Physics Reports, 52, 1. (1979)
38. Mc Bain J. W., Trans Faraday Soc. 9, 99 (1913)
39. Fendler, E. J. Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems, Academic Press, N. Y. (1975)
40. Thomas, J. K., Acc. Chem. Rev. 10, 133 (1977)
41. Fendler, E., Fendler, J. H., Adv. Phys. Org. Chem. 6, 472 (1970)
42. Elworthy, P. H. Florence, A. T., MacFarlane, C. B. Solubilization by Surface Active Agents, Chapman and Hall Ed., London (1968)
43. Tandford, C., The Hydrophobic Effect, Willey Intersci. N.Y. (1973)
44. Mittal, K. L., Ed. Micellization, Solubilization and Microemulsions. Vol. I y II., Plenum Press, N. Y. (1977)
45. Fendler, J. H., Acc. Chem. Rev. 8, 153 (1976)
46. Kertes, A. S. Ref. 44
47. Eicke, H. F., Ref 44
48. Lo, F. Y. F., Escott, B. M., Fendler, E. J., Adams, E. T., Larsen, R. D., Smith, P. W., J. Phys. Chem. 79, 2609 (1975)
49. Green, J., Lee, J., Positronium Chemistry, Academic Press N. Y., V. I.

50. Goldanskii, V. I., At. Energy Rev. 6, 3 (1968)
51. McGervey, J. D., Positron Annihilation, Steward, A. T., Roelling, L. O. Eds. Academic Press., N. Y. (1967)
52. Merrigan, J. A., Tao, S. J., Green, J. H., Physical Methods in Chemistry, Vol. I., Parte III. Weissberger, D. A., Rositer, B. W. Eds. Wiley, N. Y. (1972)
53. Ache, H. J. Angew Chem.Int. Ed. Engl., II 179 (1972)
54. Green, J. H., MTP, Int. Rev. Sci. 8, 251 (1972)
55. Goldanskii, V. I., Virsov, V. G., Annu. Rev. Phys. Chem. 22, 209 (1971)
56. Eicke, H. F. Comunicación privada
57. Jean, Y. C., Ache, H. J., J. Am. Chem. Soc, 100, 984 (1978)
58. Jean, Y. C., Ache, H. J., J. Am. Chem. Soc, 100, 6320 (1978)
59. Djermouni, B., Ache, H. J., J. Phys. Chem. 83, 2476 (1979)
60. Jean, Y. C., Djermouni, B., Ache, H. J., Solution Chemistry of Surfactant. Mittal, K. L. Ed., Plenum, N. Y. I, 129 (1979).
61. Hamill, W. H., J. Phys. Chem. 73, 1341 (1969).
61. Sawai, T., Hamill, W. H., J. Phys. Chem, 74 3914 (1970).
62. Mysels, K. J., Princen, L. H., J. Phys. Chem, 63, 1696 (1959)
62. Kitahara, A., Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 234 (1955) y 30, 586 (1957)
63. Fendler, J. H., Fendler, E. J., Medary, R. T., Woods, V. A. J. Am Chem. Soc 94, 7288 (1972)
63. Madia, W. J., Nichols, A. E., Ache, H. J., J. Am. Chem. Soc. 97, 5041 (1975).
64. Fendler, J. H., Fendler, E. J., Medary, R. F., El-seoud, O. A., J. Chem. Soc. Farasalay I, 69, 280 (1973).

65. Wild, R. E., Ache, H. J., Radiochem Radioanal. Lett. 23, 249 (1975)
66. Wild, R. E., Ache, H. J., J. Phys. Chem. 81, 941 (1977)
67. Brown, B. J., Barker, N. T., Sangster, D. F., J. Phys. Chem. 75, 3939 (1971)
68. Brandon, J. R., Firestone, R. F., J. Phys. Chem., 78, 792 (1974)
69. Jansen, P., Eldrup, M., Mogensen, O. E., Pagsberg, P., Chem. Phys. 11, 129 (1975)
70. Handel, E. D., Ache, H. J., J. Chem. Phys, 71 (5) (1979)
71. Mysels, K. S., Princen, L. H., J. Phys. Chem. 63, 1696 (1959)
72. Shinoda, K., Friberg, S., Adv. Coll. Interf. Sci. 4, 281 (1975)
73. Rosano, H. L., J. Soc. Cosmet. Chem. 25, 609 (1971)
74. Shah, D. O., Bansal, V. K., Chan, K., Hsieh, W. C., in "Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding" Ed. Chah, D. O., Schechter, R. S., Academic Press, N.Y. (1977)
75. Winsor, P. A., Chem. Rev. 68, 1 (1968)
76. Nakagawa, T., Tokiwa, F., in "Surface and Colloid Science" Vol. 9, Ed. Matjevic, E., J. Wiley & Sons., N. Y. (1976) p. 69-164
77. Bansal, V. K., Shah, D. O., Ref 44, p 87-113
78. Friberg, S., ChemTech., (Feb. 1976), p. 124
79. Mackay, R. A., Letts, K., Jones, C., Ref. 44, pp 807-816
80. Letts, K., MacKay, R. A., Inorg. Chem. 14, 2990 (1975)
81. Chem. Eng. News. Sept. 10, p. 8 (1979)
82. Prince, L. M., J. Coll. Interf. Sci. 52, 182 (1975)
83. Eicke, H. F., J. Coll. Interf. Sci. 59, 308 (1977)
84. Eicke, H. F., Zinsli, P. E., J. Coll. Interf. Sci. 65, 131 (1978)

85. Rence, D. G., Friberg, S., J. Coll. Interf. Sci., 60, 207 (1977)
86. Eicke, H. F., Rehak, J., Helv. Chim. Act. 59, 2883 (1976)
87. Shah, D. O., Hamlin, R. M., Science 171, 483 (1971)
88. Falco, J. W., Walker, R. D., Jr., Shah, D. O., Amer. Inst. Chem. Eng. J. 20, 510 (1974)
89. Sjoblom, E., Friberg, S., J. Coll. Interf. Sci. 67, 16 (1978)
90. Friberg, S., Burasczenska, I., Progr. Colloid and Polymer Sci. 63, (1978)
91. Fucugauchi, L. A., Djermouni, B., Handel, E. D., Ache, H. J., J. Am. Chem. Soc. 101, 2841 (1979)
92. Ache, H. J. Adv. Chem. Sci., 175, ed. Ache, H. J., ACS. Washington (1979) p. 1-49
93. Jean, Y. C., Ache, H. J., J. Am. Chem. Soc. 99, 7504 (1977)
94. Nicholas, J. B., Ache, H. J., J. Chem. Phys. 57, 1597 (1972)
95. Djermouni, B., Ache, H. J. Macromoleculas, por publicarse.
96. Eicke, H. F., Christen, H., J. Coll. Interf. Sci. 48, 281 (1974)
97. Peri, J. B., J. Am. Oil. Chem. Soc. 35, 110 (1958)
98. Ekwall, P., Mandell, L., Fontell, K., J. Coll. Interf. Sci. 33, 215 (1970).
99. Knox, W. J., Parshall, T. O., J. Coll. Interf. Sci. 40, 290 (1972)
100. Kitahara, A., Kobayashi, T., Tochibana., J. Phys. Chem 66, 363 (1962)
101. Higashi, W. I., Misra, J., J. Pharm. Sci. 51, 455 (1962).

102. Frank, S. G., Shaw, Y. H., Li, N. C., J. Phys. Chem. 77
239 (1973)
103. Frank, S. G., Zografis, G., J. Coll. Interf. Sci. 23, 243
(1967)
104. Menger, F. M., Donohue, J. A., Williams, R. F., J. Am.
Chem. Soc. 95, 286 (1973)
105. Menger, F. M., Saito, G., Sanzero, G. V., Dodd, J. R.,
J. Am. Chem. Soc. 97, 909 (1975)
106. Eicke, H. F., Christen, H., Helv. Chim. Act. 61, 2258
(1978)
107. Eicke, H. F., Hopmann, R. F. W., Christen, H., Ber.
Bunsen Ges. Phys. Chem. 79, 667 (1975)
108. Eicke, H. F., Shepherd, H. C. W., Helv. Chim. Act. 57
1951 (1974)
109. Christen, H., Eicke, H. F., Hammerich, H., Strahm, U., Helv.
Chim. Act. 59, 1297 (1976)
110. Fendler, J. H., Acc. Chem. Res. 9, 153 (1976)
111. Wong, M., Thomas, J. K., Gratzel, M., J. Am. Chem. Soc.
98, 2391 (1976)
112. Wong, M., Thomas, J. K., Nowak, T., J. Am. Chem. Soc. 99
4730 (1977)
113. Thomas, J. K., Grieser, F., Wong, M., Ber. Bunsen Ges.
Phys. Chem. 82, 937 (1978)
114. Kumar, C., Balasubramanian, D., J. Coll. Interf. Sci. 69
271 (1979)
115. Lim, Y., Fendler, J. H., J. Am. Chem. Soc. 100, 7490 (1978)
116. Escali Perez, J. R., Fendler, J. H., Am. Chem. Soc. 100,
2234 (1978)
117. Tao, S. J., Green, J. H., J. Chem. Soc. A 408 (1968)
118. Brandt. Ref. 92 p. 89
119. Mogensen, O. E., J. Chem. Phys. 60, 988 (1974)

A.1 E L P O S I T R O N

A.1.2 P R O P I E D A D E S

El positrón es una partícula elemental que pertenece, junto con los electrones, los mesones positiva y negativa - mente cargados y las partículas recientemente descubiertas, a la clase conocida como leptones (12).

Por costumbre, se describen las partículas de esta - clase por un "número leptónico o "carga leptónica" L igual a $+1$ ó -1 , con sus correspondientes antipartículas que tienen signos contrarios.

El positrón ($L_e^+ = -1$) es la antipartícula del electrón ($L_e^- = +1$) y las dos partículas pueden aniquilarse como un par con la emisión de gammas o fotones.

Puesto que el positrón es la antipartícula del electrón, ambos tienen la misma masa $m'_e = m = 9.1 \times 10^{-28}$ g ($mc^2 = 0.51 \text{ MeV}$).

También lleva la misma carga que el electrón pero de signo contrario, es decir, una carga eléctrica positiva -- $e = 4.8 \times 10^{-10}$ (CGS) e.s.u = 1.6×10^{-19} c.

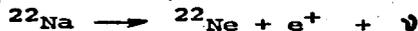
El espín del positrón, como el del electrón, es $s = 1/2$ (en unidades de $\hbar = 1.05 \times 10^{-27}$ ergs) y también,

como el electrón y otras partículas, con un espín de $1/2$ el positrón sigue la estadística de Fermi-Dirac.

La magnitud absoluta del momento magnético del positrón (μ) es igual a la del electrón, sin importar las llamadas correcciones por radiación. $\mu = 1$ (en unidades de magnetón de Bohr $eh/2mc = 9.27 \times 10^{-21}$ erg G^{-1}).

Pero los momentos magnéticos de las dos partículas tienen signos opuestos; para el positrón el momento magnético y el espín son paralelos $\mu = +1$. Para el electrón son antiparalelos $\mu = -1$.

En el decaimiento β^+ de un núcleo la emisión de electrones es acompañada por un antineutrino $\bar{\nu}$ ($L, -1$). La emisión de un positrón por un neutrino ν ($L, +1$); por ejemplo:



Los positrones emitidos en el decaimiento β^+ se polarizan en la dirección de su movimiento. Sus espines se orientan paralelamente al vector momento. Por ejemplo, la rotación de la helicidad es en el sentido de las manecillas del reloj. El grado de polarización está dado por v/c , que es la relación de la velocidad de los positrones a la velocidad de la luz.

PA.1.2 CARACTERISTICAS DE ANIQUILACION

La aniquilación de los positrones cuando chocan con los electrones puede ocurrir de tres maneras: con la emisión de uno, dos o tres fotones.

La aniquilación acompañada por la emisión de un simple fotón requiere de la presencia de un tercer cuerpo, un núcleo M o un electrón que absorba el momento del retroceso.



La aniquilación sin emisión de fotones en presencia de esos dos cuerpos es teóricamente posible ($e^+ + e^- + 2M \rightarrow 2M$), pero la probabilidad de que ese proceso ocurra es extremadamente pequeña.



Figura 1. Diagramas de Feynman para la aniquilación de un positrón con un electrón, con la emisión de uno, dos o tres fotones. (12).

Los diagramas de Feynman representan estos tres modos de aniquilación (1γ , 2γ , y 3γ) de aniquilación en la figura 1.

Los diagramas para 2γ de aniquilación tienen dos vértices que son puntos de intersección correspondientes a la emisión o absorción de fotones. Para 1γ y 3γ de aniqui-

lación existen 3 vértices.

Como se sabe, el aumento de una unidad en el número de fotones emitidos o absorbidos significa que la sección transversal para el proceso está multiplicada por un factor del orden de la constante de estructura fina

$$\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$$

por ejemplo, la probabilidad de que ocurra se reduce en más de dos órdenes de magnitud.

En el caso de la aniquilación de 1 fotón aparece otro factor del orden de $(\hbar/mc)^3 \rho$, en donde ρ (cm^{-3}) es la concentración de átomos "extraños" que absorben el momento del retroceso y

$\lambda_c = \hbar/mc = 3.86 \times 10^{-11}$ cm es la longitud de onda de Compton del electrón.

Este factor adicional es igual, en orden de magnitud a α^3 . Por lo tanto, la relación de las secciones transversales $\sigma_{\gamma}/\sigma_{2\gamma}$ es un valor del orden de α y la relación $\sigma_{\gamma}/\sigma_{2\gamma}$ es del orden de α^4 .

Antes de llegar a las ecuaciones exactas, se deben considerar las reglas de selección para la aniquilación con 3γ ó 6 con 2γ durante la interacción de los positrones y de los electrones, cuando su momento orbital es $l = 0$ y, depen-

diendo de si los espines del positrón y del electrón son paralelos o antiparalelos, aún cuando se formen el estado triplete 3S_1 (momento total $J = 1$) o para el estado singlete 1S_0 (momento total $J \neq 0$).

La paridad de la carga del sistema positrón-electrón es $P_c = P_1 P_2 P_3$. En donde P_i es la paridad interna negativa para un par partícula-antipartícula. ($P_1 = -1$), $P_2 = (-1)^l$ es la paridad orbital espacial.

$P_c = (-1)^{\sigma}$ es la paridad del espín, positivo para el estado triplete ($\sigma = 1$) y negativo para el estado singlete ($\sigma = 0$). Es claro, entonces, que para un sistema electrón-positrón en el cual $P_c = (-1)^{\sigma}$ la paridad de la carga debe ser $P_c = +1$ para el estado 1S_0 (singlete) y $P_c = -1$ para el estado 3S_1 (triplete).

Como la paridad del fotón es negativa, para un sistema que consiste en n fotones $P_c = (-1)^n$. Así, debido a la conservación de la paridad en las interacciones electromagnéticas en un sistema singlete (1S_0) electrón-positrón, la aniquilación puede acompañarse de la emisión de un número par de cuantos (aniquilación con 2γ) mientras en un sistema triplete 3S_1 debe ser acompañada por la emisión de un número impar de cuantos (aniquilación con 3γ).

La aniquilación de un estado singlete con la emisión

de 3 cuantos significaría que la paridad no se conserva (15,25) mientras que la aniquilación con 2γ de un estado triplete sería imposible aunque la paridad se conservara porque violaría las leyes del momento angular:

Consideremos ahora dos fotones emitidos con momentos iguales en direcciones opuestas perpendiculares al eje z

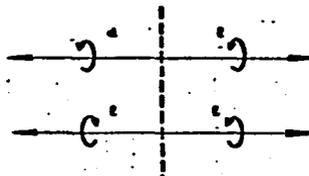


Figura 2.- Ilustración de imposibilidad de aniquilación con 2γ del triplete ortopositronio. (12)

El momento angular del fotón relativo a la dirección de su propagación (o helicidad) puede tener dos valores, -- $m_1 = +1$ ó $m_1 = -1$ (en unidades de \hbar) correspondiendo a la polarización en el sentido de las manecillas del reloj (fotón d) o a la polarización en sentido contrario a las manecillas del reloj (1 fotón).

En el primero de los casos mostrados en la figura 2, las polarizaciones circulares de dos cuantos son opuestos.

En vista de la dirección opuesta de sus momentos la proyección total $|\sum m| = 2$ que es un resultado incompatible con $J = 0$ y $J = 1$

En el segundo caso se emiten dos cuantos con la misma

polarización fotones $2l$ 6 fotones $2d$. Aquí $\sum m_l = 0$, pero esta alternativa no es compatible tampoco con el momento angular $J = 1$. (momento angular mínimo del triplete).

De hecho, la distribución angular de los productos de la interacción en el sistema con $J = 1$ se caracteriza por el primer polinomio de Legendre, es decir, proporciona al $\cos \theta$. No hay simetría relativa a $\theta = 90^\circ$ y los ángulos $\theta = 0$ y $\theta = 180^\circ$ no son equivalentes. Al mismo tiempo, el segundo caso de la figura 2, es invariante con respecto a la rotación de 180° al rededor del eje Z , por lo tanto, este modo de 2γ de aniquilación (que ocurre para el estado 1S_0) también se excluye cuando se trata del triplete (3S_1).

La sección transversal para la aniquilación de un positrón y de un electrón libres con la emisión de 2γ fue calculada por Dirac como sigue:

$$\sigma_{2\gamma} = \sigma_D = \frac{\pi r_0^2}{\gamma+1} \left[\frac{\gamma^2 + 4\gamma + 1}{\gamma^2 - 1} \ln(\gamma + \sqrt{\gamma^2 - 1}) - \frac{\gamma+3}{\sqrt{\gamma^2 - 1}} \right] \quad (1)$$

en donde $\gamma = 1/\sqrt{1-\beta^2}$; $\beta = v/c$ es la velocidad del positrón (se supone que el electrón está en reposo y

$r_0 = e^2/mc^2 = 2.8 \times 10^{-13}$ cm es el radio clásico del electrón y del positrón.

Cuando $\beta \leq 1$, la ecuación (1) se convierte en una simple fórmula

$$\sigma_0 = \frac{\pi r_0^2}{\beta} \quad (2)$$

la razón de las secciones transversales de aniquilación con 3γ y con 2γ es

$$\frac{\sigma_{3\gamma}}{\sigma_{2\gamma}} = \frac{2J_T + 1}{2J_S + 1} \frac{4}{9\pi} (\pi^2 - 9) \alpha = \frac{1}{372} \quad (3)$$

donde $J_T = 1$ y $J_S = 0$ son los momentos totales de los estados triplete y del singlete, respectivamente.

La sección transversal para la aniquilación con emisión de un solo cuanto depende de la carga del tercer cuerpo M , si éste es un átomo con carga Z y en la aniquilación participan sus electrones de la capa K , se obtiene

$$\sigma_\gamma = \frac{4\pi r_0^2 Z^3 \alpha^4}{(\gamma + 1)^2 \sqrt{\gamma^2 - 1}} \left[\gamma^2 + \frac{2}{3}\gamma + \frac{4}{3} - \frac{\gamma + 2}{\sqrt{\gamma^2 - 1}} \ln(\gamma + \sqrt{\gamma^2 - 1}) \right] \quad (4)$$

y para bajas energías ($\beta < 1$) esto es

$$\sigma_\gamma = \frac{4}{3} \pi r_0^2 Z^3 \alpha^4 \beta \quad (5)$$

Esto significa que σ_{β} , a diferencia de $\sigma_{2\beta}$ disminuye con la energía de los positrones de modo que para valores pequeños de β la relación $\sigma_{\beta}/\sigma_{2\beta}$ decrece en proporción de β^2 .

Como se verá en el curso de este trabajo, la aniquilación juega un papel poco significativo a energías mayores de algunos cientos de electrón-volts porque predominan la ionización, la excitación electrónica y, a energías mayores de algunos MeV los procesos de radiación de frenamiento. A $E \approx 100$ eV ($\beta \approx 0.02$) aún para los átomos más pesados -- (plomo, $Z = 82$), la relación $\sigma_{\beta}/\sigma_{2\beta}$ es cerca de 0.006.

