



Benemérita Universidad Autónoma de  
Puebla  
Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

**Consideraciones para la modelación Monte Carlo del  
Dosímetro de Fricke en Topas-nBio**

Tesis Presentada a la  
**Facultad de Ciencias Físico Matemáticas**

Como requisito para la obtención del grado de  
**Licenciado en Física Aplicada**

Por

Juan David Flores Pérez

Asesorado por

Eduardo Moreno Barbosa & Jorge Naoki Dominguez  
Kondo

Puebla, Pue.  
Febrero 2022

# Consideraciones para la modelación Monte Carlo del Dosímetro de Fricke en Topas-nBio

Tesis

Dr. Eduardo Moreno Barbosa

Dr. Jorge Naoki Domínguez Kondo

Juan David Flores Pérez



**Título:** Consideraciones para la modelación Monte Carlo del Dosímetro de Fricke en Topas-nBio

**Estudiante:** Juan David Flores Pérez

COMITÉ

---

Dr. Javier Miguel Hernández López  
Presidente

---

Dr. Christian Heber Zepeda Fernández  
Secretario

---

M.C. Margarita Amaro Aranda  
Vocal

---

Dr. Jorge Velázquez Castro  
Suplente

---

Dr. Eduardo Moreno Barbosa  
Asesor

---

Dr. Jorge Naoki Domínguez Kondo  
Asesor

# Resumen

## **Propósito:**

Simular el dosímetro de Fricke utilizando el programa especializado para simulación de partículas Topas, a partir de la Fisicoquímica involucrada en la Radiólisis del agua por irradiación de electrones con una LET de  $0.3 \text{ keV}/\mu\text{m}$ , realizando las modificaciones evaluadas en este trabajo, para simular la misma irradiación en una solución acuosa homogéneamente distribuida de ácido sulfúrico y sulfato ferroso, y finalmente una solución acuosa conformada únicamente de iones ferrosos.

## **Metodología:**

Se consideraron dentro de estas modificaciones cada una de las reacciones químicas encontradas en la literatura que se ven involucradas en la Radiólisis del agua y el efecto de la acidez sobre las tasas de reacción de estas, así como las nuevas reacciones a considerar debido a las concentraciones de ácido sulfúrico, oxígeno, y sulfato ferroso añadidas homogéneamente al medio acuoso junto con sus canales de disociación. Por esta misma razón también calcularon las concentraciones iniciales de  $H^*$ ,  $OH^-$ ,  $HSO_4^-$  y  $SO_4^{2-}$  y el efecto de estas nuevas concentraciones sobre la fuerza iónica del medio, recreando de manera aceptable y dentro de los errores estadísticos el dosímetro de Fricke. Finalmente se obtuvieron los rendimientos moleculares del óxido de hierro para una solución acuosa oxigenada acompañada solo de iones ferrosos.

## **Resultados:**

Se obtuvo un resultado bastante satisfactorio para la simulación del dosímetro de Fricke obteniendo un valor G del ion férrico ( $Fe^{+3}$ ) de  $15.5674 \text{ moléculas}/100\text{eV}$  resultado que se

encuentra dentro del valor aceptado para baja LET por la comisión internacional de unidades radiológicas de  $G(Fe^{+3}) = 15.6 \pm 0.2$  moléculas/100eV. Por otro lado, se obtuvo el rendimiento molecular de oxidación del hierro, caracterizada como  $G(Fe^{+3}) = 6.1274$  moléculas/100eV, debido a la Radiólisis del agua pura.

### **Conclusiones:**

Se llevo a cabo la implementación y validación de las herramientas necesarias para simular el dosímetro de Fricke de manera exitosa, logrando recrear con precisión aceptable, el comportamiento de los datos experimentales disponibles a la fecha, así como aportar el rendimiento químico del ion férrico debido a la Radiólisis del agua pura.

# Dedicatoria

A mis padres por siempre apoyarme y respaldarme en cada uno de los proyectos que me he propuesto cumplir, por sus consejos y opiniones durante toda mi vida que han sido de gran importancia en muchos momentos de mi formación, pues han sido mis más grandes maestros, así como los mejores padres del mundo. A mi pareja y compañera de vida con quien empecé este proyecto universitario a la par, por estar siempre a mi lado apoyándome y compartiendo increíbles momentos significativos conmigo.

# Agradecimientos

A mis asesores el Dr. Eduardo Moreno Barbosa y el Dr. Naoki Domínguez Kondo por su guía y tutela en la realización del trabajo de tesis, así como su apoyo a lo largo de la carrera universitaria.

Al Dr. Javier Miguel Hernández López, el Dr. Christian Heber Zepeda Fernández, la M.C. Margarita Amaro Aranda y el Dr. Jorge Velázquez Castro por su revisión y evaluación de la tesis.

Al cuerpo académico de Física medica de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas por su apoyo y guía a lo largo de la carrera universitaria.

Al laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS), perteneciente al padrón de laboratorios nacionales CONACYT, por los recursos computacionales, el apoyo y la asistencia técnica brindados, a través del proyecto No. 201904102C.

# Índice

1.

<b>Introducción</b> .....	10
1.1. Generalidades .....	10
1.2. Justificación .....	14
1.3. Objetivos .....	15
1.3.1. Objetivo general.....	15
1.3.2. Objetivos específicos.....	15
<b>Marco teórico.</b> .....	16
2.1. Método monte Carlo.....	16
2.1.1. Generador de números aleatorios.....	17
2.1.2. Distribución de probabilidad.....	18
2.2 Interacción de la radiación con la materia.....	19
2.2.1 Cantidades involucradas en la interacción de la radiación con la materia.....	20
2.2.2 Interacción de los electrones con la materia .....	22
2.3 Simulación Monte Carlo de <i>track structure</i> . .....	23
2.4 Reacción y difusión de especies químicas.....	26
2.4.1 Reacción de tipo I.....	29
2.4.2 Reacción de tipo II.....	30
2.4.3 Reacción de tipo III.....	31
2.4.4 Reacción de tipo IV.....	31
2.4.5 Reacción de tipo V.....	32
2.4.6 Reacción de tipo VI.....	33
2.5. Dosímetro de Fricke .....	33
<b>Metodología</b> .....	36
3.1 Clasificación de reacciones químicas de la Radiólisis del agua .....	36
3.2 Efectos de acidez en la Radiólisis del agua.....	39
3.3 Dosímetro de Fricke. ....	43
<b>Resultados y Discusiones</b> .....	45
4.1. Rendimientos moleculares de las especies químicas involucradas.....	45
4.2. Delta G de las especies químicas involucradas en el Dosímetro de Fricke.....	50
4.3. Respuesta de los Iones Férricos ante la radiación. ....	54

<b>Conclusiones</b> .....	57
<b>Bibliografía</b> .....	59

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Generalidades

El siguiente trabajo presenta un estudio detallado sobre la modelación computacional del dosímetro químico de sulfato ferroso, mejor conocido en la literatura como dosímetro de Fricke [1], cuya función es la de medir la cantidad de energía absorbida por el mismo debido a la radiación ionizante, es un dosímetro del tipo químico ya que caracteriza la energía absorbida debido a un cambio en sus propiedades químicas [2], en este caso de una reacción de oxidación.

Por lo general y para los fines de este estudio, este dosímetro se compone de una solución acuosa de 0.4 M de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), 0.5 mM de sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ) y 0.25 mM de oxígeno ( $O_2$ ), en donde ocurre una reacción de oxidación de los iones ferrosos ( $Fe^{2+}$ ) produciendo iones férricos ( $Fe^{3+}$ ) al ser irradiado, iones cuya concentración se determina mediante espectrofotometría ultravioleta [3], para de esta forma caracterizar la radiación absorbida en función de la concentración de iones férricos. En la actualidad este tipo de dosímetros se utilizan para la determinación de dosis en la calibración de irradiadores industriales, que tiene su uso en la industria de la esterilización de insectos, alimentos,

productos dentales, prótesis, mejora de polímeros, en general la eliminación de virus y bacterias en distintos medios [4] [5].

Para simular dicho dosímetro es importante considerar que se trata de una solución conformada predominantemente por agua, por lo que la base para poder modelar el efecto de la radiación sobre este sistema es el estudio y simulación de la Radiólisis del agua, efecto que se observó por primera vez en 1902, seis años después del descubrimiento de la radiactividad por Henri Becquerel, cuando Friedrich Giesel contemplo la descomposición del agua bajo la influencia de una sal de radio disuelta, produciéndose la liberación permanente de hidrógeno y oxígeno [6].

A ya más de un siglo de estas observaciones, ha habido incontables trabajos en los cuales se han estudiado diversos parámetros de este efecto, como la tasa de dosis, la naturaleza y energía de la radiación, la temperatura y presión, así como la concentración de diversos solutos, el pH y la presencia de oxígeno, estos tres últimos parámetros de gran importancia para el desarrollo del dosímetro de Fricke que se abordaran más adelante. Estudios que siguen hasta la fecha debido a la gran importancia que tiene el agua en procesos biológicos, pues entre el 70-85% de las células orgánicas están conformadas por agua, así como también el interés en diversos dominios de la ciencia y la tecnología de la energía nuclear, en dónde el agua tiene un importante papel como moderador de neutrones y como medio de transporte de calor para los reactores nucleares [7].

Bajo todas las consideraciones que se necesitan para simular la radiólisis del agua, en el presente estudio se agregó la fisicoquímica necesaria para la implementación de un pH ácido debido a la introducción del resto de solutos (oxígeno, ácido sulfúrico y sulfato ferroso) a la química del agua pura, para tener finalmente la química del dosímetro de Fricke. Otro aspecto

para considerar en nuestra simulación computacional es el tipo de radiación que incidirá sobre el dosímetro virtual, y esto está directamente relacionado con el interés de la presente tesis de, además de presentar un estudio a detalle de la fisicoquímica involucrada en la Radiólisis del agua con un pH ácido en presencia de oxígeno y hierro, se presentará una primera aproximación a una de sus aplicaciones directas para evaluar la oxidación del hierro debido a la radiólisis del agua presente en los reactores nucleares refrigerados por agua.

Como ya se había mencionado gran parte de las centrales nucleares en el mundo funcionan utilizando agua pura ( $H_2O$ ) como moderador de neutrones, como medio de transporte de calor para producir electricidad de manera termoeléctrica y al mismo tiempo para refrigerar el reactor, operando a temperaturas que oscilan los 275 y 325 °C, presiones de 7 a 15 MPa y con un pH entre 6.5 y 10.5 [8]. Durante su recorrido por el núcleo del reactor y por las tuberías asociadas al mismo (hechos con aleaciones de hierro) el agua sufre constantemente de irradiación por flujos altos de radiaciones ionizantes, principalmente electrones rápidos y iones de retroceso de hidrógeno y oxígeno, que tiene una LET aproximada de entre 0.3 keV/ $\mu\text{m}$  para los electrones y de 40 a 60 keV/ $\mu\text{m}$  para los iones. En este sentido, en el presente trabajo se simulará un haz de electrones con una energía de 1 MeV, para lograr una LET de 0.3 keV/ $\mu\text{m}$ , lo que permite obtener resultados para el dosímetro de Fricke que son comparables con otros autores.

Como se abordará más detenidamente en los capítulos subsiguientes la interacción de nuestro haz de electrones con el agua, es un fenómeno naturalmente estocástico ya que los electrones no siguen una trayectoria lineal, ni conservan toda su energía en su trayecto por está, pues se dispersan aleatoriamente por el medio transfiriendo gran parte de su energía al excitar o ionizar las moléculas del agua, produciendo a su vez diversos radicales libres y productos

moleculares, alterando así también su trayectoria y la química del medio, al modelado de este fenómeno se le conoce como estructura del *track* del electrón.

Para simular computacionalmente esta interacción, surge por su misma naturaleza la idea de realizar una simulación Monte Carlo, en donde se sigue un enfoque totalmente estadístico para estudiar las propiedades de los sistemas macroscópicos a partir simulaciones de sus interacciones microscópicas, un método que ha sido ampliamente utilizado y validado por la comunidad científica debido a la alta precisión que se obtiene y se requiere para trabajos en el área de dosimetría [9].

Se utilizó el software especializado de simulación Monte Carlo TOPAS (herramienta de simulación de partículas por sus siglas en inglés) enfocado en el área de física médica, ya que permite de manera muy intuitiva realizar simulaciones avanzadas de Monte Carlo, incluyendo simulaciones de la química no homogénea de la radiólisis del agua, como la desarrollada y descrita en la presente tesis. Además, su extensión TOPAS-nBio facilita la configuración de simulaciones de *track structure*, permitiendo agregar fácilmente nuevas especies químicas y sus reacciones, algo de gran importancia para la simulación del dosímetro de Fricke.

## **1.2. Justificación**

El estudio computacional del Dosímetro de Fricke tiene múltiples aplicaciones entre las cuales se encuentra el soporte para la elaboración de sistemas de dosimetría para caracterizar irradiadores industriales, por otro lado, la fisicoquímica involucrada en este dosímetro es de gran valor para entender la interacción de la radiación ionizante en ciertos procesos biológicos y químicos, pero la principal motivación del presente trabajo es la obtención de rendimientos de oxidación del hierro, componente presente en los reactores nucleares refrigerados por agua, cuyo estudio permite caracterizar la oxidación a largo plazo de estos componente debido a la radiólisis del agua, para los fines del presente trabajo, debido a irradiación de electrones rápidos.

## 1.3. Objetivos

### 1.3.1. Objetivo general

Estudiar a detalle la fisicoquímica involucrada en la Radiólisis del agua con un pH ácido en presencia de oxígeno y hierro para modelar adecuadamente el dosímetro de Fricke aireado en Topas-nBio.

### 1.3.2. Objetivos específicos

- Calcular las concentraciones iniciales de las especies químicas involucradas para la química del agua pura:  $H_3O^{+1}$  y  $OH^{-1}$ , así como de las especies disociadas del ácido sulfúrico:  $HSO_4^-$  y  $SO_4^{2-}$ .
- Escalar las tasas de reacción de las especies químicas de acuerdo con los efectos de la fuerza iónica sobre estas.
- Incorporar las reacciones químicas del hierro y del ácido sulfúrico a la química de la radiólisis del agua preestablecida en Topas-nbio.
- Cotejar los resultados de la simulación del dosímetro de Fricke con los resultados encontrados en la literatura.
- Observar la respuesta de los iones férricos en condiciones de agua pura.

