

Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI - REVCIUNI
Volumen 10, Número 1, enero - agosto 2006
ISSN: 1813-3894

Publicada por el Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias
de la Universidad Nacional de Ingeniería

Director del Instituto de Investigación
Dr. Abel Gutarra Espinoza

Editor: Dr. Rosendo Ochoa Jiménez

Comité Científico

Dr. Pedro Canales García
Dr. Wilfredo Hernández
Dipl. Holger Valqui

Comité Científico Internacional

Dr. Ener Salinas
Centre for Physical Electronics and Materials London
South Bank University

Dr. Harold Blas
Departamento de matemática-ICET
Universidade Federal de Matogrosso

La revista se distribuye en la Facultad de Ciencias - UNI
Av. Túpac Amaru 210 - Rímac
Lima - Perú
Teléfono: (51-1) 381-3868
Página web: <http://fc.uni.edu.pe/revciuni>
E-mail: rochoaj@uni.edu.pe

Registro de Depósito Legal N° 15010199-3597
Revista indexada en el LATINDEX

Impresión: Diagramaciones y Diseño Gráfico FABET
Jr. José Mendiburo y Bonet 134. Teléfonos: 567-9576 / 96307721
e-mail: fabianamensajes@yahoo.com, fabianabeatriz@hotmail.com

Editorial

La creación de conocimientos es una de las funciones principales de las universidades pero, para que pueda tener un impacto en el desarrollo científico y tecnológico tiene que ser divulgada y difundida. La publicación científica forma parte de las actividades que se realizan dentro de una investigación asegurando su acceso a la comunidad científica además legaliza los derechos de los autores y de las instituciones que la fomentan y apoyan. Un descubrimiento no tiene razón de ser si no se da a conocer.

Publicar en la revista REVCUNI de la Facultad de Ciencias de la UNI, representa por lo tanto una actividad importante de las investigaciones científicas que se realizan en la facultad.

Actualmente el desarrollo del Internet permite hacer más fácil la difusión y acceso de las publicaciones, de tal manera que aparte de la versión impresa se tiene la versión electrónica.

La revista cuenta con el apoyo de los profesores de la Facultad de Ciencias, que participando como miembro del comité científico, como árbitros y con sus críticas velan por el nivel científico de lo que se publica, agradezco por lo tanto a todos aquellos que de alguna u otra manera apoyan para que la revista se publique con la periodicidad con la que se ha mantenido estos últimos años.

Dr. Rosendo Ochoa Jiménez

Editor

Una nueva aproximación para el problema de dos niveles

Pedro Canales

Facultad de Ciencias - Universidad Nacional de Ingeniería

E-mail: pcanales@uni.edu.pe

Eladio Ocaña

IMCA - Universidad Nacional de Ingeniería

E-mail: eocana@cust.univ-bpclermont.fr

Wilfredo Sosa

IMCA - Universidad Nacional de Ingeniería

E-mail: sosa@uni.edu.pe

Recibido el 09 de enero del 2006; aceptado el 30 de enero del 2006

Nuestro interés es formular el problema de dos niveles como un problema de optimizar sobre conjuntos eficientes débiles, porque de esta forma podemos aplicar, toda la teoría desarrollada para los conjuntos eficientes débiles, sobre los problemas de dos niveles. La conexión entre ambos problemas es el problema de equilibrio.

Palabras claves: Problemas de dos niveles, Problemas de Equilibrio, Mínimos Pareto.

We are interested in formulate the bilevel problem as an optimization problem over a weakly efficient set, because we can use the technology for weakly efficient sets into the bilevel problems. The connection between the two problems is the equilibrium problems.

Keywords: Bilevel problems, Equilibrium problems, Pareto minimizers

1. Introducción

El problema de programación de dos niveles (desde ahora PDN) es un problema matemático en el cual la región de restricciones es definida implícitamente por un problema de optimización.

La formulación original del problema PDN se inspiró en la teoría de juegos de H. Stackelberg (1952), pero fue en el trabajo de W. Candler y R. Norton (1977) que la denominación de Programación de dos niveles fue mencionado.

De modo general puede decirse que un problema PDN se caracteriza por:

- La estructura jerárquica entre sus niveles de decisión, pues el segundo ejecuta su decisión según la decisión del primer nivel.
- Los objetivos en los dos niveles pueden ser independientes y/o estar en conflicto.
- Cada nivel tiene control solo sobre ciertas variables y nunca sobre todas.

Por otro lado, un conjunto eficiente débil, es el conjunto de todas las soluciones Pareto débiles de un problema de programación multiobjetivo. En este trabajo, para cada problema PDN, le asignamos un problema de Programación Multiobjetivo (desde ahora PMO), donde la función objetivo del problema PMO es definida por las funciones objetivo de los dos niveles del problema PDN, es decir que el problema PMO asociado al problema PDN, minimizará dos funciones objetivos simultáneamente. Es en este contexto que definiremos tres clases de mínimos Pareto, a los cuales llamaremos soluciones eficientes del problema PMO.

Para caracterizar a cada solución eficiente débil, utilizaremos el conocido problema de equilibrio (ver [1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7] para más detalles sobre este problema), para esto transformaremos el problema de PMO en un problema de equilibrio de tal forma que ambos problemas tengan el mismo conjunto de soluciones.

El Problema de Equilibrio aparece por primera vez con este título en 1994 con el trabajo pionero de Werner Oettli y Eugen Blum [1]. En este trabajo Oettli y Blum, presentan al problema de equilibrio como un problema que unifica muchos problemas clásicos en la teoría de la optimización, tales como el problema de minimización, el problema de punto fijo, el problema de puntos silla, el problema de desigualdad variacional y el problema de programación multiobjetivo.

En la sección 2, haremos una introducción al orden parcial inducido por un cono y luego definiremos tres clases de minimizadores, más información sobre este tema la pueden encontrar en [5] y [7]. En la sección 3, introducimos el problema PDN. En la sección 4, definimos el problema PMO asociado al problema PDN. En la sección 5, formularemos el problema PMO como un problema de equilibrio (ver [2, 5 y 7]), para caracterizar las soluciones eficientes débiles. Finalmente en la sección 6 introducimos un nuevo concepto de solución eficiente débil para el problema PDN y lo analizamos para el caso lineal.

2. Preliminares

Sabemos que un problema de programación multiobjetivo consiste en optimizar simultáneamente dos o más de dos funciones. En nuestro caso el problema de programación multiobjetivo consiste en minimizar dos funciones objetivos.

Para poder minimizar dos funciones objetivos simultáneamente, se requiere de extender el orden total de \mathbb{R} a \mathbb{R}^2 , de esta forma nacen los ordenes parciales.

Sabemos que un orden parcial \preceq en \mathbb{R}^2 es una relación que satisface:

1. Dado $u \in \mathbb{R}^2$: $u \preceq u$.
2. Dados $u, v \in \mathbb{R}^2$: $u \preceq v$ y $v \preceq u$ implica $u = v$.
3. Dados $u, v, w \in \mathbb{R}^2$: $u \preceq v$ y $v \preceq w$ implica $u \preceq w$

Comentario 0.1. Observe que la diferencia entre un orden parcial y un orden total radica en el hecho que: en un orden total todos los elementos están relacionados, mientras que en un orden parcial no todos los elementos están relacionados. Esto implica que un orden total es un orden parcial, pero lo recíproco en general no es cierto.

El siguiente resultado caracteriza a un orden parcial inducido por un cono no vacío.

Lema 0.2. Sea $K \subset \mathbb{R}^2$ un cono no vacío y sea \preceq una relación en \mathbb{R}^2 definida por:

$$u \preceq v \text{ (ó } v \succeq u \text{) si y solo si } v - u \in K \quad (1)$$

La relación \preceq es un orden parcial en \mathbb{R}^2 si y solo si K es convexo y $K \cap (-K) = \{0\}$

Prueba:

\Rightarrow Para ver la convexidad, tomemos $u, v \in K$, luego para cada $t \in [0, 1]$ se tiene que $tu \in K$, así como también $(1-t)v \in K$. Note que $tu = tu - 0$ y $0 - (t-1)v = (1-t)v$, esto implica que $(t-1)v \preceq 0$ y $0 \preceq tu$, por la propiedad (3) del orden parcial tenemos que $(t-1)v \preceq tu$. Luego, $tu - (t-1)v = tu + (1-t)v \in K$, lo cual implica la convexidad de K . Es fácil ver que aplicando la condición (2) del orden parcial se tiene que $K \cap (-K) = \{0\}$.

\Leftarrow Para verificar las condiciones (1) y (2), utilizamos la hipótesis que $K \cap (-K) = \{0\}$. Finalmente la condición (3) es obtenida de la hipótesis de convexidad de K y de ser K también un cono.

□

Dado un orden parcial \preceq en \mathbb{R}^2 inducido por un cono K con interior no vacío, denotemos:

$$u \prec v \text{ (or } v \succ u \text{) if and only if } v - u \in \text{int}(K).$$

Ahora, basados en un orden parcial en \mathbb{R}^2 , definiremos tres clases de minimizadores. En efecto:

Definición 0.3. Sea I_C un subconjunto no vacío de \mathbb{R}^2

- a) $\bar{v} \in I_C$ es un mínimo pareto fuerte de I_C si $\bar{v} \preceq v$, $\forall v \in I_C$.
- b) $\bar{v} \in I_C$ es un mínimo pareto de I_C si $v \not\preceq \bar{v}$, $\forall v \in (I_C \setminus \{\bar{v}\})$.
- c) $\bar{v} \in I_C$ es un mínimo pareto débil de I_C si $v \not\prec \bar{v}$, $\forall v \in I_C$.

Comentario 0.4. Note que en la Definición 0.3, se extiende de manera natural a los minimizadores de \mathbb{R} , es decir que si $K = [0, +\infty[$, entonces a), b) y c) en la Definición 0.3 son equivalentes y corresponde al valor mínimo de $I_C \subset \mathbb{R}$.

Proposición 0.5. Sea I_C un subconjunto no vacío de \mathbb{R}^2 , $V = (\mathbb{R}^2 \setminus (-K)) \cup \{0\}$ y $W = \mathbb{R}^2 \setminus (-\text{int}(K))$.

1. \bar{v} es un mínimo Pareto fuerte de I_C si y solo si $I_C \subset (\bar{v} + K)$.
2. \bar{v} es un mínimo Pareto de I_C si y solo si $I_C \subset (\bar{v} + V)$.
3. \bar{v} es un mínimo Pareto débil de I_C si y solo si $I_C \subset (\bar{v} + W)$.

Prueba:

1. $\bar{v} \in I_C$ es un mínimo Pareto fuerte de I_C si y solo si $v - \bar{v} \in K \forall v \in I_C$ si y solo si $v \in \bar{v} + K \forall v \in I_C$ si y solo si $I_C \subset \bar{v} + K$.
2. $\bar{v} \in I_C$ es un mínimo Pareto de I_C si y solo si $\bar{v} - v \notin K \forall v \in I_C \setminus \{\bar{v}\}$ si y solo si $v - \bar{v} \notin -K \forall v \in I_C \setminus \{\bar{v}\}$ si y solo si $v - \bar{v} \in V = (\mathbb{R}^2 \setminus (-K)) \cup \{0\} \forall v \in I_C$ si y solo si $v \in \bar{v} + V \forall v \in I_C$ si y solo si $I_C \subset \bar{v} + V$.
3. $\bar{v} \in I_C$ es un mínimo Pareto débil de I_C si y solo si $v - \bar{v} \notin -\text{int}(K) \forall v \in I_C$ si y solo si $v - \bar{v} \in W = (\mathbb{R}^2 \setminus (-\text{int}(K))) \forall v \in I_C$ si y solo si $v \in \bar{v} + W \forall v \in I_C$ si y solo si $I_C \subset \bar{v} + W$.

□

Comentario 0.6. Note que $K \subset V \subset W$. Esto implica que cada mínimo Pareto fuerte es un mínimo Pareto y cada mínimo Pareto es un mínimo Pareto débil. En general lo recíproco no es cierto, para tal efecto, consideremos por ejemplo en \mathbb{R}^2 los conjuntos:

$$K = \{(x, y) : 0 \leq y \leq x\} \quad y$$

$$I_C = \{(x, 0) : x \geq 0\} \cup \{(0, x) : x \geq 0\}.$$

Entonces, denotando

$$\text{mpf}(I_C) \equiv \text{conjunto de mínimos pareto fuerte,}$$

$$\text{mp}(I_C) \equiv \text{conjunto de mínimos pareto,}$$

$$\text{mpd}(I_C) \equiv \text{conjunto de mínimos pareto débil,}$$

$$\text{mpf}(I_C) = \emptyset, \text{mp}(I_C) = \{(0, x) : x \geq 0\} \text{ y } \text{mpd}(I_C) = I_C.$$

3. El Problema PDN

El problema PDN consiste en:

$$\begin{array}{ll} \text{minimizar} & h(x, y) \\ \text{sujeto a:} & h_1(x, y) \leq 0 \\ & y \text{ es una solución de} \quad (2) \\ & \text{minimizar} & g(x, y) \\ & \text{sujeto a:} & g_1(x, y) \leq 0 \end{array}$$

donde h, h_1, g y g_1 son funciones dadas.

Comentario 0.7. El problema PDN, tal como su nombre lo indica se resuelve en dos niveles,

El primer nivel, llamado también el problema del líder consiste en minimizar

$$\{h(x, y(x)) : h_1(x, y(x)) \leq 0\},$$

donde $y(x)$ es la solución del segundo nivel dado x .

El segundo nivel, llamado también, el problema del seguidor y consiste en, dado x , minimizar $\{g(x, y) : g_1(x, y) \leq 0\}$. La solución en este nivel será denotada por $y(x)$.

Ahora, consideremos algunas definiciones que nos serán de utilidad posteriormente.

Definición 0.8. El conjunto de restricciones del problema PDN es definido como:

$$R := \{(x, y) : h_1(x, y) \leq 0, g_1(x, y) \leq 0\} \quad (3)$$

Definición 0.9. El conjunto factible del problema del seguidor es definido como:

$$V(x) := \{y : g_1(x, y) \leq 0\} \quad (4)$$

para cada x tal que $\{y : h_1(x, y) \leq 0\} \neq \emptyset$.