Por esta razón, se limitará la discusión a la aniquilación con 2β y 3β sin tomar en cuenta la aniquilación con un cuanto.

Las características importantes de los procesos de aniquilación son las distribuciones angulares y de energía de los cuantos emitidos.

En el caso general, estas dos distribuciones, como se observan desde el marco inercial de referencia del laboratorio (LS), dependen del movimiento del electrón y del positrón.

Sin tomar en cuenta por un momento la energía cinética de cada una de estas partículas en el (LS) (E_+ para el positrón, E_- para el electrón), se considerará como una ca-

racterística básica del sistema la velocidad en el (LS) del centro de masa de un par aniquilante V , ésto es, la velocidad translacional del centro de masa del sistema (CMS) relativa al (LS)

Si en el (LS) solamente una de las dos partículas está en movimiento con una velocidad v mientras que el segundo está en reposo, entonces

$$\frac{v}{c} = \beta = \frac{2\frac{V}{c}}{1 + \frac{V^2}{c^2}} \approx 2 \frac{V}{c}$$

(para $V \ll c$) pero si la aniquilación está precedida por la formación de un átomo de positronio, V es la velocidad de este átomo de positronio en el (LS).

Cuando $V=0$, los cuantos emitidos en una aniquilación de 2γ se mueven en direcciones opuestas (ángulo de divergencia $\vartheta = 180^\circ$) con energías idénticas:

$E_1 = E_2 = mc^2$ (Para un átomo de Ps en reposo $E_1 = E_2 = mc^2 + B/2$ en donde B es la energía de amarre del electrón y del positrón en el átomo de positronio, pero puesto que $B \ll mc^2$ no se tomará en cuenta).

Si se designan como ϑ_1 y ϑ_2 los ángulos de emisión de los fotones en el (LS) relativo a la dirección de la velocidad translacional V , y como $\bar{\vartheta}$ y $-\bar{\vartheta}$ sus correspondientes ángulos en el CMS. Se puede ver que

$$\cot \vartheta_1 = \frac{\frac{v}{c} + \cos \mathfrak{J}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \sin \mathfrak{J}} \quad (6)$$

y que las energías de los cuantos γ son:

$$E_1 = \frac{E_t}{2} \frac{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}{1 - \frac{v}{c} \cos \vartheta_1} = \frac{E_t}{2} \left(1 + \frac{v}{c} \cos \mathfrak{J}\right) \quad (7)$$

$$E_2 = \frac{E_t}{2} \frac{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}{1 - \frac{v}{c} \cos \vartheta_2} = \frac{E_t}{2} \left(1 + \frac{v}{c} \cos \mathfrak{J}\right)$$

donde $E_t = 2mc^2 + E_1 + E_2$ es la energía total de un par aniquilándose en el LS, igual a $2mc^2(1 - v^2/c^2)^{-1/2}$ en donde el par está en movimiento como un todo, e igual a $\frac{mc^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} + mc^2$ cuando solamente una de las partículas está en movimiento en el (LS).

Si $\mathfrak{J} = 0$ ó 180° , el ángulo de divergencia de los dos cuantos $\theta = \vartheta_1 + \vartheta_2$ es 180° como antes, pero sus energías son ahora diferentes por una cantidad medible $(v/c) E_t$ y ya no es igual a mc^2 por una magnitud del orden de (v^2/c^2) , (en condiciones reales 0.001 a 0.0001%, es decir, menor que el error medible) y son emitidos a ángulos $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta$. Todavía más

$$\cot \vartheta = \frac{\frac{v}{c}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \approx \frac{v}{c} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{v^2}{c^2}\right) = \frac{v}{c} \quad (8)$$

Así, el movimiento del electrón y/o del positrón en el (LS) significa aquí que en la aniquilación con 2γ , el ángulo de divergencia de los cuantos se desvía de 180° por una cantidad $\Delta\theta \approx 2v/c$. Se puede determinar la velocidad de aniquilación del par en el (LS) midiendo el ángulo de divergencia adecuadamente.

Es más difícil encontrar las relaciones cinéticas análogas para aniquilación con 3γ puesto que no es una correlación única entre los ángulos de divergencia y las energías de los cuantos γ . Cuando $v=0$, los tres cuantos son emitidos en el mismo plano, la desviación de los ángulos de divergencia de este plano es del orden de v/c . El espectro calculado (20) para la aniquilación con 3γ se representa por una línea sólida en la figura 3, mientras que la línea punteada representa un espectro derivado de una estimación puramente estadística, basada en el volumen del espacio fase de momentos. En el tipo usual de experimento con 3γ de aniquilación se arreglan tres contadores en un plano a intervalos de 120° y se ajustan para registrar cuantos con energías de $2mc^2 = 340 \text{ keV}$. La probabilidad de aniquilación con 3γ cuando prevalecen colisiones libres de electrones y positrones, es extremadamente pequeña ($1/372$); respec-

to de la aniquilación con 2γ de acuerdo con (11), este proceso es el más característico de las aniquilaciones que ocurren después de la formación de átomos de positronio.

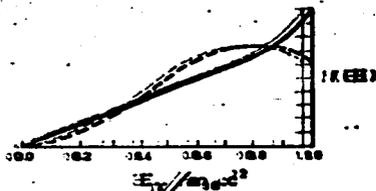


Figura 2.— Espectro de energía de fotones de aniquilación con 3γ (12).

A.2 E L P O S I T R O N I O

A.2.1 FORMACION Y PROPIEDADES

La posibilidad de que existieran estados ligados electrón-positrón, fue postulada por Mohorovicic (3) en 1934, pero el nombre positronio no se propuso para el átomo electrón-positrón hasta 1945 cuando Ruark (4) lo sugirió. El símbolo Ps apareció por primera vez en el trabajo de McGervey y de Bennedetti (5). La primera demostración experimental de la existencia del positronio fue hecha por Deutsch (10,11), en 1951.

Puesto que el positronio es estructuralmente análogo al átomo de hidrógeno, muchas de sus características, tales como energía de unión, radio, velocidad casi clásica del electrón atómico, etcétera, están aproximadamente descritas por la simple teoría de Bohr, es decir, la masa reducida $M_H \approx m$ es reemplazada por $M_{Ps} = m/2$. De acuerdo con esto, la energía de unión (potencial de ionización) $W = e^4 M Z^2 / 2 \hbar^2 n^2$ para un número cuántico principal dado, para el positronio es la mitad de la del hidrógeno - - (para $n = 1$, $W \approx 6.77$ eV). El radio de Bohr del átomo de positronio es $r = \hbar^2 n^2 / e^2 M Z^2$, y para $n=1$, es dos veces -

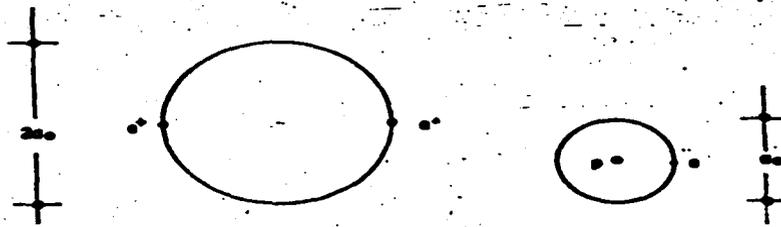


Figura 3.- Características de los átomos de hidrógeno y de positronio.

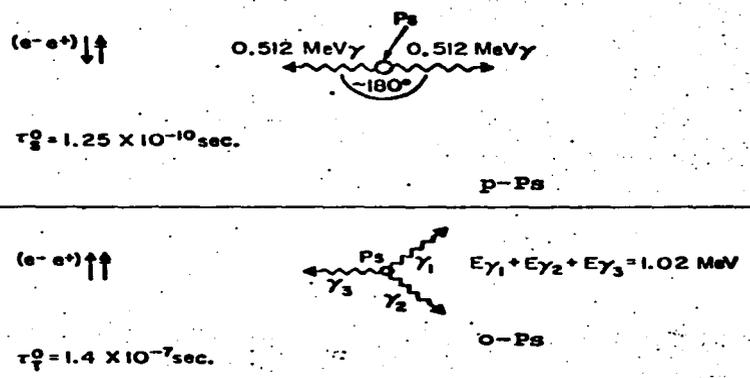


Figura 4.- Características de aniquilación del Positronio. (Fucugauchi y Ache) (24,48)

el radio de la primera órbita de Bohr en el hidrógeno:

$a_{ps} = 2a_0 = 1.06\text{\AA}$; la velocidad orbital del electrón (y del positrón), $v = e^2 Z / \hbar n$, es la misma que en el hidrógeno. --
 ($v = ac \approx 2.2 \cdot 10^8$ cm/s para $n=1$).

Hay dos estados base para el positronio ($n=1$, 1S), el triplete u ortopositronio ${}^3\text{Ps}({}^3\text{S}_1)$ con espines paralelos del electrón y el positrón y el estado singlete, o parapositronio ${}^1\text{Ps}({}^1\text{S}_0)$, en el que el electrón y el positrón tienen espines antiparalelos. El momento total del ortopositronio es $J_T = 1$, y aquí tres sub-estados pueden ocurrir con números cuánticos magnéticos diferentes: $m = 1, 0, -1$. Para el parapositronio $J_s = 0$ y $m = 0$. Por lo tanto, el peso estadístico del estado triplete ($2J_T + 1$) es tres veces mayor que el del estado singlete con formación de ortopositronio en el 75% de los casos y parapositronio en un 25%, de acuerdo con lo que ya se ha dicho, el ortopositronio se aniquila con 3γ y el parapositronio con 2γ .

La constante de decaimiento (aniquilación con 2γ) para parapositronio es

$$\lambda_2^0 = \frac{1}{\tau_2^0} = 4\pi r_0^2 c |\psi(0)|^2 \quad (9)$$

en donde $|\psi(b)|^2$ es la densidad de la función de onda del electrón en la posición del positrón.

En un átomo simple de positronio libre se tiene:

$$|\psi(b)|^2 = \frac{1}{\pi} \frac{1}{a^3 n^3} = \frac{1}{\pi n^3} \left(\frac{Mc^2}{h^2} \right) = \frac{1}{\pi n^3} \left(\frac{mc^2}{h^2} \right)^2 \quad (10)$$

y en el estado base ($n=1$) por lo tanto se tiene

$$\lambda_s^0 = \frac{1}{2} \alpha r_b \left(\frac{mc^2}{h^2} \right)^2 = \alpha^2 \frac{mc^2}{8h^2} = 8 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \quad (11)$$

$$\tau_s^0 = 1.25 \times 10^{-10} \text{ s}$$

La constante de decaimiento para ortopositronio (aniquilación con 3γ) de acuerdo con la ecuación (3) es

$$\lambda_T^0 = \frac{1}{\tau_T^0} = \frac{4}{9\pi} (s^2 - 9) \alpha \lambda_s^0 = \frac{1}{1115} \lambda_s^0 \quad (12)$$

para que, para $n=1$, $\lambda_T^0 = 7.14 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ y $\tau_T^0 = 1.4 \times 10^{-7} \text{ s}$

La estructura hiperfina de los estados nS del posi-

tronio se caracterizan por un incremento en la energía del nivel triplete

$$\Delta^3 W = +\frac{32}{3} \pi \mu^2 |\psi(0)|^2 = +\frac{1}{3} \alpha^4 mc^2 \frac{1}{n^3}$$

y un decremento en la energía del nivel singlete

$$\Delta^1 W = -8\pi \mu^2 |\psi(0)|^2 = -\frac{1}{3} \alpha^4 mc^2 \frac{1}{n^3}$$

(aquí $\mu = e\hbar/2mc$ es el momento magnético del electrón y del positrón). La separación de los niveles degenerados (splitting) tiene dos causas:

1) La interacción magnética espín-espín, que es enteramente responsable del corrimiento del nivel del singlete mencionada arriba ($\Delta^1 W = \Delta^1 W_M$) y contribuye $\Delta^3 W_M = +\frac{8}{3} \pi \mu^2 |\psi(0)|^2$ al corrimiento del nivel del triplete.

2) La energía de la interacción de intercambio debida a la aniquilación virtual que contribuye $\Delta^3 W_e = +8\pi \mu^2 |\psi(0)|^2$ al corrimiento del nivel del triplete.

En el caso del átomo de hidrógeno los únicos términos retenidos son

$$|\Delta^1 W_M| + \Delta^3 W_M = \frac{32}{3} \pi \mu^2 |\psi(0)|^2$$

qué son responsables de la muy conocida línea de estructura fina con una longitud de onda de 21 cm.

Para un átomo de positronio libre, la energía del nivel triplete (3W) excede la correspondiente del nivel del singlete (1W) por una cantidad

$$\Delta W = ^3W - ^1W = \frac{56}{3} r \mu^2 |\psi(0)|^2 \quad (13)$$

de modo que para los estados base del positronio (1^1S_0 y 1^3S_1) se obtenga la siguiente fórmula que es correcta salvo por las correcciones electrodinámicas radiativas.

$$\Delta W = ^3W - ^1W = \frac{7}{12} \alpha^4 mc^2 = 8.4 \times 10^{-6} \text{ eV} \quad (14)$$

Nótese que, de acuerdo con las ecuaciones (9) y (12), el parámetro de la separación (splitting) hiperfino ΔW está relacionado íntimamente a la vida del parapositronio,

$$\frac{1}{2} \Delta W = \frac{14}{3} \frac{\mu^2}{c r_0^3} = \frac{\hbar}{\sigma} \quad (15)$$

Las funciones de onda de los estados base del positronio tienen la forma

$$\begin{array}{l}
 \psi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_+(1)\varphi_+(2) - \varphi_-(2)\varphi_+(1)] \quad m=0 \quad {}^1S_0 \\
 \psi_{1,1} = \varphi_+(1)\varphi_+(1) \quad m=+1 \\
 \psi_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_+(1)\varphi_+(2) + \varphi_-(2)\varphi_+(1)] \quad m=0 \quad {}^3S_1 \\
 \psi_{1,-1} = \varphi_-(2)\varphi_+(2) \quad m=-1
 \end{array} \quad (16)$$

De donde se deduce que los dos estados $1S$ (base) del positronio ($l=0$), el triplete ($S=1$) tiene paridad de carga negativa y el singlete ($S=0$) tiene paridad de carga positiva.

Sin embargo, el operador de la energía de interacción para la interacción del positronio con un campo magnético, $H_m = eh/2mc [(\vec{\sigma}_+ - \vec{\sigma}_-)\vec{H}]$ no es invariante con respecto a la sustitución de un positrón por un electrón y, por lo tanto, no conserva la paridad de la carga; los estados singlete y el triplete ($m=0$) están mezclados

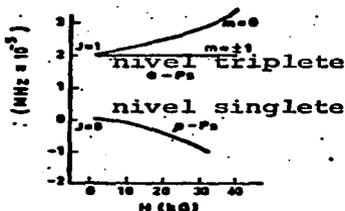


Figura 5. Corrimiento (splitting) de los niveles degenerados del positronio en un campo magnético. (12)

*paridad de la carga es el número cuántico asociado a la operación de conjugación de carga.

En campos magnéticos suficientemente fuertes el número cuántico "bueno" no es el espín del sistema positronio sino el número cuántico magnético. $m=+1$ para el decaimiento de tres fotones ó $m=0$ para el decaimiento con dos fotones. Cada uno de estos dos estados, que difieren en términos de m , se representa en el positronio con un peso estadístico de 50% y por consiguiente, - la fracción de decaimientos con 2γ (con lapsos de vida cortos) se duplica en un campo magnético grande y el peso estadístico del estado orto de vida larga, se reduce 1/3, de 75 a 50%.. La función de onda para el estado mixto 1S_0 y 3S_1 ($m=0$) toma la forma

$$\psi = C_3\psi_{o,s} + C_T\psi_{1,s}$$

y

$$C_3/C_T = a = \frac{\sqrt{1+x^2}-1}{x}$$

en donde

$$x = \frac{2e\hbar}{mc} \times \frac{H}{\Delta W} = 4 \frac{\mu H}{\Delta W} = 2.75 \times 10^{-3} H \text{ (H in kG)}$$

Un diagrama que muestra la separación de los niveles de positronio en un campo magnético es el de la figura. El campo cambia las energías de los subniveles con $m=0$ como sigue

$$\begin{aligned} {}^3E(m=0) &= \frac{1W+3W}{2} + \frac{\Delta W}{2}(1+x^2)^{1/2} \\ {}^1E(m=0) &= \frac{1W+3W}{2} - \frac{\Delta W}{2}(1+x^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (17)$$

y no altera las energías de los subniveles con $m=\pm 1$.

No hay términos lineales con respecto a H en la expresión que describe el corrimiento de energías de los subniveles en un campo magnético, en otras palabras, el efecto Zeeman es cuadrático (15). Cualitativamente, esto se explica por el hecho de que los momentos magnéticos del electrón y del positrón son iguales en magnitud absoluta pero de signo contrario, de tal manera que, el momento del ortopositronio es cero.

Para el positronio singlete, el momento magnético (en magnetones de Bohr) es igual a 2, pero en este caso, el espín total es cero y, por lo tanto, no hay un alineamiento definido de la proyección del momento magnético.

La probabilidad de que el subestado 3S_1 ($m=0$) sufra una aniquilación con 3γ en un campo magnético es

$$\frac{1}{1 + \frac{x^2}{4} \frac{\lambda_T^0}{\lambda_T^2}}$$

mientras que la fracción total de 3S_1 — aniquilación con 3γ ($W_{3\gamma}$)

$$W_{3\gamma} = \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \left[1 + \frac{x^2}{4} \frac{\lambda_T^0}{\lambda_T^2} \right]^{-1} \quad (18)$$

para que para $H=0$ $W_{3\gamma} = 1$, pero para $x^2 \gg 4 \lambda_T / \lambda_S$ se encuentra que $W_{3\gamma} \rightarrow 2/3$

Otra consecuencia de mezclar los subestados triplete y singlete ($m=0$) es un cambio en el lapso de vida de cada uno de ellos. Si la reducción del tiempo de la función "pura" $\Psi_{0,0}$ se caracteriza por un factor $e^{-1/2 \lambda_S^0 t}$ y, la reducción de la función "pura" $\Psi_{1,0}$ por un factor $e^{-1/2 \lambda_T^0 t}$ entonces, cuando estas dos funciones se mezclan (además de que aparecen términos periódicos que caracterizan la transformación recíproca $\psi_{1,0} = \psi_{1,0}^0 \lambda$ λ_S^0 λ_T^0 en los exponentes será reemplazada por

$$\lambda'_S = \frac{a^2 \lambda_S^0 + \lambda_T^0}{1+a^2}$$

y

$$\lambda'_T = \frac{a^2 \lambda_T^0 + \lambda_S^0}{1+a^2}$$

cuando el momento magnético es grande ($a \rightarrow 1$) se obtiene

$$\lambda'_S = \lambda'_T = \frac{\lambda_S^0 + \lambda_T^0}{2} = \frac{\lambda_0}{2}$$

esto es, la vida del estado mixto triplete-singlete ($m=0$) que experimenta una aniquilación con 2γ es dos veces más larga que aquella del estado puro p-ps (La importancia de esta circunstancia determinando la fracción de coincidencias de 3γ y 2γ en intervalos definidos de tiempo se consideran en la referencia (16).

Además del efecto de un campo magnético directo, la probabilidad de aniquilación con 3γ del positronio en estado triplete se puede reducir por transiciones dipolares magnéticas ($m=\pm 1$) \rightarrow ($m=0$), en un campo electromagnético de alta frecuencia a una frecuencia de resonancia (de acuerdo con la ec.(17) de

$$\nu_r = \frac{\Delta W}{2h} = (\sqrt{1+x^2} - 1)$$

Para campos de 10^4 G aproximadamente, esta frecuencia de resonancia es cerca de ----- 3000 Mc/s, lo que significa que el experimento en cuestión está en el intervalo de la radioespectroscopia.