## Capítulo 2

# Marco teórico.

### 2.1. Método monte Carlo

Para simular computacionalmente este dosímetro químico se optó por usar el método Monte Carlo pues este método ha sido ampliamente utilizado por la comunidad científica debido a la demanda de precisión de alto nivel en dosimetría, por ejemplo, distribuciones de dosis absolutas en pacientes en radioterapia y problemas de protección radiológica [9]; así como en códigos de simulación de la química no homogénea de la Radiólisis de soluciones acuosas [10], química que se usa para simular el dosímetro de Fricke [7].

Este método se usa para comprender diversos fenómenos físicos y consiste en una solución numérica al modelado de objetos que interactúan con otros objetos o con su entorno basándose en relaciones simples entre estos sistemas [11]. En ese sentido sigue un enfoque totalmente estadístico pues estudia las propiedades de los sistemas macroscópicos a partir simulaciones de sus interacciones microscópicas. En donde la solución se determina

mediante un muestreo aleatorio de las relaciones, o las interacciones microscópicas, hasta que el resultado converja.

Históricamente el primero en usar un método similar al de Montecarlo fue Comte de Buffon en 1777, quien lo propuso para evaluar la probabilidad de arrojar aleatoriamente una aguja sobre una hoja reglada. Más tarde, Laplace [12] sugirió que este procedimiento podría emplearse para determinar el valor de  $\pi$ , aunque se requerirían de muchas repeticiones para que el resultado empezara a converger.

Sin embargo, no fue hasta mediados del siglo XX que el Montecarlo se introdujo tal y como se le concibe actualmente, por los investigadores Von Neumann y Ulam quienes lo desarrollaron durante los proyectos para la creación de las armas termonucleares. Ambos se volvieron los principales desarrolladores de esta técnica y su realización en computadoras digitales, así como los responsables de nombrarlo método “Monte Carlo” debido al juego de ruleta del casino Monte Carlo (en Mónaco), una clara referencia al carácter aleatorio de este método.

### **2.1.1. Generador de números aleatorios.**

Debido al componente estadístico intrínseco de modelar sistemas estocásticos con este método, es vital tener una comprensión básica de la teoría de probabilidad que hay en él, empezando por la necesidad de comprender la importancia del generador de números pseudoaleatorios, uno de los componentes imprescindibles en toda simulación Monte Carlo, pues es lo que genera la naturaleza pseudoaleatoria de las simulaciones de Monte Carlo, imitando así la verdadera naturaleza estocástica de las interacciones de partículas [11].

Se usan números pseudoaleatorios y no completamente aleatorios debido en primera instancia a la dificultad de obtener estos últimos computacionalmente y a que los generadores de números pseudoaleatorios proporcionan valores no repetitivos durante ciclos suficientemente largos para las necesidades del Monte Carlo, además que estos ciclos sean productos de algoritmos determinísticos, permite que los resultados sean reproducibles utilizando las mismas condiciones iniciales, lo que permite generar diferentes alternativas con las mismas condiciones de aleatoriedad obteniendo una comparación entre variantes, permitiendo así la depuración de código del modelo.

### **2.1.2. Distribución de probabilidad**

Como se vio anteriormente los números aleatorios son de gran importancia, siendo el alma de toda simulación Monte Carlo, pero estos tienen su utilidad al muestrear con ellos distribuciones de probabilidad que definen la física del modelo. Pues esta distribución se representa por una función que dicta a cada evento, sobre la variable aleatoria, la probabilidad de que dicho evento suceda [13].

Un ejemplo de distribución de probabilidad que es común de observar en la naturaleza es la distribución de Gauss, también conocida como distribución normal. Esta es una distribución cuya ecuación, que se describe en la ecuación 1. Gráficamente suscribe una curva en forma de campana, simétrica respecto a su valor medio y que permite inferir la probabilidad de que se presente determinado valor y los mayores y menores que él.

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2\sigma^2} \quad (1)$$

Otra distribución de probabilidad cuya descripción es de gran interés para los fines de modelar la Radiólisis del agua es la ecuación de difusión, la ecuación 2 [14]. La cual es ampliamente utilizada en el ámbito químico y biofísico.

$$\frac{\partial p(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0)}{\partial t} = D \nabla^2 p(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0) \quad (2)$$

Esta distribución describe el movimiento de difusión de una molécula en solución o la cinética de reacciones entre reactivos [15]. Donde  $D$  es el coeficiente de difusión,  $\mathbf{r}$  es el vector de posición de la partícula,  $t$  es el tiempo,  $\mathbf{r}_0$  es la posición de la partícula al tiempo  $t = 0$  y  $p(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0)$  es la solución de la ecuación de difusión. Debido a que esta es la distribución de probabilidad que se utilizó para la simulación Monte Carlo presentada en este estudio, más adelante se presentara una sección dedicada a su estudio e implementación en la química de las reacciones químicas.

## **2.2 Interacción de la radiación con la materia**

La radiación se define como toda clase de partículas con suficiente energía para causar ionización en la materia [16], es decir aquellas partículas que tienen suficiente energía para interactuar con los átomos y moléculas del medio dotándolos de carga eléctrica. Originalmente solo significaba la presencia de rayos  $\alpha$  (emisión de núcleos de  ${}^4\text{He}$ ), rayos  $\beta$  (emisión de electrones o positrones) y rayos  $\gamma$  (emisión de fotones), conocidos únicamente debido a que eran emitidos por algunos isótopos radiactivos de manera natural, sin embargo, gracias a la física de aceleradores de partículas se sabe que todos los elementos de la tabla periódica en principio son candidatos a ser radiación.

Por su forma de interacción cuando la materia es atravesada por la radiación, está se puede catalogar en radiación ionizante directa o indirecta. La primera es atribuida a partículas cargadas, que ionizan directamente átomos y moléculas debido a su carga eléctrica, tal es el caso de la radiación  $\alpha$ ,  $\beta$  e iones. Por su parte la radiación ionizante como los rayos X,  $\gamma$ , y neutrones, carecen de carga eléctrica como para interactuar mediante la fuerza eléctrica de manera directa, pero interaccionan con la materia produciendo partículas secundarias cargadas que ionizan los átomos de manera directa.

### **2.2.1 Cantidades involucradas en la interacción de la radiación con la materia.**

A continuación, se revisarán algunos conceptos teóricos usados en la presente tesis, se tomó como base para su descripción los reportes 16, 33 y 51 de la comisión internacional de unidades y medidas de la radiación. (ICRU) [17] [18] [19].

#### **2.2.1.1 Sección transversal.**

Cuando se habla de la interacción de la radiación con la materia, rara vez se trata de la interacción de una sola partícula con el medio, por lo general se trata de un flujo de partículas interactuando con el entorno, por esta razón es importante definir por una parte la fluencia de partículas ( $\varphi$ ) como el cociente entre el número de partículas ( $dN$ ) incidentes sobre una esfera, dividido por la sección transversal de dicha esfera ( $da$ ), teniendo unidades en el SI (sistema internacional de unidades y medidas) de  $m^{-2}$ .

Por lo tanto, la sección transversal ( $\sigma$ ) de la fluencia de partículas, cuyas unidades en SI son  $m^2$ , se define como la probabilidad de interacción ( $P$ ) del flujo con algún átomo o molécula del medio cuando es impactada por dicha fluencia de partículas ( $\varphi$ ). Tal como se ilustra en la siguiente ecuación.

$$\sigma = \frac{P}{\varphi} \quad (3)$$

### 2.2.1.2 Potencial de frenado de masa total.

El potencial de frenado de masa total de un material para partículas cargadas ( $S/\rho$ ) se define como la pérdida de energía  $dE$  de las partículas cargadas en su paso por un segmento lineal  $dl$  en un material con densidad  $\rho$ , mediante la siguiente ecuación.

$$\frac{S}{\rho} = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dl} \quad (4)$$

En la región energética donde se puede despreciar las interacciones nucleares, el potencial de frenado de masa total se puede representar como la suma del potencial de frenado de colisión lineal  $(dE/dl)_{col}$  y el potencial de frenado radiactivo lineal  $(dE/dl)_{rad}$ , como se muestra a continuación.

$$\frac{S}{\rho} = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dl}_{col} + \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dl}_{rad} \quad (5)$$

### 2.2.1.3 LET

La LET, transferencia de energía lineal por sus siglas en inglés, o potencial de frenado de colisión lineal restringido ( $L_{\Delta}$ ) de partículas cargadas en un medio. Es un concepto que surge debido a la dificultad de medir la ionización y excitación que conducen a cambios inducidos por la radiación en líquidos y sólidos, fue introducido por Zirkle [20] como la densidad lineal de todas las formas de transferencia de energía, como la ionización y excitación. Por lo que la LET se puede interpretar como una medida de la densidad de ionizaciones en el medio, que actualmente se encuentra definida por la siguiente ecuación.

$$L_{\Delta} = \left( \frac{dE}{dl} \right)_{\Delta} \quad (6)$$

Donde  $dl$  es la distancia recorrida por la partícula y  $dE$  es la energía media perdida por la partícula debido a las colisiones con las partículas del medio cuyas transferencias de energía son inferiores a  $\Delta$ .

Esta  $\Delta$  representa la energía de los electrones secundarios generados por colisión [21]. Por lo tanto, otra interpretación de la ecuación 6, es que  $L_{\Delta}$  significa la potencia de frenado de colisión debido a que los electrones secundarios tienen una energía inferior a  $\Delta$ . Para fines de esta tesis la LET se representará en unidades de  $keV/\mu m$ .

#### **2.2.1.4 Rendimiento químico de la radiación (Valor G)**

Al rendimiento químico de los productos de una reacción debido a la absorción de energía por radiación se le conoce como valor G, y se cuantifica como el número de átomos o moléculas producidas por una determinada cantidad de energía absorbida. Para este trabajo el valor G se refiere al número de moléculas producidas por cada 100 eV (*moléculas/100 eV*).

#### **2.2.2 Interacción de los electrones con la materia**

Dado que en nuestro modelo se simulará la Radiólisis del agua debido a segmentos de *track* de electrones, resulta importante hablar sobre los efectos de los electrones con la materia.

Todas las partículas cargadas con carga eléctrica, como es el caso de los electrones, pierden energía al pasar por el medio debido principalmente a los efectos de ionización y excitación electrónica de átomos o moléculas del medio. La excitación electrónica ocurre cuando una partícula cargada a través de la fuerza electromagnética transfiere su energía a un electrón

orbital tras su paso por el átomo, elevándolo a un nivel de energía más alto. Por su parte la ionización ocurre de la misma manera, pero la partícula cargada transfiere suficiente energía para expulsar al electrón orbital de su átomo.

En el caso de los electrones, partículas con carga eléctrica negativa, no siguen una trayectoria lineal en su paso por la materia y pierden energía de manera casi continua tras su paso por está. Perdiendo gran parte de su energía por una sola colisión inelástica con un electrón orbital de un átomo del medio, lo que causa un gran ángulo de dispersión entre ambos electrones en el que se emiten fotones bremsstrahlung [22] y por otro lado causan la excitación o ionización del átomo. Otra forma en que la trayectoria de los electrones se curva es debido a la dispersión elástica con el núcleo del átomo, mucho más pesado y de carga contraria.

### **2.3 Simulación Monte Carlo de *track structure*.**

La pérdida de energía en el medio de un electrón energético es un fenómeno inherentemente estocástico, por lo que es posible la simulación de *track structure* de electrones mediante métodos de Monte Carlo [23]. Estos modelos de difusión de partículas proporcionan la distribución de coordenadas espaciales y temporales de todas las interacciones de partículas cargadas en un medio.

El *track structure* se divide de acuerdo con los tipos de interacciones que se dan entre las partículas durante su difusión, en donde se distinguen la parte física, química y biológica, en referencia clara a estas interacciones. La primera parte, la física del *track*, ocurre desde que se da la irradiación de la materia en la escala de tiempo de los femtosegundos ( $10^{-15}$  s) y termina aproximadamente a los  $10^{-13}$  s [24], y corresponde a eventos físicos como la

ionización, excitación y dispersión elástica, que ocurren desde la primera interacción física de los electrones con el medio.

En esta primera parte se asume que el medio es continuo, donde las trayectorias del electrón primario y sus productos son seguidas colisión tras colisión hasta que su energía se atenúa a un límite predefinido de acuerdo con las necesidades de la simulación. La naturaleza de cada colisión está determinada por las secciones transversales relativas para la ionización, excitación, y para procesos elásticos. La pérdida de energía en las colisiones inelásticas se calcula partiendo de la sección transversal elástica diferencial en energía, y las desviaciones en la trayectoria se calculan a partir de los eventos inelásticos o por el muestreo de la sección transversal elástica diferencial en ángulo de los eventos elásticos [23].

Para la Radiólisis del agua con *tracks* de electrones, los eventos de ionización conducen a la producción del ion  $H_2O^+$ , que reacciona con el medio inmediatamente para producir  $H_3O^+$  y  $OH^*$  [25] [26]. Mientras que los eventos de excitación electrónica disocian la molécula de agua en los pares  $H - OH$  y  $H_2 - O$  [27] [28].

Inmediatamente al término de la etapa física, Inicia la etapa química del *track* en donde se describe la distribución de eventos químicos en el medio con el tiempo, modelando la difusión de radicales libres generados durante la etapa física del *track*, a su vez esta etapa se divide en la etapa de la química no homogénea y homogénea. La primera ocurre cuando las especies químicas producto de la etapa física se distribuyen en un *track structure* altamente no homogéneo, marcado por el inicio de la difusión molecular a los  $10^{-12}s$ , esta etapa termina aproximadamente a los  $10^{-6}s$ , momento en el que la distribución espacial no homogénea de las especies radiolíticas deja de dominar la cinética de la reacción, y que puede llegar a ser más extenso dependiendo de las especies reactivas que se encuentre en el medio

a través del cual evoluciona el *track*. Dando paso a la etapa de la química homogénea, que tal como su nombre lo indica, hay una distribución uniforme de los reactivos en el medio.