El siguiente conjunto sera utilizado en la siguiente definición:

$$SN(x) := \operatorname{argmin}\{g(x, w) : w \in V(x)\} \quad (5)$$

Definición 0.10. Se define la región inducida (ó conjunto de soluciones viable del problema de dos niveles) como:

$$RI := \{(x, y) : (x, y) \in R, y \in SN(x)\} \quad (6)$$

Comentario 0.11. Observe que el problema de dos niveles puede ser reformulado como:

$$\begin{array}{ll} \text{minimizar} & h(x, y) \\ \text{sujeto a} & (x, y) \in RI \end{array} \quad (7)$$

4. El Problema PMO asociado al problema PDN

Dado el problema PDN, definamos $F : R \rightarrow \mathbb{R}^2$ de la forma siguiente:

$$F(x, y) = \begin{bmatrix} h(x, y) \\ g(x, y) \end{bmatrix} \quad (8)$$

Luego, el Problema Multi-Objetivo, PMO, asociado al Problema PDN, es como sigue:

$$\begin{array}{ll} \text{minimizar} & F(x, y) \\ \text{sujeto a} & (x, y) \in R \end{array} \quad (9)$$

Considerando el siguiente cono:

$$K = \{u \in \mathbb{R}^2 : \forall i \in \{1, 2\}, u_i \geq 0\} \quad (10)$$

y el siguiente conjunto:

$$I_C = \{F(x, y) : (x, y) \in R\} \quad (11)$$

entonces de acuerdo a la Proposición 0.5, se tiene que:

$$V \setminus \{0\} = \{u \in \mathbb{R}^2 : \exists i \in \{1, 2\}, u_i > 0\}$$

$$W = \{u \in \mathbb{R}^2 : \exists i \in \{1, 2\}, u_i \geq 0\}$$

Definición 0.12. Consideremos el Problema PMO asociado al Problema PDN.

- $(\bar{x}, \bar{y}) \in R$ es una solución eficiente fuerte del Problema PMO si $F(\bar{x}, \bar{y})$ es un minimizador Pareto fuerte de I_C .
- $(\bar{x}, \bar{y}) \in R$ es una solución eficiente del Problema PMO si $F(\bar{x}, \bar{y})$ es un minimizador Pareto de I_C .
- $(\bar{x}, \bar{y}) \in R$ es una solución eficiente débil del Problema PMO si $F(\bar{x}, \bar{y})$ es un minimizador Pareto débil de I_C .

Proposición 0.13. 1. $(\bar{x}, \bar{y}) \in R$ es una solución eficiente fuerte del Problema PMO si y solo si se tiene que $h(x, y) \geq h(\bar{x}, \bar{y})$ y $g(x, y) \geq g(\bar{x}, \bar{y})$ $\forall (x, y) \in R$.

2. $(\bar{x}, \bar{y}) \in R$ es una solución eficiente del problema PMO si y solo si $\forall (x, y) \in R$, con $F(x, y) \neq F(\bar{x}, \bar{y})$, se tiene que $h(x, y) > h(\bar{x}, \bar{y})$ ó $g(x, y) > g(\bar{x}, \bar{y})$.

3. $(\bar{x}, \bar{y}) \in R$ es una solución eficiente débil del problema PMO si y solo si $\forall (x, y) \in R$ se tiene que $h(x, y) \geq h(\bar{x}, \bar{y})$ ó $g(x, y) \geq g(\bar{x}, \bar{y})$.

Prueba:

1. $(\bar{x}, \bar{y}) \in R$ es una solución eficiente fuerte del problema PMO si y solo si $F(\bar{x}, \bar{y})$ es un minimizador Pareto fuerte de I_C si y solo si $F(x, y) \in F(\bar{x}, \bar{y}) + K$ $\forall (x, y) \in R$ si y solo si $F(x, y) - F(\bar{x}, \bar{y}) \in K$ $\forall (x, y) \in R$ si y solo si $h(x, y) \geq h(\bar{x}, \bar{y})$ y $g(x, y) \geq g(\bar{x}, \bar{y})$ $\forall (x, y) \in R$.

2. $(\bar{x}, \bar{y}) \in R$ es una solución eficiente del problema PMO si y solo si $F(\bar{x}, \bar{y}) \in S$ es un minimizador Pareto de I_C si y solo si $I_C \subset F(\bar{x}, \bar{y}) + V$ si y solo si $F(x, y) - F(\bar{x}, \bar{y}) \in V$ $\forall (x, y) \in R$ si y solo si $\forall (x, y) \in R$ con $F(x, y) \in (I_C \setminus \{F(\bar{x}, \bar{y})\}) : F(x, y) - F(\bar{x}, \bar{y}) \in V \setminus \{0\}$ si y solo si $\forall (x, y) \in R$, con $F(x, y) \neq F(\bar{x}, \bar{y})$, se tiene que $h(x, y) > h(\bar{x}, \bar{y})$ ó $g(x, y) > g(\bar{x}, \bar{y})$.

3. $(\bar{x}, \bar{y}) \in R$ es una solución eficiente débil del problema PMO si y solo si $F(\bar{x}, \bar{y})$ es un minimizador Pareto débil de I_C si y solo si $I_C \subset f(\bar{x}, \bar{y}) + W$ si y solo si $F(x, y) - F(\bar{x}, \bar{y}) \in W$ $\forall (x, y) \in R$ si y solo si $h(x, y) \geq h(\bar{x}, \bar{y})$ ó $g(x, y) \geq g(\bar{x}, \bar{y})$ $\forall (x, y) \in R$.

□

5. Caracterización de las soluciones eficientes del Problema PMO

En esta sección caracterizaremos las soluciones del problema PMO, usando el formato de los problemas de equilibrio.

El problema de equilibrio consiste en:

Hallar $x \in C$ tal que $f(x, y) \geq 0$ para cada $y \in C$ (12)

donde C es un conjunto dado y $f : C \times C \rightarrow \mathbb{R}$ es una función dada. Es decir que un problema de equilibrio esta completamente definido por la función f y el conjunto C , por lo tanto $PE(f, C)$ denotara al problema 12.

Antes de caracterizar las diferentes soluciones, consideremos algunas definiciones previas.

$$D := \{x \in K : \sum_{i=1}^2 x_i = 1\} \quad (13)$$

$$\psi : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R} \text{ tal que } \psi(y) = \max_{z \in D} z^T y \quad (14)$$

$$\varphi : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R} \text{ tal que } \varphi(y) = \min_{z \in D} z^T y \quad (15)$$

Lema 0.14. Sean (x, y) and (w, z) dos puntos cualesquiera en R .

1. $F(x, y) \prec F(w, z)$ si y solo si $\psi(F(x, y) - F(w, z)) < 0$.
2. $F(x, y) \preceq F(w, z)$ si y solo si $\varphi(F(w, z) - F(x, y)) \geq 0$.
3. $F(x, y) \preceq F(w, z)$ si y solo si $\psi(F(x, y) - F(w, z)) \leq 0$.

Prueba: La demostración es una consecuencia directa de las definiciones del orden parcial y de las funciones ψ y φ . \square

Teorema 0.15. Consideremos el Problema PMO asociado al Problema PDN y consideremos también las funciones φ y ψ definidas anteriormente.

1. $\bar{u} = (\bar{x}, \bar{y}) \in R$ es una solución eficiente fuerte del Problema PMO si y solo si $\bar{u} = (\bar{x}, \bar{y}) \in R$ es una solución de $PE(f, R)$, donde f es definida por $f(u, v) := \varphi(F(v) - F(u)) \geq 0 \forall u := (x, y), v := (w, z) \in R$.
2. $\bar{u} = (\bar{x}, \bar{y}) \in R$ es una solución eficiente del Problema PMO si y solo si $\bar{u} = (\bar{x}, \bar{y}) \in R$ es una solución de $PE(f, R)$ tal que $f(\bar{u}, v) > 0 \forall v = (w, z) \in R$ para $F(v) \neq F(\bar{u})$, donde f es definida como $f(u, v) := \psi(F(v) - F(u))$ con $(u, v) \in R \times R$.
3. $\bar{u} = (\bar{x}, \bar{y}) \in R$ es una solución eficiente débil del Problema PMO si y solo si $\bar{u} \in R$ es solución de $PE(f, R)$, donde f es definida como $f(u, v) := \psi(F(v) - F(u))$ con $(u, v) \in R \times R$.

Más aún, si F es continua sobre R , entonces f satisface las siguientes propiedades:

1. $f(u, u) = 0, \forall u \in R$;
2. f es continua sobre $R \times R$;

Prueba: 1. Para demostrar que $f(\bar{u}, v) := \varphi(F(v) - F(\bar{u})) \geq 0 \forall v \in R$ use el item 2 del Lema 0.14 y la definición de φ .

2. $f(\bar{u}, v) := \psi(F(v) - F(\bar{u})) > 0 \forall v \in R$ con $F(v) \neq F(\bar{u})$ si y solo si $F(v) \not\preceq F(\bar{u}) \forall v \in R$ con $F(v) \neq F(\bar{u})$ (por el item 3 del Lema 0.14) si y solo si $F(\bar{u})$ es un minimizador Pareto de I_C (por el item b de la Definición 0.3) si y solo si \bar{u} es una solución eficiente del Problema PMO.

3. $\bar{u} \in R$ es una solución eficiente del Problema PMO si y solo si $F(\bar{u})$ es un minimizador Pareto de I_C (por el item c de la Definición 0.12) si y solo si $F(v) \not\preceq F(\bar{u}), \forall v \in R$ (por el item c de la Definición 0.3) si y solo si $\psi(F(v) - F(\bar{u})) \geq 0, \forall v \in R$ (por el item 1 del Lema 0.14) si y solo si $f(\bar{u}, v) \geq 0, \forall v \in R$.

La primera propiedad de f es evidente de la definición de f .

Para la segunda propiedad, tomemos $\{(u^k, v^k)\}_{k \in \mathbb{N}} \subset R \times R$ tal que $u^k \rightarrow \bar{u}$ y $v^k \rightarrow \bar{v}$. Puesto que D es compacto, entonces existe $\bar{z} \in D$ y $\{z^k\}_{k \in \mathbb{N}} \subset D$ tal que $f(\bar{u}, \bar{v}) = \bar{z}^T (F(\bar{u}) - F(\bar{v}))$ y $f(u^k, v^k) = (z^k)^T (v^k - u^k), \forall k \in \mathbb{N}$. Sea \hat{z} algún punto de acumulación de $\{z^k\}$, entonces existe $I \subset \mathbb{N}$ tal que $z^k \rightarrow \hat{z}$ cuando $k \rightarrow +\infty$ con $k \in I$. Así

$$\begin{aligned} & (z^k)^T (F(\bar{v}) - F(\bar{u})) - (z^k)^T (F(v^k) - F(u^k)) \\ & \leq f(\bar{u}, \bar{v}) - f(u^k, v^k) \\ & \leq (\bar{z})^T (F(\bar{v}) - F(\bar{u})) - (\bar{z})^T (F(v^k) - F(u^k)). \end{aligned}$$

Esto implica que, $[f(\bar{u}, \bar{v}) - f(u^k, v^k)] \rightarrow 0$ cuando $k \rightarrow +\infty$ con $k \in I$. \square

Comentario 0.16. El Teorema 0.15 nos dice que las soluciones (eficientes fuertes, eficientes y eficientes débiles) del Problema PMO son también soluciones de problemas de equilibrio y viceversa.

A partir de ahora denotemos por: EF al conjunto de soluciones eficientes fuertes, E al conjunto de soluciones eficientes y ED al conjunto de eficientes débiles del Problema PMO asociado al Problema PDN.

Corolario 0.17. Los conjuntos EF y ED son cerrados.

Teorema 0.18. Sea $(\bar{x}, \bar{y}) \in R$ una solución del siguiente problema:

$$\begin{aligned} & \text{minimizar } h(x, y) \\ & \text{sujeto a } (x, y) \in EF \end{aligned} \quad (16)$$

entonces, $(\bar{x}, \bar{y}) \in R$ es una solución del Problema PDN.

Comentario 0.19. El Teorema anterior nos dice que EF es una cota inferior para el conjunto de soluciones del Problema PDN. Por otro lado, sabemos que $EF \subset E \subset ED$. Por lo tanto podemos pensar que el conjunto ED podría ser una aproximación al conjunto de soluciones del Problema PDN.

El siguiente Teorema presenta nuevas caracterizaciones para las soluciones eficientes débiles del problema PMO y se basan sobre la función f del problema de Equilibrio.

Teorema 0.20. Sea $\bar{u} \in R$. Los siguientes enunciados son equivalentes:

1. $\bar{u} \in ED$.
2. \bar{u} es una solución de EP.
3. Si existe $v \in R$ tal que $F(v) \preceq F(\bar{u})$, entonces $f(\bar{u}, v) = 0$.
4. $\{v \in R : F(v) \preceq F(\bar{u})\} = \{v \in R : f(\bar{u}, v) = 0\}$.

Prueba:

- 1) \implies 2) Por el Teorema 0.15, tenemos que (1) implica (2).
- 2) \implies 3) Tomemos $v \in R$ tal que $F(v) \preceq F(\bar{u})$. Esto implica que $f(\bar{u}, v) \leq 0$. Pero, como \bar{u} es una solución de EP, entonces $f(\bar{u}, v) \geq 0$. Así $f(\bar{u}, v) = 0$.
- 3) \implies 4) Tome $v \in \{w \in R : F(w) \preceq F(\bar{u})\}$. Esto implica que $F(w) \preceq F(\bar{u})$. Así, $f(\bar{u}, v) = 0$. Para la recíproca, tomemos $v \in \{w \in R : f(\bar{u}, w) = 0\}$, then $z^T(F(w) - F(\bar{u})) \leq 0 \forall z \in D$. Esto implica que $(F(\bar{u}) - F(w)) \in K$ y por lo tanto $F(v) \preceq F(\bar{u})$.
- 4) \implies 1) Supongamos que \bar{u} no es una solución de EP. Entonces existe $v \in R$ tal que $f(\bar{u}, v) = \sup_{z \in D} z^T(F(v) - F(\bar{u})) < 0$. Como D es compacto, se tiene que $F(v) \prec F(\bar{u})$. Esto implica que $F(v) \preceq F(\bar{u})$, luego $f(\bar{u}, v) = 0$. Lo cual es una contradicción, por lo tanto \bar{x} es una solución de EP.