Deutsch (17,21) observó que la contribución de coincidencias de 3γ al espectro total de fotones de aniquilación, decrecía como una función de la frecuencia de un campo variable perpendicular a un campo magnético directo ($H=9000$ G). De esto, Deutsch pudo determinar con gran exactitud el parámetro de separación hiperfino para positronio $1S$:

$W=2.03380 \pm 0.00040) \times 10^5$ Mc/s, que está de acuerdo con la ec(13) y con la fórmula refinada que toma en cuenta las llamadas correcciones por radiación

$$\Delta W = \frac{7}{12} \alpha^4 mc^2 \left[1 - \frac{3\alpha}{\pi} \left(\frac{32}{9} + 2 \ln 2 \right) \right] = 2.0337 \times 10^5 \text{ Mc/s} \quad (19)$$

A.2.3 EXTINCIÓN

Los procesos que alteran la vida del positronio relativos a los valores τ_s^o y τ_T^o pueden clasificarse - como siguen: (12,48,27).

- (1) Aniquilación por secuestro (pick off), o aniquilación con electrones "extraños" en el momento de la colisión.
- (2) Conversiones orto-para: transformación mutua de positronio triplete y singlete, resultantes de la interacción con partículas paramagnéticas.



- (3) Reacciones químicas del positronio:

- a) Adición: $Ps + CH \equiv C-CH_2OH \longrightarrow CHPs = C'-CH_2OH$
- b) Substitución: $Ps + I_2 \longrightarrow PsI + I$
- c) Oxidación: $Ps + Fe^{+3} \longrightarrow Fe^{+2} + e^+$

Aquí, se están listando reacciones químicas que en teoría pueden ocurrir, lo que es, muy diferente a que puedan ocurrir -- realmente en cada colisión. De lo que se ha dicho previamente, es claro que hay otras posibilidades, en particular, la formación por colisión de algunos tipos de estados compuestos seguido por su decaimiento inverso o por aniquilación por -- secuestro de este estado compuesto.

Para el ortopositronio, todos los procesos indicados arriba reducen su lapso de vida relativo a $\tau_1 = 1.4 \times 10^{-7}$ s, porque no importa que tanto $|\psi(\sigma)|^2$ se aproxime a su valor característico para positronio 1S la posibilidad de aniquilación con 2γ ocurre y cancela el factor en la ecuación (12) que caracteriza el retardo de la aniquilación del triplete con relación a la aniquilación del singlete

$$\frac{4}{9\pi} (\pi^2 - 9) \alpha = \frac{1}{1115} .$$

Así, se acostumbra describir todos los procesos mencionados como extinción (quenching) del positronio.

En teoría, debería ser posible que el efecto inverso ocurriera con el parapositronio, esto es, conversión para-orto, retardando la aniquilación. Sin embargo, como la vida intrínseca del parapositronio es menor que la del p-Ps por un factor de 1000, todos los procesos subsidiarios mencionados con constantes de decaimiento λ_i : son generalmente mu-

cho más probables en el estado singlete normalmente $\lambda_1 \gg \lambda_2 \gg \lambda_3$.

A.2.3.a Aniquilación por secuestro (pick off)

La aniquilación por secuestro en el momento de la colisión reduce drásticamente la vida del positronio $1S_1$ en la fase condensada por un factor de varias docenas o aún de varias centenas.

Aquí como regla general $\tau_T \approx 13 \times 10^{-2} \tau_f$.

La manera más simple de describir la cinética de este proceso es utilizando las secciones transversales para aniquilación por secuestro basada en una molécula simple del medio

(σ_p):

$$\lambda_T = \lambda_T^0 + \sigma_p n v \quad (21)$$

en donde n ($1/\text{cm}^3$) es la concentración molecular del medio y v (cm/s) es la velocidad de los átomos del positronio.

Así, por ejemplo, la vida del ortopositronio en agua pura es $\tau_T = 1.6 \times 10^{-9}$ s (29) de ahí que

$$\sigma_p v = 1.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s} \text{ y } \sigma_p \approx 2.7 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$$

(si se considera que los átomos de positronio están termalizados de tal manera que $v = 6.6 \times 10^6$ cm/s).

Esta descripción simple es suficientemente exacta sin embargo, solamente para la fase gaseosa en donde la ani-

quilación por secuestro a presiones normales no juega, generalmente, un papel significativo, puesto que $\lambda_1^2 \gg \sigma_p m v$. Esto corresponde a una aceleración en el grado de aniquilación por secuestro y a una reducción en la vida del positronio a medida que la temperatura se aumente (a T_p y $n = \text{constantes}$).

Para la fase condensada, el proceso inverso ocurre y por lo tanto se sugirió el modelo del volumen libre que describe el grado de aniquilación por secuestro por el tipo de relación encontrada en la ecuación (9), es decir, usando un parámetro $k_p = \pi r^0 c \rho_0$ (en donde $\rho_0 (1/\text{cm}^3)$ es la concentración efectiva de electrones en la posición del positrón) como una medida de la velocidad (rate) del proceso.

Para el átomo de positronio mismo el valor efectivo de ρ_0 es $1.07 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ * y en la referencia 30, se toma una magnitud de $\rho_0 = 3.8 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ para $\text{Ps}^- (e^+ e^- e^-)$ como el grado máximo de aniquilación obtenible cuando el proceso de secuestro ocurre. Aquí $\tau_0 = 1/\pi r^2 c \rho_0 \approx 3.5 \times 10^{-10} \text{ s}$.

*En la ecuación (9) el factor $4 |\psi(\sigma)|^2$ está en lugar de para positronio puesto que aquí $|\psi(\sigma)|^2$ corresponde a la densidad de electrones, con espines antiparalelos al del positrón, la proporción de la cual tiene un promedio de 1/4 en el sistema multielectrónico.

Sin embargo, juzgando por los cálculos presentados en las referencias 31, 32 y 33, son posibles valores más grandes aún de β_0 y, por lo tanto, vidas más cortas del triplete del positronio, así, de acuerdo con la referencia 33, $\tau_0 \approx 8 \times 10^{-11}$ s, para el estado base del hidruro e^+H^- . La formación de un sistema enlazado multielectrónico tal como éste debería reducir la vida no solamente del orto, sino también del para-positronio.

Naturalmente, la aniquilación por secuestro puede a veces resultar en una extinción total del ortopositronio tal, que la componente de vida larga observada de la aniquilación del positrón, con respecto a la vida intrínseca del para positronio no existe.

A.2.3.b Conversión del espín

Cuando está presente esta componente de vida larga en varios medios (gases, agua o líquidos orgánicos), se puede extinguir por la introducción de aditivos que producen conversión orto-para o entran en reacciones químicas del positronio. El efecto de esos aditivos puede ser observado en su forma más pura en fase gaseosa cuando no hay aniquilación por secuestro apreciable y la reducción en la vida del ortopositronio se puede ver contra el fondo de su valor intrínseco, τ_0^+ . La extinción del positronio se considerará en deta-

lle después, pero por el momento se describirán la conversión y las reacciones químicas del positronio.

La conversión orto-para $^3S_1 \rightleftharpoons ^1S_0$, puede ocurrir cuando el positronio interacciona con cualquier partícula paramagnética teniendo un espín total del electrón de $J \geq 1/2$. Aquí se tiene la interacción directa entre los espines de estas partículas y el positronio y no con la mezcla de los estados triplete y singlete ($m=0$) que ya se describieron (y son producidos por un campo magnético de las partículas paramagnéticas, este efecto es muy débil).

La forma más simple en la que esta interacción puede tener lugar es el intercambio directo de espín

$$^1M+^3S_1(u) = ^1M+^1S_0(u) \quad (22)$$

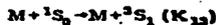
(el espín del electrón se designa por una flecha, el espín del positron por una flecha cruzada), cuando la conversión orto-para es acompañada por inversión del espín de la partícula paramagnética M. Una forma más compleja está asociada con la interferencia de la dispersión con intercambio (exchange scattering), cuya amplitud se representa por E y la dispersión directa (amplitud D), con y sin cambio de espín, M (o su proyección), respectivamente, se puede ilustrar como sigue:

$$M \frac{1}{\sqrt{2}} (v_0 + i_0) \quad {}^3S_1 (m=0)$$

$$= D \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (v_0 + i_0) \right\} + E \frac{1}{\sqrt{2}} [i_1(i_1)] - E \frac{1}{\sqrt{2}} [i_1(i_1)] \\ = E \frac{1}{\sqrt{2}} [i_1(i_1)] \\ = + (D-E) \frac{1}{\sqrt{2}} (v_0 + i_0) + E \frac{1}{\sqrt{2}} (i_1) + E \frac{1}{\sqrt{2}} (i_1) \\ {}^3S_1 (m=0) \quad {}^3S_0 (m=0) \quad {}^3S_0 (m=1)$$

(23)

Esto da una conversión orto-para como un resultado de la acción de las moléculas de oxígeno, por ejemplo, sin transición de estas últimas del estado triplete al de singlete. Si el agente "conversor" M, no cambia su espín en el proceso de conversión, la relación de las constantes de velocidad para la conversión para-orto:



y para el proceso inverso, conversión orto-para:



se determina simplemente por la relación

$$\frac{K_{12}}{K_{31}} = \frac{2J_T + 1}{2J_S + 1} = 3$$

en donde $k = 1.4 \times 10^{-16} \text{ erg}^\circ\text{K}^{-1}$, es la constante de Boltzmann, E es la energía de activación de la reacción, es decir, la altura de la barrera de potencial, d es el ancho efectivo de la barrera y m es la masa de la partícula que penetra esa barrera.

Cuanto $T < T_q$ la dependencia de la temperatura de la constante de velocidad de reacción K varía de acuerdo a la forma de la barrera de potencial, para una barrera de Eckart ($U=E/\cosh^2(x/d)$) la dependencia de la temperatura a $T < T_q$ es ya menor que exponencial: $K \sim T^2$; y con una barrera parabólica ($U=E/1-x^2/d^2$) desaparece por completo, es decir $(K)_{T < T_q} = \text{constante}^*$

$$\text{Así } \frac{(T_q)_H}{(T_q)_M} = \sqrt{m_H/m_M} = 30;$$

y aún cuando en el caso del H_2 el efecto túnel llega a ser significativo solamente a temperaturas muy bajas, ($T_q \approx 20-50^\circ\text{K}$) para positronio libre será siempre dominante.

Sin embargo, debemos considerar todavía la pregunta de si el positronio puede ser considerado siempre

* Con una barrera a ángulo recto la dependencia de Arrhenius $K=Ze^{-E/RT}$ siempre se conserva, por lo que no tiene sentido hablar de dominios exponenciales de sub barreras o transiciones de barreras.

como un átomo libre, o si en fase condensada (particularmente en líquidos) no está unido de manera estable o solvatado, si existe un tiempo en el que alcanza la termalización antes de entrar en reacciones químicas y si el grado (rate) de aniquilación observado de los átomos de positronio no está limitado por la difusión.

La respuesta a estas preguntas será diferente para gases, líquidos y sólidos y en la mayoría de los casos, no se ha encontrado la respuesta debido a que la dependencia con la temperatura del grado de extinción química del positronio no se ha investigado todavía.

No solamente las velocidades de reacción, sino también los efectos térmicos de muchas reacciones del positronio y del hidrógeno deberían diferir substancialmente. Cualitativamente esto es obvio, del hecho de que aún cuando las curvas de potencial H-R y Ps-R no cambien de forma, las frecuencias de las oscilaciones del punto cero deben ser mucho mayores para la unión Ps-R que para el H-R, puesto que para el oscilador armónico la frecuencia es $\omega \approx 1/\sqrt{M}$ donde M es la masa reducida. Por lo tanto, la energía de disociación para Ps-R debe ser apreciablemente menor que para H-R. Por esta razón, la reacción de sustitución y de adición, que son exotérmicas para el átomo

mo de hidrógeno, son exotérmicas en un grado menor y a veces endotérmicas para el positronio.

Por otra parte, la oxidación del positronio en fase gaseosa da un rendimiento de energía mucho mayor que la oxidación del hidrógeno: el calor de conversión - exotérmica $H^+ + Ps \longrightarrow e^+ + 1/2 H_2$ produce $Q = 6.77 + 4.45/\approx 9$ eV. En soluciones acuosas, el calor de esta reacción será por supuesto reducido substancialmente y puede llegar a ser negativo puesto que la energía de hidratación para H^+ (11 eV) (37) es mucho mayor que la energía de hidratación para el positrón (en el electrón, por ejemplo, esta energía es de 1.75 eV cm(38).

La gran diferencia entre las masas del protón y el positrón a veces resulta en diferencias de estructura entre los compuestos del positronio y del hidrógeno, no sólo de manera cualitativa sino cuantitativa. Así, por ejemplo, el hidruro de positronio PsH a diferencia del hidrógeno, puede ser considerado no como una molécula consistente en dos átomos, sino como un átomo en el cual el núcleo (protón), está rodeado por dos capas electrónicas y una capa que contiene al positrón. (33,39,40). Por esta razón, las transiciones de electrones entre el átomo de positronio y otro átomo, no pueden ser consideradas como transiciones adiabáticas, por ejemplo, transiciones que no involucran

cambio en la distancia entre núcleos.

A.2.4 FORMACION DE POSITRONIO

Actualmente, se conocen dos modelos para la formación de positronio en medios materiales y una combinación de los mismos para explicar este proceso. Los positrones son comúnmente emitidos como resultado de un decaimiento radiactivo de un radionúclido deficiente en neutrones. Los positrones pierden su energía cinética alta en colisiones con las materias que los rodea hasta que alcanzan energías térmicas o casi térmicas en las cuales, la sección transversal para la aniquilación de un positrón con un electrón alcanza un valor máximo. Sin embargo, una cierta fracción de estos positrones puede pasar a formar el estado ligado de positronio. (48,61)

A.2.4.a MODELO DE ORE

Hasta ahora el modelo más aceptado para el proceso de formación de positronio es el modelo de Ore, el cual supone que los positrones en un medio material van perdiendo su energía cinética hasta alcanzar ciertos valores que caen dentro de un intervalo de energías en el que puede formarse el positronio. (12,13,38,50-54).

La probabilidad de aniquilación cuando un positrón va perdiendo su energía está dada por (12)

$$\mathcal{V}_s(E)dE = \frac{dE}{R_s \left(\frac{dE}{dx} \right)} \quad (25)$$

en donde $R_s = \rho/n_e \sigma_D$

$n_e = \frac{6 \times 10^{23} Z \rho}{A} \text{ cm}^{-3}$ densidad de electrones en el medio material y $\rho \text{ cm}^3$ densidad de masa.

La integración de la curva $\mathcal{V}_s(E)dE$ da la probabilidad total de aniquilación de un positrón rápido en un intervalo de energías para el cual es aplicable la teoría general de ionización. Esta probabilidad aumenta de 1% a una energía inicial

$$E_0 = 0.5 \text{ MeV a } 4\% \text{ a } E_0 = 5 \text{ MeV}$$

La aniquilación durante la termalización del positrón se puede despreciar en aquellos casos en que sean posibles los procesos de ionización y de excitación.

La probabilidad de aniquilación durante el proceso de pérdida de energía es muchas veces mayor que la relación de las secciones transversales de aniquilación (σ_a) y las de ionización (σ_i), porque el positrón sufre muchas colisiones de varias clases, aún antes de alcanzar las energías de ionización de las moléculas del medio. Aún suponiendo que, en el caso extremo, en que sólo hubiese

colisiones elásticas los positrones que pierden su energía desde 500 eV, hasta 11 eV en argón, experimentarían cerca de 140.000 colisiones y aún en este caso, se encuentra que las pérdidas de positrones debidas a la aniquilación serían de solamente 25%.

En estas circunstancias, se puede obtener una aproximación adecuada aún cuando no se tome en cuenta la aniquilación de los positrones rápidos y se suponga que la mayor parte de los positrones emitidos por la fuente alcanzan valores bajos de energía, para que los procesos específicos que se van a considerar sean operativos.

Si se describe la sección transversal de aniquilación del positrón en colisiones libres con electrones por la fórmula simplificada de Dirac (ecuación 2), se obtiene un "lapso de vida de Dirac" que es independiente de la velocidad del positrón en la materia.

$$\tau_D = \frac{1}{\lambda} = [\sigma_D v n_e]^{-1} = 2.2 \times 10^{-10} \frac{A}{\rho Z} \quad (26)$$

De hecho, no todos los electrones toman parte en la aniquilación con la misma eficiencia, puesto que la repulsión electrostática del núcleo impide que los positrones penetren en las capas electrónicas internas y asegura que los electrones de valencia sean dominantes en el pro-

caso de aniquilación. Esta circunstancia debería incrementar τ_0 , si no fuera por un efecto opuesto que proviene de la acumulación de capas electrónicas en la vecindad del positrón (debido a la interacción coulombiana). De esta manera, el positrón, que es un "detector" de la densidad electrónica, influye de cierta manera en la densidad misma.

Después de que el positrón ha alcanzado energías térmicas (varias decenas de electrón-volts) el proceso de formación de positronio llega a ser importante. Si se considera este proceso, examinando la interacción entre el positrón y una molécula individual M:



De esta manera no se considera el posible efecto que, la afinidad de otras moléculas pueda tener sobre el positrón o sobre los átomos de positronio, en la formación de positronio, así como cambios en el potencial de ionización de la molécula debido a interacciones colectivas.

Una aproximación de este tipo, es satisfactoria para la formación de Ps en fase gaseosa, no siendo así para líquidos, particularmente los polares y se requieren correcciones considerables para describir la formación de positronio en sólidos.

El potencial de ionización de la molécula es $V(eV)$,

y la energía de unión entre el positrón y el electrón en el estado base del átomo de Ps (1S) es aproximadamente igual a 6.8 eV, o sea, casi igual a la mitad del potencial de ionización del hidrógeno.

Como regla $V > 6.8$ y entonces la formación del positronio es una reacción endotérmica con un valor de $Q = (V - 6.8 \text{ eV})$. Solamente los positrones con energía cinética $E - (V - 6.8) \text{ eV}$, son capaces de formar átomos de positronio a través de esta reacción.

Por otra parte, si $E > V$, la formación de positronio es muy pequeña en comparación con la ionización, la eliminación de electrones en la región del espectro continuo es, naturalmente, más probable que la formación de un estado ligado discreto tal, como un sistema positrón-electrón.

Además, tan pronto como la energía cinética de los átomos de positronio formados $E_{Ps} = E - (V - 6.8) \text{ eV}$ exceda el valor de su energía de unión ($E > V$), estos átomos se desintegrarán en colisiones subsecuentes.

En consecuencia, cuando la energía de los positrones es mayor que el potencial de ionización V , la probabilidad de formación de positronio empieza a decaer rápidamente.

A lo largo de la ionización, la excitación de los niveles electrónicos de las moléculas del medio, puede ser uno de los principales competidores de la formación de posi-

tronio, y en este caso, la disminución de la probabilidad de formación de positronio se manifiesta cuando la energía de los positrones empieza a exceder la energía de excitación del primer nivel electrónico E^* (como regla $E^* < V$).

El límite inferior de este intervalo se define como $V - I_{Ps}$, en donde V es el potencial de ionización del medio que rodea al positronio e I_{Ps} es el potencial de ionización del positronio 6.8 eV (Fig.18)

El límite superior del intervalo de Ore es $E_{m\acute{a}x}$ que se designa como $E^* + V$. Si se asume que los positrones rápidos van perdiendo su energía hasta $E_{m\acute{a}x}$, sin pérdidas por aniquilación y que el espectro de los positrones frenados es rectangular, es decir, que las energías de cero a E máxima son igualmente probables (12). Si además, se supone que los positrones localizados dentro del intervalo de Ore realmente forman positronio. La probabilidad de formación de un átomo de positronio estará dada por

$$p = \frac{E_{m\acute{a}x} - E_{m\acute{i}n}}{E_{m\acute{a}x}} = \frac{\Delta}{E_{m\acute{a}x}} \quad (27)$$

en donde Δ es el ancho del intervalo de Ore

Para $E_{m\acute{a}x} = E^* + V$, $\Delta = E^* - (V - 6.8)$, si se desprecia la excitación del electrón y se considera solamente la

ionización como un obstáculo para la formación de positronio, se puede encontrar que $E_{\text{máx}} = V$ y $\Delta = 6.8$ eV. Por consiguiente, si se asume que, de acuerdo con el modelo de Ore, la probabilidad de la formación de positronio, P cae en el intervalo

$$\frac{6.8}{V} > P > \frac{E^* - (V - 6.8)}{E^*} \quad (28)$$

se debe tener en mente, sin embargo, que estas expresiones son estimaciones muy burdas. En particular, es fácil mostrar que, aún en el marco de las aproximaciones, utilizadas aquí, el límite inferior para P dado en la expresión (28) puede ser de hecho sobre estimado.