Para modelar la química de una distribución espacial no homogénea de partículas en difusión y en reacción, del *track* de electrones para el dosímetro de Fricke, las reacciones químicas no pueden describirse mediante ecuaciones cinéticas simples de primer o segundo orden, que se basan en el supuesto de que las especies reactivas están distribuidas homogéneamente, por lo tanto deben modelarse teniendo en cuenta las posiciones iniciales de los reactivos, su difusión relativa y sus encuentros [29]. Para esto se utilizó el método IRT (*independent reaction time* por sus siglas en inglés) [30] [31], un método de simulación Monte Carlo muy eficiente computacionalmente que se describirá brevemente a continuación.

#### **2.3.2.1 Método IRT**

Este método simplifica y aproxima la difusión de especies químicas, pues consiste en generar tiempos de reacción en lugar de trayectorias explícitas de las especies en difusión, modelándolas como una lista de pares de reactivos independientes [32] [33]. Pese a esto es capaz de proporcionar rendimientos químicos precisos dependientes del tiempo para dar una descripción adecuada de la naturaleza estocástica de la química no homogénea del *Track structure*, algo que se tiene bien validado [34] [35].

El modelo IRT como se mencionaba anteriormente asume que el tiempo de reacción de cada par de reactivos es independiente de la presencia de otras partículas en el sistema, por ende, lo que dicta la combinación y reacción entre las diferentes especies químicas posibles es simplemente un mecanismo de clasificación de los tiempos de reacción (muestreados estocásticamente) de cada par de reactivos.

Su funcionamiento se divide en dos pasos principales: el muestreo de los tiempos de reacción de las especies y la realización de las reacciones seleccionadas.

➤ **El muestreo de los tiempos de reacción de las especies**

Para cada par de especies reactivas, se muestrea estocásticamente un tiempo de reacción de acuerdo con la función de supervivencia dependiente del tiempo  $f(t)$  que es apropiada para las especies involucradas y para su separación inicial [29]. En esta simulación se clasificaron las reacciones químicas en seis tipos de reacciones, cada uno con su función de supervivencia adecuada, las cuales serán descritas y explicadas en la sección 2.4.

➤ **Realización de las reacciones seleccionadas**

Una vez definido los tiempos de reacción para el primer par de especies reactivas en el *track*, se generan nuevos tiempos de reacción para los productos de dicha reacción, esta acción se repite, realizando las reacciones en orden temporal ascendente, de la misma manera hasta que se alcanza un tiempo de corte de acuerdo con las necesidades del modelo.

## 2.4 Reacción y difusión de especies químicas

Toda reacción química se puede describir como la interacción de una especie química A con una especie B, también llamados reactivos A y B, que generan una o varias especies químicas nuevas llamados productos:  $A + B \rightarrow \text{Productos}$ . En donde para una concentración homogénea de reactivos se define la siguiente ecuación:

$$d[\text{Productos}] = k[A][B]dt \quad (7)$$

En donde  $k$  es la tasa de reacción, que se define como la constante de proporcionalidad que vincula el cambio en el tiempo de la concentración de productos con el producto de la concentración de reactivos [36] y en esencia contiene toda la física involucrada en la reacción química,  $[A]$  y  $[B]$  es la concentración de los reactivos A y B respectivamente, y  $t$  es el tiempo.

Sin embargo, la ecuación (7) no se puede aplicar directamente para una concentración no homogénea de reactivos, necesaria para describir la química no homogénea de la Radiólisis del agua. Por ende, en este como en muchos otros trabajos del área, se usa la aproximación de la difusión de partículas neutras y cargadas como una forma de modelar la reacción y difusión de especies químicas [37] [38].

Como se mencionó al inicio del capítulo, en la primera sección, para modelar la difusión de partículas se utiliza la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial p(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}_0)}{\partial t} = D\nabla^2 p(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}_0) \quad (2)$$

La cual describe la caminata aleatoria de una partícula, en donde  $D$  es el coeficiente de difusión de la partícula,  $\mathbf{r}$  es el vector de posición de esta,  $t$  es el tiempo en que dura la difusión,  $\mathbf{r}_0$  es el vector de posición en el tiempo  $t = 0$  y  $p(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}_0)$  es la distribución de probabilidad de una partícula que este inicialmente en la posición  $\mathbf{r}_0$  que se encuentra en la posición  $\mathbf{r}$  a un tiempo  $t$ . Para n-dimensiones,  $p(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}_0)$ , que es la solución de la ecuación (2) se obtiene como una función de Green, que se expresa en la ecuación (8) [39].

$$p(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}_0) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{n/2}} \exp\left[-\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2}{4Dt}\right] \quad (8)$$

Sin embargo, si se quiere describir la caminata aleatoria de una partícula en presencia de un campo de fuerza  $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ , se utiliza la ecuación de Debye-Smoluchowski que es muy similar a la de difusión, pero se agrega un término extra, dependiente de  $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ , como se observa en la ecuación (9) [40].

$$\frac{\partial p(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}_0)}{\partial t} = D\nabla^2 p(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}_0) - D\beta\nabla \cdot (p(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}_0)\mathbf{F}(\mathbf{r})) \quad (9)$$

Donde  $\beta = 1/k_B T$ , con  $k_B$  siendo la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura.

Como se mencionó en la sección anterior la técnica IRT clasifica las reacciones químicas en seis tipos de reacciones principales de acuerdo con los tipos de reactivos involucrados para de esta manera poder muestrear los tiempos de reacción,  $t_i$ , de las especies involucradas. Para poder hacer esto se requiere primero obtener la probabilidad de reacción,  $P(t|\mathbf{r}_0)$ , la cual a su vez se obtiene de su relación con la probabilidad de supervivencia de la partícula  $Q(t|\mathbf{r}_0)$ .

$$P(t|\mathbf{r}_0) = 1 - Q(t|\mathbf{r}_0) \quad (10)$$

En dónde  $Q(t|\mathbf{r}_0)$  se obtiene integrando la función de Green ya sea de la ecuación (2) o de la (9) según sea el caso, sobre el espacio. Finalmente  $t_i$  se obtiene al invertir la relación  $P(t|\mathbf{r}_0)$ .

En este sentido, se describirá la función de Green,  $p_x(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}_0)$ , para cada uno de los tipos de reacción, en donde  $x$  es el tipo de reacción, que van desde el tipo I hasta al IV, en donde las condiciones de frontera exterior para la ecuación de difusión y la ecuación de ecuación Debye-Smoluchowski son: en el límite inferior al tiempo cero,  $p_x(\mathbf{r}, t = 0|\mathbf{r}_0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)/4\pi$ , donde  $\delta(x)$  es la función delta de Dirac; y en el límite superior cuando la separación entre reactivos tiende al infinito  $\lim_{r \rightarrow \infty} p_x(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}_0) = 0$ .

### 2.4.1 Reacción de tipo I

Estas reacciones se conocen como totalmente controladas por difusión entre especies químicas neutras, esto quiere decir que cada colisión entre partículas neutras dentro de un radio de reacción  $R$  conduce a una reacción química, por lo tanto, la condición de frontera interna queda como  $p_I(r = R, t|r_0) = 0$  por ende la función de Green como solución de la ecuación de difusión, para esa condición de frontera es [41]:

$$4\pi r r_0 p_I(r, t|r_0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} \left\{ \exp\left[-\frac{(r - r_0)^2}{4Dt}\right] - \exp\left[-\frac{(r + r_0 - 2R)^2}{4Dt}\right] \right\} \quad (11)$$

En dónde  $D$  es la suma de los coeficientes de difusión de las dos partículas involucradas  $D = D_1 + D_2$ ,  $r$  es la distancia entre ellas y  $p(r, t|r_0)$  es la distribución de probabilidad de dos especies inicialmente separadas por una distancia inicial  $r_0$  que después de un tiempo  $t$  se encuentra separadas una distancia  $r$ .

Siguiendo con el procedimiento para obtener  $t_i$ , se integra la ecuación (11) para obtener  $Q(t|r_0)$ , y se sustituye directamente en la ecuación (10), para finalmente obtener  $P(t|r_0)$ .

$$P_I(t|r_0) = 1 - \int_R^\infty 4\pi r^2 p_I(r, t|r_0) = \frac{R}{r_0} \text{Erfc}\left[\frac{r_0 - R}{\sqrt{4Dt}}\right] \quad (12)$$

Donde  $\text{Erfc}(x)$  es la función complementaria de error [14].

$$\text{Erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-\xi^2} d\xi \quad (13)$$

Por último, invertimos la función de probabilidad  $P(t|r_0)$  para poder muestrear los tiempos de reacción  $t_i$ , necesarios para el método IRT, el cual se muestra en la ecuación (14).

$$t_i = \frac{1}{4D} \left[ \frac{r_0 - R}{\text{Erfc}^{-1}\left(\frac{r_0}{R} \xi_i\right)} \right]^2 \quad (14)$$

Donde  $\xi_i$  es una variable que oscila de manera aleatoria entre 0 y 1 [42].

#### 2.4.2 Reacción de tipo II

Son las reacciones parcialmente controladas por difusión entre partículas neutras, eso quiere decir que, cada colisión entre dos partículas puede resultar en una reacción química con una probabilidad que depende de la tasa de reacción observada  $k_{obs}$ .

La condición de frontera interna es  $D \frac{\partial p_{II}(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0)}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_{act} p_{II}(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0)$  por lo que la función de Green para la reacción del tipo II es:

$$4\pi r r_0 p_{II}(r, t | r_0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} \left\{ \exp\left[-\frac{(r - r_0)^2}{4Dt}\right] + \exp\left[-\frac{(r + r_0 - 2R)^2}{4Dt}\right] \right\} - \alpha W\left(\frac{(r + r_0 - 2R)^2}{\sqrt{4Dt}}, \alpha\sqrt{Dt}\right) \quad (15)$$

Dónde  $\alpha = (k_{act} + 4\pi R D) / 4\pi R^2 D$ , y la función  $W(x, y) \equiv \exp(2xy + y^2) \text{Erfc}(x^2 + y^2)$

La probabilidad de reacción, por ende, integrando la función de Green:

$$P_{II}(t | \mathbf{r}_0) = \frac{k_{act}}{4\pi R D r_0 \alpha} \left[ \text{Erfc}\left(\frac{r_0 - R}{\sqrt{4Dt}}\right) - W\left(\frac{r_0 - R}{\sqrt{4Dt}}, \alpha\sqrt{Dt}\right) \right] \quad (16)$$

Donde la tasa de reacción de activación  $k_{act}$  viene dada por la relación  $\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_{dif}} + \frac{1}{k_{act}}$  y  $R$  como la suma de los radios de los dos reactivos involucrados. Asu vez la tasa de reacción de

difusión  $k_{dif}$  se calcula como  $k_{dif} = 4\pi RD$ , mientras que la tasa de reacción observada  $k_{obs}$  se obtiene experimentalmente y para tiempos muy largos de simulación  $k_{obs} = 4\pi RD$

### 2.4.3 Reacción de tipo III

Son aquellas reacciones que son totalmente controladas por difusión entre partículas cargadas, por ello son un caso análogo a las reacciones de tipo I, pero con la diferencia de que las partículas al estar cargadas, estas interactúan electrostáticamente entre ellas por lo tanto  $p_{III}(r, t|r_0)$  aparece como solución de la ecuación Debye-Smoluchowski con un potencial de Coulomb, bajo las mismas condiciones de frontera que las de tipo I. Debido a la naturaleza electrostática de estas reacciones se definen las distancias efectivas  $r_{efe}$  y  $R_{efe}$ .

$$r_{efe} = \frac{-r_c}{1 - e^{(r_c/r)}} \quad (17)$$

$$R_{efe} = \frac{-r_c}{1 - e^{(r_c/R)}} \quad (18)$$

Donde  $r_c$  es el radio de Onsager, que es la distancia a la cual la energía electrostática es igual a la energía térmica,  $r_c = e^2/4\pi\epsilon k_B T$ .

Para el caso del agua,  $r_c$  resulta lo suficientemente pequeño para que la probabilidad de reacción se pueda expresar análogamente a las reacciones tipo I de acuerdo con la ecuación (19) [15].

$$P_{III}(t|r_0) = \frac{R_{efe}}{r_{efe}} \text{Erfc} \left[ \frac{r_{efe} - R_{efe}}{\sqrt{4Dt}} \right] \quad (19)$$

### 2.4.4 Reacción de tipo IV

Estas son las reacciones parcialmente controladas por difusión entre partículas cargadas, por ende, podría considerarse una combinación de las reacciones de tipo II y III. En donde la probabilidad de reacción se describe por la ecuación (20) [42].

$$P_{IV}(t|r_0) = \frac{R''_{efe}}{r_{efe}} [\text{Erfc}(b) - W(b, a)] \quad (20)$$

Donde:

$$a = \frac{4R^2\alpha}{r_c^2} \sqrt{\frac{t}{D} \sinh^2\left(\frac{r_c}{2R}\right)} \quad (21)$$

$$b = \frac{r_c}{4\sqrt{Dt}} \left[ \coth\left(\frac{r_c}{2r}\right) - \coth\left(\frac{r_c}{2R}\right) \right] \quad (22)$$

A su vez

$$\alpha = v + \frac{r_c D}{R^2(1 - e^{(-r_c/R)})}; \quad v = \frac{k_{act}}{4\pi R^2}; \quad R''_{efe} = \frac{r_c}{e^{(r_c/R)(1+Dr_c/R^2v)} - 1} \quad (23)$$

#### 2.4.5 Reacción de tipo V

Este tipo de reacciones corresponden a los casos en que ciertas especies químicas, que pese a tener un comportamiento similar y por ende pueden ser simuladas usando el formalismo previamente descrito para las especies químicas totalmente controladas por difusión (tipo I y III). Sin embargo se ha encontrado de manera experimental que la probabilidad de que dichas reacciones ocurran no es del 100%,  $P_{Reac} = 1$ , pues los datos experimentales sugieren que la probabilidad de ocurrencia disminuye hasta el 25%,  $P_{Reac} = 0.25$ , esta corrección experimental se asocia teóricamente a efectos del spin de los electrones de cada reactivo que interactúan entre sí para que se dé la reacción [29], en donde cada uno de los spines de los dos electrones que interactúan pueden estar en uno de dos estados posibles, por lo tanto pueden encontrarse en cuatro estados diferentes al interactuar con otro y solo uno de esos estados, conocido como el estado singlete, permite que se concluya la reacción.