□

Finalmente, introducimos un nuevo tipo de solución para el Problema PDN, al cual llamaremos solución eficiente débil.

Definición 0.21. Se dice que $(\bar{x}, \bar{y}) \in R$ es una solución eficiente débil del problema de dos niveles si $(\bar{x}, \bar{y}) \in R$ es un minimizador de h sobre el conjunto de soluciones eficientes débiles del Problema PMO asociado al Problema PDN.

Teorema 0.22. Si R es compacto y las funciones h y g son continuas en R , entonces el Problema PDN admite soluciones eficientes débiles.

Prueba: Sabemos que si las funciones h y g son continuas, entonces ED es cerrado. Como $ED \subset R$, entonces ED es compacto. Finalmente, por Weierstrass, h alcanza su mínimo en ED. □

6. Conclusiones

El Problema PDN, es un problema muy difícil, incluso para el caso lineal. En este trabajo introducimos una clase de soluciones aproximadas para este problema. Decimos aproximadas, porque esta aproximación es basada en el hecho que toda solución eficiente fuerte es solución del Problema PDN y toda solución eficiente débil es una aproximación al conjunto de soluciones eficientes fuertes. En los subsiguientes trabajos trataremos el caso lineal y el caso cuadrático, para finalmente tratar el caso no lineal.

1. Blum, E., and Oettli, W., *From Optimization and Variational Inequalities to Equilibrium Problems*, The Mathematics Student, **63** (1994) 123–145.
2. A.N. Iusem, W. Sosa, *New existence results for equilibrium problems*, Nonlinear Analysis **52** (2003) 621-635.
3. A. N. Iusem, G. Kassay and W. Sosa, *On certain conditions for the existence of solutions of equilibrium problems*, To appears in Mathematical Programming.
4. Raupp, F. M. P., and Sosa, W., *An analytic center cutting*

plane algorithm for finding equilibrium points. To appears in RAIRO.

5. W. Sosa and Fernanda M. P. Raupp, *A new approach to multicriteria optimization problems*, Numerical Algorithms, **35** (2004) 233-247.
6. J. E. Martinez Legaz and W. Sosa, *Duality for Equilibrium Problems*, To appears in Journal of Global Optimization.
7. Raupp, F. M. P., and Sosa, W., *Optimization over weak efficient sets*, To appears in Optimization

La Matriz de Feynman del Oscilador Armónico

José Reyes Portales[‡], Holger G. Valqui
 Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería
 E-mail: [‡]Pepemahatma@hotmail.com

Recibido el 10 abril del 2006; aceptado el 24 de abril del 2006

La ecuación de Schrödinger permite determinar el estado de un sistema físico, SF, en cualquier instante t , expresado por una función de onda Ψ_t cuando se conoce el estado Ψ_{t_0} del SF en un instante anterior $t_0 < t$. Feynman inventó otro camino para determinar Ψ_t a partir de un estado anterior Ψ_{t_0} , recurriendo al lagrangeano clásico del SF. Dicho lagrangeano clásico permite construir una matriz $K(t, t_0)$, de manera que $\Psi_t = K(t, t_0)\Psi_{t_0}$. La construcción de la matriz $K(t, t_0)$; es decir, de sus elementos $K(t, x; t_0, x_0) \equiv K(t, t_0)_{xx_0}$, exige un proceso de integración muy especial que solamente es analíticamente realizable en contados casos, como son el de la partícula libre y el del oscilador armónico. Aquí, luego de consideraciones introductorias, presentamos los detalles del cálculo analítico de la matriz de Feynman para el oscilador armónico.

Palabras claves: Integrales por caminos de Feynman, propagador, función de Green, oscilador armónico.

The Schrödinger equation allows us to determine the state of a physical system, PS, at any time, expressed by a wave function Ψ_t when the state Ψ_{t_0} of the PS is known at previous time $t_0 < t$. Feynman invented another way to determine Ψ_t from a previous state Ψ_{t_0} , using the classic lagrangian of the PS. This classic lagrangian allows to build a matrix $K(t, t_0)$, such that $\Psi_t = K(t, t_0)\Psi_{t_0}$. The building of the matrix $K(t, t_0)$, this is, of its elements $K(t, x; t_0, x_0) \equiv K(t, t_0)_{xx_0}$ demands a very special integration process that can only be analytically solved in few cases, like that of the free particle and the harmonic oscillator. Here, after introductory considerations, we present the details of the analytic calculus of the Feynman's matrix for the harmonic oscillator.

Keywords: Integrals by Feynman's paths, propagator, Green's function, harmonic oscillator.

Como es sabido, el estado Ψ_t de un sistema Físico, SF, en un instante t , queda determinado como solución de la ecuación de Schrödinger,

$$\frac{-\hbar}{2m} \nabla^2 \Psi_t + V \Psi_t + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi_t}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

La solución de Ψ_t queda determinada (por las condiciones de contorno del problema y) por el estado Ψ_{t_0} del SF en un instante anterior t_0 .

La ecuación diferencial de Schrödinger puede ser transformada en una ecuación integral, para la cual existe una "función de Green", $K(t, x; t_0, x_0)$ (donde ésta es cero para $t < t_0$), tal que:

$$\Psi_t(x) = \int dx_0 K(t, x; t_0, x_0) \Psi_{t_0}(x_0) \quad (2)$$

Considerando que Ψ_t es un vector (de índice continuo) cuya x -ésima componente es $\Psi_t(x)$, entonces la función de Green puede considerarse como elemento (x, x_0) -ésimo de una matriz $K(t, t_0)$, de manera que la ecuación integral puede ser escrita simplemente como:

$$\Psi_t = K(t, t_0) \Psi_{t_0} \quad (3)$$

de donde para $t_1 < t_2 < t_3$, podemos escribir,

$$\Psi_{t_3} = K(t_3, t_2) \Psi_{t_2}$$

$$\Psi_{t_2} = K(t_2, t_1) \Psi_{t_1}$$

$$\Psi_{t_3} = K(t_3, t_1) \Psi_{t_1}$$

con lo cual se verifica que:

$$K(t_3, t_1) = K(t_3, t_2) K(t_2, t_1) \quad (4)$$

¿Cómo construir la matriz $K(t, t_0)$? Para construir la matriz (3), Feynman postuló que sus elementos de matriz se obtenían de:

$$K(t, x; t_0, x_0) = \sum_q \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S(q) \right\} \quad (5)$$

donde la suma es realizada considerando todas las posibles trayectorias matemáticas (continuas y diferenciables), que conectan los puntos crono-espaciales (t_0, x_0) y (t, x) , de manera que $q(t_0) = x_0$, $q(t) = x$; la funcional $S(q)$ es la (integral de) Acción correspondiente a la trayectoria (matemática) q , es decir:

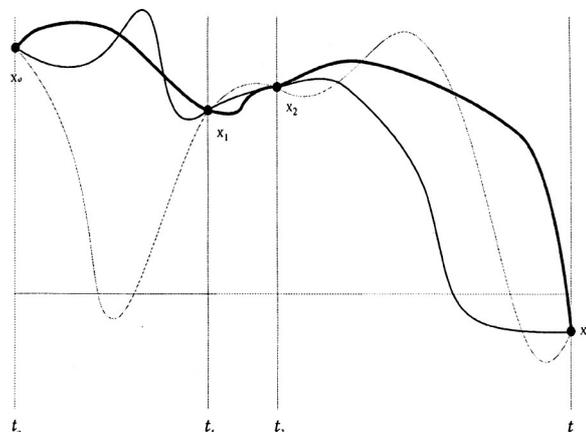


Figura 1. Se muestran 3 de las infinitas trayectorias que, conectando (t, x) con (t_0, x_0) , pasan por los puntos crono-espaciales interiores cualesquiera, (t_1, x_1) y (t_2, x_2) .

$$S(q) = \int_{t_0}^t d\theta L(\theta, q(\theta), \dot{q}(\theta)) \quad (6)$$

donde L es el campo lagrangeano del correspondiente SF. Nótese que en (5) se trata de una "suma" de números complejos unitarios; y que todos dichos números complejos aparecen con un mismo coeficiente igual a la unidad.

Es claro que entre todas las trayectorias también estará la trayectoria clásica que da a la Acción (clásica) un valor extremal; pero en (5) esta trayectoria clásica es tratada igual que cualquiera de las otras trayectorias. En la Figura 1 se muestran 3 de las (super)infinitas trayectorias que conectan los puntos crono-espaciales (t, x) y (t_0, x_0) . Si consideramos dos puntos crono-espaciales (t_1, x_1) y (t_2, x_2) , con $t_2 - t_1 = \varepsilon$, suficientemente pequeño, y bajo las condiciones de que cada trayectoria es continua y diferenciable, podemos aproximar:

$$q(t^*) = \frac{x_1 + x_2}{2}, \quad \dot{q}(t^*) = \frac{x_2 - x_1}{\varepsilon}$$

Para :

$$t^* = \frac{t_1 + t_2}{2}$$

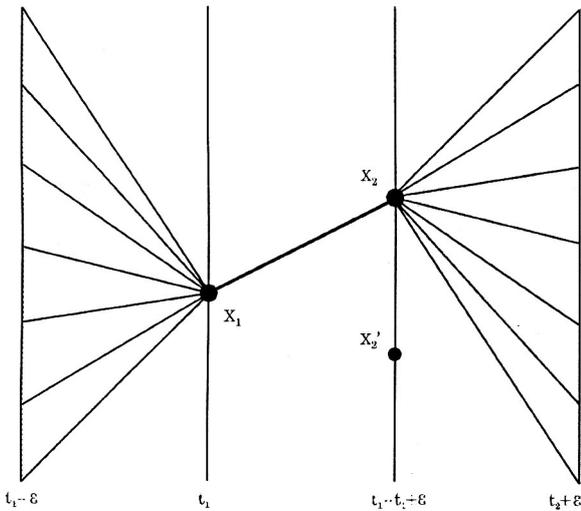


Figura 2. De acuerdo con la aproximación según la cual, con $t^* = (t_1 + t_2)/2$, se realiza el siguiente reemplazo $q(t^*) = (x_1 + x_2)/2$, $\dot{q}(t^*) = (x_2 - x_1)/(t_2 - t_1)$. Entonces todas las trayectorias que pasan por los puntos crono-espaciales (t_1, x_1) y (t_2, x_2) coincidirán en dicho tramo. Esto supone que la diferencia $t_2 - t_1 = \varepsilon$ es suficientemente pequeña. Nótese que lo mismo sucederá, por ejemplo, con los puntos (t_1, x_1) y (t_2, x'_2) donde x'_2 es cualquier punto de la recta espacial construida para el instante t_2 , como se muestra.

Como consecuencia de la aproximación anterior, todas las trayectorias que, conectando los puntos (t, x) y (t_0, x_0) , pasan por los puntos (muy vecinos temporalmente, $\varepsilon \approx 0$) (t_1, x_1) y $(t_1 + \varepsilon, x_2)$, coincidirán en dicho intervalo; lo cual deberá ser tenido en cuenta cuando

se requiera que las integrales (de la suma) sean convergentes.

Si ahora partimos el intervalo (t_0, t) en N sub-intervalos de igual longitud, (t_{k-1}, t_k) , con

$$t_k - t_{k-1} = \varepsilon = \frac{t - t_0}{N},$$

entonces en cada sub-intervalo (para N muy grande ó $\varepsilon \approx 0$) las trayectorias pueden ser reemplazadas por segmentos de rectas, como se muestra en la Figura 2. Consecuentemente, las trayectorias que conectan a los puntos (t, x) y (t_0, x_0) quedan aproximadas por trayectorias poligonales (sin que, en la integración, tengan mayor incidencia los puntos en los que la velocidad es discontinua). Así podemos escribir:

$$\begin{aligned} S(q) &= \sum_{k=1}^N \int_{t_{k-1}}^{t_k} d\theta L(\theta, q(\theta), \dot{q}(\theta)) \\ &\approx \sum_{k=1}^N \int_{t_{k-1}}^{t_k} d\theta L\left(\frac{t_k + t_{k-1}}{2}, \frac{x_k + x_{k-1}}{2}, \frac{x_k - x_{k-1}}{\varepsilon}\right) \\ &\approx \sum_{k=1}^N \varepsilon L\left(\frac{t_k + t_{k-1}}{2}, \frac{x_k + x_{k-1}}{2}, \frac{x_k - x_{k-1}}{\varepsilon}\right) \end{aligned}$$

Con lo cual obtendremos:

$$K_N(t, x; t_0, x_0) \equiv \sum_q \exp \left[-\frac{i\varepsilon}{\hbar} \sum_{k=1}^N L\left(\frac{t_k + t_{k-1}}{2}, \frac{x_k + x_{k-1}}{2}, \frac{x_k - x_{k-1}}{\varepsilon}\right) \right] \quad (7)$$

donde, si existe el límite indicado, deberá cumplirse que:

$$K_N(t, x; t_0, x_0) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} K(t, x; t_0, x_0) \quad (8)$$

Téngase presente que en la suma (7) las trayectorias q son poligonales, y que:

$$\{N \rightarrow \infty\} \Leftrightarrow \{\varepsilon \rightarrow 0\}$$

A continuación procederemos a expresar lagrangeanos del tipo:

$$L(\theta, x, v) = Av^2 + Bx^2,$$

donde A, B son ciertas constantes, como suma de dos lagrangeanos. Sobre una trayectoria q tendremos que:

$$l(\theta) = L(\theta, q(\theta), \dot{q}(\theta)) = A\dot{q}(\theta)^2 + Bq(\theta)^2$$