Si se designa como γ^* la probabilidad de que un positrón, con una energía entre E^* y V , excite electrones en las moléculas del medio. Si $E^* > 6.8$ eV, es claro que tal positrón no podrá formar después un átomo de positronio. Por consiguiente, dado un espectro rectangular de positrones de cero a V se obtiene

$$P = \frac{E^* - (V - 6.8)}{V} + \frac{V - E^*}{V} (1 - \gamma^*) \quad (29)$$

para que

$$\gamma^* > \frac{V - 6.8}{E^*}, \quad P < \frac{E^* - (V - 6.8)}{E^*}$$

y en el intervalo en donde $\sqrt{v} = 1$

$$P = P_{\text{max}} \cdot \frac{E^* - (V - 6.8)}{V} \quad (30)$$

La Tabla I presenta valores de la probabilidad de formación de positronio en varios gases. Los límites de P(%) predichos por el modelo de Ore se comparan con los resultados experimentales (Green y Lee) (43)

El modelo de Ore se basa en la suposición simplificadora de que todos los positrones cuyos valores de energía cinética caen en el intervalo propuesto por Ore, producen positronio. (24,48).

	Energía cinética del positrón	Interacción principal con el medio M Pot. de Ion. de $M=V$ Pot. de Exc. de $M=E^*$
V	$E_k > V$	$e^+ + M \rightarrow M^+ + e^- + e^+$
	$E_k > E^*$	$e^+ + M \rightarrow M^* + e^+$ $e^+ + M \rightarrow M^+ + (e^+e^-)$
	$E_k > V - 6.8 \text{ eV}$	$e^+ + M \rightarrow M^+ + (e^+e^-)$
	$E_k < V - 6.8 \text{ eV}$	no se forma Ps
	energías térmicas	

intervalo de Ore

Figura 6.- Representación esquemática del modelo de Ore (energías de la formación de positronio. (48)

Si la energía cinética de los positrones excede el valor de V , se cree que ocurre la ionización de las moléculas del medio en que se mueve el positrón ($e^+ + M \rightarrow M^+ + e^- + e^+$) con una mayor probabilidad que aquella para la formación de positronio ($e^+ + M \rightarrow M^+ + Ps$) y de esta manera, V constituye el límite superior del intervalo propuesto por Ore. (Fig. 18). Los átomos de positronio pueden formarse en el intervalo de Ore con energías cinéticas superiores a 6.8 eV y de este modo, reaccionar o termalizarse después. Sin embargo, los resultados experimentales sugieren que no todos los positrones forman positronio y, se han discutido varios procesos que pueden intervenir en la inhibición del proceso.

En la práctica, el proceso de formación de positronio en el intervalo de Ore tiene que competir con todos los demás procesos que causan la moderación del positrón hacia energías menores que el límite mínimo de Ore. Los procesos más importantes son las colisiones elásticas e inelásticas con las moléculas del medio. La energía transferida en los choques inelásticos estimula la vibración y rotación de las moléculas y, además, conduce a la captura del positrón por el medio que lo rodea.



Si la formación de este compuesto, ocurre a valores mayores

o dentro del intervalo de Ore, los positrones capturados no pueden producir positronio y por lo tanto, su rendimiento - decrece.

Como ilustración general de la disminución de P en comparación las predicciones del modelo de Ore, se tiene que si se asume que la razón de la sección transversal para la formación de positronio σ_{Ps} a la sección transversal total σ_t , incluyendo todos los procesos de frenamiento (excepto la captura electrónica), es $a = \sigma_{Ps} / \sigma_t$ normalmente $a \ll 1$ y no depende de la energía dentro de los límites del intervalo de Ore (67). Si se supone además que, para que un positrón de energía E pueda pasar el intervalo de Ore debe experimentar un promedio de $N(E)$ colisiones = $1/\xi \ln(E/E_{\min})$ en donde ξ es la pérdida de energía logarítmica media durante una colisión simple, que se supondrá constante durante todo el intervalo de Ore.

Entonces se tiene

$$1 - P(E) = (1 - a)^{N(E)} = e^{-aN(E)}$$

y

$$P(E) = 1 - \left(\frac{E_{\min}}{E} \right)^{\frac{a}{\xi}}$$

(30)

Si se saca el promedio sobre el intervalo total de Ore se obtiene la cantidad desconocida P

T A B L A I

Gas	límites de P (%) Modelo de Ore	Valores Exp. de P %	P% campo eléctrico
Ne	10-32	32 ± 3 [63]	(1) 32 ± 6
Ne	10-32	55 ± 6 [90]	(1,2) 70 ± 9
Ar	22-43	27 ± 3	(1) 70 ± 8
		30 [101]	(87) 75
		31 ± 3 [63]	(1) 87
		36 ± 6 [90]	(1,2)
Kr	27-49	25	(1)
H ₂	0-44	35 ± 3 [63]	(1) 75
		38.4 [103]	(15,5)
H ₂	0-44	21 ± 1 [63]	(1) 31
		34 [103]	(15,5) 66
O ₂	0-54	40 ± 4 [80]	80-90
		50 [101-103]	
CO ₂	0-47	25 [1]	(<1)
		30	
CH ₂ =CH ₂		46	(<1)
C ₃ H ₆		46	
Freón		40	(<1)
SF ₆		32 [103]	(4)

TABLA I. FORMACION DE POSITRONIO EN GASES (12)

A.2.4.a 7. MODELO MODIFICADO DE ORE

El orto-positronio "caliente" o energético que se forma en el intervalo de Ore con energías cinéticas entre 6.8 eV y energías térmicas tiene, como cualquier átomo caliente, dos alternativas:

1) Puede efectuar reacciones químicas mientras todavía tiene alta energía, seguidas por la aniquilación rápida del positrón con los correspondientes productos de reacción.

2) El orto-positronio energético pierde su energía cinética por medio de colisiones alcanzando energías térmicas y reaccionando a esas energías.

Las reacciones "calientes" entre el medio y el átomo de positronio caliente tienen lugar un poco después - del de la formación del positronio y antes de que éste se termalice. Como resultado de esto, la vida de los positrones que forman parte de los átomos de positronio "caliente" será indistinguible de la de aquéllos que se encuentran libres o en forma de para-positronio, es decir, aparecerán como parte de la componente de vida corta.

La única evidencia de que ocurran reacciones calientes es la reducción del número de átomos de positronio que alcanzan energías térmicas.

Estas reacciones calientes del positronio están consideradas en el Modelo Modificado de Ore.

En este modelo se considera también, que el número de átomos de orto-positronio formados no está relacionado cuantitativamente con el intervalo de Ore.

A.2.4.c MODELO DE "SPUR"

En 1974, Fogensen(68) sugirió un nuevo modelo para la formación de positronio. En este modelo se asume que el positronio forma como resultado de una reacción de "spur" entre el positrón y un electrón secundario en el "spur" del positrón. El modelo indica una correlación entre las probabilidades de formación del positronio y las propiedades de los electrones que se encuentran en exceso cuya presencia se demostró en los estudios de química de radiaciones.

Un "spur" se puede definir como un grupo de intermediarios reactivos que se encuentran tan cerca unos de otros que hay una gran probabilidad de que reaccionen entre ellos antes de difundirse en el medio en que se encuentra. Las propiedades de los "spurs" han sido muy estudiadas en química de radiaciones. Los electrones secundarios, terciarios, etc., formados cuando un electrón o un positrón pierden su energía, tendrán una energía cinética media de

10-50 eV. Estos electrones, por lo tanto, recorrerán una cierta distancia antes de terminalizarse. Los electrones pueden entonces combinarse con los iones positivos en el "spur", o pueden difundirse fuera de él (por ejemplo, fuera del campo coulombiano de los iones) y convertirse en electrones libres. El número de electrones libres por una pérdida de energía de 100 eV de la partícula primaria se le llama G_r . Los electrones libres tomarán parte al final, en una neutralización caótica de los iones, con la condición de que no reaccionen con las moléculas de la sustancia antes de la neutralización.

Basándose en las ideas y en los resultados de la investigación de los "spurs", Mogensen formuló los principios del modelo de la reacción de "spur" para la formación de positronio.

El positrón pierde los últimos 100 a 200 eV de su energía cinética en crear un "spur" de varios electrones más los correspondientes iones positivos. Los electrones pierden sus energías cinéticas iniciales de 10-50 eV moviéndose una distancia b del orden del tamaño del "spur". También sucede lo mismo si el positrón pierde sus últimos 10-50 eV en una distancia aproximada b . La formación de positronio puede tener lugar como una reacción en-

tre el positrón y uno de los electrones en el "spur". Este proceso debe competir con la recombinación de electrones con los iones positivos y también con la difusión de los electrones fuera de los "spurs". Además con el supuesto que las moléculas del medio ejercen tanto sobre los electrones como sobre los positrones. Cualquier solvatación de los electrones o de los positrones en el "spur" puede influir fuertemente en la formación de positronio si se toma en cuenta el incremento de la pantalla dieléctrica de las fuerzas de coulomb entre las partículas y la reducción en las movilidades de la partícula durante la solvatación.

Mogensen sugirió que el positronio se forma cuando un positrón termalizado está bajo la atracción coulombiana de un electrón en el "spur" de radiación creado por el positrón para que puedan moverse juntos. (68)



Basado en la ecuación de Onsager la fracción de Ps formada es

$$1 - P = \exp(-r_d/r_s) \quad (31)$$

$$r_s = e^2/ckT. \quad (32)$$

$$P = 1 - \exp(-r_d/r_s). \quad (33)$$

en donde r_{td} es la distancia entre el positrón termalizado y un electrón termalizado en un medio con constante dieléctrica de ϵ , r_c es la distancia crítica a la cual la energía potencial del par es igual a la energía térmica kT y e es la carga del electrón.

Este modelo podría explicar el hecho de que la fracción de formación de positronio en hidrocarburos líquidos es mucho más alta que las predichas por la teoría de Ore.

Sin embargo, su utilidad es todavía algo cualitativa. En un medio con constante dieléctrica baja, como es el caso de los compuestos no polares, el valor de r_c cambia muy poco con la densidad, mientras que el valor de r_t se reduce con el incremento de la densidad. Por lo tanto, esta teoría predice un incremento en la formación de positronio con la densidad en un medio gaseoso denso.

MODELO MODIFICADO DE "SPUR"

En 1976, Tao sugirió un modelo modificado del de Mogensen para coordinar el modelo de Ore y el de "spur" (69).

Si se estudia el positrón en el sitio en que tiene lugar la última reacción de ionización en el "spur" en un medio molecular condensado como se muestra en la figura 20, puede haber dos clases de reacciones.

En el primer caso, la energía cinética total del par electrón-positrón es mayor que la energía potencial entre ellos.



Por lo tanto, el positrón y el electrón están libres de moverse uno con respecto del otro. Sin embargo, debido a que las moléculas del medio están fuertemente empaçadas, el positrón y los electrones en el "spur" pierden su energía cinética rápidamente.

El positrón que está perdiendo su energía, no tiene oportunidad de situarse bajo la acción del potencial coulombiano de un electrón que también está perdiendo su energía en el "spur".

En este caso, este positrón y este electrón no



a)



b)

Figura 8 -- Representación esquemática que muestra el "spur" producido durante su último proceso de ionización (69). a) la energía cinética combinada de cualquier par electrón-positrón es mayor que la fuerza coulombica atractiva. b) la energía cinética de un par electrón-positrón es menor que la fuerza coulombica atractiva (E_+ y E_-), son las energías totales del positrón y del electrón, I_p es el potencial de ionización del positronio.

pueden combinarse para formar un átomo de positronio. Aquí la probabilidad de recombinación del par electrón-positrón debería de seguir la fórmula

$$P = 1 - \exp(-r_c/r_t) \quad (31)$$

En el segundo caso, la energía cinética total del par electrón-positrón es menor que la energía potencial entre ellos



Inicialmente el positrón está separado del electrón, pero debido a que el electrón y el positrón están bajo la influencia del potencial atractivo entre ellos, se acercarán uno al otro formando positronio si no hay ningún otro impedimento.

Para determinar la fracción formada de Ps se asume que en el "spur" que tiene lugar alrededor del último sitio en que se ioniza el positrón existen α pares de electrones y iones positivos y un positrón. Al principio el positrón tiene suficiente energía cinética para no experimentar la influencia de ningún electrón. Pero eventualmente, las cargas eléctricas se neutralizarán.

Si se consideran todas las partículas cargadas

Si se combinan todos los factores anteriores, se obtiene la probabilidad de formación de positronio por la combinación de electrones y positrones libres en el "spur"

$$P_{sp} = \alpha \exp[-(\lambda_f + RN)t_f] [1 - \exp(-r_f/r_e)] / (z + 1). \quad (34)$$

Similarmente, la probabilidad de formación de positronio por la combinación de un par electrón-positrón bajo la influencia coulombiana será inicialmente

$$P_0 = P_0' \exp[-(\lambda_f + RN)t_f]. \quad (35)$$

en donde P_0' es la fracción de reacción en el total de reacciones (a) y (b).

La fracción total de positronio formada será

$$\begin{aligned} P_1 &= P_0 + (1 - P_0) P_{sp} \\ &= P_0 + P_{sp} - P_0 P_{sp}. \end{aligned} \quad (36)$$

INTERACCIONES DEL POSITRON Y DEL POSITRONIO
CON LA MATERIA.

De acuerdo con la mecánica cuántica el lapso de vida del positrón, antes de su aniquilación, está determinado, básicamente, por el grado de traslape de las funciones de onda del positrón y del electrón, lo que explica que la vida intrínseca del orto-positronio (o-Ps), sea de 2.4×10^{-7} segundos), o sea, casi mil veces mayor que la del para-positronio, debido a la vida tan corta del para-positronio (p-Ps), únicamente se considerarán las reacciones del o-Ps. (Fucugauchi y Ache) (24,48).

Las leyes de conservación de la energía y del momento angular y paridad también requieren que la aniquilación del o-Ps se efectúe por la emisión de tres fotones.

Anteriormente, se describieron varios mecanismos de reacción, tales como la aniquilación por secuestro, oxidación y conversión del espín. Todos estos procesos acortan la vida del positrón y aumentan drásticamente el grado (rate) de aniquilación con dos fotones (figura 4).

Para describir los tipos de reacciones entre los átomos de o-Ps y las moléculas del medio que lo rodean, se

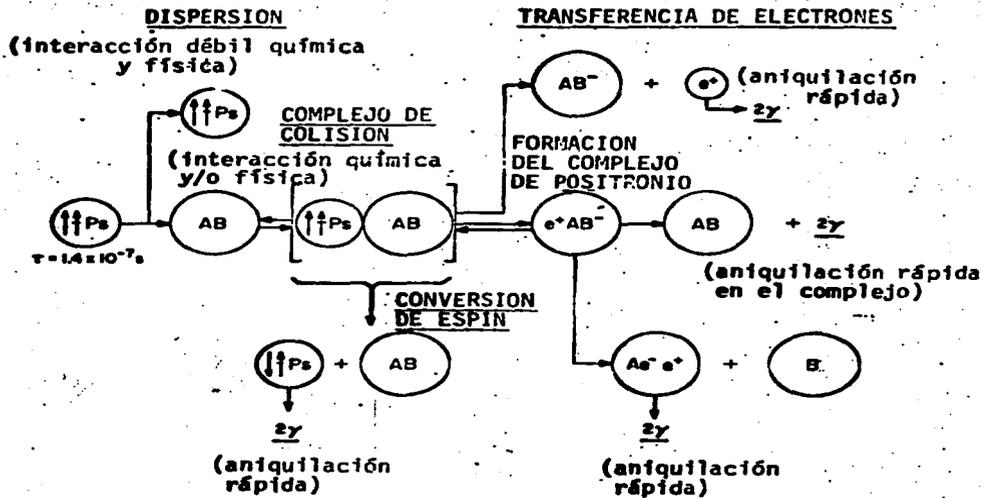


Figura 2. Esquema de las posibles reacciones del o-Ps con la materia via complejo de colisión Ps-M(48).

muestra el esquema basado en la teoría cinética de los gases, figura 29.

Se supone fundamentalmente, que en una colisión entre el o-Ps y una molécula AB se forma un complejo de colisión (o-PsAB) de vida más o menos larga, en el que el número de electrones que se encuentra cerca del positrón aumenta rápidamente.

El tiempo promedio que el positronio permanece en este complejo dependerá de la estabilidad de éste. Si, para mantener unido el complejo, sólo actúan fuerzas débiles (Van der Waals), el positronio permanece por un tiempo muy corto en este medio y el positrón experimenta el efecto del aumento de la densidad electrónica sólo por un instante, quedando libres tanto la molécula como el átomo de Ps, que se dispersa. De esta manera, la vida del positronio parece ser ligeramente más corta que la vida intrínseca del o-Ps.

Si este complejo de colisión (o-PsAB) se estabiliza por medio de uniones químicas, el positrón se encontrará por un período más largo, en un medio de alta densidad electrónica, formado del complejo de Ps (e^+AB^-) y su lapso de vida se verá reducido, ya sea por la regeneración de la molécula AB y la aniquilación rápida del positronio, emitiendo dos fotones, o por la disociación del complejo

de Ps en $(Ae^{-}e^{+}) + B$. El Ps se aniquila rápidamente en el complejo $(Ae^{-}e^{+})$ por la emisión de dos fotones. (48,61).

En otros casos, este complejo puede ser solamente un estado transitorio que conduce a una transferencia de electrones del Ps al medio, por ejemplo, la oxidación del o-Ps. Si el medio es paramagnético, la colisión puede resultar en una conversión de espín de orto a p-Ps, cuya vida intrínseca es solamente de 1.25×10^{-10} s.

Se puede establecer que, en general, todas las interacciones del o-Ps con la materia conducen a una disminución de su lapso de vida aparente.

Para determinar la reactividad del Ps termalizado con varios medios, se han desarrollado métodos que permiten el cálculo de las constantes de velocidad de reacción entre el Ps y ese medio (126).

Esto puede hacerse estableciendo las ecuaciones cinéticas correspondientes e integrando las ecuaciones diferenciales resultantes, en las cuales la población de los diferentes estados en que se pueden encontrar los positrones existen como o-Ps y PSM y pueden determinarse en función del tiempo. De estos valores y las constantes de aniquilación del positrón para esos estados, se puede ob-

tener una ecuación dependiente del tiempo para el grado (rate) de aniquilación de dos fotones, lo que permite determinar las constantes de velocidad de reacción utilizando técnicas nucleares para medir los tiempos de vida.