### 2.4.6 Reacción de tipo VI

Estas reacciones químicas son las que se llevan a cabo entre las especies químicas resultadas de la Radiólisis del agua (reactivos A) y el llamado fondo continuo, que está conformado por aquellos reactivos que se encuentran en una concentración homogénea conocida en la solución (reactivos B) siendo estas concentraciones suficientemente altas como para no ser modificada por las reacciones químicas con otras especies. Para el caso del agua pura se consideran parte del fondo continuo las especies químicas  $H_2O$ ,  $H_3O^+$  y  $OH^-$  que tienen concentraciones a  $25^\circ C$  de  $55.3 M$ ,  $9.9 \times 10^{-8} M$  y  $9.9 \times 10^{-8} M$  respectivamente [14]. También se consideran las reacciones químicas que solo tienen un reactivo, pues se modelan bajo los mismos principios, partiendo de la ecuación (7) siendo [B] constante se obtiene la ecuación (24).

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k[B]dt \quad (24)$$

Donde  $d[A]/[A]$  es la probabilidad de que una especie de tipo A reaccione con una especie de tipo B y  $k[B]$  con unidades de  $1/s$  es el llamado *scavenging power* e indica el tiempo de vida de la especie A.

### 2.5. Dosímetro de Fricke

El dosímetro de Fricke tiene sus inicios en la época de auge de los rayos X, en las primeras dos décadas del siglo XX, una época en la se estudiaba la naturaleza de la disposición de los electrones en el átomo y se sentaron las bases para el descubrimiento del efecto Compton [43].

En este contexto fue Hugo Fricke durante su trabajo en el campo de los rayos X en la Cleveland Clinic Foundation, donde desarrolló el dosímetro químico de sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ) mismo que hoy lleva su nombre [1]. Sus estudios mostraron que la tasa de oxidación de iones ferrosos ( $Fe^{+2}$ ) respondía a los cambios en la intensidad y calidad de la misma manera que lo hacía la tasa de ionización del aire, es decir una respuesta lineal a la radiación, pues ambas tasas son proporcionales a la energía absorbida, que a su vez depende de la intensidad y coeficiente de absorción de la radiación [44]. Esta es la razón del éxito del dosímetro de Fricke sobre otros dosímetros químicos.

Además del sulfato ferroso el dosímetro de Fricke se compone de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) que actúa como disolvente y cuya elección se hizo para que la solución resultante sea del mismo número atómico efectivo que el del aire, de esta forma el coeficiente de absorción de la solución variaría proporcionalmente con la calidad de la radiación, tal y como sucede con el aire. Esto se demostró en 1928 añadiendo sales químicamente inertes de diferentes números atómicos a la solución [45].

Debido a la complejidad de elaborar un código Monte Carlo que reproduzca la fisicoquímica del dosímetro de Fricke desde cero, se utilizó el ya desarrollado software de TOPAS (herramienta de simulación de partículas por sus siglas en inglés) el cual está enfocado en el área de física médica, y cuyas primeras aplicaciones fueron para simulaciones de terapia de protones [46]. La ventaja de este software es que permite de una manera muy intuitiva hacer simulaciones avanzadas de Monte Carlo, tal como la simulación de la química no homogénea de la Radiólisis del agua por el método IRT. Específicamente se trabajó con su extensión TOPAS-nBio ya que esta facilita la configuración de simulaciones de *track structure*, permitiendo agregar fácilmente nuevas especies químicas y sus reacciones, así como

establecer ciertos parámetros de estas, como son los coeficientes de difusión y tasas de reacción. También se presenta una mejora en los parámetros para la etapa química, los cuales se reevaluaron y actualizaron para mejorar la precisión de los rendimientos químicos [47]. Lo que permitió agregar las especies y reacciones químicas necesarias para simular el dosímetro de Fricke, mismas que serán descritas en el siguiente capítulo.

## Capítulo 3

# Metodología

### 3.1 Clasificación de reacciones químicas de la Radiólisis del agua

De acuerdo con el método IRT que se introdujo en el marco teórico y conforme a los requerimientos para agregar especies químicas y sus reacciones de TOPAS-nBio, para realizar la simulación de la química no homogénea del dosímetro de Fricke, se elaboró la tabla (1) en donde se muestran las especies químicas que se disocian del agua tras ionizarse junto con la información requerida por TOPAS-nBio para introducirlas en la simulación.

Especie química	Símbolo	D( $10^9 \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	R(nm)
Electrón acuoso	$e_{aq}^-$	4.9	0.5
Hidrogeno	$H\cdot$	7.0	0.19
Hidronio	$H_3O^+$	9.46	0.25
Hidroxilo	$OH\cdot$	2.2	0.22
Hidróxido	$OH^-$	5.3	0.33
Dihidrógeno	$H_2$	4.8	0.14
Peróxido de hidrogeno	$H_2O_2$	2.3	0.21
Hidroperoxilo	$HO_2$	2.3	0.21
Hidroperóxido	$HO_2^-$	1.4	0.25
Oxígeno atómico	$O(^3P)$	2.0	0.20
Óxido	$O^-$	2.0	0.25
Oxígeno	$O_2$	2.4	0.17
Superóxido	$O_2^-$	1.75	0.22
Ozono	$O_3$	2.0	0.20

Tabla 1. Especies químicas involucradas en la Radiólisis del agua con sus coeficientes de difusión (D) y sus radios de reacción (R) [29].

Por otra parte, se recompilaron todas las reacciones químicas necesarias para simular la Radiólisis del agua y se clasificaron de acuerdo con el tipo de reacción en la tabla (2). En donde se muestran también las tasas de reacción ( $k_{obs}$ ) en la columna tres, de cada una de ellas, este dato es muy importante pues resume toda la fisicoquímica que requiere TOPAS para simular esa reacción.

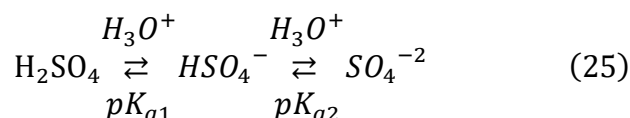
Tipo	Reacción	$k_{obs}$ ( $M^{-1}s^{-1}$ )	$k_{cal}$ ( $M^{-1}s^{-1}$ ) a 0.4 M $H_2SO_4$	$P_{Reac}$	R (nm)	$R_{efe}$ (nm)
1	$H + O(^3P) \rightarrow OH$	$2.02 \times 10^{10}$	-	1	0.29	-
1	$H + O^- \rightarrow OH^-$	$2.00 \times 10^{10}$	-	1	0.29	-
1	$OH + O(^3P) \rightarrow HO_2$	$2.02 \times 10^{10}$	-	1	0.63	-
1	$HO_2 + O(^3P) \rightarrow O_2 + OH$	$2.02 \times 10^{10}$	-	1	0.62	-
1	$O(^3P) + O(^3P) \rightarrow O_2$	$2.20 \times 10^{10}$	-	1	1.45	-
2	$H + OH \rightarrow H_2O$	$1.55 \times 10^{10}$	-	0.33	0.41	-
2	$H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH$	$3.50 \times 10^7$	-	0.00	0.40	-
2	$H + OH^- \rightarrow H_2O + e_{aq}^-$	$2.51 \times 10^7$	-	0.00	0.52	-
2	$H + O_2 \rightarrow HO_2$	$2.10 \times 10^{10}$	-	0.67	0.36	-
2	$H + HO_2 \rightarrow H_2O_2$	$1.00 \times 10^{10}$	-	0.19	0.40	-
2	$H + O_2^- \rightarrow HO_2^-$	$1.00 \times 10^{10}$	-	0.20	0.41	-
2	$OH + OH \rightarrow H_2O_2$	$5.50 \times 10^9$	-	0.55	0.44	-
2	$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	$2.88 \times 10^7$	-	0.00	0.43	-
2	$OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$	$3.28 \times 10^7$	-	0.00	0.36	-
2	$OH + e_{aq}^- \rightarrow OH^-$	$2.95 \times 10^{10}$	-	0.49	0.72	-
2	$OH + OH^- \rightarrow O^- + H_2O$	$6.30 \times 10^9$	-	0.08	0.55	-
2	$OH + HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O$	$7.90 \times 10^9$	-	0.33	0.43	-
2	$OH + O_2^- \rightarrow O_2 + OH^-$	$1.07 \times 10^{10}$	-	0.64	0.44	-
2	$OH + HO_2^- \rightarrow HO_2 + OH^-$	$8.32 \times 10^9$	-	0.42	0.47	-
2	$OH + O^- \rightarrow HO_2^-$	$1.00 \times 10^9$	-	0.03	0.47	-
2	$OH + O_3^- \rightarrow O_2^- + HO_2$	$8.50 \times 10^9$	-	0.42	0.42	-
2	$H_2O_2 + e_{aq}^- \rightarrow OH^- + OH$	$1.10 \times 10^{10}$	-	0.11	0.71	-
2	$H_2O_2 + OH^- \rightarrow HO_2^- + H_2O$	$4.71 \times 10^8$	-	0.01	0.54	-
2	$H_2O_2 + O(^3P) \rightarrow HO_2 + OH$	$1.60 \times 10^9$	-	0.05	0.41	-
2	$H_2O_2 + O^- \rightarrow HO_2 + OH^-$	$5.55 \times 10^8$	-	0.01	0.46	-
2	$H_2 + O(^3P) \rightarrow H + OH$	$4.77 \times 10^3$	-	0.00	0.34	-
2	$H_2 + O^- \rightarrow H + OH^-$	$1.21 \times 10^8$	-	0.00	0.39	-
2	$e_{aq}^- + O_2 \rightarrow O_2^-$	$1.74 \times 10^{10}$	-	0.22	0.67	-
2	$e_{aq}^- + HO_2 \rightarrow HO_2^-$	$1.29 \times 10^{10}$	-	0.13	0.71	-

2	$OH^- + HO_2 \rightarrow O_2^- + H_2O$	$6.30 \times 10^9$	-	0.08	0.54	-
2	$OH^- + O(^3P) \rightarrow HO_2^-$	$4.20 \times 10^8$	-	0.01	0.53	-
2	$O_2 + O(^3P) \rightarrow O_3$	$4.00 \times 10^9$	-	0.18	0.37	-
2	$O_2 + O^- \rightarrow O_3^-$	$3.70 \times 10^9$	-	0.13	0.42	-
2	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$9.80 \times 10^5$	-	0.00	0.42	-
2	$HO_2 + O_2^- \rightarrow HO_2^- + O_2$	$9.70 \times 10^7$	-	0.00	0.43	-
2	$HO_2 + O(^3P) \rightarrow O_2^- + OH$	$5.30 \times 10^9$	-	0.25	0.43	-
3	$H_3O^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	$1.13 \times 10^{11}$	$5.84 \times 10^{10}$	1	0.58	1.01
3	$H_3O^+ + O_3^- \rightarrow OH + O_2$	$9.00 \times 10^{10}$	$4.78 \times 10^{10}$	1	0.61	1.04
4	$e_{aq}^- + H_3O^+ \rightarrow H + H_2O$	$2.11 \times 10^{10}$	$1.12 \times 10^{10}$	0.04	0.75	1.16
4	$e_{aq}^- + O_2^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-$	$1.29 \times 10^{10}$	$4.43 \times 10^{10}$	0.39	0.72	0.42
4	$e_{aq}^- + HO_2^- \rightarrow O^- + OH^-$	$3.51 \times 10^9$	$6.61 \times 10^9$	0.07	0.75	0.45
4	$e_{aq}^- + O^- \rightarrow 2OH^-$	$2.31 \times 10^{10}$	$4.35 \times 10^{10}$	0.96	0.75	0.45
4	$H_3O^+ + O_2^- \rightarrow HO_2$	$4.78 \times 10^{10}$	$2.54 \times 10^{10}$	0.27	0.47	0.91
4	$H_3O^+ + HO_2^- \rightarrow H_2O_2$	$5.00 \times 10^{10}$	$2.65 \times 10^{10}$	0.29	0.50	0.94
4	$H_3O^+ + O^- \rightarrow OH$	$4.78 \times 10^{10}$	$2.54 \times 10^{10}$	0.24	0.50	0.94
4	$O_2^- + O^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$	$6.00 \times 10^8$	$1.13 \times 10^9$	0.06	0.47	0.20
4	$HO_2^- + O^- \rightarrow O_2^- + OH^-$	$3.50 \times 10^8$	$6.59 \times 10^8$	0.03	0.50	0.23
4	$O^- + O^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-$	$1.00 \times 10^8$	$1.88 \times 10^8$	0.02	0.50	0.23
4	$O^- + O_3^- \rightarrow 2O_2^-$	$7.00 \times 10^8$	$1.32 \times 10^9$	0.08	0.45	0.18
5	$H + H \rightarrow H_2$	$5.03 \times 10^9$	-	0.25	0.38	-
5	$H + e_{aq}^- \rightarrow H_2 + OH^-$	$2.50 \times 10^{10}$	-	0.25	1.11	-
5	$e_{aq}^- + e_{aq}^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$6.36 \times 10^9$	$1.22 \times 10^{10}$	0.25	1	0.67
		$k_{obs}[B]$ ( $s^{-1}$ )	$k_{cal}[B]$ ( $s^{-1}$ ) a 0.4 M $H_2SO_4$			
6	$HO_2 \rightarrow H_3O^+ + O_2^-$	$7.15 \times 10^5$	-	-	-	-
6	$O_3^- \rightarrow O^- + O_2^-$	$2.66 \times 10^3$	-	-	-	-
6	$H + H_2O \rightarrow e_{aq}^- + H_3O^+$	5.94	-	-	-	-
6	$e_{aq}^- + H_2O \rightarrow H + OH^-$	15.8	-	-	-	-
6	$O_2^- + H_2O \rightarrow HO_2 + OH^-$	0.15	-	-	-	-
6	$HO_2^- + H_2O \rightarrow H_2O_2 + OH^-$	$1.36 \times 10^6$	-	-	-	-
6	$O(^3P) + H_2O \rightarrow 2OH$	$1.90 \times 10^3$	-	-	-	-
6	$O^- + H_2O \rightarrow OH + OH^-$	$1.36 \times 10^6$	-	-	-	-
6	$e_{aq}^- + H_3O^+ \rightarrow H$	$2.09 \times 10^3$	$1.15 \times 10^3$	-	-	-
6	$O_2^- + H_3O^+ \rightarrow HO_2$	$4.73 \times 10^3$	$2.49 \times 10^3$	-	-	-
6	$OH^- + H_3O^+ \rightarrow H_2O$	$1.11 \times 10^4$	$5.93 \times 10^3$	-	-	-
6	$HO_2^- + H_3O^+ \rightarrow H_2O_2$	$4.98 \times 10^3$	$2.43 \times 10^3$	-	-	-
6	$O^- + H_3O^+ \rightarrow OH$	$4.73 \times 10^3$	$2.49 \times 10^3$	-	-	-
6	$O_3^- + H_3O^+ \rightarrow OH + O_2$	$8.91 \times 10^3$	$4.71 \times 10^3$	-	-	-
6	$H + OH^- \rightarrow H_2O + e_{aq}^-$	$2.49 \times 10^3$	-	-	-	-
6	$OH + OH^- \rightarrow O^- + H_2O$	$6.24 \times 10^2$	-	-	-	-
6	$H_2O_2 + OH^- \rightarrow HO_2^- + H_2O$	$4.66 \times 10^2$	-	-	-	-
6	$HO_2 + OH^- \rightarrow O_2^- + H_2O$	$6.24 \times 10^2$	-	-	-	-
6	$O(^3P) + OH^- \rightarrow HO_2^-$	$4.16 \times 10^1$	-	-	-	-