Si q_{cla} es la trayectoria clásica (donde la funcional de Acción toma un valor extremal), definimos una trayectoria desplazada:

$$\eta(\theta) = q(\theta) - q_{cla}(\theta)$$

Siendo así, tenemos entonces:

$$\begin{aligned} l(\theta) &= A[\dot{\eta}(\theta) + \dot{q}_{cla}(\theta)]^2 + B[\eta(\theta) + q_{cla}(\theta)]^2 \\ &= A\dot{q}_{cla}^2(\theta) + Bq_{cla}^2(\theta) + A\dot{\eta}^2(\theta) + B\eta^2(\theta) \\ &\quad + 2A\dot{\eta}(\theta)\dot{q}_{cla}(\theta) + 2B\eta(\theta)q_{cla}(\theta) \end{aligned}$$

Definiendo:

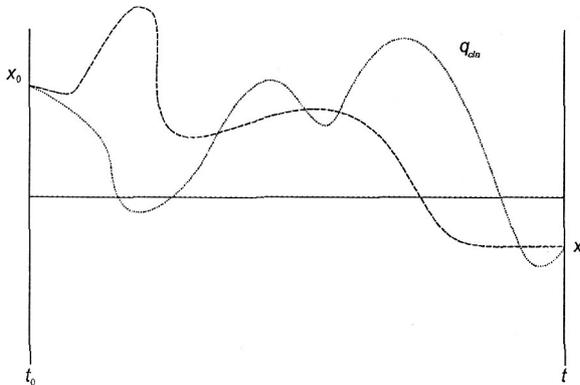
$$\begin{aligned} L_{cla}(\theta, q_{cla}(\theta), \dot{q}_{cla}(\theta)) &= A \dot{q}_{cla}^2(\theta) + B q_{cla}^2(\theta) \\ L_{tras}(\theta, \eta(\theta), \dot{\eta}(\theta)) &= A \dot{\eta}^2(\theta) + B \eta^2(\theta) \\ r(\theta) &= 2 A \dot{\eta}(\theta) \dot{q}_{cla}(\theta) \\ s(\theta) &= 2 B \eta(\theta) q_{cla}(\theta) \end{aligned} \quad (9)$$

Tendremos que:

$$L = L_{cla} + L_{tras} + r + s. \quad (10)$$

Como se muestra en [4], (pág. 60), y en el Apéndice B, la suma de las integrales de r y s es nula. Esto permite que la función lagrangeana se pueda escribir como la suma de *dos lagrangeanos independientes* y, correspondientemente, la funcional de Acción se pueda escribir como la suma de dos funcionales independientes.

a)



b)

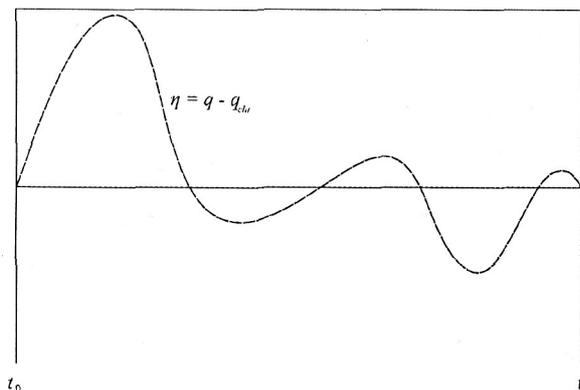


Figura 3. En a) se muestra a la función $\eta = \eta(\theta)$ y $q_{cla} = q_{cla}$ respectivamente. Luego, en b) se tiene a la función resultante $\eta = q - q_{cla}$; es decir, $\eta(\theta) = q(\theta) - q_{cla}(\theta)$, para $t_0 \leq \theta \leq t$; la cual debe satisfacer lo siguiente: $\{q(t_0) = x_0, q(t) = x\} \iff \{\eta(t_0) = 0, \eta(t) = 0\}$

Este último hecho permitirá, a su vez, que los elementos de la matriz $K(t, t_0)$ se puedan escribir como el producto de dos factores, lo que simplificará el cálculo de dichos elementos de matriz. Así, a partir de:

$$L = L_{cla} + L_{tras}$$

obtenemos enseguida que:

$$S(q) = S(q_{cla}) + S_{tras}(\eta)$$

Luego, podemos escribir:

$$\begin{aligned} K(t, x; t_0, x_0) &= \sum_q \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S(q) \right\} \\ &= \sum_{\eta} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S_{cla}(q) + \frac{i}{\hbar} S_{tras}(\eta) \right\} \\ &= \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S(q_{cla}; t, t_0) \right\} \sum_{\eta} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S_{tras}(\eta; t, t_0) \right\} \end{aligned} \quad (11)$$

Si, para $x_1 = q_{cla}(t_1) + y_1$, $x_2 = q_{cla}(t_2) + y_2$, definimos:

$$J(t_2, x_2; t_1, x_1) = \sum_{\eta} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S_{tras}(\eta; t_2, t_1) \right\}$$

entonces podemos verificar que:

$$\text{i } K(t_2, x_2; t_1, x_1) = \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S(q_{cla}; t_2, t_1) \right\} J(t_2, y_2; t_1, y_1)$$

$$\text{ii } K(t, x; t_0, x_0) = \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S(q_{cla}; t, t_0) \right\} J(t, 0; t_0, 0)$$

$$\begin{aligned} \text{iii } \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 K(t_3, x_3; t_2, x_2) K(t_2, x_2; t_1, x_1) &= \\ &= \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S(q_{cla}; t_3, t_1) \right\} \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} dy_2 J(t_3, y_3; t_2, y_2) J(t_2, y_2; t_1, y_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{iv } \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 dx_2 \dots dx_{N-1} \prod_{k=1}^N K(t_k, x_k; t_{k-1}, x_{k-1}) &= \\ &= \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S(q_{cla}; t, t_0) \right\} \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} dy_1 dy_2 \dots dy_{N-1} \prod_{k=1}^N J(t_k, y_k; t_{k-1}, y_{k-1}) \end{aligned}$$

Por otra parte, las funciones η , que se anulan en los extremos, $\eta(t_0) = \eta(t) = 0$, pueden ser desarrolladas en el intervalo (t_0, t) como una serie de senos:

$$\eta(\theta) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \text{sen}(k\pi\theta/T), \text{ donde } T = t - t_0 \quad (12)$$

Es decir, en el espacio de las funciones continuas y diferenciables en el intervalo (t_0, t) , cada función queda caracterizada por el (conjunto ordenado) vector infinito-dimensional $(a_1, a_2, \dots, a_k, \dots)$; y para obtener todas las funciones η debemos considerar todos los posibles vectores, es decir, todos los posibles valores de cada a_k , donde $-\infty < a_k < \infty$. También tendremos:

$$\dot{\eta}(\theta) = \sum_{k=1}^{\infty} (k/T) a_k \cos(k\pi\theta/T) \quad (13)$$

Por otra parte, teniendo presente que :

$$\int_0^T d\theta \operatorname{sen}(j\pi\theta/T) \operatorname{sen}(k\pi\theta/T) = \int_0^T d\theta \cos(j\pi\theta/T) \cos(k\pi\theta/T) = (T/2)\delta_{jk}$$

Entonces para η^2 y $\dot{\eta}^2$ obtenemos:

$$\int_{t_0}^t d\theta \eta^2(\theta) = (T/2) \sum_k a_k^2$$

$$\int_{t_0}^t d\theta \dot{\eta}^2(\theta) = (T/2) \sum_k (k\pi/T)^2 a_k^2$$

Esto, con (9), nos permite escribir:

$$S_{tras}(\eta, t, t_0) = \int_{t_0}^t d\theta \{A\dot{\eta}^2(\theta) + B\eta^2(\theta)\}$$

$$= (T/2) \sum_k \{B + A(k\pi/T)^2\} a_k^2 \quad (14)$$

Para construir $J(t, 0; t_0, 0)$ debemos considerar todas las funciones η , según (14) tendremos:

$$J(t, 0; t_0, 0) = \sum_{\eta} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S_{tras}(\eta; t, t_0) \right\}$$

$$= \sum_{(a_1, a_2, \dots, a_k, \dots)} \exp \left\{ \left(\frac{iT}{2\hbar} \right) \sum_k \left[B + A \left(\frac{k\pi}{T} \right)^2 a_k^2 \right] \right\}$$

Es decir, puesto que los coeficientes a_k representan a números reales, tendremos:

$$J(t, 0; t_0, 0) = \lim_{M \rightarrow \infty} \int da_1^* da_2^* \dots da_M^* \times$$

$$\times \exp \left\{ \left(\frac{iT}{2\hbar} \right) \sum_{k=1}^M \left[\{B + A \left(\frac{k\pi}{T} \right)^2\} a_k^2 \right] \right\}$$

donde $a_k^* = r_k a_k$, siendo los r_k ciertos coeficientes que, como veremos más adelante, garantizan la existencia del límite indicado. Entonces, con:

$$J_M \equiv \prod_{k=1}^M \left[r_k \int da_k \exp \left\{ \left(\frac{iT}{2\hbar} \right) \left[B + A \left(\frac{k\pi}{T} \right)^2 \right] a_k^2 \right\} \right]$$

Podemos escribir:

$$J(t, 0; t_0, 0) = \lim_{M \rightarrow \infty} J_M \quad (15)$$

Calculemos :

$$I_k = \int da_k \exp \left\{ \left(\frac{iT}{2\hbar} \right) \left[B + A \left(\frac{k\pi}{T} \right)^2 \right] a_k^2 \right\}$$

$$= \left[\left(\frac{iT}{2\hbar} \right) B + A \left(\frac{k\pi}{T} \right)^2 \right]^{-1/2}$$

que, en el caso particular,

$$A = m/2$$

$$B = -mw^2/2 \rightarrow B/A = -w^2$$

toma la forma:

$$I_k = \left[\left(\frac{iTA}{2\hbar} \right) - \left\{ w^2 + \left(\frac{k\pi}{T} \right)^2 \right\} \right]^{-1/2}$$

$$= \left[\left(\frac{iA\pi}{2\hbar T} \right) k^2 \left\{ 1 - \left(\frac{wT}{k\pi} \right)^2 \right\} \right]^{-1/2}$$

$$= \left(\frac{im\pi}{4\hbar T} \right)^{1/2} k \left\{ 1 - (wT)^2 (k\pi)^2 \right\}^{-1/2}$$

Con lo cual podemos escribir:

$$J_M = \prod_{k=1}^M (r_k I_k) = \prod_{k=1}^M r_k k \left(\frac{im\pi}{4\hbar T} \right)^{1/2} \left[1 - \left(\frac{wT}{k\pi} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (16)$$

Para hallar la forma de r_k , tengamos presente que para el propagador K_o de la partícula libre se tiene lo siguiente:

$$K_0(t, x; t_0, x_0) = \left[\frac{m}{2\pi i \hbar T} \right]^{1/2} \exp \left\{ \frac{i\hbar}{i} S_0(q_{cl}; t, t_0) \right\}$$

Es decir, también debería cumplirse que:

$$J_0(t, 0; t_0, 0) = \lim_{M \rightarrow \infty} \prod_{k=1}^M \left\{ r_k k \left(\frac{im\pi}{4\hbar T} \right)^{1/2} \left[1 - \left(\frac{wT}{k\pi} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}$$

con $w = 0$. Por tanto, deberá cumplirse que:

$$\lim_{M \rightarrow \infty} \prod_{k=1}^M \left[r_k k \left(\frac{im\pi}{4\hbar T} \right)^{1/2} \right] = \left[\frac{m}{2\pi i \hbar T} \right]^{1/2}$$

Lo anterior, indica que conviene elegir:

$$r_k = \left(\frac{1}{k} \right) \left[\left(\frac{4\hbar T}{im\pi} \right)^{1/2} \right] \left[\frac{m}{2\pi i \hbar T} \right]^{1/2M}$$

Reemplazando en (16) la expresión exigida para los coeficientes r_k , tendremos:

$$J_M = \prod_{k=1}^M \left(\frac{m}{2\pi i \hbar T} \right)^{1/2M} \left[1 - \left(\frac{wT}{k\pi} \right)^2 \right]^{-1/2}$$

$$J_M = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar T} \right)^{1/2} \prod_{k=1}^M \left[1 - \left(\frac{wT}{k\pi} \right)^2 \right]^{-1/2}$$

de donde:

$$J(t, 0; t_0, 0) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar T} \right)^{1/2} \left[\lim_{M \rightarrow \infty} \prod_{k=1}^M \left\{ 1 - \left(\frac{wT}{k\pi} \right)^2 \right\}^{-1/2} \right] \quad (17)$$

Con el objeto de calcular el último corchete de la ecuación (17), consideremos que la función

$$g(z) = \text{sen}(z)/z$$

satisface las condiciones mencionadas en el apéndice A, y sus ceros simples se encuentran en los puntos $-j\pi$ y $j\pi$ para $j = 1, 2, 3, \dots$. Además $g(0) = 1$, $g'(0) = 0$; entonces podemos escribir:

$$\left(\frac{\text{sen}(z)}{z}\right) = \prod_{j=1}^{\infty} \left[\left(1 + \frac{z}{j\pi}\right) \exp\left(-\frac{z}{j\pi}\right) \right] \times \\ \times \left[\left(1 - \frac{z}{j\pi}\right) \exp\left(\frac{z}{j\pi}\right) \right] = \prod_{j=1}^{\infty} \left[1 - \left(\frac{z}{j\pi}\right)^2 \right]$$

Aplicando el teorema mencionado tendremos:

$$J(t, 0; t_0, 0) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar T}\right)^{1/2} \left[\frac{\text{sen}(wT)}{wT}\right]^{-1/2} \\ = \left(\frac{mw}{2\pi i \hbar \text{sen}(wT)}\right)^{1/2}$$

que reemplazado en (ii) da el propagador buscado:

$$K(t, x; t_0, x_0) = \exp\left\{\frac{i}{\hbar} S(q_{cl}; t, t_0)\right\} \left(\frac{wT}{\text{sen}(wT)}\right)^{1/2}$$

Por otra parte se tiene que el valor extremal de la acción (Apéndice D) para el oscilador armónico, viene dado por:

$$S(q_{cl}; t, t_0) = \left(\frac{mw}{2\text{sen}(wT)}\right) [(x^2 + x_0^2) \cos(wT) - 2x_0x] \quad (18)$$

Entonces finalmente:

$$K(t, x; t_0, x_0) = \left(\frac{mw}{2\pi i \hbar \text{sen}(wT)}\right)^{1/2} \times \\ \exp\left[\left(\frac{imw}{2\hbar \text{sen}(wT)}\right) \{(x^2 + x_0^2) \cos(wT) - 2x_0x\}\right] \quad (19)$$

Para verificar numéricamente la validez de la expresión obtenida (19) consideramos lo siguiente:

a) La función

$$\Psi(t, x) = \exp\left\{-\frac{mwx^2}{2\hbar} + i\frac{wt}{2}\right\}$$

satisface la ecuación de Schrödinger para el caso del potencial $V(x) = (m/2)\omega^2 x^2$.

b) La ecuación de Schrödinger transforma la función $\Psi(0, x)$ en la función $\Psi(t, x)$. Este mismo resultado

deberá obtenerse usando el correspondiente propagador de Feynman,

$$\Psi(t, x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx_0 K(t, x; 0, x_0) \Psi(0, x_0) \\ \approx \int_{-a}^a dx_0 K(t, x; 0, x_0) \Psi(0, x_0)$$

donde $(-a, a)$ es un intervalo fuera del cual los valores de $\Psi(0, a)$ son insignificantes; y, posteriormente, los valores de la función resultante, $\Psi(t, x)$ también son insignificantes. Es decir, en el cálculo numérico deberá tenerse cuidado que el intervalo $(-a, a)$ sea lo suficientemente amplio.