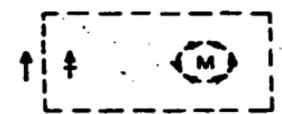
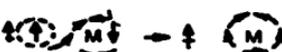
REACCION	MECANISMO	LAPSO DE VIDA DEL PRODUCTO(S)	FOTONES EMITIDOS	LAPSO DE VIDA QUE PARECE TENER EL o-Ps
secuestro (puck off)		—	$2\gamma/3\gamma = 372/1$	más corta
conversión	$\uparrow\uparrow \downarrow M \rightarrow \uparrow\uparrow \uparrow M$	1.25×10^{-10} (p-Ps)	2γ	más corta
oxidación		$\sim 0.2 \times 10^{-10}$ (en fase cond.) (positrón libre)	$2\gamma/3\gamma = 372/1$	más corta
Formación de compuestos	$\uparrow\uparrow \uparrow M \rightarrow \uparrow\uparrow M$	est. $\sim 0.5 \times 10^{-10}$ complejo	$2\gamma/3\gamma = 372/1$	más corta

Figura 10.- Reacciones de extinción de o-Ps (la razón $2\gamma/3\gamma$) representa la relación de los eventos de aniquilación que ocurren vía la emisión de 2γ y 3γ (lapso de vida intrínseco $\lambda_T^0 = 1.4 \times 10^{-7}$ s (48))

A P E N D I C E B

B TECNICAS EXPERIMENTALES EMPLEADAS

En este Apéndice, se describen todos los métodos que se emplearon en el laboratorio para hacer los experimentos relativos a la presente tesis.

En él se describe la preparación y calibración de las fuentes de positrones, los conceptos sobre los que se basa la medición de los lapsos de vida del positrón.

Se indica el funcionamiento de los sistemas rápidos de coincidencias gamma-gamma así como su calibración.

Se describe la manera como se resuelve el espectro de lapsos de vida y el método general del análisis de datos.

Finalmente se presenta la manera como se preparan y desgasifican las muestras en las que se van a medir los lapsos de vida del positrón.

B.1 FUENTES DE POSITRONES

La fuente de positrones más empleada es el ^{22}Na . La vida media del ^{22}Na es de 2.58 años y la energía máxi-

ma del decaimiento principal es de 0.54 MeV. Además de su vida larga, la mayor ventaja del ^{22}Na es que da una señal en el movimiento de la emisión del positrón, es decir, el instante en el cual, la medida de la vida del positrón debería empezar. Esta indicación es la emisión de un cuanto gamma 1.28 MeV separado por lo menos 10^{-11} segundos del momento de la emisión del positrón.

El ^{22}Na se utiliza en forma de soluciones de NaCl con actividades de 1-5 microcuries/cm³. Las fuentes se preparan evaporando la solución activa en películas de vidrio o de aluminio.

En la mayoría de los experimentos se utilizan actividades de 5 a 20 microcuries. Actividades más altas, a menudo son indeseables porque producen un fondo de coincidencias muy alto.

El espesor de las fuentes se selecciona para minimizar eventos de aniquilación en las paredes del recipiente que contiene la sustancia en la que se van a aniquilar los positrones (12, 23, 14).

B.1.1 Calibración de las fuentes de positrones

La calibración se hace colocando la fuente de po-

sitrones en el seno de una sustancia paramagnética como por ejemplo, el nitrobenceno, que causa la conversión del orto-positronio termalizado a para-positronio, por lo que, en el espectro de lapsos de vida del positrón no debería aparecer la segunda componente.

Si al calcular los parámetros de aniquilación por el método de cómputo convencional que se describe en B.5, el valor de la probabilidad de formación de orto positronio termalizado I_2 tiene un valor mayor que cero, significa que este valor se debe a la geometría de la fuente y no a la presencia de orto positronio termalizado.

Para que una fuente de positrones sea utilizable en los experimentos de medición de los lapsos de vida del positrón, el valor de I_2 en el espectro correspondiente medido en nitrobenceno debe ser menor del 5%.

En la figura 1 se muestra la gráfica obtenida en la computadora para la aniquilación del positrón en una sustancia paramagnética (nitrobenceno). El valor de I_2 es de 1.2%, que corresponde a la desviación de la fuente de positrones, debida a su geometría.

LOGS NITROBENZENE STD JULY 74

NP=162 NC= 2 NV=2 CNV=0.0300 BGD= 4.6000 SD D= 0.0 BLUR= 0.0 SCUFF= 0.30 RJT=3.0000 RCS= 6

ITERATION: PERFORMED= 5 CONVERGENT

	1ST COMP	2ND COMP	3RD COM	4TH COMP	5TH COMP
DELTA	0.0000000000	0.1953229000			
DELTA	0.0000000000	0.0000000000			
DELTA	0.0000000000	0.0000000000			
DELTA	0.0000000000	0.0000000000			
SIGMA	0.0000000000	0.0000000000			

COMP	HALF LIFE	SIGMA M	CPM AT 500	SIGMA	DECAY FACTOR	TAU
1	1.44470823	0.41914222	0.188272440E+07	0.25271720E+03	0.23281000E+01	0.41244278
2	3.04441886	0.44734470	0.150718440E+04	0.23281000E+04	0.14785940E+01	0.44147668

FIT= 1.16969

NP=162 NC= 2 BGD= 4.60000 STA= 2.00

AI 1 = 1884744.00 SLOP 1 = 0.46474409
 AI 2 = 1507.16431 SLOP 2 = 0.19552298

ARSM= 0.6873126E+07 ANTA= 0.32301102E+02 J= 37 PIST= 4.32182 PRS= 28.0000 PVS= 16.63773

SUM= 0.46474409E+07 AREXP 1 = 0.41379250E+07 AI 1 = *****
 AI 2 = 0.19552298E+04 AREXP 2 = 0.77074481E+04 AI 2 = 1507.16431

SUM= 0.64415870E+07 T= -1.70000 AREXP 1 = 0.84308400E+07 AI 1 = *****
 AI 2 = 0.19552298E+04 AREXP 2 = 0.10747317E+05 AI 2 = 2101.46411

ANNIHILATION RATES

1ST COMP	2ND COMP	3RD COM	4TH COMP	5TH COMP
2.46667047	1.00000000			

Calibración de las fuentes de positrones utilizando nitrobenzono. (Fucugauchi et al) (52,54)

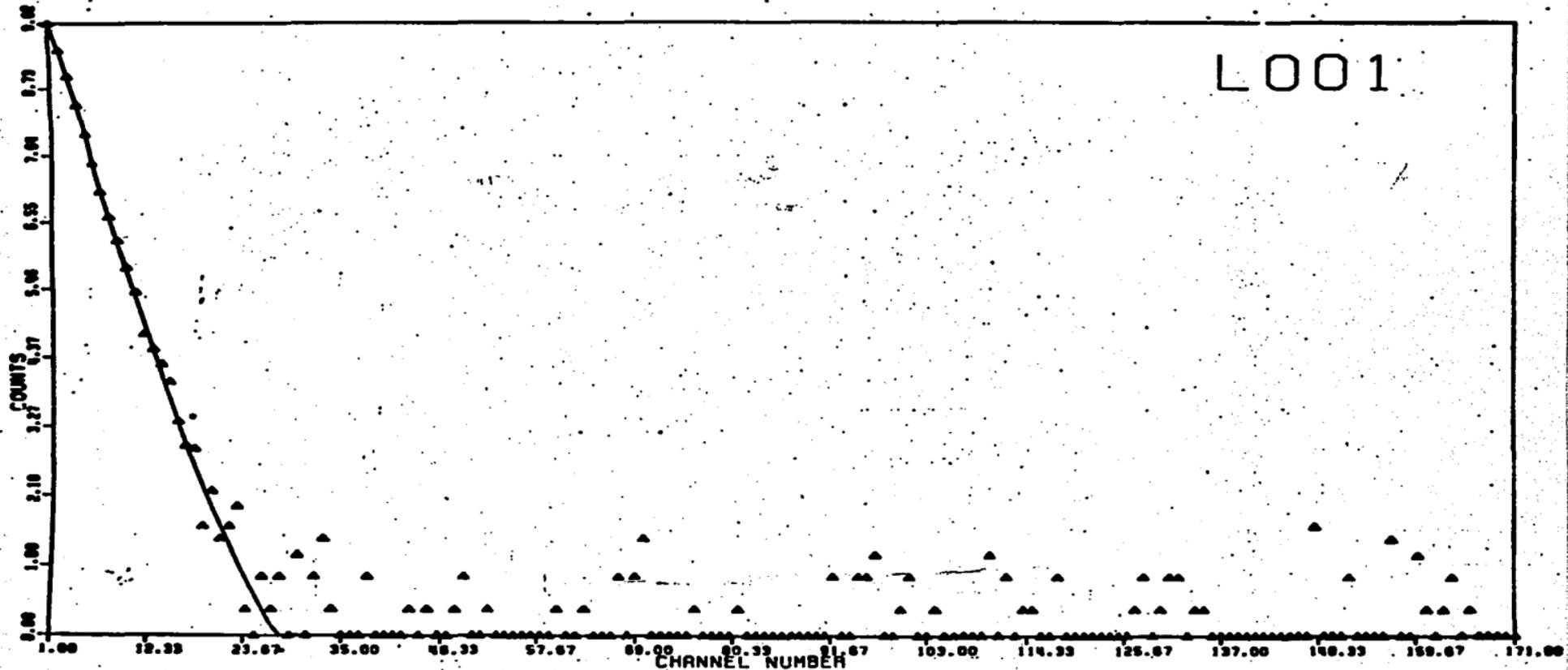


Figura 1
 Formación de Ps en una substancia paramagnética, en este caso, nitrobencono que presenta solamente la primera componente en el espectro de lapsos de vida del positrón. (Fucugauchi et al) (54)

A.3

MEDICION DE LOS LAPROS DE VIDA DEL POSITRON .

El primer paso para una evaluación de los datos experimentales, obtenidos midiendo la vida del positrón, en términos de parámetros cinéticos y de constantes de reacción para las reacciones entre el positronio y las moléculas del medio en que se forma y, subsecuentemente se aniquila, es plantear un esquema de reacción que considere las varias interacciones entre los reactivos. Esto puede ser demostrado utilizando el esquema de reacción de la figura (2B) como ejemplo. Para simplificar ésto, puede asumirse que el medio AB o M es diamagnético, lo que excluye la posibilidad de conversión de espín y que la reacción entre el o-Ps y las moléculas M es solamente causado por la formación de complejos o-Ps-molécula PSM, de la cual tiene lugar la aniquilación. Si ocurre oxidación, la reacción se efectúa vía el complejo PSM como paso determinante de

DISPERSION
(interacción débil química y física)

TRANSFERENCIA DE ELECTRONES

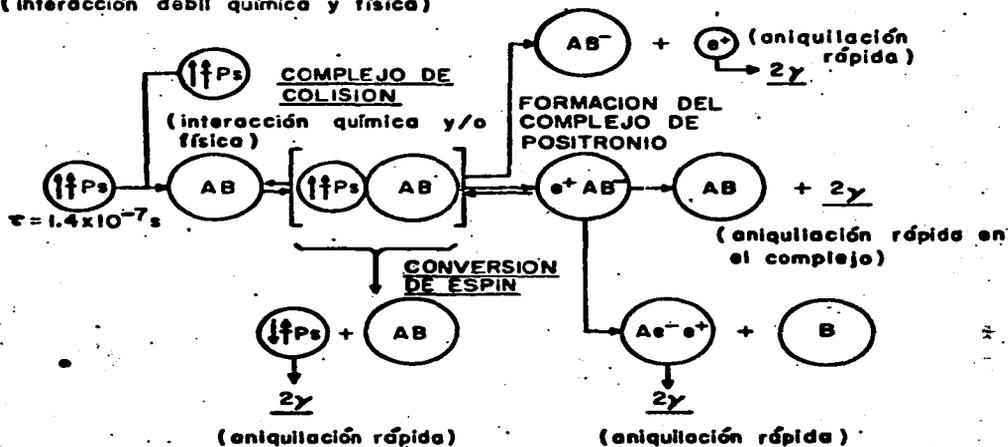
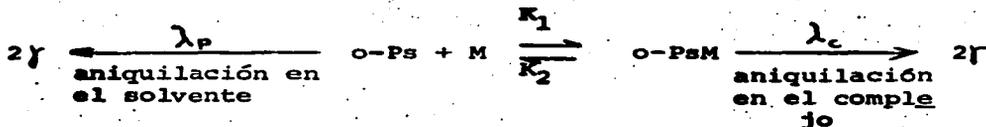


Figura 2B Esquema de reacción del orto-positronio

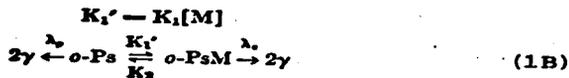
la reacción.

Así, el proceso puede describirse con el siguiente esquema de reacción



En este esquema se han considerado las siguientes reacciones: Reacciones del Ps con el medio M para formar el complejo Ps, PsM (constante de velocidad de reacción K_1); descomposición de PsM (constante de velocidad de reacción K_2); aniquilación del positrón en el complejo (constante de decaimiento λ_c); y aniquilación del Ps en el solvente con una constante de aniquilación λ_p

Puesto que la concentración M permanece esencialmente constante a través de todo el experimento, el mecanismo puede simplificarse:



Se pueden establecer ecuaciones cinéticas apropiadas para la población de los varios estados N en los que el positrón puede encontrarse si no sufre oxidación o conversión de epín y si las reacciones del p-Ps pueden despreciarse debido a su gran constante de autoaniquilación. N_F , N_T , N_S y N_C

denotan el estado de positrón libre, de o-Ps, p-Ps y el complejo PsM (λ_F es la constante de aniquilación para positrones libres, la autoaniquilación de o-Ps puede despreciarse:

$$\begin{aligned} \frac{dN_T}{dt} &= -\lambda_T[N_T] \\ \frac{dN_o}{dt} &= -\lambda_o[N_o] \\ \frac{dN_T}{dt} &= -(K_1' + \lambda_p)[N_T] + [K_2][N_c] \\ \frac{dN_c}{dt} &= K_1'[N_T] - (K_2 + \lambda_c)[N_c] \end{aligned} \quad (2B)$$

Puesto que el grado (rate) de aniquilación en dos fotones dependiente de tiempo $R_{2\gamma}$, que se mide por el método de coincidencia gamma-gamma rápida lenta como se discute después, es el resultado de la aniquilación de positrones libres, p-Ps y el positrón unido en el complejo de Ps, se debe conocer la población dependiente del tiempo de cada uno de estos estados. Esto se hace integrando las ecuaciones diferenciales utilizando las condiciones iniciales apropiadas para $N_c=0$ al tiempo 0

$$\begin{aligned} N_T &= N_T^0 e^{-\lambda_T t} \\ N_o &= N_o^0 e^{-\lambda_o t} \end{aligned} \quad (3B)$$

y para N_c : (si $(K_2 + \lambda_c) \gg K [M]$, $[M]$ es la concentración del medio se puede aproximar

puesto que

$$N_c = C \left(\exp[-(\lambda_c + K_2)t] + \exp\left[-\left(\lambda_p + \frac{K_1 \lambda_c}{K_2 + \lambda_c} [M]\right)t\right] \right)$$

$$\begin{aligned} R_{21(t)} &= \lambda_F N_F + \lambda_S N_S + \lambda_C N_C \\ R_{22(t)} &= A \exp[-\lambda_F t] + B \exp[-\lambda_S t] + C \exp[-(\lambda_c + K_2)t] \\ &+ C \exp\left[-\left(\lambda_p + \frac{K_1 \lambda_c}{K_2 + \lambda_c} [M]\right)t\right]. \end{aligned} \quad (4B)$$

En materia condensada, se asume que las constantes de aniquilación para positrones libres y la aniquilación de positrones en el complejo son aproximadamente las mismas:

$$\lambda_S = \lambda_F \approx \lambda_p \approx \lambda_c \gg \left(\lambda_p + \frac{K_1 \lambda_c}{K_2 + \lambda_c} [M]\right). \quad (5B)$$

La ecuación exponencial para R_{21} puede derivarse de la ecuación anterior

en donde

$$R_{21(t)} = D \exp[-\lambda_1 t] + C \exp[-\lambda_2 t]$$

$$\lambda_2 = \lambda_p + \frac{K_1 \lambda_c}{K_2 + \lambda_c} [M]. \quad (6B)$$

Determinando λ_p que es idéntica (en soluciones diluidas) con λ_2 medida en el solvente puro y conociendo la concentración del soluto $[M]$ la constante aparente para la reacción del positronio está dada por.

$$K_{\text{obs}} = \frac{\lambda_2 - \lambda_p}{[M]}$$

Para obtener las constantes de velocidad para la reacción del Ps (o positrones) con las moléculas del medio o para seguir los cambios en la reactividad de ciertos medios hacia el positronio, se tiene que determinar el grado de aniquilación en dos fotones dependiente del tiempo. Esto se obtiene midiendo los lapsos de vida del positrón con sistemas de coincidencias gamma-gamma rápida y lenta.

El emisor de positrones utilizado es el ^{22}Na que decae con la emisión de un positrón al estado excitado de ^{22}Ne que, a su vez, se desexcita con la emisión de un fotón de 1.28 Mev. La vida del ^{22}Ne excitado es de solamente 3 picosegundos por lo que, para propósitos prácticos, puede considerarse que la emisión de un positrón y de un fotón de 1.28 Mev, ocurren simultáneamente, (figura 11).

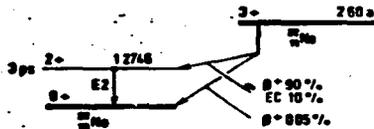


Figura 3B - Esquema de decaimiento del ^{22}Na .

De este modo, la distribución de la vida del positrón puede determinarse observando el tiempo transcurrido entre la generación de un fotón de 1.28 MeV y la aparición de los fotones de 0.51 MeV resultantes de la aniquilación del positrón. Estas mediciones de tiempo pueden efectuarse por técnicas convencionales de coincidencia gamma-gamma rápida y lenta.

B.3.1 SISTEMA DE COINCIDENCIAS γ - γ RÁPIDO

El fotón de 1.28 MeV se observa con un detector plástico, por ejemplo el Naton 136. La señal de salida del ánodo del fotomultiplicador acoplado al detector, sirve como señal de sincronía al convertidor de tiempo a altura de pulsos (CT-AP). Un segundo detector, similar al primero, observa uno de los dos fotones de aniquilación (0.51 MeV). La señal de este detector sirve como señal de detención del (CT-AP). De esta manera la amplitud de la señal de salida del (CT-AP) es proporcional a la diferencia de tiempo entre la llegada de la señal de sincronía y la señal de detención del (T-CAP). La calibración del tiempo del sistema, se efectúa por una unidad de retardo de tiempo. La señal del (CT-AP) pasa a un analizador multicanal de altura de pulsos y se registra en uno de los canales, de acuerdo con su altura de pulso, siempre que el instrumento haya sido activado previamente por una señal de la unidad de coincidencia, figura (4B).

Para reducir el número de coincidencias caóticas y mejorar la resolución en tiempo del instrumento, se incorpora un segundo circuito de coincidencia lenta. Para este propósito, una señal del ánodo del fotomultiplicador, después de haber pasado por un preamplificador

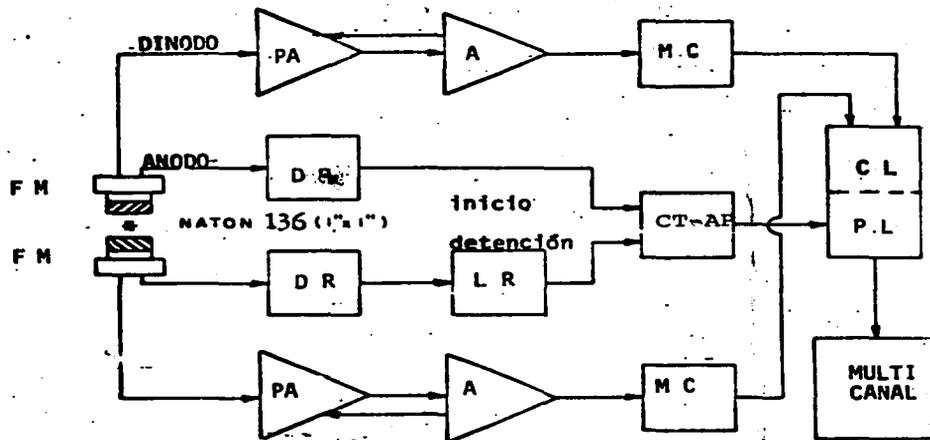


Figura 43.-SISTEMA DE COINCIDENCIA GAMMA-GAMMA RAPIDA Y LENTA. (Fucugauchi y Ache) (53,48)

y de un amplificador principal, dirigida a través de analizadores monocanales de altura de pulsos, uno de los cuales deja pasar solamente señales correspondientes a la energía del fotón de 1.28 MeV, mientras que el otro pasa únicamente a la energía de un fotón de 0.51 MeV. Si las dos señales filtradas por los analizadores monocanales entran a la unidad de coincidencia lenta dentro de un periodo especificado (generalmente un microsegundo) activan al analizador multicanal de altura de pulsos por un periodo muy corto, éste permite que las señales que llegan del (CT-AP) durante este tiempo, puedan registrarse.