Tabla 2. Reacciones químicas de la Radiólisis del agua ordenadas por su tipo de difusión junto con sus tasas de reacción ( $k_{obs}$ ), su probabilidad de reacción ( $P_{reac}$ ) y sus radios de reacción ( $R$ ) para las reacciones del I al V; sus radios efectivos ( $R_{efe}$ ) para las reacciones III y IV; el scavenging power ( $k_{obs}[B]$ ) para las reacciones de tipo VI; y las tasas de reacción calculadas ( $k_{cal}$ ), debido a la fuerza iónica del medio de  $I = 0.41946$  M debido a una concentración de 0.4 M de  $H_2SO_4$  para las reacciones del I al V, y el nuevo scavenging power ( $k_{cal}[B]$ ) para las reacciones VI debida a la misma fuerza iónica [10] [29].

### 3.2 Efectos de acidez en la Radiólisis del agua.

Para simular la Radiólisis del agua en condiciones ácidas se usó una solución de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) a una concentración de 0.4 mol/L es decir un medio acuoso con un pH de 0.46. El ácido sulfúrico se considera un ácido diprótico ya que puede perder los dos protones de hidrogeno que posee, bajo el siguiente canal de disociación:



En donde las constantes de disociación  $K_a$  vienen dadas  $pK_{a1} = -\log_{10} K_{a1} = -3$  y  $pK_{a2} = -\log_{10} K_{a2} = 1.987$  [48].

En una solución acuosa con un pH mayor que 0, como la solución que se modelo en este estudio, el ácido sulfúrico se disocia por completo en las especies químicas  $H_3O^+$ ,  $HSO_4^-$  y  $SO_4^{-2}$  [7]. Así mismo algunos radicales  $OH^*$  reaccionan con  $HSO_4^-$  formando un radical sulfato  $SO_4^{\cdot-}$  [49] [50], que a su vez pueden producir iones persulfato ( $SO_4^{-2}$ ). Estas nuevas especies químicas se ingresaron a la simulación de TOPAS junto con sus coeficientes de difusión que se muestran en la tabla (3).

Especie química	Símbolo	D( $10^9 \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$ )
Sulfato (II)	$SO_4^{-2}$	1.385
Hidrogenosulfato	$HSO_4^-$	1.385
Sulfato (I)	$SO_4^-$	1.065
Peroxidisulfato	$S_2O_8^{-2}$	1.145

Tabla 3. Especies químicas producto de la disociación del ácido sulfúrico [51]

Además de definir las nuevas especies químicas a la simulación de TOPAS fue necesario calcular y añadir la concentración inicial de estas nuevas especies, concretamente de  $HSO_4^-$  y  $SO_4^{2-}$ , así como su efecto sobre las concentraciones ya existentes de  $H_3O^+$  y  $OH^-$  mismas que se encuentran al resolver el siguiente sistema de ecuaciones propuesto por Plante [10].

$$K_{a1} = \frac{[HSO_4^-][H_3O^+]}{[H_2SO_4]} \quad (26a)$$

$$K_{a2} = \frac{[SO_4^{2-}][H_3O^+]}{[HSO_4^-]} \quad (26b)$$

$$K_W = [OH^-][H_3O^+] = 1 \times 10^{-14} \quad (26c)$$

$$[H_2SO_4] + [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] = C \quad (26d)$$

$$[H_3O^+] = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] + [OH^-] \quad (26e)$$

En donde C es la concentración inicial del ácido sulfúrico (en este caso de 0.4 mol/L), las ecuaciones (26 a y b) son las definiciones de las constantes de disociación  $K_{a1}$  y  $K_{a2}$ , la ecuación (26d) es la representación de la ley de conservación de la masa, la (26e) es la relación de neutralidad eléctrica y  $K_W$  es la constante de auto ionización del agua. Se resolvió este sistema para  $[H_3O^+]$  encontrando un polinomio de 4to grado:

$$\begin{aligned} [H_3O^+]^4 + K_{a1}[H_3O^+]^3 + (K_{a1}K_{a2} - CK_{a1} - K_W)[H_3O^+]^2 - [H_3O^+] - K_WK_{a1}K_{a2} \\ = 0 \end{aligned} \quad (27)$$

Debido a que las soluciones analíticas de este tipo de polinomios se tornan complejas, se optó por utilizar el método matemático Jenkins-Traub ya que es un método mucho sencillo y rápido para encontrar raíces polinomiales, dentro de las soluciones que se encontraron para la ecuación (27) con dicho algoritmo se eligió una raíz real que se encontrara entre 0 y 2C

para que esta concentración de  $[H_3O^+]$  tuviera sentido real. El resto de las concentraciones se obtiene fácilmente al irse sustituyendo  $[H_3O^+]$  en el sistema de ecuaciones, para las que se obtuvieron las siguientes concentraciones, mismas que fueron añadidas a la simulación de TOPAS:  $H_3O^+ = 0.40965 M$ ,  $OH^- = 2.441104 M$ ,  $HSO_4^- = 0.390029$ , y  $SO_4^{2-} = 0.00981034 M$ . Obtener estas concentraciones es importante pues tal como se vio en el subcapítulo Reacción y difusión de especies química, las reacciones de tipo VI, estas concentraciones corresponden a las especies que forman el nuevo fondo continuo junto con  $H_2O = 55.3 M$ .

Otro aspecto que se consideró es que, debido a la introducción del ácido en la solución, la fuerza iónica del medio también se ve modificada, lo que afecta los valores de las tasas de reacción ( $k_{obs}$ ) para las reacciones de tipo III y IV que se dan entre los iones de la solución [10]. Por este motivo se calculó un nuevo valor para la fuerza iónica  $I$ , la cual se define de acuerdo con la siguiente ecuación [52].

$$I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 C_i \quad (28)$$

Donde  $Z_i$  es la carga del  $i$ -ésimo ion de la solución y  $C_i$  es su concentración, de esta forma se encontró que la solución acuosa de 0.4 M de  $H_2SO_4$  tiene una fuerza iónica con valor de  $I = 0.41946 M$

Tal como se mencionó la  $k_{obs}$  de las reacciones entre iones de la Radiólisis del agua en presencia de ácido será modificada debido al cambio en la fuerza iónica, para encontrar a la que llamaremos  $k_{cal}$ , que es la tasa de reacción debido a la fuerza iónica del medio para una

concentración de 0.4 M de  $H_2SO_4$ , se utilizara la siguiente ecuación proveniente de la teoría ampliada de Debye-Hückel [53].

$$\log\left(\frac{k_{cal}}{k_{obs}}\right) = 1.02Z_aZ_b\left(\frac{\sqrt{I}}{1-\sqrt{I}}\right) - 2bI \quad (29)$$

Donde  $Z_a$  y  $Z_b$  son las cargas de los reactivos a y b involucrados en la reacción, y  $b$  es una constante definida como  $0.15Z_aZ_b$  [10]. Estas  $k_{cal}$  que tomaran el lugar de las  $k_{obs}$  en el código de la simulación de TOPAS, se muestran en la tabla (2) y (4) para las reacciones químicas entre iones.

Para finalizar el modelo de la Radiólisis de una solución acuosa con un pH de 0.46 se añadieron las reacciones químicas que se dan entre los nuevos reactivos que se encuentran definidos en la tabla (3) como reacciones de tipo I y tipo III, las cuales se muestran junto con sus tasas de reacción en la tabla (4) así como sus nuevas tasas debido a la fuerza Iónica para las reacciones que lo requieren.

Tipo	Reacción	$k_{obs} (M^{-1}s^{-1})$	$k_{cal} (M^{-1}s^{-1})$ a 0.4 M de $H_2SO_4$
1	$H + SO_4^- \rightarrow HSO_4^-$	$1.00 \times 10^{10}$	-
1	$H + S_2O_8^{2-} \rightarrow SO_4^- + HSO_4^-$	$2.50 \times 10^7$	-
1	$OH + HSO_4^- \rightarrow SO_4^- + H_2O$	$1.50 \times 10^5$	-
3	$e_{aq}^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow SO_4^- + SO_4^{2-}$	$1.20 \times 10^{10}$	$4.26 \times 10^{10}$
1	$H_2O_2 + SO_4^- \rightarrow HO_2 + HSO_4^-$	$1.20 \times 10^7$	-

3	$OH^- + SO_4^- \rightarrow OH + SO_4^{-2}$	$8.30 \times 10^7$	$1.56 \times 10^8$
3	$SO_4^- + SO_4^- \rightarrow S_2O_8^{-2}$	$4.40 \times 10^8$	$8.29 \times 10^8$

Tabla 4. Reacciones químicas que se agregan a la química de la Radiólisis del agua debido a las nuevas condiciones ácidas (0.4 M  $H_2SO_4$ ) en donde  $k_{obs}$  es la tasa de reacción y  $k_{cal}$  es la tasa de reacción calculada para estas condiciones de acidez.

### 3.3 Dosímetro de Fricke.

Para terminar con la simulación del dosímetro de Fricke en donde aparte de ser una solución con 0.4 M de  $H_2SO_4$ , también contiene  $0.25 \times 10^{-4}$  M de oxígeno ( $O_2$ ) y 5 mM de sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ) [10], por lo que estas concentraciones también se agregaron a la simulación de TOPAS considerando que para el sulfato de hierro a diferencia del ácido sulfúrico, al entrar en contacto con el agua se asume que se separa por completo, creando  $Fe^{2+}$  y  $SO_4^{-2}$ , que interaccionan con el resto de especies oxidantes mediante las reacciones que se muestran en la tabla (5), concretamente las reacciones entre los iones ferrosos  $Fe^{+2}$  y las especies oxidantes  $HO_2$ ,  $OH$  y  $H_2O_2$ , que dan como resultado el ion férrico  $Fe^{+3}$ , definiendo de esta forma el mecanismo de oxidación radiológica del hierro.

Tipo	Reacción	$k_{obs}(M^{-1}s^{-1})$	$k_{cal}(M^{-1}s^{-1})$ a 0.4 M $H_2SO_4$
6	$OH + Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + OH^-$	$3.40 \times 10^8$	-
6	$HO_2 + Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + H_2O_2$	$7.90 \times 10^5$	-
6	$SO_4^- + Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + SO_4^{-2}$	$2.79 \times 10^8$	$7.86 \times 10^7$
6	$H_2O_2 + Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + OH^- + OH$	52	-

Tabla 5. Reacciones de oxidación del ion ferroso en donde  $k_{obs}$  es la tasa de reacción y  $k_{cal}$  es la tasa de reacción calculada para estas condiciones de acidez.

Estas reacciones químicas fueron agregadas como reacciones del tipo VI ya que el hierro se encuentra homogéneamente distribuido en el medio, por lo que formara parte del fondo continuo. De esta forma finalmente queda descrita toda la metodología utilizada para simular

una solución aireada de 0.4 M de  $H_2SO_4$ , 0.25 mM de  $O_2$  y 5 mM de  $FeSO_4$  (dosímetro de Fricke) en Topas-nBio.

Se realizaron varias pruebas con pocas repeticiones de historias (100-300) con el fin de corregir errores de sintaxis en el código, una vez teniendo toda la fisicoquímica descrita correctamente en Topas-nBio se procedió a correr la simulación en uno de los nodos del Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México, con el fin de aprovechar su poder de cómputo para simular el dosímetro de Fricke irradiado por electrones con una energía de 1 MeV, realizando hasta un total de 5000 historias, lo que nos permitió tener una incertidumbre estadística en los resultados menor al 1%.