CONCLUSIONES

Debido a que:

$$\left(\frac{m}{2}\right) \int_0^T dt \dot{q}_{cl}(t) \dot{\eta}(t) - \left(\frac{mw^2}{2}\right) \int_0^T dt q_{cl}(t) \eta(t) = 0$$

para $\eta(t) = \text{sen}(\lambda wt)$, se pudo escribir el propagador como suma de productos, donde uno de los factores, como se ve en (11), es una función exponencial de la Acción Clásica del oscilador.

La existencia del límite en la expresión (15) ha exigido la introducción de factores de convergencia r_k , cuyas formas se determinan aprovechando que el propagador de la partícula libre es conocido.

La fórmula (19), obtenida para el oscilador armónico ha sido numéricamente verificada comparando el resultado de aplicar las expresiones (2) y (19), con el conocido resultado que se obtiene de la ecuación de Schrödinger.

El propagador es, en realidad un elemento de una matriz continua $K(t_0, t_1)$, que transforma la función de estado inicial t_0 en la función de estado en el instante posterior t , $\Psi_t = K(t, t_0) \Psi_{t_0}$.

APENDICE A

En la referencia [3] (pag. 368), podremos encontrar el teorema del análisis complejo que dice: Sea $g(z)$ una función analítica en todo el plano complejo, con ceros simples en z_j . Si $g(z)$ cumple que:

$$\lim \left(\frac{g'(z)}{z}\right) \times g(z) \rightarrow 0 \text{ cuando } |z| \rightarrow \infty$$

entonces se puede escribir:

$$g(z) = g(0) \exp\left\{\left(\frac{z g'(0)}{g(0)}\right) + \sum_{k=1}^{\infty} \left[\ln\left(1 - \frac{z}{z_k}\right) + \frac{z}{z_k}\right]\right\} \\ = g(0) \exp\left\{\frac{z g'(0)}{g(0)}\right\} \times \prod_{k=1}^{\infty} \left[\left(1 - \frac{z}{z_k}\right) \exp\left(\frac{z}{z_k}\right)\right]$$

Tabla 1. Cuadro comparativo entre las funciones de onda del oscilador armónico obtenida mediante la ecuación de Schrödinger y el propagador de Feynman, las cuales corresponden a $m = 1\text{kg}$, $w = 1\text{rad/s}$, $t = 1\text{s}$.

x (m)	Parte real Schrödinger	Parte real Feynman	Parte compleja Schrödinger	Parte compleja Feynman
1.0 E-17	5.4630150950E-01	5.4697296063 E-01	-2.9844587485 E-01	-2.9881269027E-01
0.9 E-17	5.9778492887E-01	5.9851965750 E-01	-3.2657139503 E-01	-3.2697277911 E-01
0.8 E-17	6.4794838370E-01	6.4874476756 E-01	-3.5397581536 E-01	-3.5441088180 E-01
0.7 E-17	6.9569478617E-01	6.9654985430 E-01	-3.8005979386 E-01	-3.8052691974 E-01
0.6 E-17	7.3991183598E-01	7.4082125070 E-01	-4.0421567826 E-01	-4.0471249379 E-01
0.5 E-17	7.7951430399E-01	7.7847239351 E-01	-4.2585060514 E-01	-4.2637401183 E-01
0.4 E-17	8.1348788860E-01	8.1448773456 E-01	-4.4441045900 E-01	-4.4495667734 E-01
0.3 E-17	8.4093220011 E-01	8.4196577700 E-01	-4.5940335471 E-01	-4.5996800059 E-01
0.2 E-17	8.6100341720 E-01	8.6215870700 E-01	-4.7042126068 E-01	-4.7099944851 E-01
0.1 E-17	8.7343266358 E-01	8.7450618600 E-01	-4.7715843882 E-01	-4.7774490722 E-01
0.0 E+00	8.7758256189 E-01	8.7866118560 E-01	-4.7942553860 E-01	-4.8001479346 E-01

APENDICE B

A partir de : $\frac{d}{dt}(\dot{q}\eta) = \dot{q}\dot{\eta} + \ddot{q}\eta$ y $\eta(0) = \eta(T) = 0$ obtendremos que:

$$\int_0^T dt \dot{q}\dot{\eta} = - \int_0^T dt \ddot{q}\eta$$

entonces:

$$\begin{aligned} \frac{m}{2} \int_0^T q_{cla}\dot{\eta}(t) - \frac{mw^2}{2} \int_0^T dt q_{cla}(t)\eta(t) = \\ = -\frac{m}{2} \int_0^T dt [q_{cla}\ddot{\eta}(t) + w^2 q_{cla}(t)\eta(t)] \eta(t) = 0 \end{aligned}$$

APENDICE C

Con respecto a la **tabla 1**, cabe recordar que la función de onda de Schrödinger para el oscilador es de la forma:

$$\begin{aligned} \Psi(t, x) = [\cos(\frac{wt}{2}) \exp(-\alpha x^2)] + \\ + i \left[\text{sen}\left(\frac{wt}{2}\right) \exp(-\alpha x^2) \right] \end{aligned} \quad (20)$$

donde $\alpha = mw/2\hbar$. Por otro lado, vía caminos de Feynman se tiene que:

$$\Psi(t, x) = \int_{-\infty}^{\infty} dz K(t, x, 0, z)\Psi(0, z) \quad (21)$$

donde:

$$\Psi(0, z) = \exp(-\alpha z^2)$$

$$K(t, x, 0, z) = A \exp \{ iB [(z^2 + x^2)\cos(wt) - 2zx] \}$$

$$A = \left[\frac{mw}{2i\hbar \text{sen}(wT)} \right]^{1/2}$$

$$B = \left[\frac{mw}{2\hbar \text{sen}(wT)} \right]$$

Es importante resaltar el hecho de que la función inicial $\Psi(0, x)$ es del tipo gaussiana, y ésta es diferente de cero sólo para cierto dominio simétrico,

$$[-1,00E - 16; 1,00E - 16] \quad (22)$$

con respecto al origen. Entonces si a esta última se le multiplica por la función oscilante respecto al eje x , tal como $K(t, x, 0, z)$, resulta hábil reemplazar los límites de integración $< -\infty, \infty >$ de la expresión (21) por (22).

Justamente bajo estas consideraciones se efectuó la integración numérica requerida, las cuales aparecen en la tabla 1.

APENDICE D

Valor extremal de la acción clásica para el oscilador armónico simple: Para la acción tenemos,

$$S(q; t, t_0) = \int_{t_0}^t dt L(q, \dot{q}, t)$$

en donde, la trayectoria $q : R \rightarrow R^n$ que conecta a los puntos cronoespaciales (t_0, x_0) y (t, x) previamente fijados. Entre todas las trayectorias posibles $q(t)$, la trayectoria clásica, q_{cla} , que da un valor extremal a la Acción, resulta ser de la forma:

$$q_{cla} = M \cos(wt + \delta) \quad (23)$$

donde se exige como antes, que ésta curva pase por los puntos crono-espaciales (t_0, x_0) y (t, x) ; esto es,

$$q_{cla}(t) = x = \cos(wt + \delta) \quad (24)$$

$$q_{cla}(t_0) = x_0 = \cos(wt_0 + \delta)$$

Así, la Acción queda expresada por:

$$\begin{aligned} S(q_{cla}; t, t_0) = \\ = \int_0^T dt \left[\left(\frac{-mw^2 M^2}{2} \right) \right] [\cos^2(wt + \delta)] \\ = \left[\left(\frac{-mw^2 M^2}{2} \right) \right] [\text{sen}(wT)] [\cos(wt + wt_0 + 2\delta)] \end{aligned} \quad (25)$$

donde, $T = t - t_0$. A partir de la expresión (24) se obtiene:

$$\cos(\omega t + \omega t_0 + 2\delta) = \left[\frac{x^2 + x_0^2}{M^2 \cos(\omega T)} \right] - \left[\frac{1}{\cos(\omega T)} \right] \quad (26)$$

Reemplazando (26) en (25):

$$S(q_{cl}; t, t_0) = \left[-\frac{m\omega}{2} \sin(\omega T) \right] \left[\frac{x^2 + x_0^2}{\cos(\omega T)} \right] + \left[\frac{m\omega^2 M^2}{2 \sin(\omega T) \cos(\omega T)} \right] \quad (27)$$

Ahora, a partir de (24) podemos conseguir una expresión explícita para M^2 :

$$x_0 = M \cos(\omega t_0) \cos(\delta) - M \sin(\omega t_0) \sin(\delta)$$

$$x = M \cos(\omega t) \cos(\delta) - M \sin(\omega t) \sin(\delta)$$

de donde:

$$x_0 \sin(\omega t) - x \sin(\omega t_0) = M \sin(\omega T) \cos(\delta)$$

$$x_0 \cos(\omega t) - x \cos(\omega t_0) = M \sin(\omega T) \sin(\delta)$$

Elevando al cuadrado y sumando miembro a miembro se obtiene:

$$M^2 = \left[\frac{1}{\sin(\omega T)} \right]^2 [x^2 + x_0^2 - 2x_0 x \cos(\omega T)] \quad (28)$$

Finalmente, insertando (28) en (27) :

$$S(q_{cl}; t, t_0) = \left[\frac{m\omega}{2 \sin(\omega T)} \right] [(x^2 + x_0^2) \cos(\omega T) - 2x_0 x] \quad (29)$$

1. R. Feynman A. Hibbs, quantum Mechanics and Path Integral Mc Graw-Hill, 1965.
2. H.G. Valqui, El problema de la integral de Feynman, Revici-

- uni, volumen 1, número 1, junio 1995.
3. Arfken, Mathematical Methods for Physicists.
4. R.P. Feynman, Statistical Mechanics a set of lectures.

DOSIMETRÍA PARA CAMPOS PEQUEÑOS DE ELECTRONES DE ALTA ENERGIA UTILIZANDO PELÍCULAS RADIOGRÁFICAS

Maria Giselle Bernui De Vivanco, Maria Elena Morales Landín, Augusto Cárdenas Retuerto
Instituto Nacional de Enfermedades Neoplásicas, "Dr. Eduardo Cáceres Graciani" (INEN)
Universidad Nacional de Ingeniería (UNI)
Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM)
E-mail: gisellebdv@hotmail.com

Recibido el 14 de Julio del 2006; aceptado el 21 de Julio del 2006

En nuestra institución hay una considerable cantidad de pacientes con carcinomas de piel, para los cuales, el tratamiento de radioterapia con campos pequeños de electrones de alta energía es una de las opciones mas comunes de tratamiento. La dosimetría mediante cámara de ionización en campos pequeños de electrones de alta energía, según lo especifican los protocolos internacionales de dosimetría, requiere de cámaras de ionización con características especiales; equipos con los que no contamos en nuestra institución. Esto nos pone en la necesidad de utilizar un método alternativo para realizar estas mediciones. El comportamiento lineal de las películas en electrones de energías mayores a los 250 keV hacen de la dosimetría de película una de las mejores opciones para realizar mediciones en campos pequeños de electrones de alta energía; tanto por su calidad de resultados, información que se dispone y bajo costo. Este trabajo tiene como objetivo proveer al departamento de radioterapia del Instituto Nacional de Enfermedades Neoplásicas "Dr. Eduardo Cáceres Graciani" (INEN) de un método práctico, seguro y económico para realizar la dosimetría de campos pequeños de electrones de alta energía; de tal manera que las recomendaciones internacionales para dosimetría de electrones de alta energía utilizando película sean aplicados teniendo en cuenta los recursos que disponemos, sin que eso implique que la calidad de los resultados obtenidos se vea afectada en forma desfavorable.

Palabras claves: Dosimetría en campos pequeños, dosimetría de electrones, dosimetría de electrones, radioterapia.

In our institution there is a considerable amount of patients suffering skin carcinomas, for which, the treatment using small fields of high energy electrons is a common option of treatment. The dosimetry using ionization chamber in small electron fields of high energy, according with the international protocols of dosimetry, requires of ionization chambers with special characteristics; equipment that our institution does not count; so it is necessary an alternative method to make these measurements. The linear behaviour of the electron films in energies greater than 250 keV; makes the film dosimetry one of the best options to make measurements in small electron fields of high energy; as much by its quality of results, information and low cost. The objective of this work is to provide to the Radiotherapy Department of the Instituto Nacional de Enfermedades Neoplásicas "Dr. Eduardo Cáceres Graciani" (INEN) a practical method, safe and economic to do the dosimetry of small electron fields of high energy; in a way that the international recommendations for dosimetry of electrons of high energy using film are applied considering the resources that are available, without implies that the quality of the results be affected in unfavourable form.

Key words: Small fields electron, electron dosimetry, film dosimetry, radiotherapy.