Un espectro del lapso de vida del positrón, figura 5B, registrado de esta manera, representa el grado de aniquilación en dos fotones y corresponde a la ecuación exponencial discutida antes. El espectro puede resolverse en dos componentes.

Existen varios programas de cómputo como el POSITRONFIT (49), POSITRON EXTENDEND (50), PAL (51,53) y otros para hacer estos cálculos.

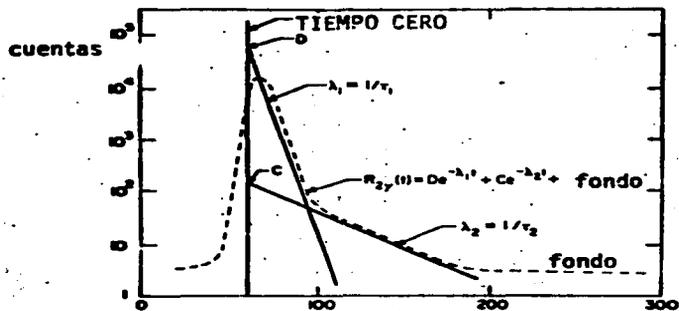


Figura 5B.- Curva de distribución típica de la vida del positrón obtenida por la técnica de coincidencia rápida-lenta.

B.2.2 SISTEMA RAPIDO DE COINCIDENCIAS γ - γ

Recientemente, se inventó un sistema rápido de coincidencias γ - γ que no requiere de los circuitos de coincidencia lenta para seleccionar la energía de cada detecto, en su lugar, utiliza dos discriminadores diferenciales de fracción constante que seleccionan la energía y hacen la discriminación de los pulsos.

En este sistema, los fotones de 1.27 MeV, resultantes de la desexcitación del estado excitado del ^{22}Ne , formado por el decaimiento β^+ del ^{22}Na , son detectados por un detector plástico de centelleo (natón 136, 5.08×2.54 cm) montado en un fotomultiplicador conectado a su base.

La señal de salida es procesada en un discriminador diferencial de fracción constante que permite pasar solamente las señales que corresponden a la energía del fotón en un intervalo de 0.8 - 1.3 MeV.

Estas señales dan la señal de coincidencia a un convertidor de altura de pulsos (CT-AP). Los fotones de 0.51 MeV, resultantes de la aniquilación de los positrones son procesados de manera similar, excepto que, la ventana del discriminador diferencial de fracción constante se coloca de tal manera que permita pasar los pulsos que corresponden a un intervalo de 0.3 a 0.52 MeV. Estas señales proporcionan la señal de detención en el CT-AP.

Puesto que la discriminación de la energía se hace en las señales rápidas, solamente los pulsos válidos llegan al CT-AP y el tiempo muerto de esta unidad se reduce considerablemente, lo que permite tener una relación de conteo en coincidencia mucho más alta y por lo tanto, los tiempos de conteo son significativamente más cortos.

Las mediciones en estos experimentos requieren de 15 a 20 minutos.

Las coincidencias Random se suprimieron haciendo coincidencias entre los pulsos de salida de los discriminadores en la unidad de coincidencia rápida cuyo pulso de salida fue usado como señal de entrada al CT-AP. El pulso de salida del CT-AP fue almacenado en un multicanal analizador, de la manera convencional.

La resolución del sistema, medido por la distribución del espectro inmediato de una fuente de ^{60}Co y sin cambiar la selección de las energías de 1.27-0.511 MeV, en los experimentos de esta tesis fue de 0,390 nanosegundos FWHM (anchura total a la mitad máxima) (174,172).

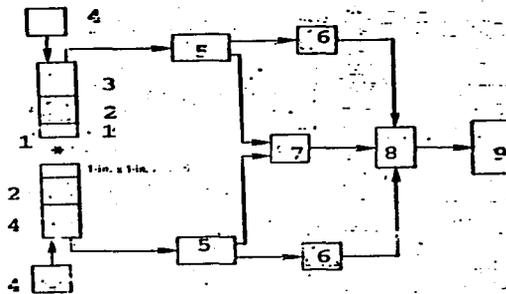


Fig 10B.- Sistema rápido de coincidencias γ - γ
 1) detector de centelleo, 2) fotomultiplicador
 3) base de fotomultiplicador, 4) fuente de alto voltaje, 5) discriminador diferencial de fracción constante, 6) línea de retardo, 7) coincidencia rápida, 8) convertidor de tiempo a altura de pulsos, 9) analizador multicanal.

B.2.3 CALIBRACION EN TIEMPO DE LOS SISTEMAS DE COINCIDENCIAS γ - γ

La resolución en tiempo de los sistemas de coincidencias γ - γ se define por la anchura total (full width) a la mitad máxima (FWHM) del espectro inmediato del ^{60}Co . Un espectro inmediato es aquél en el que los fotones son emitidos simultáneamente por una fuente radiactiva.

Para la calibración de estos sistemas se utiliza una fuente de ^{60}Co que emite simultáneamente dos fotones, uno de 1.31 y otro de 1.17 MeV. Las medidas de coincidencia de estos dos fotones no deberían exhibir ningún retardo y sí dar una línea recta a $t = 0$.

Sin embargo, experimentalmente se obtiene una distribución como la mostrada en la figura 5B debido a la resolución incompleta en tiempo que realiza el sistema.

La resolución en tiempo, definida como la anchura total a la mitad máxima (FWHM) del espectro inmediato del ^{60}Co es generalmente menor que 400 picosegundos. En el circuito de tiempo, el espectro inmediato puede moverse 16 nanosegundos abajo del eje del tiempo. En número de canales entre la altura máxima del espectro inmediato sin retardo y la altura máxima del espectro inmediato con un retardo de 16 nanosegundos puede utilizarse para calibrar la anchura del canal y el incre-

mento de tiempo por canal.

En esta tesis, el sistema rápido-lento de coincidencias γ - γ tenía una calibración de 131 picosegundos/canal, mientras que el sistema rápido de coincidencias γ - γ empleado presentó una calibración de 390 picosegundos/canal.

Las gráficas de calibración se muestran en las figuras 7B, 8B, 9B y 10B.

Además, para probar el buen funcionamiento de los sistemas de coincidencias γ - γ es necesario medir los lapsos de vida del positrón en una muestra patrón de benceno, desgasificada por técnicas de congelación-fusión al vacío, (B.5)

Al efectuar los cálculos correspondientes, el valor del lapso de vida del positrón en la componente de vida larga τ_2 para el benceno debe tener un valor aproximadamente de 3 que corresponde a un valor de la probabilidad de formación de orto-positronio termalizado I_2 de 36-40%, dependiendo de la calibración del sistema de coincidencias γ - γ .

En la figura 10B se presenta una gráfica obtenida en la computadora para un estándar de benceno que corresponde a los datos obtenidos en el programa de cómputo en los que los valores son $\tau_2 = 3.04$, $I_2 = 37.99\%$, que concuerdan con lo arriba descrito.

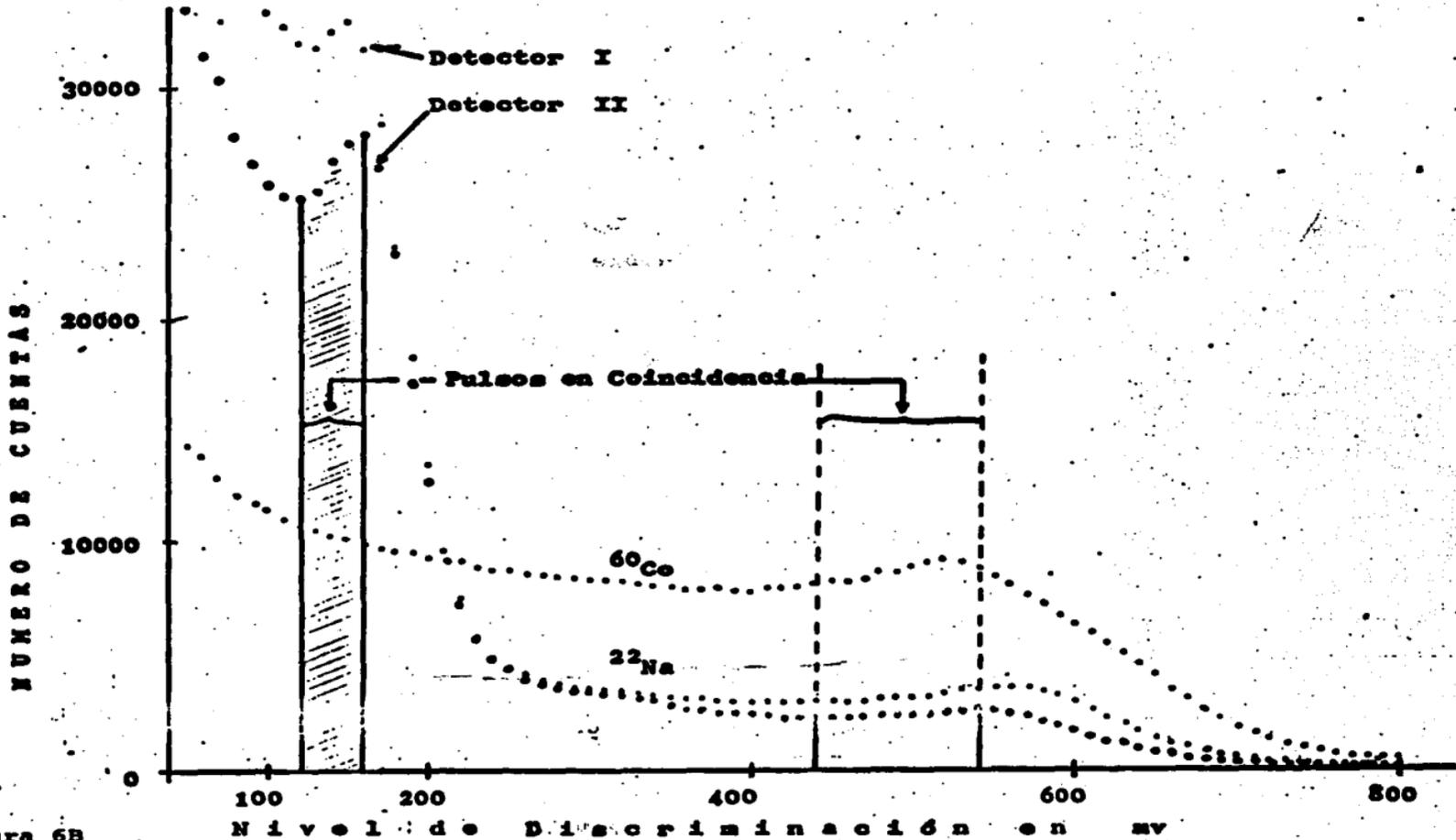


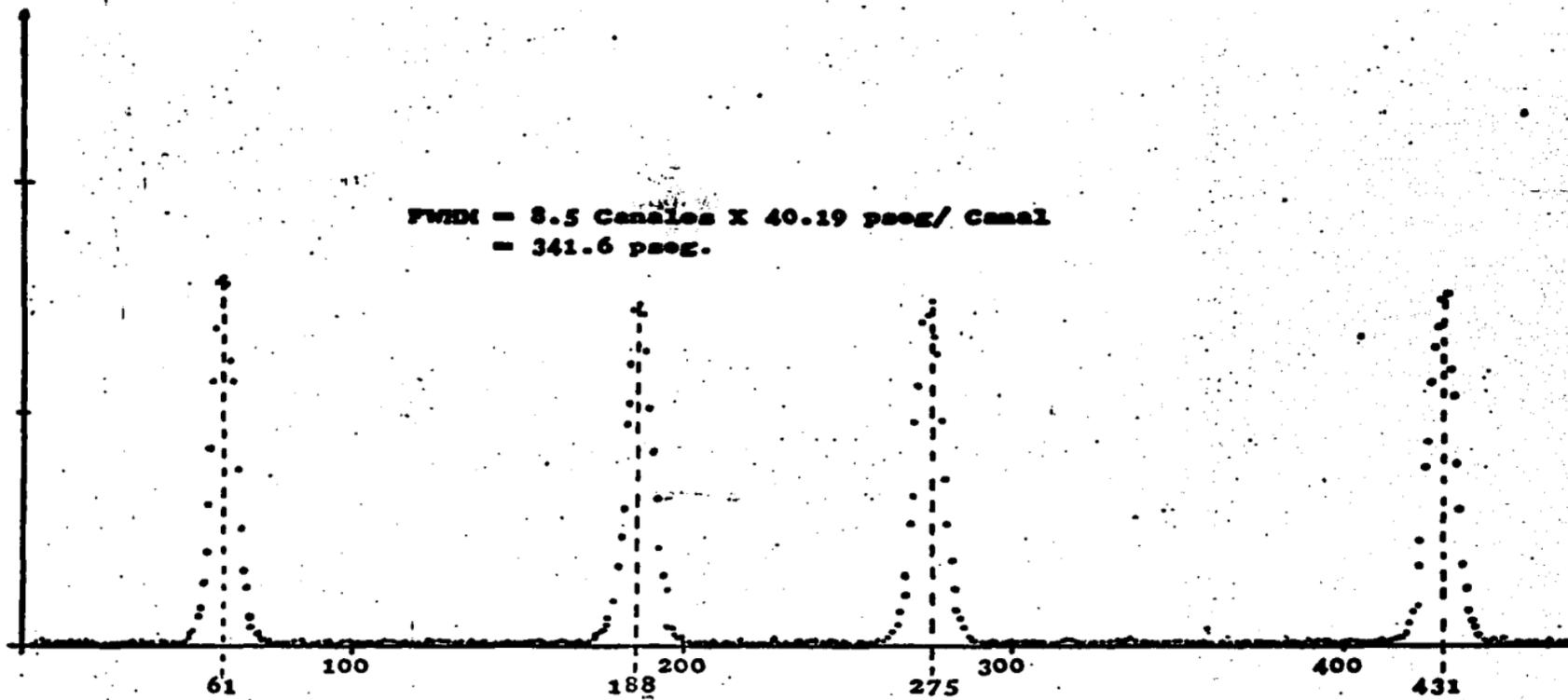
Figura 6B
 Nivel de Discriminación en mv
 Espectros de energía para el ^{22}Na y ^{60}Co en un detector plástico, Naton 136. Selección de los niveles de discriminación de los analizadores monocanales. (Fucugauchi et al) (52)

N U M E R O D E C U E N T A S .

1000

500

FWHM = 8.5 Canales X 40.19 pseg/ Canal
= 341.6 pseg.



61

100

188

200

275

300

400

431

Figura 7B N U M B E R O D E C A N A L

Espectros del ⁶⁰Co para calibración en tiempo. Espectros desplazados por los retardos dados por los cables coáxiales. (Fucugauchi et al) (52)

NUMERO DE CUENTAS

2000

1000

0

250

280

300

330

NUMERO DE CANAL

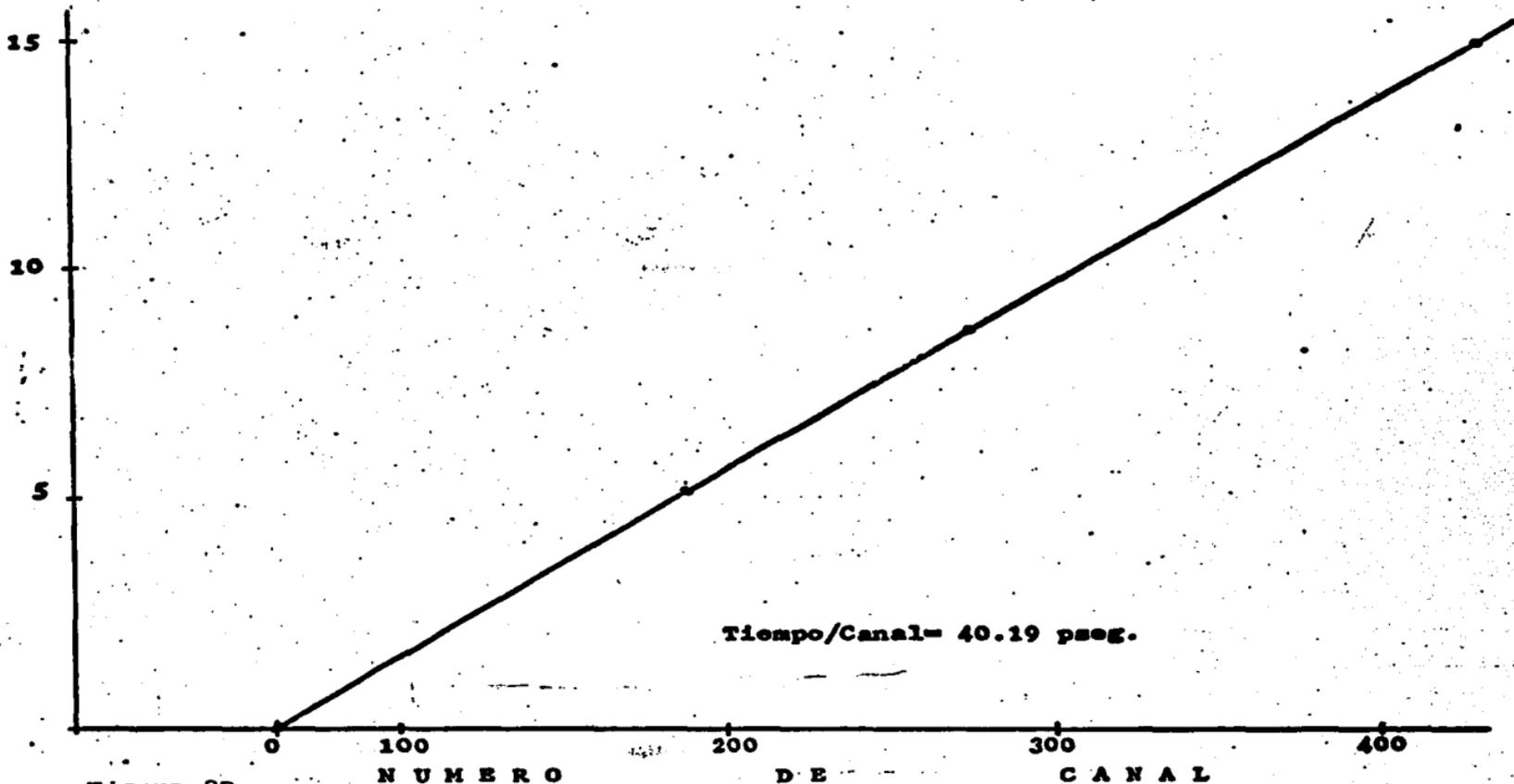
^{60}Co

^{22}Na

Tiempo / Canal = 40.19 pseg.

Figura 8B Espectros de tiempo del ^{60}Co y ^{22}Na en COI. (Fucugauchi et al) (52)

TIEMPO en nseg.



Tiempo/Canal= 40.19 nseg.