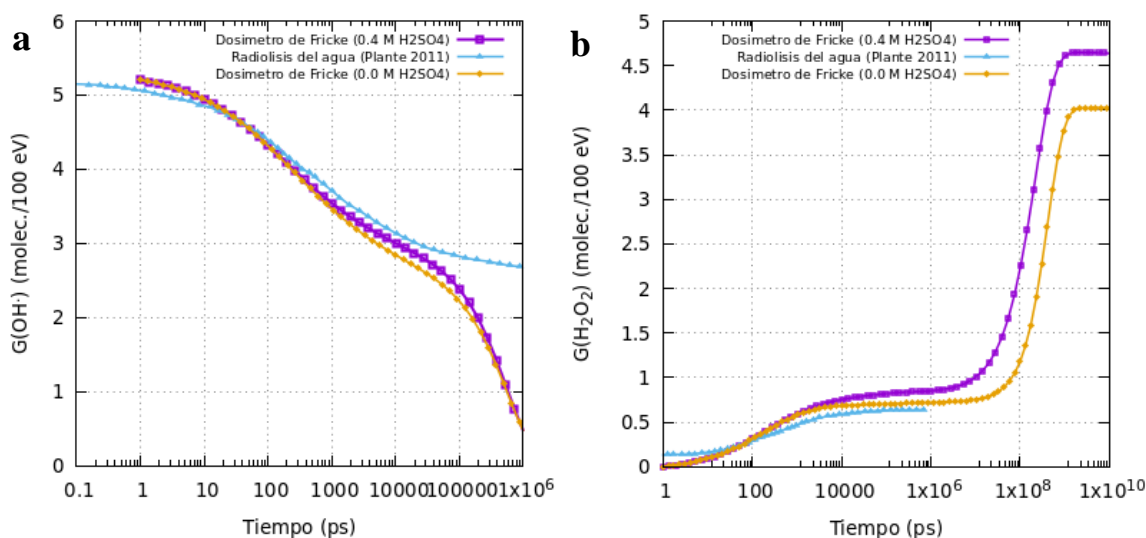
Por último, y tal como se planteó en los objetivos de este trabajo se retiraron las concentraciones y reacciones con el ácido sulfúrico de la simulación, manteniendo las reacciones con el ion ferroso, con el fin de encontrar los rendimientos moleculares de los iones férricos debido a la radiólisis del agua. Se irradia la nueva solución nuevamente con electrones con una energía de 1 MeV, simulando un total de 5000 historias para nuevamente tener una incertidumbre estadística menor al 1%, y de esta forma obtener el rendimiento molecular de la oxidación del hierro disuelto en agua debido a la irradiación de electrones rápidos con una LET de 0.3 keV/ $\mu\text{m}$ .

## Capítulo 4

# Resultados y Discusiones

### 4.1. Rendimientos moleculares de las especies químicas involucradas.

Para conocer el comportamiento de las principales especies químicas durante la simulación principal del dosímetro de Fricke y de la variante sin ácido sulfúrico de la misma, se graficó su rendimiento molecular (valor G) con respecto al tiempo, durante toda la etapa de la química no homogénea (1 ps – 1 us) y hasta que el respectivo valor G de cada especie química se vuelva constante con el tiempo, comparando ambos comportamientos con la simulación Monte Carlo de la Radiólisis del agua pura realizada por Plante [10], mostrándose en la figura 1.



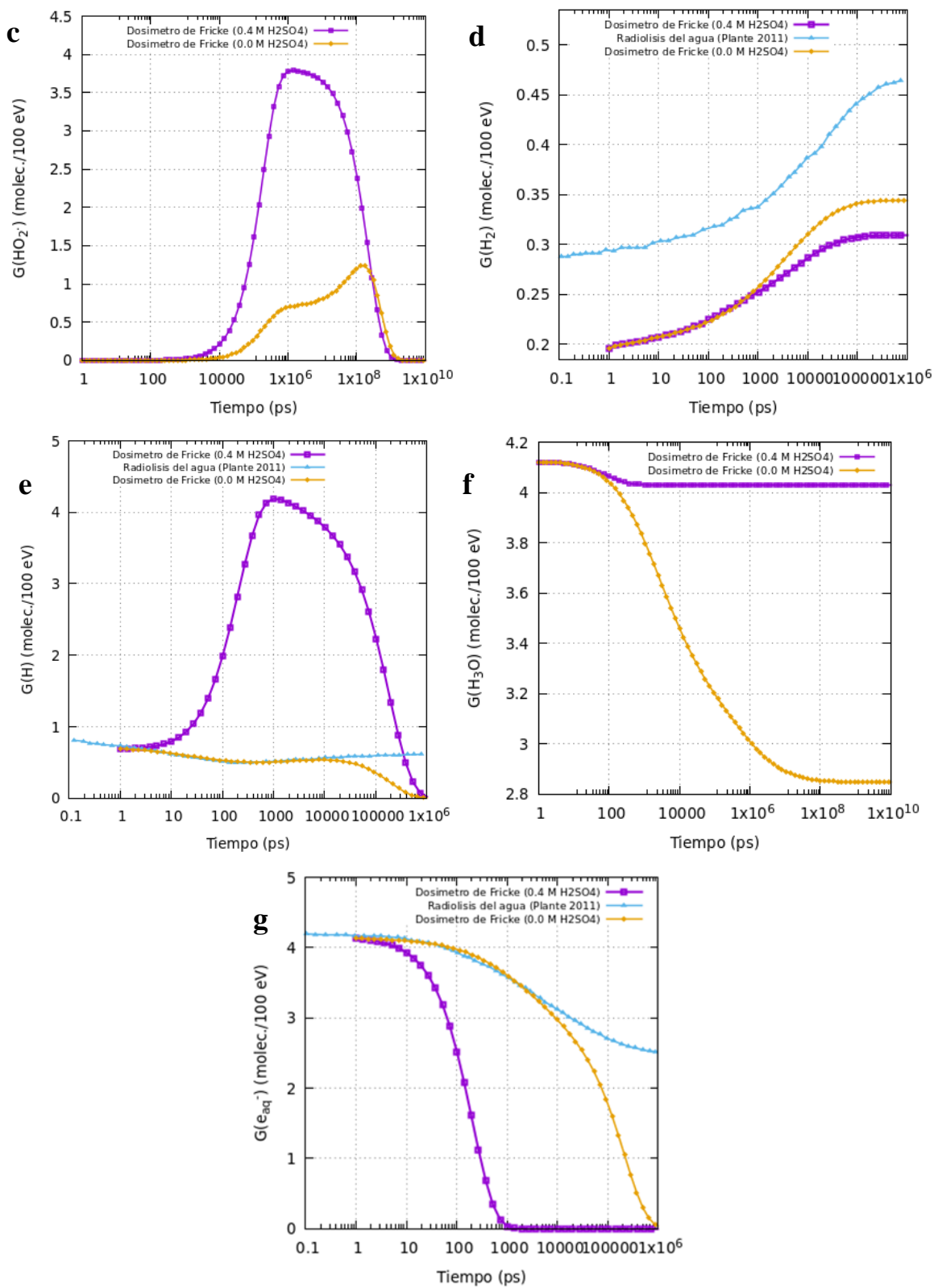


Fig. 1 Evolución temporal de los valores  $G$  de las especies químicas más relevantes durante: la simulación del dosímetro de Fricke con pH de 0.46 (línea morada), la simulación del dosímetro de Fricke con un pH de 7 y la Radiólisis del agua con un pH de 7 [10]. a  $G(OH^*)$ , b  $G(H_2O_2)$ , c  $G(HO_2^*)$ , d  $G(H_2)$ , e  $G(H^*)$ , f  $G(H_3O^{+1})$  y g  $G(e_{aq}^{-1})$ .

La figura 1(a) nos muestra que el radical hidroxilo durante las tres simulaciones tiene comportamientos y rendimientos químicos muy similares entre ellas, en las cuales la mayor producción de hidroxilo ocurre al inicio de la química homogénea, produciendo 5.2 moléculas/100eV y decrece hasta cero al finalizar la química no homogénea. Lo que nos indica que las reacciones químicas con el ácido sulfúrico y con el hierro no alteran de manera considerable los rendimientos químicos del radical hidroxilo. Por su parte en la figura 1(b) respecto a los rendimientos del peróxido de hidrogeno, las tres simulaciones tienen el mismo comportamiento durante la etapa no homogénea, aunque con un rendimiento ligeramente superior para el dosímetro de Fricke debido a la presencia del ácido sulfúrico, en la etapa de la química homogénea y debido a la reacción del ion ferroso:  $HO_2 + Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + H_2O_2$ , el rendimiento químico del peróxido de hidrogeno para las simulaciones del dosímetro de Fricke se eleva exponencialmente hasta estabilizarse en 4.6 moléculas/100eV y para el dosímetro de Fricke sin ácido hasta 4 moléculas/100eV, esta diferencia se debe al aporte del ácido sobre esta reacción química, ya que al aumentar los rendimientos del Hidroperoxilo ( $HO_2$ ) a su vez aumenta el rendimiento para el peróxido de hidrogeno  $H_2O_2$ . Y esto es justo lo que ocurre tal y como se muestra en la figura 1(c) en donde se ve como para el dosímetro de Fricke a partir de los nano segundos el rendimiento del radical hidroperoxilo se eleva exponencialmente teniendo su tope con un valor G de 3.17 moléculas/ 100eV justo en la frontera entre la inhomogeneidad y homogeneidad de la solución, a partir de dónde decrece hasta hacerse cero a los milisegundos de darse la irradiación, mientras que para el dosímetro de Fricke sin, ácido el aumento en el rendimiento es mucho más lento, teniendo su pico casi hasta los milisegundos y decreciendo rápidamente en la misma escala de tiempo, sin alcanzar los mismos rendimientos que en presencia del ácido sulfúrico, misma razón por la que pese

a tener un comportamiento similar para los rendimientos del peróxido de hidrogeno (figura 2b) no alcanza los mismos valores tope de los mismos.

En la gráfica 1d tenemos el rendimiento químico del dihidrógeno ( $H_2$ ) en donde si bien las tres curvas siguen la misma forma, aumentando su rendimiento durante la etapa de la química no homogénea, la curva de la radiólisis del agua se encuentra desplazada a mayores rendimientos químicos que el dosímetro de Fricke con y sin ácido, siendo el Dosímetro de Fricke con ácido el que presenta los rendimientos químicos más bajos, lo que indica que mientras la presencia de un ambiente ácido significa un aumento en la producción de Peróxido de hidrogeno y de radicales hidroperoxilos como indica la figura 1(b)y(c), representa también una reducción en la producción de los radicales de dihidrógeno.

Por su parte en la figura 1(e) tenemos nuevamente un aumento en la producción, esta vez de los radicales de hidrogeno, debido a la presencia del ácido sulfúrico, concretamente una curva casi en forma de campana cuyo pico es superior a 4 moléculas /100eV ocurriendo justo a la mitad de la etapa de la química no homogénea. Mientras que para la Radiólisis del agua de Plante [10] y la simulación del dosímetro de Fricke con un pH=7, el rendimiento del radical de hidrogeno se mantiene de manera casi constante durante la etapa no homogénea, sin superar un valor G de 1 moléculas/100eV. Este aumento en el valor G del radical hidrogeno debido al ambiente ácido está relacionado directamente con la reacción química entre el electrón acuoso y el hidronio, que tienen como producto justamente al radical de hidrogeno ( $e_{aq}^- + H_3O^+ \rightarrow H + H_2O$ ), pues tal y como se describe en la metodología, en la ecuación 25 sobre el canal de disociación del agua, al introducir el ácido sulfúrico se disocia rápidamente en una gran cantidad de iones hidronium, por lo que al haber una mayor cantidad de iones, esta reacción química se da con mayor frecuencia, aumentando el valor G del radical

de hidrogeno. Por las mismas razones es que si examinamos el rendimiento del ion hidronio en la figura 1f, éste se mantiene prácticamente constante ( $G \approx 4$ ) durante toda la simulación cuando se está en presencia del ácido, pero decae de manera paulatina cuando no se encuentra un medio ácido como lo demuestran las simulaciones del dosímetro de Fricke sin ácido.

Para la figura 1g sobre los rendimientos del electrón acuoso, nuevamente se ve el efecto de la reacción química del electrón acuoso con el hidronio, pero en este caso produce una reducción de los rendimientos químicos del electrón acuoso, principalmente para el dosímetro de Fricke con ácido, concordando en magnitud y tiempo con el aumento de los radicales de hidrogeno de la figura 1e. Por su parte para el dosímetro de Fricke sin ácido se observa también una reducción en los rendimientos del electrón acuoso, pero mucho más lenta, que coincide con los resultados para la Radiólisis del agua hasta  $10^4$  ps.

## 4.2. Delta G de las especies químicas involucradas en el Dosímetro de Fricke.

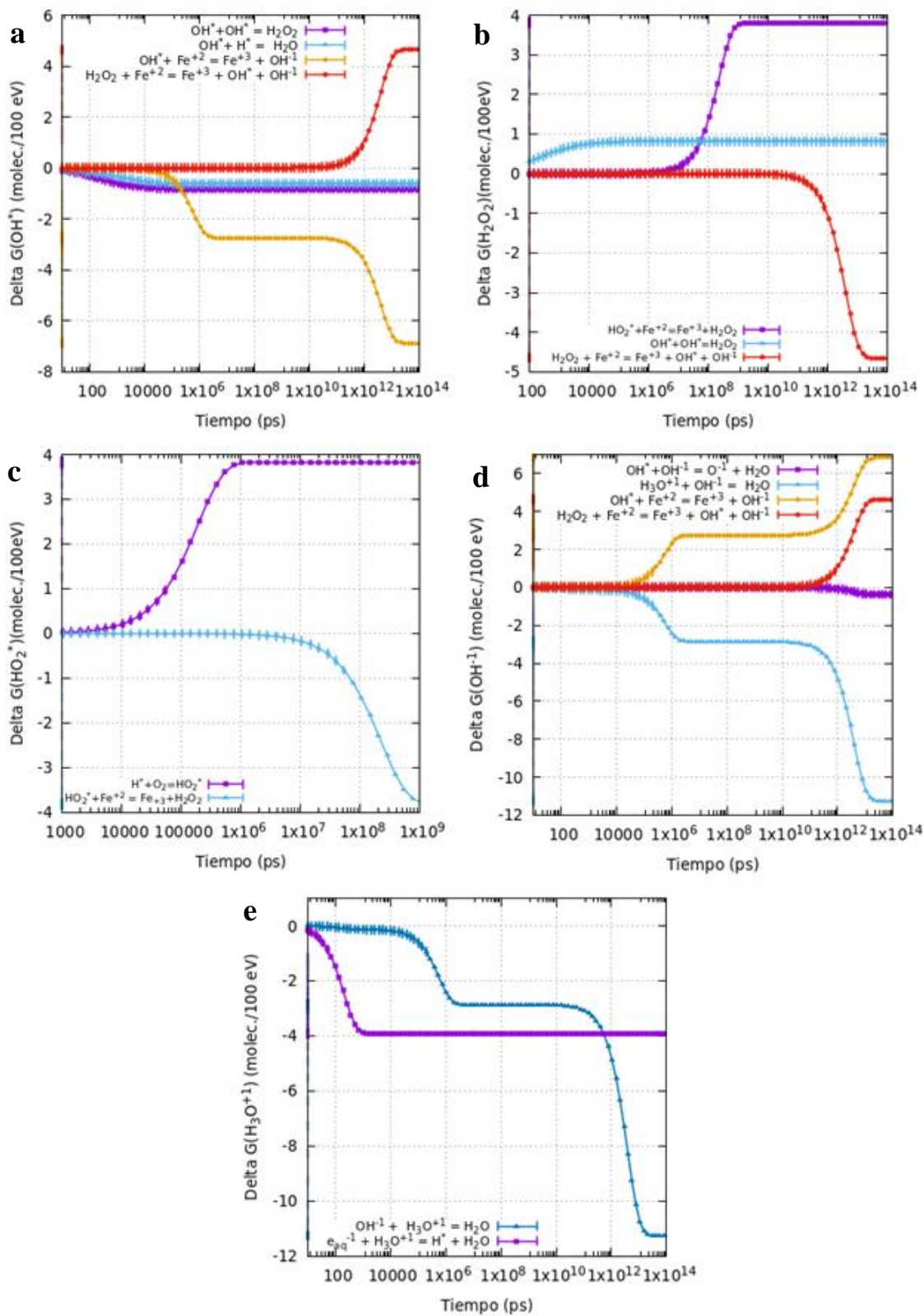


Fig. 2 Delta G de las principales especies químicas involucradas en la simulación del dosímetro de Fricke (0.4 M de  $H_2SO_4$ )