1. INTRODUCCIÓN

Se denomina campos pequeños de electrones a aquellos para los que la distancia del borde del campo al eje central es más pequeña que el rango práctico de los electrones en tejido. Los protocolos internacionales recomiendan medir el PDD, la penumbra y el factor de salida para cada campo pequeño de electrones utilizado en tratamientos de pacientes. Esto se debe a que en campos pequeños varia el PDD, trasladándose la posición del máximo más cerca a la superficie por la falta de equilibrio lateral [1,2,3,4]. La dosimetría con película radiográfica se realiza comúnmente con películas X-OMAT V; las cuales son especiales para este tipo de trabajo, pero costosas; en su lugar, se utilizo las películas KODAK EC, las cuales, a diferencia de las X-OMAT V no poseen envoltura. La lectura de la densidad óptica se realizo con un densitómetro de 2mm de resolución espacial. El fantoma utilizado en las dosimetrías de película es acrílico transparente, el cual es permisible de utilizar para energías de electrones tales $R_{50} = <4 \text{ g cm}^{-2}$ [2]. Antes de realizar la dosimetría de película en campos pequeños de electrones es necesario verificar que nuestro método de trabajo nos da resultados consistentes; es por ese

motivo que primeramente hacemos la dosimetría de película en tamaños de cono que pueden ser contrastados con dosimetría mediante cámara de ionización.

La cámara de ionización que utilizamos es una PTW 34001 (Roos). La cual posee una separación de electrodos de 2mm; lo cual representa su resolución espacial.

Una vez verificada la metodología, es decir, ver que la concordancia entre los valores obtenidos por ambos métodos (película y cámara de ionización) esta dentro del 3%, se realiza un caso modelo de dosimetría de película en un campo pequeños de electrones.

2. COMPARACION ENTRE LA DOSIMETRIA REALIZADA CON PELICULA Y CAMARA DE IONIZACION EN CAMPOS DE ELECTRONES DE ALTA ENERGIA

Las películas EC Film fueron cubiertas en el cuarto oscuro cuidadosamente con sobres de películas X-OMAT V, que anteriormente se utilizaron en nuestra institución. Como prioridad es necesario verificar la linealidad de la película con la dosis; para lo cual, expusimos películas de

manera perpendicular al eje del haz. El fantoma utilizado fue acrílico transparente, la película se colocó a una profundidad de 0.9 cm de acrílico, equivalente a 1 cm de agua. El resultado de estas exposiciones en medidas de densidad óptica (DO-velo) se puede ver en la figura 1.

En la figura 1, el velo restado de la DO puede ser confundido con el oscurecimiento generado por la radiación dispersa del cono; es por ese motivo, que la medida del velo se toma de la película expuesta a menor dosis. La primera conclusión que obtuvimos en este trabajo es que podemos utilizar las películas KODAK EC Film para dosimetría

relativa dentro de 47 cGy y 476 cGy, debido a que esta en su zona lineal. Otro punto de mucha importancia que podemos deducir de la grafica a la hora de exponer la película en forma paralela al haz para medir PDD, es la disminución de la dosis que recibe la película con la profundidad; por ejemplo si queremos observar el PDD hasta el 10% de dosis, la película debe ser expuesta a una dosis de 476 cGy en la profundidad del máximo de tal manera que en la profundidad del 10% reciba una dosis de 47 cGy y consecuentemente no pasemos el umbral de linealidad.

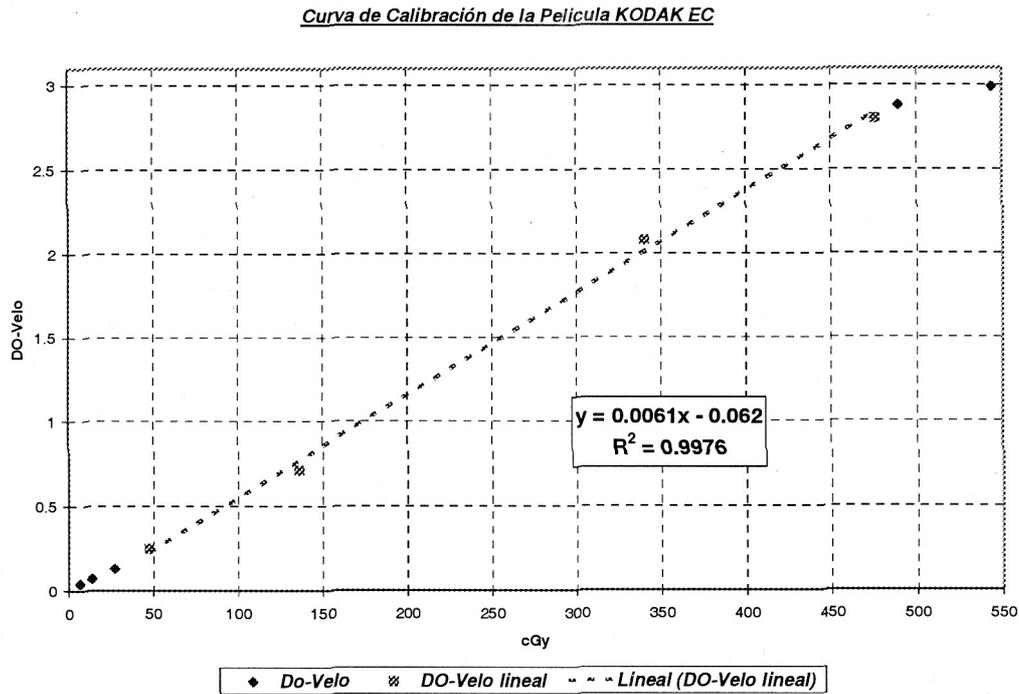


Figura 1. Curva de calibración de la película EC FILM realizada en el acelerador Lineal Mevatron. Energía de 5 MeV

Para observar el PDD del haz y el factor de salida ubicamos la película en forma paralela al haz, entre láminas de acrílico cuidando que el borde de la película coincida con el de la superficie del fantoma de acrílico, para lo cual, doblamos cuidadosamente los bordes del sobre de la película que sobresalen.

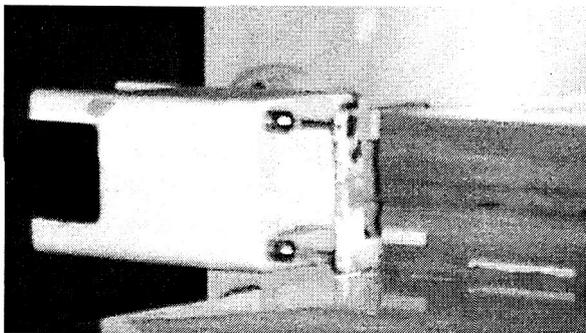


Figura 2. Exposición de película en forma paralela al haz con el cono de diez utilizando acrílico transparente como fantoma.

Expusimos la película a 400 UM con los conos de diez y de cinco por diferentes zonas de la película (ver figura 2).

Se midió la densidad óptica de la película tanto para la zona expuesta con el cono de cinco como el de diez.

Para medir el factor de salida dividimos la DO del máximo del cono de cinco con la del cono de 10 (se les resto el velo en ambos casos), y obtuvimos que la variación con respecto al valor hallado utilizando cámara de ionización es de 0.7%.

Expusimos otra película con cono de cinco en forma paralela al haz a una dosis de 447 cGy al máximo. En la gráfica 2 comparamos los PDD medidos con la cámara de ionización en agua y la densidad óptica obtenida en la película. Las profundidades de las medidas obtenidas con película radiográfica fueron corregidas por el cambio de material de fantoma [4].

Como se puede observar de los resultados anteriormente obtenidos la variación de los PDDs y factor de salida medidos con cámara de ionización y películas es mínima consecuentemente, se aplico este método para la dosimetría de campos pequeños de electrones de alta energía

Comparacion PDDs Camara de Ionizacion vs Pelicula KODAK EC

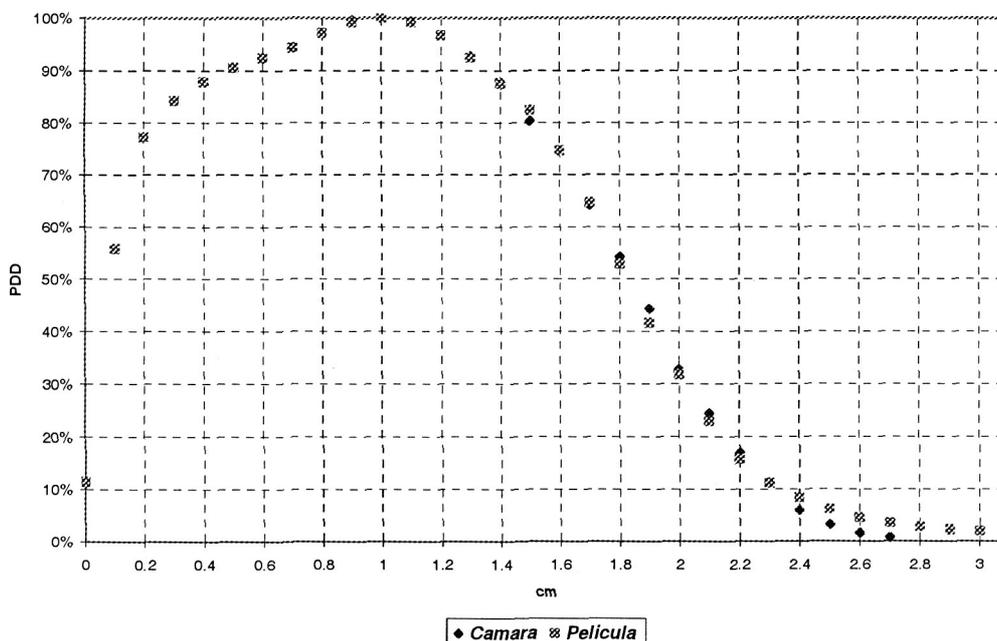


Figura 2. Porcentaje de Dosis en Profundidad con película y cámara de ionización. Medidas hechas en el acelerador lineal Mevatron con energía de 5 MeV y cono de 5.

Tabla 1. Comparación del Porcentaje de Dosis en Profundidad medido con la película y cámara de ionización

Prof. (cm)	Cono de 5		Variación
	PDD cámara (%)	PDD película (%)	
0.9	99.56%	99.25%	0.31%
1	100.00%	100.00%	0.00%
1.1	99.35%	99.19%	0.15%
1.3	92.72%	92.41%	0.31%
1.4	87.44%	87.63%	-0.19%
1.5	80.34%	82.40%	-2.06%
1.7	64.12%	64.70%	-0.58%
1.8	54.24%	52.98%	1.27%
1.9	44.28%	41.70%	2.58%
2	32.77%	31.75%	1.01%
2.1	24.46%	22.90%	1.56%
2.2	16.93%	15.80%	1.13%
2.4	5.98%	8.39%	-2.41%
2.5	3.19%	6.18%	-2.99%
2.6	1.56%	4.50%	-2.94%
2.7	0.74%	3.49%	-2.75%

3. CASO MODELO DE DOSIMETRIA DE CAMPO PEQUEÑO DE ELECTRONES DE ALTA ENERGIA UTILIZANDO PELÍCULAS EC - FILM

Como ejemplo se hizo la dosimetría de un campo irregular de la forma que se muestra en la figura 2. Las dimensiones del campo son 3.5 x 2.3 cm². El Rp en agua para electrones de 5 MeV es hallado de la pendiente de la curva de PDD medido con cámara de ionización con el cono de quince [6]. El valor del rango practico obtenido es de 2.35 cm. Por lo cual, el campo mencionado anteriormente cumple con la condición de campo pequeño de electrones.

Primeramente expusimos una película en forma paralela al haz con el cono de cinco y posteriormente la expusimos al campo irregular en otra zona de la misma película; Una vez revelada medimos la DO de los campos expuestos de la película. El factor de salida del campo irregular lo hallamos por la relación:

$$F_{ci} = F_{c5} (DO_{ci,max} - \text{velo}) / (DO_{c5,max} - \text{velo}) \quad (1)$$

donde F_{c5} es el factor de salida del cono de cinco. DO_{ci,max} y DO_{c5,max} son las densidades ópticas en el máximo del campo irregular y del campo de cono de cinco respectivamente.

El factor de salida del campo irregular obtenido de la formula (1) es de 0.41 cGy/um para un factor de salida de cono de cinco que es de 0.68 cGy/um.



Figura 3. Campo pequeño irregular utilizado como ejemplo de dosimetría de electrones de alta energía utilizando película.

El PDD del campo irregular y el de cono de cinco es presentado a continuación; las profundidades están corregidas por el factor de corrección de profundidad agua-acrílico.

4. ANALISIS DE RESULTADOS

La linealidad de la película en el rango de 47 cGy y 476 cGy nos permite utilizarla en este trabajo y posteriores dosimetrías con electrones de alta energía.

En este trabajo debemos tener en cuenta que las medidas de la DO en los primeros 5 mm de la película expuesta en forma paralela al haz no son validas; esto debido al aumento en la dispersión producida por el mayor número atómico de la emulsión con respecto al del fantoma [5].

Podemos observar en la figura 2 que los PDDs obtenidos por la película y la cámara de ionización son semejantes. La profundidad del máximo medida en la película está 1 ± 0.1 cm; al igual que el medido con cámara de ionización. Esta incertidumbre se debe a la resolución espacial de nuestro dosímetro.

De la figura 2 podemos ver que la diferencia entre el PDD medido con cámara de ionización y el medido con película se acentúan en las profundidades mayores a 2.3cm; se puede justificar esta variación debido a que la película se expuso a 470 cGy al máximo lo que implica que a la profundidad del PDD del 10% la película estará entrando a su zona no lineal. También debemos tener en cuenta que la película es lineal para energías de electrones mayores a 200keV y que la energía de los electrones disminuye con la profundidad [4].