Figura 9B

Recta de calibración en tiempo. Calibración efectuada con cable coaxial tipo RG-58 misma para discriminador rápido y de fracción constante. (Fucugauchi et al) (52)

LO01 BENZENE STANDARD JULY 74

NP=171 NC= 2 NV=2 CNV=C.0500 R00= 12.4010 SB 0= 0.0 HLOC= 0.0 SCUFF= 0.50 RJT=3.0000 RCSE 0

ITERATIONS PERFORMED= 3 CONVLGENT

	1ST COMP	2ND COMP	3RD COM	4TH COMP	5TH COMP
DELTA 1	0.48052490E+00	0.1118220E+01			
DELTA 2	0.11072490E+00	0.11072490E+01			
DELTA 3	0.3361870720E+02	0.1732246300E+02			
DELTA 4	0.3718821490E+02	0.204416270E+02			
SIGMA	0.65923660E+02	0.36374174E+03			

COMP	HALF LIFE	SIGMA F	CFM AT EOM	SIGMA	DECAY FACTOR	TAU
COMP 1	11.4774310	0.02149432	0.24083780E+05	0.12622621E+04	0.23921052E+01	0.40137400
COMP 2	11.2119284	0.02542147	0.51943063E+04	0.96434449E+02	0.11316240E+01	3.0007472

FIT= 1.15767

NP=171 NC= 2 BGD= 12.40000 SIX= 2.00

AI 1= 0.24083780E+05 SLOPE 1= 0.66845945
 AI 2= 0.51943063E+04 SLOPE 2= 0.06162690

ARSH= 0.22978375E+00 AKTA= 0.24208926E+05 J= 24 P151= 4.44360 P15= 20.0000 P15=1501.2084

SUM= 0.14455281E+04	AKEXPI 1= 0.11118220E+06	AI 1= 0.24083780E+05
AI 1= 0.4225080E+00	AKEXPI 2= 0.83387562E+05	AI 2= 0.51943063E+04
SUM= 0.22651581E+06	T= -0.50000	AI 1= 0.58330000E+00
AI 1= 0.62149432E+00	AKEXPI 1= 0.1052087E+06	AI 2= 0.516.16359
AI 2= 0.37999750E+00	AKEXPI 2= 0.85484437E+05	

ANNIHILATION RATES

1ST COMP	2ND COMP	3RD COM	4TH COMP	5TH COMP
2.4918044	0.32886648			

Programa de cómputo PAL para determinar las constantes de aniquilación y las intensidades del positronio formado en una substancia diamagnética, en este caso, benceno (Fucugauchi et al) (52,53)

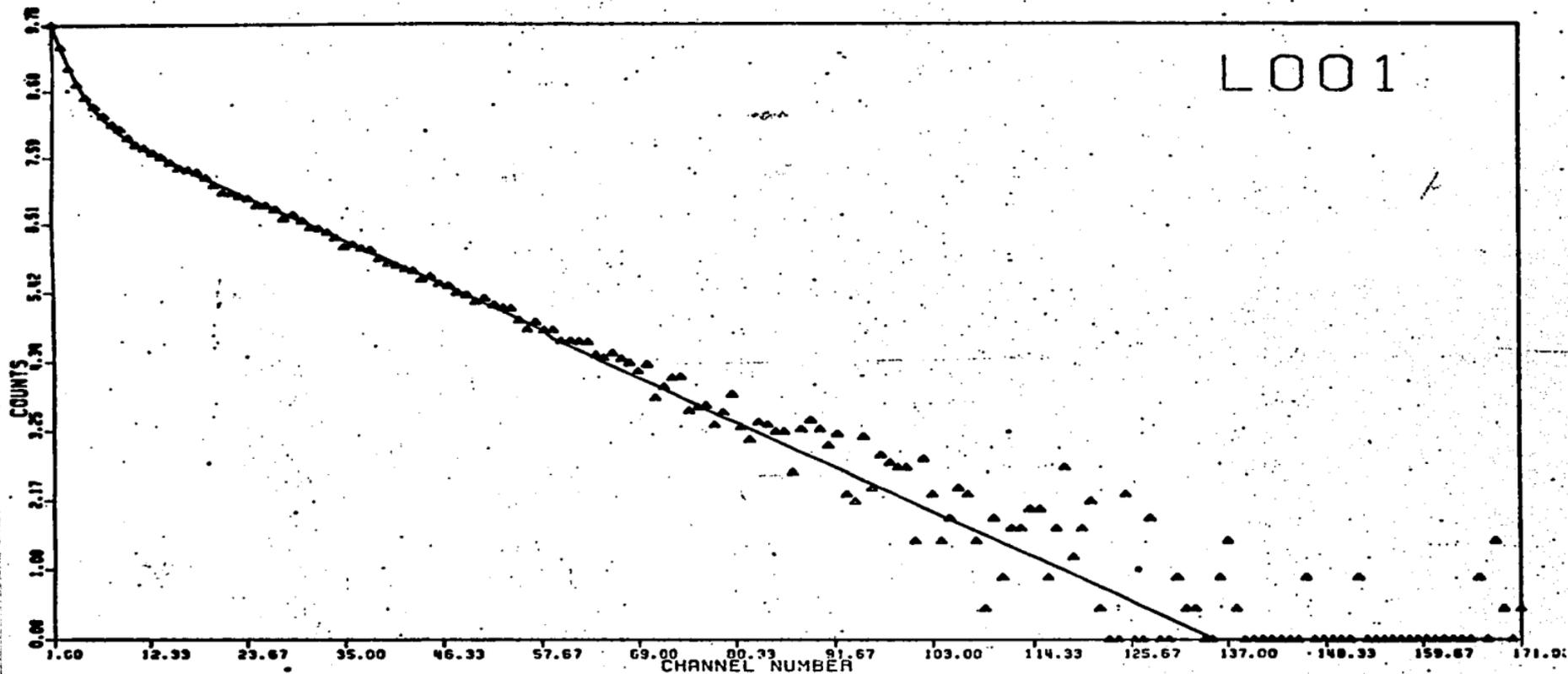


Figura 10B Gráfica obtenida en la computadora, de un estándar de benceno. (Fucugauchi et al) (54)

B.3 ESPECTRO DE LOS LAPROS DE VIDA DEL POSITRON

En el espectro de lapsos de vida del positrón, el número N de coincidencias observadas puede representarse logarítmicamente como una función del tiempo (Figura 5B).

Un punto experimental $\{\log N(t), t\}$ en la curva representa el número de positrones que han existido en un tiempo dado t y que se aniquilan con dos fotones γ .

El espectro de lapsos de vida del positrón puede analizarse matemáticamente como una suma de exponenciales (ver A.3, ecuación 6B):

$$N = \sum A_i \exp(-\lambda_i t) + \text{fondo}$$

en donde las A_i son factores de escala relacionados al número de positrones que se aniquilan con una constante de velocidad de aniquilación λ_i , que es la inversa del lapso de vida del positrón τ_i .

La intensidad I_i de cada componente corresponde al número de positrones que se aniquilan en cada proceso y está determinada por el área bajo la curva de tiempo de vida de cada componente. En la mayoría de los casos, el espectro de lapsos de vida se puede resolver en dos componentes:

$$N = A_1 \exp(-\lambda_1 t) + A_2 \exp(-\lambda_2 t) + \text{fondo}$$

en donde A_1 y A_2 corresponden a los factores de escala D y C de la ecuación (6B) del Apéndice B, respectivamente.

En el espectro de lapsos de vida del positrón (figura 5B), de acuerdo con la ecuación cinética para la aniquilación en dos fotones (6B), la componente de vida corta está asociada con el tiempo de vida τ_1 (inversa de la constante de velocidad de aniquilación λ_1 y la Intensidad I_1 , que puede atribuirse a la aniquilación de los positrones libres, la aniquilación de los productos formados en las reacciones del o-Ps "caliente" y a la autoaniquilación del p-Ps.

La componente de vida larga tiene un tiempo de vida τ_2 , inversa de la constante de velocidad de aniquilación λ_2 y una intensidad I_2 que es atribuida a la aniquilación del orto-positronio termalizado.

En el caso de que estén involucrados otros procesos como la oxidación o la conversión de espín, el esquema de reacción se alterará y se tendrán que considerar otras ecuaciones cinéticas para el cálculo de los lapsos de vida del positron (48, 52, 54, 61).

B.4 METODO GENERAL DE ANALISIS DE DATOS

El espectro de lapsos de vida del positrón y del positronio mostrado en la figura 5B, se resuelve en dos componentes, como ya se explicó en (B.3)

Existen varios programas de cómputo para efectuar este cálculo, entre ellos, pueden mencionarse el POSITRON FIT (49) el POSITRON EXTENDED (50) el PAL (51, 53) y otros.

En el presente trabajo, se utilizó el programa de cómputo PAL (positron annihilation lifetime) en el que, la curva del espectro de lapsos de vida del positrón (figura 5B) se ajusta al modelo matemático correspondiente a la ecuación (6B):

$$R_2(t) = D \exp(-\lambda_1 t) + C \exp(-\lambda_2 t)$$

que determina la velocidad de aniquilación con la emisión de dos fotones.

Para el ajuste se utiliza el PAL, que cuenta con un programa auxiliar denominado SHIFT que rearregla el grupo de datos del espectro de lapsos de vida en dos grupos; el primero, para calcular los lapsos de vida del positrón y del positronio que principia a partir del valor máximo de la altura del pico en el espectro y el segundo, que se utiliza en cálculos posteriores, que se inicia desde el principio del espectro hasta el punto en donde empieza el primer grupo.

El PAL analiza las curvas de decaimiento y puede representarse de manera simplificada en el diagrama de flujo de la figura 11B.

El programa principal consta de cuatro subrutinas auxiliares: 1) INPUT que adapta los datos para el cálculo de los lapsos de vida, 2) BINVES que invierte la matriz generada en el método de ajuste, 3) POL que hace la gráfica de la curva ajustada y 4) INTENS que calcula las probabilidades de formación de cada componente (1 y 2).

El método de ajuste se puede generalizar por los mínimos cuadrados de la siguiente manera:

$$H(\alpha) = \bar{F} - \phi(\alpha) \quad (7B)$$

en donde $\phi(\alpha)$ es el modelo que se va a ajustar por el método de los mínimos cuadrados y \bar{F} es el vector de datos experimentales.

La función que se minimiza es:

$$\hat{Y}(\alpha) = \|H(\alpha)\|_2^2 = \|\bar{F} - \phi(\alpha)\|_2^2 \quad (8B)$$

La función de la ecuación (8B) se desarrolla en series de Taylor por el método de Gauss. Si se toma la parte lineal de la serie se genera un sistema de ecuaciones lineales en \bar{X} como sigue:

$$A^T (\bar{D}) A (\bar{D}) \bar{x}_K = - A (\bar{D}) H_L (\alpha_K) \quad (9B)$$

en donde:

$A (\bar{D})$ es el Jacobiano formado por la función exponencial en cada punto dado

(\bar{D}) es la estimación del mínimo

$A^T (\bar{D})$ es la transpuesta del Jacobiano

\bar{x}_K es la corrección a la estimación del mínimo dada inicialmente y que se continúa en cada paso, hasta que se satisface el criterio de convergencia específico para cada experimento.

Resolviendo para \bar{x}_K :

$$\bar{x}_K = - [A^T (\bar{D}) A (\bar{D})]^{-1} A^T (\bar{D}) H_K (\alpha) \quad (10B)$$

Finalmente, se da una estimación inicial (valor supuesto) y se calcula su corrección (10B), con estos dos valores se genera otra estimación (K + 1) y a ésta su corrección y así, sucesivamente hasta satisfacer el criterio de convergencia, como ya se indicó antes.

Resumiendo en el Algoritmo de Gauss:

$$A^T A \bar{X}_K = - A^T H_K \quad (11B)$$

$$\bar{D}_{K+1} = \bar{D}_K + \bar{X}_K$$

De esta manera, se obtienen los tiempos de vida de cada componente. En seguida, el programa principal llama a la subrutina INTENS para el cálculo de las probabilidades de formación de cada componente (I_i), que se obtienen comparando el área bajo la curva de cada componente con el área total de la curva experimental, dando el resultado en porcentaje de I_i .

Los resultados principales que se obtienen son los siguientes:

- 1) número de iteraciones
- 2) converge o no converge
- 3) FIT que es el ajuste o la desviación estándar
- 4) TAU(1), lapso de vida de la componente (1)
- 5) TAU(2), lapso de vida de la componente (2)
- 6) I (1), intensidad de la componente (1)
- 7) I (2), intensidad de la componente (2)

VELOCIDADES DE ANIQUILACION (ANNIHILATION RATES)

$\lambda(1)$, constante de velocidad de aniquilacion
de la primera componente

$\lambda(2)$, constante de velocidad de aniquilación de
la segunda componente,

En la sección (B.1.1), página 135 y en la (B.2.3) página 158, se muestra la parte final del listado del programa de cómputo, en donde aparecen los datos arriba mencionados.

Las gráficas obtenidas en la computadora a partir de estos datos se muestran en las mismas secciones, páginas 136 y 159, respectivamente.

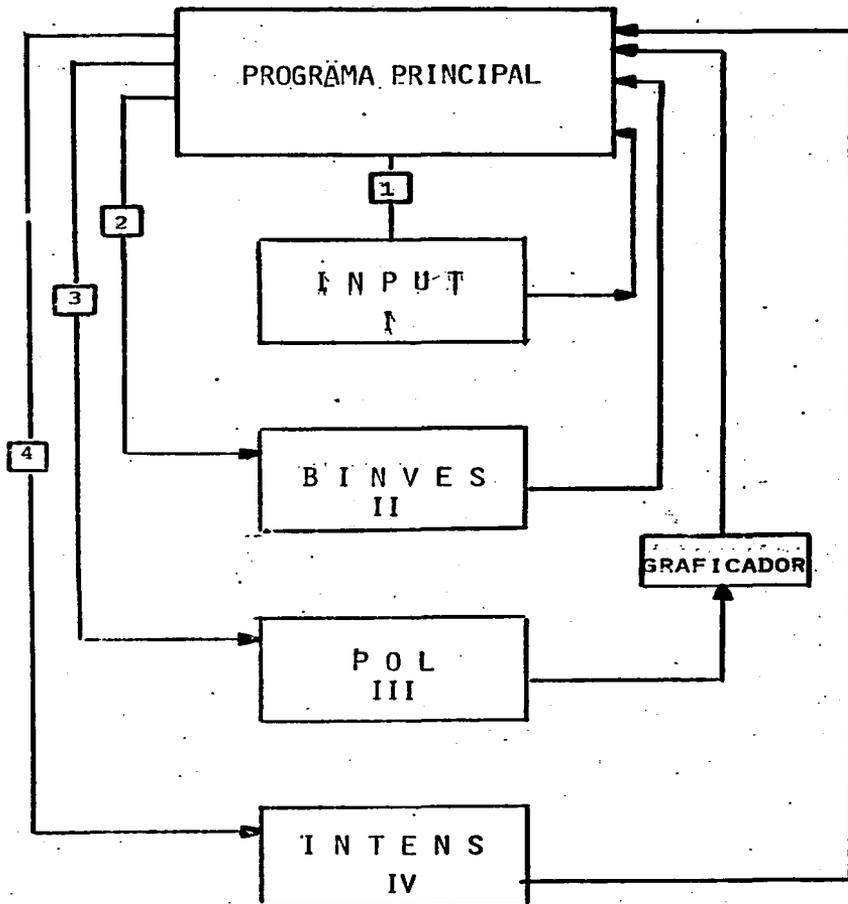


Figura 11B. Diagrama de flujo simplificado del programa de cómputo PAL.

II.6 PREPARACION Y DESGASIFICACION DE LAS MUESTRAS

Para medir los lapsos de vida del positrón en el material en estudio, se requiere como requisito esencial que una cierta fracción de los positrones emitidos por la fuente se aniquile en la muestra, que puede estar en cualquier estado físico.

En la presente tesis, los materiales estudiados fueron soluciones micelares y de microemulsiones.

Para los experimentos, se utilizaron portamuestras cilíndricos especialmente diseñados (figuras 13B y 14B) que contenían 2 ml de la solución en estudio.

Las fuentes de positrones (^{22}Na) se suspendieron en el centro de la muestra para evitar que los positrones se aniquilaran en las paredes del portamuestras dando resultados erróneos y disminuyendo su eficiencia.

Los portamuestras se construyeron de tubo de vidrio pyrex de 20 cm de longitud y 1 cm de diámetro interior. La fuente se mantuvo aislada en el tubo lateral durante la desgaseificación en los experimentos a temperatura ambiente (figura 13B) o en la parte superior del portamuestras, ilustrado en la figura 14B, para estudios a diferentes temperaturas, para evitar que la fuentes de positrones se rompieran, ya que son extremadamente frágiles.

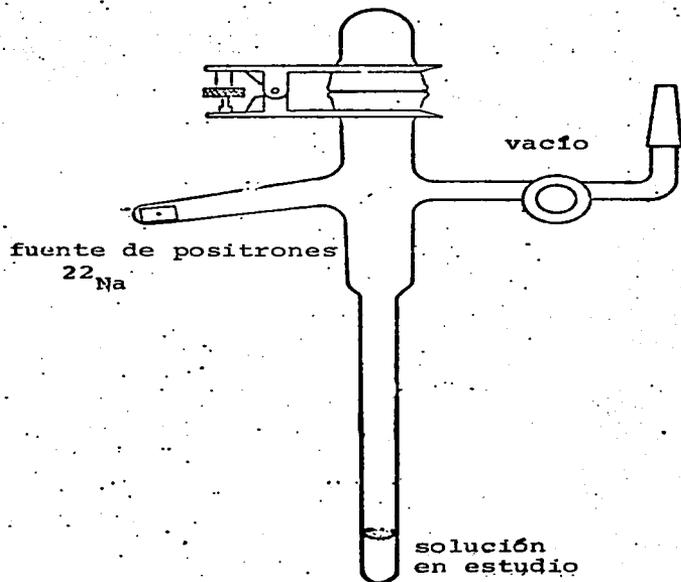


Figura 10.- Portamuestras utilizado para medir los lapsos de vida del positrón a temperatura ambiente.

Debido a que el positronio es extremadamente sensible a los materiales paramagnéticos con los que reacciona por conversión de espín para formar para-positronio, es necesario remover el oxígeno ($^{166},^{167}$), lo que se hace desgasificando las muestras por técnicas de congelación-fusión al vacío.



Figura 12. Portamuestras utilizado para medir los lapsos de vida del positrón a temperatura variable.