A diferencia de los valores G que permiten tener un panorama general de la evolución del rendimiento de las diferentes especies químicas involucradas durante la irradiación, los valores Delta G permiten conocer específicamente que reacciones químicas y en qué proporción contribuyen en el rendimiento químico de una especie en particular, la figura 2 nos muestra los Delta G de las principales especies químicas involucradas en la simulación del dosímetro de Fricke con una solución de 0.4 M de  $H_2SO_4$  y 0.5 mM de  $FeSO_4$ .

En la figura 2 a y b podemos ver en la curva morada y azul claro respectivamente, como la reacción química que se da entre los radicales de hidróxido para producir peróxido de hidrogeno ( $OH^* + OH^* = H_2O_2$ ) influye con un valor G de aproximadamente 1 moléculas/100 eV. Como es de esperarse debido a las características de la reacción, éste será negativo para el rendimiento total del radical de hidróxido y positivo para el rendimiento molecular del peróxido de hidrogeno. Otra reacción química que comparten estos reactivos es la del peróxido de hidrogeno con iones ferrosos que producen iones férricos además de radicales y iones de hidróxido ( $H_2O_2 + Fe^{+2} = Fe^{+3} + OH^* + OH^{-1}$ ), con un valor G de 4.7 moléculas/100 eV como se ve en la curva roja y amarilla de cada grafico respectivamente, en donde tal y como nos deja hipotetizar la estructura de la reacción química, será un valor negativo para el rendimiento peróxido de hidrogeno y positivo para el rendimiento del hidroxilo, así como para el rendimiento del hidróxido el cual se ve en la curva roja de la figura 2 d.

Por otro lado, en la figura 2 a y d se observa la influencia de la reacción de radicales hidroxilos con iones ferrosos, produciendo iones férricos y de hidróxido ( $OH^* + Fe^{+2} = Fe^{+3} + OH^{-1}$ ) en las curvas amarillas, con un rendimiento positivo para los iones hidróxido y

negativo para los rendimientos de radicales hidroxilos. Algo importante a notar de estos rendimientos es que se observan dos crestas en su comportamiento, la primera a los us se eleva hasta las 3 moléculas/ 100 eV y la última se da hasta la escala de los segundos alcanzando su rendimiento máximo de 7 moléculas/100 eV, este último aumento del rendimiento para  $OH^{-1}$  se debe al aumento de  $OH^*$  debido a la reacción  $H_2O_2 + Fe^{+2} = Fe^{+3} + OH^* + OH^{-1}$  que se da en la misma escala de tiempo que la segunda cresta de la curva amarilla.

Por su parte en la figura 2c se observan dos curvas azules, la primera marca un aumento en los rendimientos de  $HO_2^*$  debido a la reacción entre radicales de hidrogeno y de oxígeno ( $H^* + O_2 = HO_2^*$ ) y la segunda curva se presenta como una reducción en los rendimientos debido a la reacción entre el radical hidroperoxilo y los iones ferrosos ( $HO_2^* + Fe^{+2} = Fe^{+3} + H_2O_2$ ), que a su vez, como se observa en la figura 2b, permite un incremento en el rendimiento del peróxido de hidrogeno.

Por último, en la figura 2e podemos apreciar como las principales reacciones químicas que se dan para los iones hidronio, resultan en una reducción en su rendimiento debido sus reacciones con los electrones acuosos ( $e_{aq}^{-1} + H_3O^{+1} = H^* + H_2O$ ) curva morada y con los iones hidróxido ( $OH^{-1} + H_3O^{+1} = H_2O$ ) curva azul, esta última reacción se aprecia también en la curva azul de la figura 2d, y adquiere esa forma debido a su dependencia con los rendimientos de los iones hidróxido, concretamente con su aumento debido a las reacciones de las curvas amarilla y roja de la figura 2d. Resulta importante notar que estas reacciones con el ion hidronio, hidróxido y electrones acuosos, reducen su rendimiento al mismo tiempo que aumentan los rendimientos del agua pura, cerrando de cierta manera el ciclo hídrico de la Radiólisis del agua.



### 4.3. Respuesta de los Iones Férricos ante la radiación.

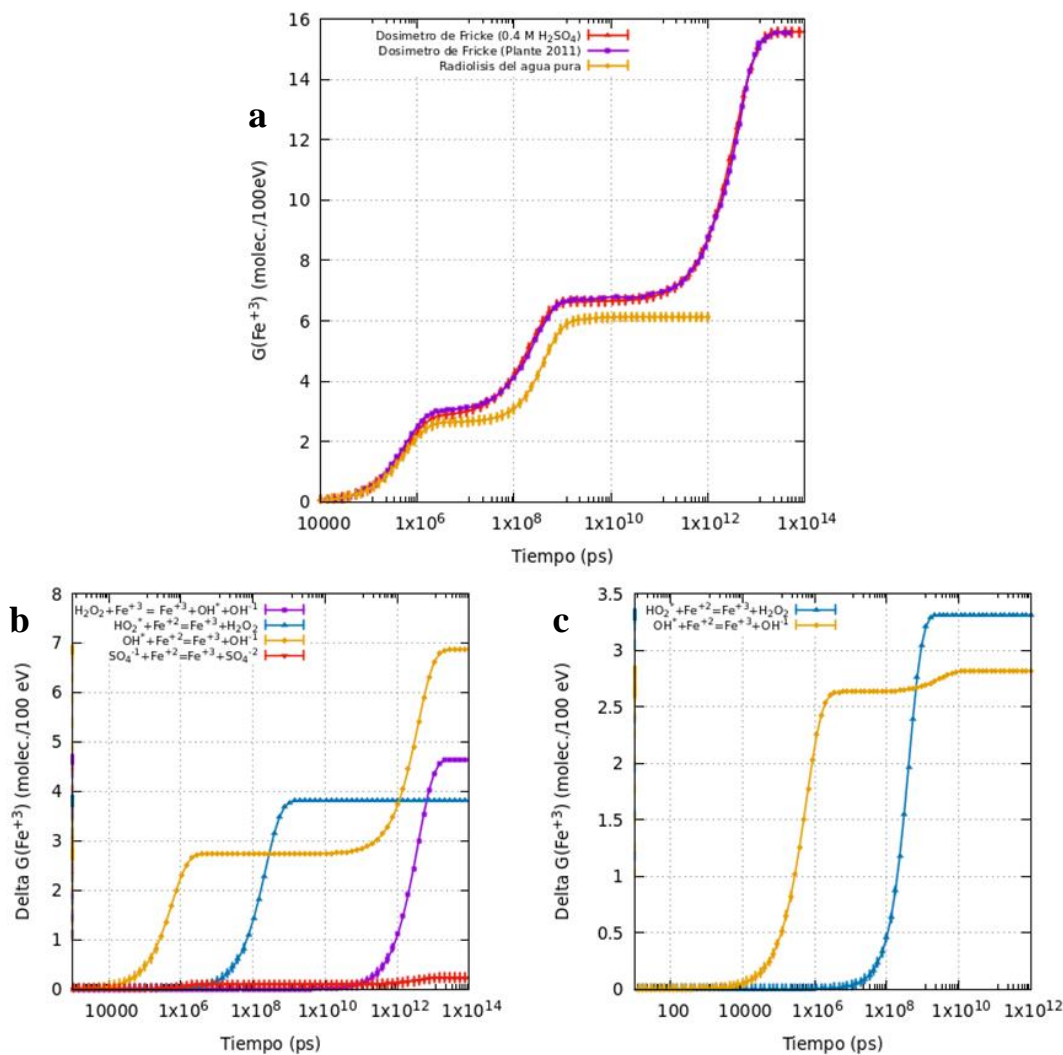


Fig. 3 a) Valores  $G$  de los iones férricos del Dosímetro de Fricke con (línea morada), valores de referencia del dosímetro de Fricke [10](línea azul) y sin ácido sulfúrico (línea amarilla; b) Delta  $G$  de iones férricos del Dosímetro de Fricke; c) Delta  $G$  de iones férricos sin ácido.

Como se mencionó en los objetivos de la presente investigación, los resultados principales de la simulación realizada del Dosímetro de Fricke se presentan en la figura 3. En la figura 3(a) se presentan los rendimientos químicos de los iones férricos ( $\text{Fe}^{+3}$ ) a lo largo de toda la simulación, principalmente durante la etapa de la química homogénea en dónde ocurre la mayoría de las oxidaciones de los iones ferrosos ( $\text{Fe}^{+2}$ ), estos resultados se aprecian en la curva morada de esta figura y como se observa, dentro de la desviación estándar de los

mismos se encuentran los puntos de la curva azul, los cuales fueron obtenidos por Ianik Plante en 2011 al simular el Dosímetro de Fricke bajo las mismas condiciones de acidez y de irradiación que las presentada en este estudio [10]. Finalmente se obtuvo un valor G para  $Fe^{+3}$  de 15.5674 moléculas /100eV resultados que se encuentran dentro del valor aceptado para baja LET por la comisión internacional de unidades radiológicas de  $G(Fe^{+3}) = 15.6 \pm 0.2$  moléculas /100eV [54].

Podemos observar en la figura 3(a) que la curva morada dependiente del tiempo del valor G del ion férrico presenta tres subidas exponenciales que se presentan de forma escalonada, la primera a los  $10^5$  ps, la segunda a  $10^7$  ps y por último la más abrupta en los segundos. El primer escalón de acuerdo con lo que podemos analizar con ayuda de la figura 3(b) es que se debe principalmente a la oxidación de  $Fe^{+2}$  por el radical hidroxilo ( $OH^* + Fe^{+2} = Fe^{+3} + OH^{-1}$ ), que eleva el rendimiento hasta  $G(Fe^{+3})= 2.85014$ , el segundo escalón se debe a la oxidación de  $Fe^{+2}$  por el radical hidroperoxilo ( $HO_2 + Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + H_2O_2$ ) que eleva nuevamente el rendimiento hasta  $G(Fe^{+3})= 6.65196$  y por último el escalón más importante para el dosímetro de Fricke que eleva el valor G hasta los esperados 15.6 moléculas/100eV, gracias al aporte de las oxidaciones debido, el radical sulfato y al radical hidroxilo, pero principalmente a las oxidaciones del peróxido de hidrogeno, reacción que también hace posible el segundo escalón en el rendimiento del radical hidroxilo, permitiendo así mediante la suma de las tres reacciones la abrupta subida en el valor G del hierro.

Por otra parte, y tal como se introdujo al inicio del presente trabajo, con la intención de conocer la tasa de oxidación del hierro en un ambiente más cercano al encontrado al interior de un reactor nuclear y basándonos en el dosímetro de Fricke que se realizó en la primera etapa, se simulo la misma concentración de sulfato ferroso y oxígeno en el mismo ambiente

acuoso, pero se retiró en su totalidad las concentraciones de ácido sulfúrico, obteniendo los resultados que se muestran en la curva amarilla de la figura 3(a), mostrando un valor G para  $Fe^{+3}$  de 6.1274 moléculas/100eV, una reducción del ~60% respecto al valor para el dosímetro de Fricke en presencia del ácido sulfúrico.

En cuanto a su comportamiento podemos apreciar que se comporta de manera muy similar a la simulación del dosímetro de Fricke antes de  $10^7$  ps, momento en donde empieza a despejarse la curva amarilla de la morada, teniendo una menor alza para el segundo escalón del dosímetro, llegando hasta  $G(Fe^{+3})= 6.1274$ , momento en el que el valor se estabiliza por el resto del tiempo que dura la simulación. Estos dos escalones que presenta la línea amarilla, como evidencia la figura 3(c) que nos permite analizar el aporte individual de las reacciones químicas, podemos observar que se deben a las mismas reacciones con el radical hidroxilo e hidropéroxilo aunque con un rendimiento menor que el anterior dosímetro y lo más importante es que son las únicas que intervienen en la oxidación del hierro, pues al no haber sulfatos en la simulación esta reacción no ocurre, por su parte la oxidación causada por el peróxido de hidrogeno y de las más importantes por su efecto directo e indirecto sobre el valor  $G(Fe^{+3})$ , esta tampoco ocurre debido a que no se producen suficientes peróxidos de hidrogeno debido a la falta de iones hidronio provenientes del canal de disociación del ácido sulfúrico.