Comparación de PDDs entre Cono de 5 y CPI

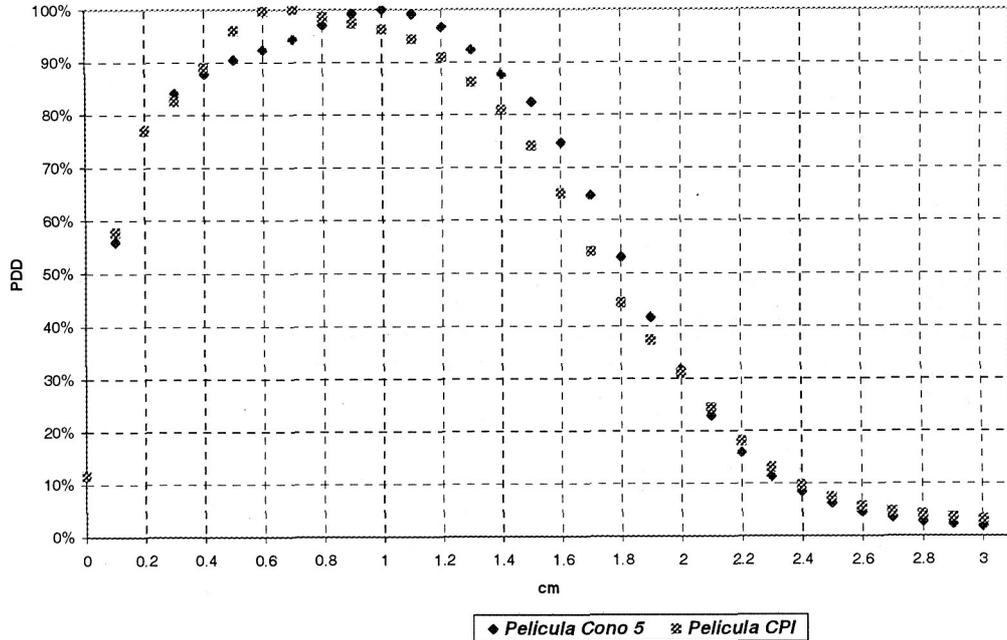


Figura 4. Comparación del PDD en agua entre campo irregular y el cono de cinco. Energía 5MeV

Otro punto que debemos tener en cuenta es que el rango práctico R_p no varía con el tamaño de campo ya que es una medida que depende solamente de la calidad del haz; sin embargo, en campos pequeños las mediciones de PDD no se hacen en una "geometría de haz amplio" (broad beam geometry) requisito indispensable según la referencia [4]; es

por ese motivo que no se puede obtener el R_p a partir de las curvas de PDDs en campos pequeños.

En la figura 4 observamos que la profundidad del máximo del campo irregular es de 0.7 ± 0.1 cm; lo cual, es de esperarse debido a que la pérdida de equilibrio lateral

produce el desplazamiento de la profundidad del máximo hacia la superficie.

La profundidad de prescripción de dosis usualmente es la del 80% de dosis.

En el campo pequeño irregular esta profundidad corresponde a 1.4 ± 0.1 cm. según se puede observar en la grafica 3 a diferencia del valor obtenido para campos normales que es de 1.53 ± 0.1 cm.

A 1.53 cm. de profundidad el PDD del campo irregular es de 70%; como se puede observar hay una diferencia de 10% en la dosis que llega a la profundidad del 80% si no consideramos el cambio de PDD en el campo pequeño.

Estas diferencias se acentuaran a medida que se reduce el tamaño de campo.

5. CONCLUSIONES

Podemos utilizar las películas KODAK EC Film para dosimetría relativa dentro de 47cGy y 470cGy.

El procedimiento utilizado para hallar la dosimetría de electrones nos da resultados coherentes y contrastables con otros métodos de Dosimetría, tal como cámara de ionización.

La calidad de nuestros resultados esta limitada por la resolución de los equipos utilizados (tamaño de foco del densitómetro y distancia entre los electrodos de la cámara de ionización).

El no realizar una dosimetría de los campos pequeños de electrones nos puede llevar a significativos errores al momento de suministrar dosis a pacientes.

1. Radiation Dosimetry: Electron Beams with Energies Between 1 and 50 MeV Report 21, 1972 .
2. Absorbed Dose Determination in External Beam Radiotherapy, Technical Reports Series No. 398, IAEA, Vienna (2000).
3. Radiation oncology physics : a handbook for teachers and students / editor E. B. Podgorsak ; sponsored by IAEA... [et al.]. — Vienna : International Atomic Energy Agency, 2005. ISBN 92-0-107304-6, 381pp
4. Clinical Electron-Beam Dosimetry, Reprinted from Medical Physics (Vol. 18, Issue 1) (1991) Radiation Therapy Committee Task Group #25 41, pag 80,83, 85.
5. A. Dutreix "Radiation Film Dosimetry" presented at the American Association of Physicist in Medicine Summer School, 1976.
6. The Use of Plane Parallel Ionization Chambers in High Energy Electron and Photon Beams, Technical Reports Series No. 381, IAEA, Vienna (1997) pag 66 ,67.
7. ROGERS, D.W.O., "Fundamentals of dosimetry based on absorbed-dose standards", Teletherapy Physics, Present and Future (PALTA, J.R., MACKIE, T.R., Eds), Association of American Physicists in Medicine, Washington, DC (1996) 319-356.

Supervisión in-situ y en tiempo real del color de una muestra líquida usando PCA 3D

G. Comina

Laboratorio de Películas Delgadas, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería

E-mail: gcomina@uni.edu.pe

Recibido el 06 de junio del 2006; aceptado el 16 de junio del 2006

En éste trabajo se presenta un sistema capaz de supervisar el color que toma una muestra líquida en un instante de tiempo. El sistema se basa en un sensor de color controlado por una computadora. Se diseñó un software que adquiere los datos y realiza el análisis por componentes principales PCA, presentando en tiempo real el diagrama de puntuaciones PCA en tres dimensiones.

Palabras Calve: PCA 3D tiempo real, in-situ PCA, colorimetría.

In this work a system that monitors the color of a liquid flow, using Principal Components Analysis (PCA) in real-time, has been achieved. The system is based on a commercial color sensor, which is controlled by a personal computer. Special designed software acquires the data, and makes the PCA analysis. The three dimensional PCA score plot is shown in real-time.

Keywords: real time PCA 3D, in-situ PCA, reflectance, liquid flow color.

1. Introducción

El color es un factor importante para muchas industrias [1], a partir del exceso o falta de color es posible determinar la calidad de un producto [2].

En muchos procesos industriales se usan técnicas espectroscópicas; las cuales analizan la luz reflejada o transmitida a través de la muestra.

El uso de la luz reflejada por la muestra permite el análisis de una muestra opaca, o que por razones experimentales de fabricación, es imposible medir la luz transmitida [3].

La reflectancia en el rango visible, se usa en la industria para el reconocimiento de colores, y existen espectrofotómetros comerciales que realizan dicha tarea.

Cada color tiene un espectro de reflexión (muestras opacas) o transmisión (muestras transparentes) único en el rango visible (400nm-800nm).

Técnicamente, supervisar el color de una muestra involucra obtener el espectro visible y compararlo con el espectro de un color de referencia. Sin embargo la comparación con un solo color solo da información acerca de si el color de la muestra se acerca o aleja del color de referencia.

El objetivo del presente trabajo es construir un sistema automatizado que permita supervisar en tiempo real el color de una muestra líquida; la cual pasa a través de una celda de flujo.

2. Análisis por Componentes Principales Dinámico

Para obtener el espectro de la luz reflejada por una celda de flujo; se utilizó el sensor de color Honeywell Mod.CRS301; el cual es un espectrofotómetro de reflexión, para el rango visible (400nm – 800nm). Utiliza una fuente de luz blanca la cual pasa a través de una fibra óptica hacia un cabezal móvil, el cual posee lentes de enfoque. La luz se que se refleja en la celda de líquido regresa a través de la

misma fibra óptica hacia el cuerpo del espectrofotómetro; se utiliza un prisma para dispersar la luz y la luz dispersada va hacia 256 sensores, obteniéndose un espectro de reflexión con 1.6nm de resolución.

Por tanto el espectro de la luz reflejada por la celda de flujo puede representarse por R_j ; donde j es un entero entre 0 y 255.

En el presente trabajo se analizan datos dinámicos, por tanto el número de muestras que se toma depende de la frecuencia de sensado del sistema, así para un tiempo t se pueden tomar i muestras, cada una de las cuales representa al color que tiene el líquido en la celda de flujo en cierto instante de tiempo. Dicha frecuencia de sensado debe ser por lo menos el doble que la frecuencia de cambio en el color del líquido y así evitar errores de medida como lo predice el Teorema de Nyquist.

Por tanto la forma del espectro cambia de acuerdo como cambie el color del líquido. Y éste color cambia con el tiempo.

En un trabajo anterior se analizó el espectro de absorción de muestras líquidas usando el Análisis de Componentes Principales (PCA) en dos componentes para discriminar a las muestras [5].

En el presente trabajo se utilizó como base el PCA pero con la diferencia, respecto al trabajo anterior, de que el número de muestras no es fijo sino que varía con el tiempo; por tanto la medición de j longitudes de onda (256 en éste caso) o "variables" y de i ($i=f(t)$) muestras u "objetos", pueden representarse por la matriz: R_{ij} .

Cada medición de una muestra i , se expresa como un vector en el espacio j -dimensional. El PCA permite reducir las dimensiones de dicho espacio.

Usando PCA los datos del espacio j -dimensional, se proyectan en el plano formado por la componente principal 1 (PC1, es la dirección en el espacio j -dimensional, donde está la mayor variancia de \bar{R}), la componente principal 2 (PC2, es la segunda dirección en importancia donde esta la variancia de \bar{R}); y la componente principal 3 (PC3, es la

tercera dirección en importancia donde esta la variancia de \overline{R}).

El primer paso es centrar cada objeto de la matriz respecto de la media \overline{R}_j como se observa en la ecuación:

$$R_{ij} = R_{ij} - \overline{R}_j \quad (1)$$

Luego se crea un modelo lineal, el cual consta de un término llamado de estructura, formado por el producto de dos matrices (TP^T), y el término de error residual, E , o la parte de la matriz que no pudo ajustarse al término de estructura, como se observa en la ecuación:

$$R = TP^T + E \quad (2)$$

O en forma equivalente:

$$R = \sum_{w=1}^A t_w p_w^T + E \quad (3)$$

donde A , es el número de componentes principales del modelo, t_w es el vector de puntuación (score) para la componente w y p_w es el vector de carga (loading) para la componente w . El algoritmo calcula sucesivamente cada t_w , p_w y cada E_w que es la matriz de error para cada componente principal w . Los gráficos que se utilizan en el presente trabajo son los gráficos de puntuación con tres componentes principales PC1, PC2, y PC3, los cuales cambian en forma dinámica cuando el color del líquido en la celda de flujo cambia.

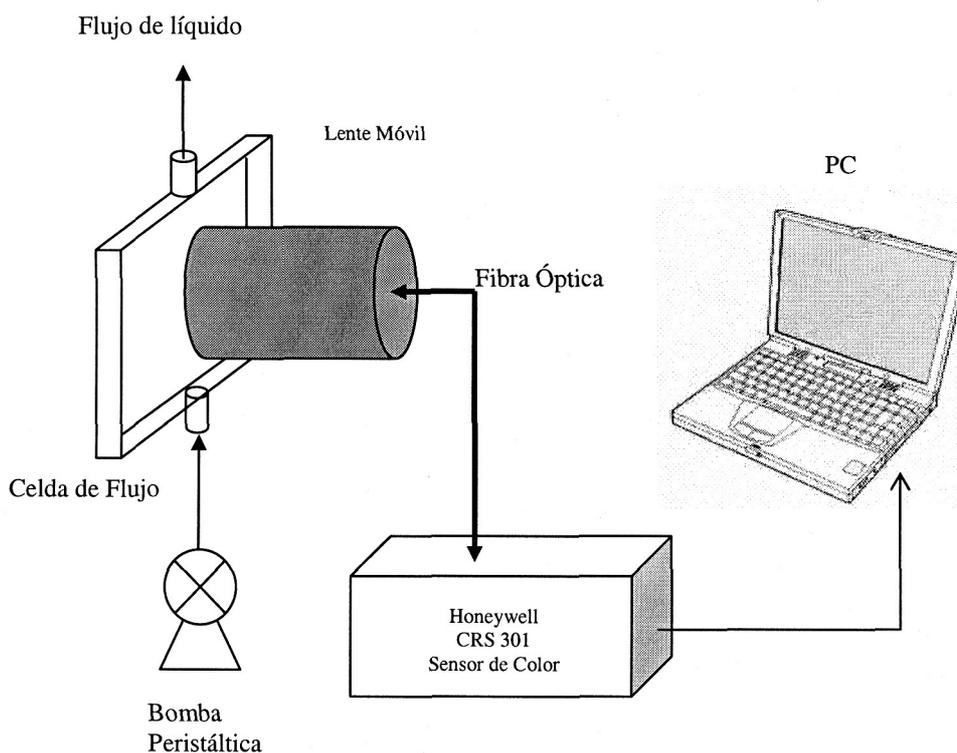


Figura 1. Esquema de la configuración experimental.

3. Procedimiento Experimental y Resultados

Se construyó una celda de flujo con dos ventanas transparentes, fuera del vidrio de la ventana posterior se colocó una pantalla blanca. De tal manera que la lente móvil del sensor de color se colocó frente a la ventana transparente. Ver figura 1.

Se desarrolló un software en LabView para adquirir los datos del sensor de color conectado a través del puerto RS-232 a la PC, ver figura 2. Los datos del espectro obtenido se normalizaron y se guardaron en un archivo.

Posteriormente cuando el número de espectros sea mayor a 4; el software realiza el análisis PCA. El software da como resultado el gráfico de puntuación con 3 componentes. Se prepararon 5 soluciones con diferentes colores: Amarillo (E104, E120), Verde (E104, E131), Rojo (Acid Fuchsine, Merck 7629), Naranja (Orange G, Merck 6878), Azul (Aniline Blue, Merck 1275) y además el solvente (agua destilada) el cual es transparente.

Usando la bomba peristáltica se succionaron en forma continua las muestras; en el siguiente orden: solvente, amarillo, verde, rojo, naranja, azul, y nuevamente el

solvente; cuidando que no se generen burbujas en la celda de flujo.