R E F E R E N C I A S
A P E N D I C E S A Y B

R E F E R E N C I A S

- 1).- Dirac, P. A. M., Proc. Cambridge Philos. Soc. 26, 361 (1930)
- 2).- Anderson, C. D., Phys. Rev. 43, 491 (1933)
- 3).- Mohorovicic, S., Astr. Nachr. 253, 94 (1934)
- 4).- Ruark, A. E., Phys. Rev. 68, 278 (1945)
- 5).- McGervey, J.; de Benedetti, S., Phys. Rev. 114, 495 (1959)
- 6).- Wheeler, Ann. N.Y. Acad. Sci. 48, 219 (1946)
- 7).- Pirene, J., Ach. des Sci. Phys. et Nat. 29, 207 (1947)
- 8).- Ferrel, R. A., Phys. Rev. 84, 858 (1951).
- 9).- De Benedetti, S., Cowan, C. E., Konneker, W. R., Primakoff, H., Phys. Rev. 77, 205 (1950)
- 10).- Deutsch, M., Phys. Rev. 82, 455 (1951)
- 11).- Deutsch, M., Phys. Rev. 83, 866 (1951)
- 12).- Goldanskii, V. I., At. Energy Rev. 6, 3 (1968)
- 13).- Ache, H. J., Angew Chem., Int. Ed. Engl. 11, 179 (1972)
- 14).- Ors, A., Powell, J. L., Phys. Rev. 75, 1696 (1949)
- 15).- Schechter, J., Phys. Rev. 132, 841 (1963)
- 16).- Bisi, Florentini, A., Gatti, E., Zappa, L., Phys Rev 128, 2195 (1962)
- 17).- Deutsch, M.; Brown, C. S., Phys. Rev. 85, 1047 (1952)
- 18).- Weinstein, R., Deutsch, M., Brown, C., Phys. Rev. 94, 758 (1954)
- 19).- Weinstein, R. Deutsch, M., Brown, C., Phys. Rev. 98, 223 (1955)
- 20).- Landau, L. D., Dokl. Akad. Nau 60, 107 (1948)
- 21).- Yang, C. N., Phys. Rev. 77, 242 (1950)

- 22).- Bethe, H. A., Salpeter, E. E., Quantum Mechanics of One and Two-Electron Atoms, Springer Verlag, Berlin (1957)
- 23).- Pirene, J. Archs Sci. phys. nat. 29 121, 207 (1947)
- 24).- Fucugauchi de Crowley L. A., Ciencia y Desarrollo 23, 94 (1978)
- 25).- Liv, D. C., Roberts, W. K., Phys. Rev. Lett. 16 67 (1966)
- 26).- Vlasov, N. A. Astr. Zh. 61, 693 (1964)
- 27).- Hylleraas, E. A., Ore, A., Phys. Rev. 71, 493 (1947)
- 28).- Vedeneev, V. I., Gurvich, L. V., Kondratyev, V. N., Medvedev, V. A., Frankevich, E. L., Handbook., Soviet Academy of Sci. Moscú (1962).
- 29).- Green, R. E. Bell, R. E. Can. J. Phys. 36, 1684 (1960)
- 30).- Brandt, W., Berko, S., Walker, W., Phys. Rev. 120, 1289 (1960)
- 31) Chzhan, L. I., Vestnik Leningradskogo Universiteta, 4, 160 (1958)
- 32).- Chzhan, L. I., Zh. eksp. teor. Fiz 33, 280 (1957)
- 33).- Goldanskii, V. L., Ivanova, A. V., Prokopyev, E. P., Zr. eksp. teor. Fiz 47, 659 (1964)
- 34).- Ferrel, R. A., Phys. Rev. 110, 1355 (1958)
- 35).- Goldanskii, V. I., Dokl. Akad. Nauk 124, 1261 (1959)
- 36).- Goldanskii, V. I., Ibid 127, 1037 (1959)
- 37).- Moelwyn, E., Huges, E. A., Phys. Chem. Pergamon Press, London (1961)

- 36).--Hart, E. J., *Science* 146, 19 (1964)
- 39).--Ivanova, A.V., Prokopyev, E. P., *Zh. eksp. teor. Fiz.* 48 1155 (1965)
- 40).--Goldanskii, V. I., Ivanova, A. V., Prokopyev. *Nauka, Moscú* (249 (1966)
- 41).--Ruch, J. A., *Phys. Rev.* 81, 140 (1951)
- 42).-- de Benedetti, S., Siegel, R., *Phys. Rev.*85, 371 (1952)
- 43). - Green, J. H., Lee, J., *Positronium Chemistry*, Academic Press, N. Y. (1964)
- 44).-- McGervey, J., de Benedetti., *Phys. Rev.* 114, 495 (1959)
- 45).--Bell, J., Celitans, G. J., Green, J. H., Tao, S. J., *Nucl. Instrum. Meth.* 37, 51 (1966)
- 46).-- Pond, T. A. *Phys. Rev.* 85, 489 (1962)
- 47).-- Heymann, F. F.; Osmon, P.E., Velt, J. J., Williams, W. F., *Proc. Phys. Soc.* 78, 1038 (1961)
- 48).-- Ache, H. J., *Positronium and Muonium Chemistry*. Ache Ed. Adv. Chem. Series. ACS 175, 1 Washington (1979)
- 49).-- Kirkegaard, P., Eldrup, M., *Comput. Phys. Commun.* 3, 240 (1972)
- 50).-- Ibid, 7, 401 (1974)
- 51).-- Nichols, A. L., PAL program . *En publicar*
- 52).-- Robles, C., Cortés, A., Ortega, E., Cabral, A., Reynoso, R., Segovia, N., Fucugauchi, L. A. * Por publicarse en la *Rev. Mex. de Física*.
- 53).-- Reynoso, R., Tulli, I., Robles, C., Figueroa, F., Cabral, A., Fucugauchi, L. A.* Por publicarse en la *Rev. Soc. Quím. de Méx.*
- 54).--Cabral, A., Robles, C., Reynoso, R., Cortés, A., Segovia, N., Fucugauchi, L. A.* Por publicarse, *Rev. de la Soc. Quím. Méx.*

- 55).-Tao, S. J. IEEE Trans. Nucl Sci, 175 (1968)
- 56).- McGervey, J. D. Positron Annihilation. Academic, N. Y. 143 (1967)
- 57).-Merrigan, J. A., Tao, S. J., Green, J. H. Physical Methods of Chemistry, I, Weissberger D. A. y Rossiter B. W., Eds' Wiley. N. Y (1972)
- 58).-Green, J. H., MTP Int Rev. Sci, 8 251 (1972)
- 59).-Goldanskii, V. I., Virsov, V. G. Annu. Rev. Phys. Chem. 22, 209 (1971)
- 60).- Proc. Int Conf Positron Annihilation, 4th, Helsingor, Den. (1976).
- 61).-Fucugauchi L. A. Memorias del 1er. Congreso de responsables de Proyecto. ININ. Querétaro, Qro. (1979).
- 62).-Kirkegaard, P., Mogensen, O., Risø-M-1615 (PAACFIT program) (1973).
- 63).-ARIFOV, P.U., GOLDANSKII, V.I., SAYASOV, Yu. S., Fizika -- tverdogo tela 6, 3118 (1964).
- 64).-Kelly S. S. y Lambrecht, R. M., Positronium and Meesonium Chemistry., Ache Ed. ACS. 175 P. 271, Washington (1979).
- 65).-Lambrecht, R. M., "Antimatter-Matter Interactions I. Positrons and Positronium, 1930-1974", Brookhaven National Laboratory Report, BNL 50510, July 1975.
- 66).-MacKenzie, I. K., Phys. Lett.A 33, 279 (1970).
- 67).-Positron Annihilation (Proc. Conf. Positron Annh., Detroit, 1965) Ac. Press. N. Y. (1967).
- 68).-Mogensen, O. E., J. Chem. Phys. 60, 998 (1974).
- 69).-Tao, S. J., Appl. Phys. 10, 67 (1976).
- 70).-Bell R. E., Graham, R., Phys. Rev. 90 (1953).
- 71).-Graham, R., Tewart, A. T., Can. J. Phys. 32, 678 (1954).
- 72).-Page, L. A., Heinberg, M., Phys. Rev. 102, 1545 (1956).
- 73).-Landes, H. S., Ber., Co., S., Zuchelli, A., Phys. Rev. 163 828 (1956).

- 74).-Falk, W. A., Jones, G., Can. J. Phys. 42 1751 (1964).
- 75).-Deutsch, M., Prog. Nucl. Phys. 3, 131 (1953).
- 76).-Bell, R. E. Beta-and Gamma-Ray Spectroscopy (DIEGBAHAN, K., Ed.), North-Holland Publishing Co., Amsterdam 494, (1955).
- 77).-de BENEDETTI, S., Nuovo Cim. 4, Suppl. 3, 1209 (1956).
- 78).-BERKO, S., Hereford, F. L., Rev. Mod. Phys. 28, 308 (1956).
- 79).-Ferrell, R. A., Rev. Mod. Phys. 28, 308 (1956).
- 80).-Lewis, G. M., Atomics 7, 33, 62 and 100 (1956).
- 81).-Simons, L., Handb. Phys. 34, 139 (1958).
- 82).-Page, L. A., Rev. Mod. Phys. 31, 759 (1959).
- 83).-Wallace, P. R., Adv. Solid St. Phys. 10, 1 (1960).
- 84).-Heymann, F. F., Endeavour 20, 225 (1961).
- 85).-Green, J. H. Endeavour 25, 16 (1966).
- 86).-Henderson, G. A., Millett, W. E., Bull. Am. Phys. Soc. 7, 120 (1962).
- 87).-Wilson, R. K., Johnson, P. O., Stump, R., Phys. Rev. 129 2091 (1965).
- 88).-de Benedetti, S., Corden, H. C., A. Rev. nuc. Sci. 4, 191 (1954).
- 89).-Spirn, I., Brndt, W. B., Present, G., Schwarzschild, A., Bull. Am. Phys. Soc. 9, 394 (1964).
- 90).-Sunyar, A. W., Bull. Am. Phys. Soc. 9, 394 (1964).
- 91).-Tao, S. J., Green, J. H., Proc. Phys. Soc. 85, 463 (1965).
- 92).-Brandt, W., Spirn, L., Phys. Rev. 142, 231 (1966).
- 93).-Madia, W. J., Nichols, A. L., Ache, H. J., J. Am. Chem. Soc. 97, (1975).
- 94).-Cole, G. D., Walker, W. W., J. Chem. Phys. 42, 1692 (1955).

- 94).--Colombino, P., Degregor, I, Mayrone, L., Trossi, L., de Benedetti, S. Phys. Rev. 119, 1665 (1960).
- 95).--Green, J. H. Endeavour, 25, 16 (1966).
- 96).--Hogg, B. G., Laidaw, G. M., Goldanskii, V. I., y Shantorovich V. P., Atomic Energy Rev. VI, IAEA, P. 149, Vienna (1968).
- 97).--Tho Sarr, B. V., Proc. 56th Ind. Sci. Congress. Part 21 -- Presidential Adress P. 1 (1969).
- 98).--CELITANS, G. J., Tao, S. J. y Green J. H.- Proc. Phys. Soc. (London) 83, 833 (1964).
- 99).--Fraser, P. A., Positrons and Positronium in Gases, Bates, D. R. y Estermann. Ed. Advances in Atomic and Molecular Physics, 4, Academic Press, N. Y. (1968).
- 100).--Deutsch M. Phys. Rev., 83, 866 (1951).
- 101).--De Benedetti, S. Cowan., C. E., Konneker W. R., y Primakoff, H. Phys. Rev. 77, 205 (1950).
- 102).--Heinberg, M., y Pegé, L. A., Phys. Rev. 107, 1589 (1957).
- 103).--Green J. H, y Atao, S. J., J. Chem. Phys., 39, 3160 (1963).
- 104).--Paul, D. A. L. I. y Saint-Pierre L., Phys. Rev. Lett. 11, 493 (1963).
- 105).-- Tao, S. J., Bell, J., Green, J. H. Prog. Phys. Soc. (London) 83, 453 (1964).
- 106).--Falk, N. R. y Jones G., Can. J. Phys. 42, 1751 (1964).
- 106).--Kelly (T. M.) y Roelling L. R., Proc. 56th and Sci. Congress Presidential adress (1969).
- 107).--94 Simons, L. , Phys. Rev. 90, 165 (1953).
- 107).--Cumming, J. B., BNL Report 6470, CLSQ Nuclear Decay -- Analysis Program.
- 108).--95 Ferrel, R. A. Phys. Rev. 103, 1266 (1956).
- 108).--Gray, P. R., Cook, C. F., Tturm, G. P., J. Chem. Phys. 48, 1145 (1968).

- 109).--Gray, P. R., Sturm, G. P., Cook, C. F., J. Chem. Phys. 46, 3847 (1967).
- 110).--Bisi, A., Cambarini, G., Zappa, L., Nuovo Cimento B, 67, 75 (1970).
- 111).--Shantorovich, V. P., Goldanskii, V. I., Shantarovich, P. S., Koldaeva, O. V., Dokl. Akad. Nauk SSSR 197, 1122, -- (1971).
- 112).--Bartal, L. J., Nicholas, J. B., Ache, H. J. Phys. Chem. 76, 1124 (1972).
- 113).--Bartal, L. J., Ache, H. J., Radiochim. Acta 17, 205. (1972).
- 114).--Madia, W. J., Nicholas, A. L., Ache, H. J., J. Chem. Phys. 60, 335 (1974).
- 115).--Madia, W. J., Nichols, A. L., Ache, H. J., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 179 (1974).
- 116).--Madia, W. J., Nichols, A. L., Ache, H. J., Appl. Phys. 3, 189 (1974).
- 117).--Tao, S. J., J. Chem. Phys. 3, 1 (1974).
- 118).--Ibid., 52, 752 (1970).
- 119).--Bartal, L. J., Ache, H. J., J. Phys. Chem. 77, 2060 (1973).
- 120).--Nicholas, J. B., Wild, R. E., Bartal, L. J. Ache, H. J., J. Phys. Chem. 77, 178 (1973).
- 121).--Bartal, L. J., Ache, H. J., J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 267 (1974).
- 122).--Nichols, A. L., Bartal, L. J., Wild, R. E., Ache, H. J., Appl. Phys. 4, 47 (1974).
- 123).--Bartal, L. J., Ache, H. J., J. Inorg. Nucl. Chem. 36, -- 922 (1974).
- 124).--Bartal, L. J., Ache, H. J. Radiochim. Acta 19, 49 (1973).
- 125).--Tao S. J., Green J. H., J. Chem. Soc. A 408 (1968).
- 126).--Madia, W. J., Nichols, A. L., Ache, H. J. Phys. Chem. -- 78, 1881 (1974).

- 127).-Goldanskii, V. I., Shantaroviech, V. P., Appl. Phys. 3, 335 (1974).
- 128).-Eldrup, M., Shantarovich, V. P., Mogensen, O. E., Chem. Phys. 11, 129 (1975).
- 129).-Briegleb, G., "Elektronen-Donator-Acceptor Komplexe," -- Springer-Verlag, Berlin, 1961.
- 130).-Rose, J., "Molecular Complexes," Pergamon, Oxford, 1967.
- 131).-"Molecular Complexes," R. Foster, Ed., Elek Science, -- London, 1973.
- 132).-Mulliken, R. S., Person, W. R., "Molecular Complexes", - Wiley, New York, 1969.
- 133).-Fucugauchi, L. A., Djermouni, B., Handel, E. D. y Ache, H. J., J. Am. Chem. Soc. 101, 2481 (1979).
- 134).-Fucugauchi, L. A., Djermouni, B., Handel, E. D., y Ache, H. J., Proc. 5th Int. Conf. Positron Annihilation 857, Japon (1979).
- 135).-Jean, Y. C., Ache, H. J., J. Am. Chem. Soc. 99, 7506 -- (1977).
- 136).-Jean, Y. C., Ache, H. J., J. Phys. Chem. 82, 811 (1978).
- 137).-Fucugauchi, L. A., Djermouni, B., Handel, E. D., Ache, H. J., Proc. 10th International Hot Atom Chem. Sym. --- Loughborough, Inglaterra 34, (1979).
- 138).-Stewart A. T., Pope, N. K., Phys. Rev., 120, 2033 (1960).
- 139).-Fucugauchi, L. A., Djermouni, B., Handel, E. D., Ache, H. J., Proc. Symposium of Nuclear Probes ACS/CSJ Chem. Congress, Hawai 82 (1979).
- 140).-Fucugauchi, L. A., Memorias del Ier Congreso de Responsables de Proyecto, Oro. (1979).
- 141).-Fucugauchi, L. A., Djermouni, B., Handel, E., Ache, H. J. Memorias del XXI Congreso de la Investigación en Física, Monterrey, N.-L., (1979).

- 142).--Fucugauchi, L. A., Djermouni, B., Handel, E., Ache, H. J. Ibid.
- 143).--Fucugauchi, L. A., Boussaha, A., Djermouni, B., Ache, H.J. The Application of the Positron Annihilation Technique in the study of Microemulsion systems. Am. Chem Soc., Spring Meeting Houston, Tex. (marzo, 1980).
- 144).--Fucugauchi, L. A. Boussaja, A., Djermouni, B., Ache, H.J. Microemulsion Systems studied by Positron annihilation - Techniques J. Am. Chem. Soc. 102 4654-4658 (1980).
- 145).--Ache, H. J. Proc. Fifth Int. Conf. on Positron Annh. Japon P. 31 (1979).
- 146).--P. Tao, S. J. Ibid 311.
- 147).--Paulin, R. Ibid, 601.
- 148).--Handel, Ed. D. y Ache, H. J. Ibid 337.
- 149).--Griffith, T. C. Ibid p.517.
- 150).--Bedwell, M. O. y Paulus, T. J. Ibid p.375.
- 151).--Carbote, J. P. Ibid,p.629.
- 152).--Fluss, M. J., Gupta, P., y Smedkjaer, L. C. y Siegel, W., Ache, J. H. J. Ed. ACS 175, 143 (1979).
- 153).--Graef G., Handel E. D., McMahon, P. L. y Glass, C. J., ibid 67.
- 154).--McNutt, J. D. y Sharma, S. C. Ibid p.137
- 155).--Brandt, W. Ibid p.89
- 156) -- Fucugauchi de Crowley, L. A., Ciencia y Desarrollo, 23, 98 (1978).
- 157) -- Fucugauchi, L. A. , Cruset, A., Rev. Soc. Mex. Quím., 19,279 (1975).
- 158) -- Fucugauchi, L. A., Cruset, A., Radiochem. Radioanal. Lett., 263 (1974).

- 156) .- Fucugauchi de Crowley, L. A., Ciencia y Desarrollo, 23, 98 (1978).
- 157) .- Fucugauchi, L. A., Cruset, A., Rev. Soc. Mex. Quím., 19, 279 (1975).
- 158) .- Fucugauchi, L. A., Cruset, A., Radiochem. Radioanal. Lett., 263 (1974).
- 159) .- Fucugauchi, L. A., Bulbulian, S., Memorias de la Academia Mex. de Ciencia y Tec. Nucleares. Gto (1975).
- 160) .- Fucugauchi, L. A., Lara, O., Bulbulian, S. ibid.
- 161) .- Fucugauchi, L. A., Bulbulian, S., Rev. Soc. Mex. Quím. 21, 17 (1977).
- 162) .- Fucugauchi, L. A., Lara, O., Millán, S., Memorias de IX Caribbean Chemical Conference. San Juan, P. R. (1977).
- 163) .- Fucugauchi, L. A., Lara, O., Millán, S., Maddock, A. G. Radiochimica Acta 26, 39 (1979).
- 164) .- Fucugauchi, L. A., Maddock, A. G., Millán, S., Mondragón, A., Solache, M., "Nuevo Método de Producción de Molibdeno-99: Patente en trámite.
- 165) .- Fucugauchi, L. A., Mondragón, A., Rodríguez, A., Producción de Bromobenceno Marcado con ^{82}Br por transición isomérica. Patente en trámite.

- 159).- Fucugauchi, L. A., Bulbulian, S., Memorias del 2o Congreso de la Academica Mexicana de Ciencia y Tecnologia Nucleares. Guanajuato, Gto. (1975).
- 160).- Fucugauchi, L. A., Lara, O., Bulbulian, S., *ibid*
- 161).- Fucugauchi, L. A., Bulbulian, S. Rev. Soc. Quim. Mex. 21, 17 (1977)
- 162).- Fucugauchi, L. A., Lara, O., Millán, S. Proc. IX Caribbean Chem. Conf., San Juan, P. R. (1977)
- 163).- Fucugauchi, L. A., Lara, O., Millán, S., Maddock A. G., Radiochimica Acta 26, 39 (1979)
- 164).- Fucugauchi, L. A., Maddock, A. G., Millán, S., Mondragón, A., Solache, M., "Nuevo Método de Producción de Molibdeno-99" Patente en trámite (E.U.A)
- 165) Fucugauchi, L. A., Mondragón, A., Rodríguez, A., "Producción de Bromobenceno Marcado con bromo-82 por transición isomérica". Patente en trámite
- 166).- Teuch, W. B., Hughes, V. W., Phys. Rev. 103, 1266 (1956)
- 167).- Lee, L., Cellitans G. S., J. Chem. Phys. 44, 2506 (1966)
- 168).- Fucugauchi de Crowley, L. A., "El micromundo de las micelas, los positrones y el positronio" Por publicarse. Desarrollo Científico y Tecnológico.
- 169).- Fucugauchi, L. A. Examen General de Conocimientos de Física, Facultad de Ciencias, UNAM. Feb. de 1980 Por publicarse ININ.
- 170).- Robles, C., Zárate, I., Reynoso, Fucugauchi, L. A., Calibración de un sistema rápido de coincidencias - para la medición de los lapsos de vida del positron y del positronio. Por publicarse.
- 171).- Fucugauchi, L. A., Boussaha, A., Djermouni, B., Ache, H. J., J. Am. Che. Soc. 102, 4554-4558 (1980).