## Capítulo 5

# Conclusiones

Se realizó la implementación y validación de las herramientas necesarias para simular el dosímetro de Fricke utilizando la herramienta de simulación Monte Carlo “Topas”, de acuerdo con los parámetros y concentraciones establecidos en la literatura para este dosímetro químico en particular (0.4 M de  $H_2SO_4$ , 5 mM de  $FeSO_4$ , 0.25 mM de  $O_2$ ). Se prestó especial importancia en recabar la mayor cantidad de reacciones químicas entre el agua y los tres reactivos que conforman el dosímetro, obteniendo una química bastante completa que involucra en total 82 reacciones químicas. También se lograron incorporar los efectos de la acidez ( $pH=0.46$ ) debido a la introducción del ácido sulfúrico, tales como el aumento en las concentraciones de iones hidronio al inicio de la simulación, así como su efecto en las concentraciones del resto de reactivos y sobre la fuerza iónica del medio. Con esto se lograron obtener rendimientos moleculares para el ion férrico ( $Fe^{+3}$ ) de 15.5674 moléculas/100eV resultados que se encuentran dentro del valor aceptado para baja LET por la comisión internacional de unidades radiológicas de  $G(Fe^{+3}) = 15.6 \pm 0.2$  moléculas/100eV.

Por su parte al retirar el ácido sulfúrico y todas las reacciones químicas que lo involucran directamente obteniendo de esta forma la oxidación del hierro debido a la Radiólisis del agua pura se obtuvieron rendimientos moleculares para el ion férrico ( $Fe^{+3}$ ) de 6.1274 moléculas /100eV resultados que demuestran la importancia del ácido sulfúrico para el dosímetro de Fricke, pues permite que haya hasta un 250% más de oxidación del hierro que en la Radiólisis del agua pura, lo cual es de gran utilidad para determinar con precisión mediante espectroscopia ultravioleta la cantidad de iones férricos ( $Fe^{+3}$ ) contenidos en el dosímetro de Fricke y caracterizar así el haz de irradiación.

Finalmente este rendimiento molecular ( $G(Fe^{+3}) = 6.1274$ ) para la oxidación del hierro debido a la Radiólisis del agua pura por electrones rápidos puede tomarse como una primera aproximación de lo que se puede esperar encontrar en el interior de un reactor nuclear refrigerado por agua, sin embargo pese a que se consideraron los parámetros apropiados en cuanto a las propiedades químicas del agua contenida en estos, este trabajo no abarca todo el espectro radiactivo irradiado por el núcleo del reactor, limitándonos únicamente a la radiación por electrones de 1 MeV, otro factor que no se abordó fue el efecto de las altas temperaturas y presiones que imperan en el interior del reactor, sobre las tasas de reacción ( $k_{obs}$ ) de las reacciones involucradas, por lo que un trabajo futuro tendría que contener estos efectos para mejorar los resultados del presente trabajo.

# Bibliografía

- [1] H. Fricke y S. Morse, «The relation of chemical, colloidal and biological effects of Röntgen rays of different wave lengths to the ionization which they produce in air. The action of x-rays on solutions of ferrous sulfate in water.,» *American Journal of Roentgenology Radium Therapy*, nº 18, pp. 426-430, 1927.
- [2] G. Albarrán, E. Mendoza y E. Cruz-Zaragoza, «Dosimetría Química de irradiadores gamma de Co-60 y Cs-137 de uso semi-industrial e investigación.,» *Nova Scientia*, vol. 9, nº 19, pp. 113-133, 2017.
- [3] J. Spinks y R. Woods, de *An Introduction to Radiation Chemistry*, vol. 3, New York, John Willey & Sons, Inc, 1990, pp. 95-103.
- [4] R. Woods y A. Pikaev, de *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*, New Yor, John Willey & Sons, Inc, 1994, pp. 341-489.
- [5] A. Bakri, K. Mehta y L. D.R., «Sterilizing insects with ionizing radiation,» *Dyck, J. Hendrichs and A.S. Robinson (eds.), Sterile insect technique. Principles and practice in area-wide integrated pest management. Springer*, pp. 233-268, 2005.
- [6] F. Christiane y J.-G. Jean-Paul, «La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses: historique et actualité,» *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 9, nº 77, pp. 1542-1575, 1999.
- [7] N. Autsavapromporn, J. Meesungnoen, I. Plante y J.-P. Jay-Gerin, «Monte-Carlo simulation study of the effects of acidity and LET on the primary radical and molecular yields of water radiolysis. Application to the Fricke dosimeter.,» *Canadian Journal of Chemistry*, nº 85, pp. 214-229, 2007.
- [8] B. Sofia Loren, S. Sunuchakan, M. Jintana, S. Geni Rina y J.-G. Jean-Paul, «Calculation of the Yields for the Primary Species Formed from the Radiolysis of Liquid Water by Fast Neutrons at Temperatures between 25–350°C,» *RADIATION RESEARCH*, vol. 6, nº 181, p. 659–665, 2014.
- [9] H. Nikjoo, S. Uehara y D. Emfietzoglou, «Radiation Transport Codes,» de *Interaction of radiation with matter*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, 2012, pp. 5-14.
- [10] I. Plante, «A Monte-Carlo step-by-step simulation code of the non-homogeneous chemistry of the radiolysis of water and aqueous solutions-Part II: calculation of radiolytic yields under different conditions of LET, pH, and temperature.,» *Radiat Environ Biophys*, nº 50, pp. 405-415, 2011.
- [11] A. F. Bielajew, «What is the Monte Carlo method?,» de *Fundamentals of the Monte Carlo method for neutral and charged particle transport*, Michigan, The University of Michigan Department of Nuclear Engineering and Radiological Sciences, 2006, pp. 1-10.

- [12] P. S. Laplace, «In Oeuvres complètes de Laplace,» de *Theorie analytique des probabilités*, Livre 2, vol. 3, Paris, L'académie des Sciences, 1886, pp. 365-366.
- [13] W. T. Thomson, «Distribución de probabilidad,» de *Teoria de vibraciones*, Prenrice-hall hispanoamericana, S.A, 1982, pp. 404-414.
- [14] I. Plante, «A Monte–Carlo step-by-step simulation code of the non-homogeneous chemistry of the radiolysis of water and aqueous solutions. Part I: theoretical framework and implementation,» *Radiat Environ Biophys* , nº 50, p. 389–403, 2011.
- [15] P. Clifford, N. Green y M. Pilling, « Analysis of the Debye-Smoluchowski equation. Approximations for the high-permittivity solvents.,» *J Phys Chem*, nº 88, p. 4171–4176., 1984.
- [16] H. Nikjoo, S. Uehara y D. Emfietzoglou, «Definitions of Radiation,» de *Interaction of Radiation with matter*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, LLC, 2012, pp. 15-16.
- [17] ICRU, «Report 33 - Radiation Quantities and Units Pub,» International Commission on Radiation Units and Measurements, Washington D.C., 1980.
- [18] ICRU, «Report 51- Quantities and Units in Radiation Protection Dosimetry,» International Commission on Radiation Units and Measurements, Washington D.C., 1993.
- [19] ICRU, «Linear Energy Transfer,» ICRU Publications, Washington, D.C. , 1970.
- [20] R. E. ZIRKLE, D. F. VIARCHBANK y K. D. KucK, «Exponential and sigmoid survival curves resulting from alpha and x-irradiation of Aspergillus spores.,» *J. Cell. Comp. Physiol.* , vol. I, nº 39, p. 75, 1952.
- [21] H. Nikjoo, S. Uehara y D. Emfietzoglou, «Quantities and Units of Radiation,» de *Interaction of Radiation with Radiation*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, LLC., 2012, pp. 24-34.
- [22] H. Nikjoo, S. Uehara y D. Emfietzoglou, «Interaction of Electrons with Matter,» de *Interaction of Radiation with Matter*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, LLC, 2012, pp. 103-118.
- [23] S. M. Pimblott y J. A. LaVerne, «Effect of Electron Energy on the Radiation Chemistry of Liquid Water,» *Radiation Research Society*, vol. 150, nº 2, pp. 159-169, 1998.
- [24] H. Nikjoo, S. Uehara, D. Emfietzoglou y F. Cucinotta, « Track structure codes in radiation research,» *Radiat Meas*, nº 41, p. 1052–1074, 2006.
- [25] J. E. Turner, Hamm, R. N., H. A. Wright, R. H. Ritchie, J. L. Magee, A. Chatterjee y W. E. Bolch, «Studies to link the basic radiatio physics and chemistry of liquid water,» *Radiat. Phys. Chem*, nº 32, pp. 503-510, 1988.
- [26] M. A. Hill y F. A. Smit, «Calculation of initial and primary yields in the radiolysis of water,» *Radiat. Phys. Chem*, nº 43, pp. 265-280, 1994.

- [27] M. Zaider y D. Brenne, «On the stochastic treatment of fast chemical reactions,» *Radiation Reserch* , nº 100, pp. 245-256, 1984.
- [28] H. A. Schwarz, «Application of spur diffusion model to the radiation chemistry of aqueous solution,» *Journal of Physical Chemistry*, nº 73, pp. 1928-1937, 1969.
- [29] Y. Frongillo, T. Goulet, M. Fraser, V. Cobut, J. P. Patau Y J. Jay-Gerin, «Monte Carlo Simulation Of Fast Electron And Proton Tracks In Liquid Water—li. Nonhomogeneous Chemistry,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 51, nº 3, p. 245–254, 1997.
- [30] N. J. B. Green, M. J. Pilling y S. M. Pimblott, «Stochastic models of short-time kinetics in irradiated liquids,» *Radiation Physics and Chemistry* , vol. 34, pp. 105-114, 1989.
- [31] M. J. P. a. N. J. B. G. 3. S. M. Pimblott, «Stochastic models of spur kinetics in water,» *Radiation Physics and Chemistry* , vol. 37, pp. 377-388, 1991.
- [32] P. Clifford, N. J. B. Green y M. J. Pilling, «Stochastic model based on pair distribution functions for reaction in a radiation-induced spur containing one type of radical,» *Journal of Physical Chemistry*, nº 86, p. 1318, 1982.
- [33] P. Clifford, N. J. B. Green y M. J. Pilling, «Monte Carlo simulation of diffusion and reaction in radiation-induced spurs. Comparisons with analytic models.,» *Journal of Physical Chemistry*, nº 86, p. 1322, 1982.
- [34] P. Clifford, N. J. B. Green, M. J. Pilling, S. M. Pimblott y W. G. Burns, « Hydrogen and hydrogen peroxide yields in the radiolysis of water: a comparison of stochastic and deterministic kinetic models.,» *Radiation Physics and Chemistry*, nº 30, p. 125, 1987.
- [35] P. Clifford, N. J. B. Green, M. J. Pilling y S. M. Pimblott, *Journal of Physical Chemistry*, nº 91, p. 4417, 1987.
- [36] P. Atkins, *Physical chemistry*, New York: Freeman, 1998.
- [37] K. Naqvi y K. W. S. Mork, «Diffusion-controlled reaction kinetics. Equivalence of the particle pair approach of Noyes and the concentration gradient approach of Collins and Kimball,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 84, p. 1315–1319, 1980.
- [38] S. Park y N. Agmon, «Theory and simulation of diffusion controlled Michaelis-Menten kinetics for a static enzyme in solution,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 112, p. 5977–5987, 2008.
- [39] H. Carslaw y J. Jaeger, *Conduction of heat in solids*, London: Oxford University, 1959.
- [40] N. Green, M. Pilling, S. Pimblott y P. Clifford, «Stochastic models of diffusion-controlled ionic reactions in radiation induced spurs 2. Low-permittivity solvents,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 93, p. 8025–8031, 1989.

- [41] N. Agmon, «Diffusion with back reaction,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 81, p. 2811–2817, 1984.
- [42] N. J. B. Green, M. J. Pilling, S. M. Pimblott y P. Clifford, «Stochastic modeling of fast kinetics in a radiation track,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, nº 1, pp. 251-258, 1990.
- [43] A. O. Allen, «Hugo Fricke and the Development of Radiation Chemistry: A Perspective View,» *Radiation Research*, vol. 17, nº 3, pp. 254-261, 1962.
- [44] H. Fricke y S. Morse, «The action of X-rays on ferrous sulfate solutions,» *American Journal of Roentgenology*, vol. 7, pp. 129-141, 1929.
- [45] H. Fricke, «Oxidation of ferrous sulfate in aqueous solution by x-rays of different wave lengths. Determination of Compton absorption,» *Physical Review*, vol. 31, p. 1117, 1928.
- [46] S. J. S. J. F. B. P. H. Perl J, «TOPAS: an innovative proton Monte Carlo platform for research and clinical applications,» *Medical Physics*, vol. 39, nº 11, pp. 6818-6837, 2012.
- [47] J. Ramos-Méndez, J. Perl, J. Schuemann, A. McNamara, H. Paganetti y B. Faddegon, «Monte Carlo simulation of chemistry following radiolysis with TOPAS-nBio,» *Physics in Medicine and Biology*, 2018.
- [48] J. Dean, de *Handbook of organic chemistry*, New York, McGraw-Hill, 1987, pp. 8-56.
- [49] P. Y. Jiang, Y. Katsumura, R. Nagaishi, M. Domae, k. Ishikawa, K. Ishigure y Y. Yoshida, «Pulse radiolysis study of concentrated sulfuric acid solutions. Formation mechanism, yield and reactivity of sulfate radicals,» *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 88, pp. 1653-1658, 1992.
- [50] C. Ferradini, In *Actions chimiques et biologiques des radiations*, Paris: M. Haïssinsky, Masson, 1966.
- [51] Lide, D.R., de *CRC handbook of chemistry and physics*, Boca Raton, CRC Press, 2003, p. 5–96.
- [52] T. Solomon, «The Definition and Unit of Ionic Strength,» *J. Chem. Educ.*, vol. 78, nº 12, p. 1691–1692, 2001.
- [53] G. Czapsi y H. Schwartz, «The nature of the reducing radical in water radiolysis,» *J Phys Chem*, vol. 66, p. 471–474, 1962.
- [54] ICRU, « The dosimetry of pulsed radiation,» International Commission on Measurements Units and Measurements, Washington, DC, 1982.