En la figura 3; se observa el gráfico de todos los espectros tomados durante el proceso. Se puede observar la existencia de varias familias de curvas; cada una de las cuales corresponde al color del líquido; por ejemplo desde el inicio del experimento $t=0$ hasta $t=40$ muestras corresponden al solvente; luego la siguiente familia al amarillo; luego verde, luego rojo, luego naranja, después azul y por último el solvente. De tal manera que se puede distinguir a partir de la forma del espectro cual es el color del líquido que pasa por

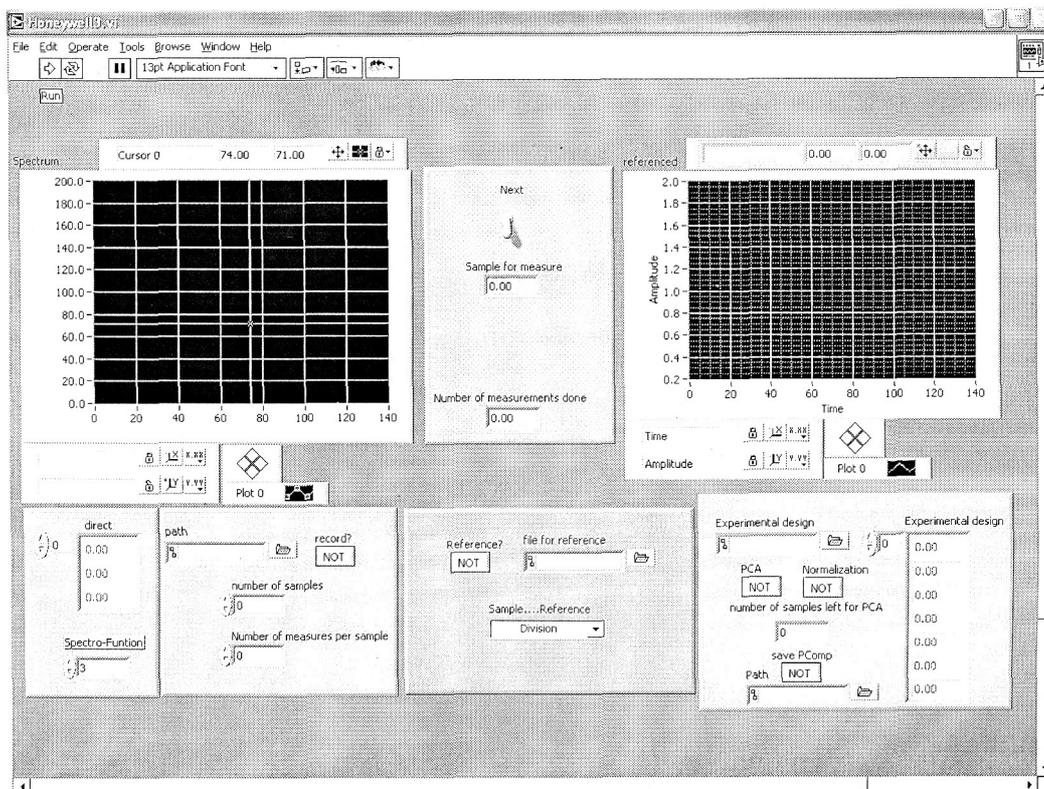


Figura 2. Panel de control del software desarrollado para el sistema. Toma datos del sensor de color y los analiza usando PCA y grafica el PCA-3D in-situ.

la celda de flujo. Este proceso resulta tedioso y poco práctico para un operario, e inclusive es poco práctico en el momento de implementar un algoritmo de computadora.

En la figura 4 se observa el gráfico de puntuación PCA en 3 dimensiones, hecho in-situ y en tiempo real; a través de él se puede observar con claridad el cambio de color, además, como es característico del PCA, cada espectro que posee 256 pares ordenados (Longitud de onda, Reflexión); se reduce a un solo punto, en este caso de tres dimensiones en el espacio

de componentes principales, facilitando la comparación entre colores y la formulación de algoritmos especializados para la determinación de posibles causas en la línea de producción que estén motivando el cambio de color en el producto final, y su corrección.

Usando el gráfico de puntuación fue posible determinar si el color del líquido cambia, in-situ y en tiempo real. Además con el gráfico se pudo determinar hacia que color estaba cambiando.

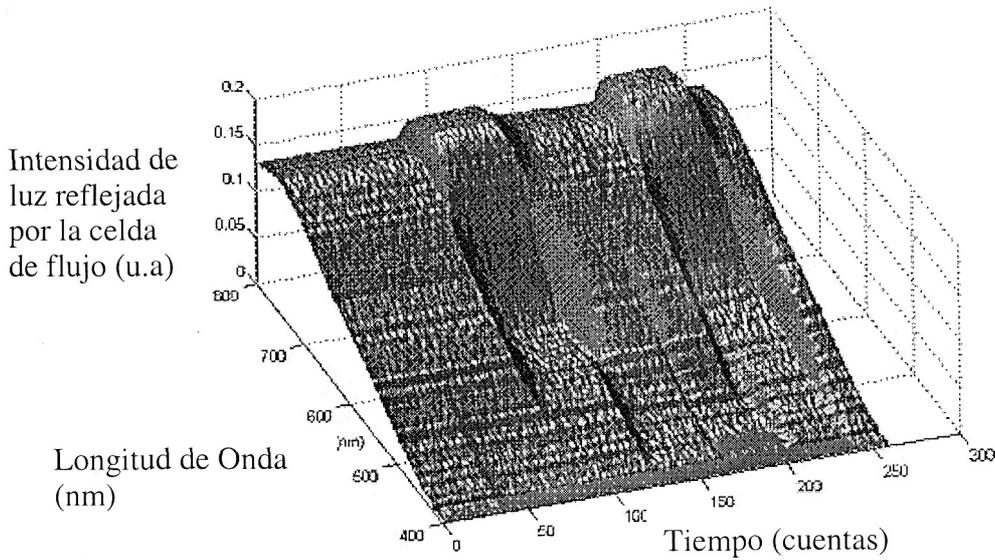


Figura 3. Gráfico de todos los espectros de reflexión que corresponden a la variación temporal del color del líquido que pasa por la celda de flujo.

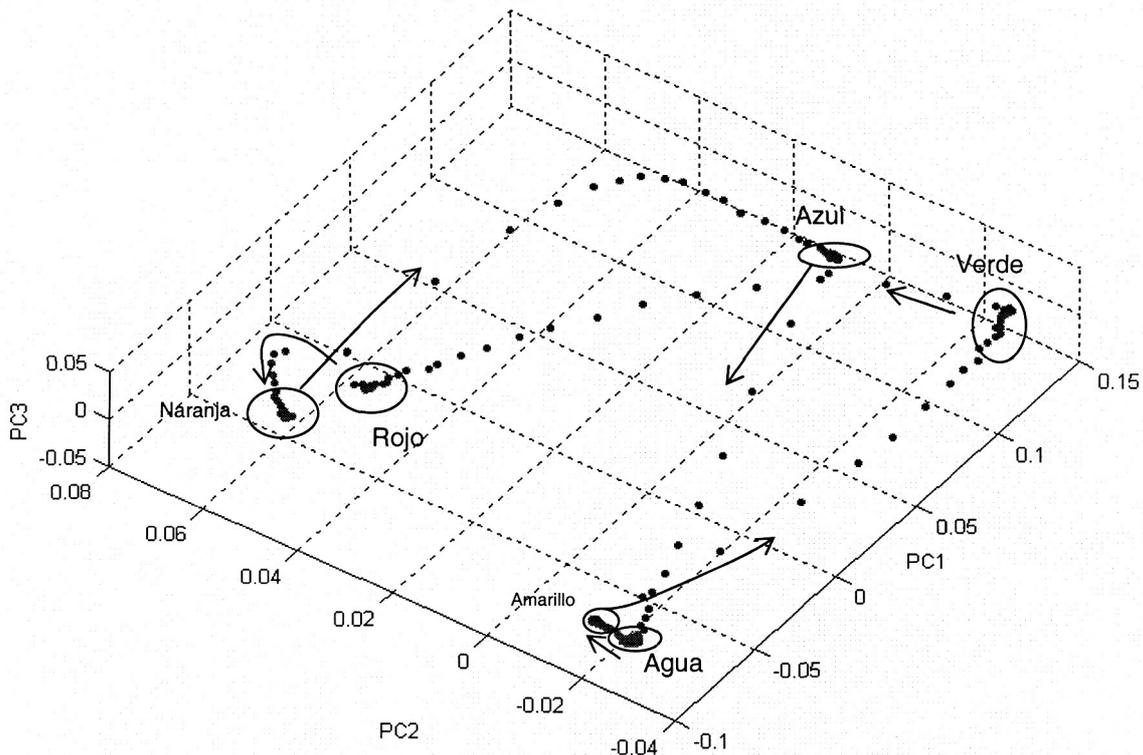


Figura 4. Gráfico PCA-3D dinámico observado en tiempo real, el cual indica cómo cambió el color del líquido en la celda.

3. Conclusiones.

Se desarrolló un sistema que grafica el PCA con tres componentes in-situ y en tiempo real; el cual da información acerca del color de un líquido que pasa a través de una celda de flujo.

Usando el gráfico de puntuaciones, dado por el sistema, es posible distinguir que color tiene el líquido en la celda y la trayectoria del cambio de color del líquido.

El uso de éste sistema posibilita la supervisión automatizada del color de una muestra así como la posibilidad de tomar medidas correctivas en una línea de producción para garantizar el color del producto.

Agradecimientos

Al Departamento de Física Aplicada (IFM) de la Universidad de Linköping, por los equipos y facilidades necesarias para la realización del presente trabajo.

Así mismo, a la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería y al Internacional Science Programme de la Universidad de Uppsala.

1. T.N.McCaig, Extending the use of visible/near-infrared reflectance spectrophotometers to measure colour of food and agricultural products, *Food Research International*, **35** (2002) 731-736.
2. Yongliang Liu, Xuotong Fan, Yud-Ren Chen and Donald W. Thayer, Changes in structure and color characteristics of irradiated chicken breasts as a function of dosage and storage time. *Meat Science*, **63** (2003) 301-307.
3. G.Comina, J.Rodriguez, J.Solís, W.Estrada; In situ laser reflectometry measurements of pyrolytic ZnO film growth. *Meas.Sci.Technol*, **16** (2005) 685-690.
4. D.Filippini, G.Comina, I.Lundström; Computer Screen photo-assisted reflectance fingerprint. *Sensors and Actuators B*, **107** (2005) 580-586.
5. G.Comina, J.Solís, W.Estrada; Uso del análisis multivariado de datos y espectrometría de absorción uv-visble para la determinación simultanea de la concentración de Co, Cu y Ni en una solución. *TECNIA* **14** (2) 2004 57-62.

SOLUBILIZACION DE LA DITIZONA Y SUS COMPLEJOS DE MERCURIO, PLOMO Y CADMIO EN MEDIO MICELAR Y SU APLICACIÓN EN EL ANÁLISIS ESPECTROFOTOMÉTRICO

Christian Jacinto Hernández^a y Gina Chiarella Mansilla^b

Laboratorio de Química Analítica e Instrumental, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería

E-mail: ^achristian@uni.edu.pe, ^bgchm@uni.edu.pe

Recibido el 06 de febrero del 2006; aceptado el 06 de marzo del 2006

El presente trabajo informa acerca de la solubilización de la ditizona y algunos de sus complejos metálicos en medio acuoso por agregado del surfactante no-iónico Tritón X-100 estabilizado con ácido clorhídrico, y estudiados mediante sus espectros moleculares de absorción en el visible. Esta propiedad se utilizó para el análisis espectrofotométrico de mercurio (II), plomo (II) y cadmio (II), obteniendo sus absorptividades molares (Hg(II): 72 000, Cd (II): 41 000), rangos de pH óptimos (Hg(II): 1 – 4, Pb (II): 4,5 – 8,5, Cd(II): > 13), rango lineal (Hg(II): 0 – 3,3 ppm, Pb(II): 0 – 1,9 ppm, Cd(II): 0 – 0,6 ppm) y estabilidad en el tiempo. Este método es alternativo a los métodos clásicos por extracción con solventes, además es ventajoso por ser mas rápido, menos tedioso, elimina el uso de solventes orgánicos tóxicos y es menos costoso. También se aplica el método ensayado para el análisis de Cd(II) disuelto en aguas del Río Rímac.

Palabras claves: Ditizona, surfactante, micela, Tritón X-100, espectrofotometría.

In this work, present a study about the solubilization of the ditizona and their metallic complexes at aqueous medium by the no-ionic surfactante Tritón X-100 stabilized with hydrochloric acid, and these were studied by spectrophotometry of molecular absorption. This was used for the spectrophotometric analysis of mercury (II), lead (II) and cadmium (II) obtaining molar absorptivity (Hg(II): 1 – 4, Pb (II): 4,5 – 8,5, Cd(II): > 13); pH range (Hg(II): 1 – 4, Pb (II): 4,5 – 8,5, Cd(II); lineal range (Hg(II): 0 – 3.3 ppm, Pb(II): 0 – 1.9 ppm, Cd(II): 0 – 0,6 ppm) and stability. This method is alternative to extraction with solvents, besides being quick, less tedious, it eliminates the use of toxic organic solvents and it is less expensive.

Keywords: Dithizone, surfactant, micelle, Tritón X-100, spectrophotometry.

1. INTRODUCCIÓN

La Ditizona y su aplicación en el análisis de metales

La ditizona o difeniltiocarbazona (3-mercapto-1,5-difenilformazan), es un reactivo orgánico muy conocido para análisis espectrofotométrico de metales. Se disuelve en medio acuoso alcalino (20 g/L) pero es prácticamente insoluble en agua a pH < 7 ($5,0 - 7,2 \times 10^{-5}$) [1]. Su solubilidad en cloroformo a temperatura ambiente es aproximadamente 2 g/100 mL, y en tetracloruro de carbono casi 0,05 g/100 mL. Estos dos solventes son usados casi exclusivamente para el análisis espectrofotométrico de metales pesados con ditizona y son adecuados para la concentración del analito e incremento de la sensibilidad del análisis, además de poder eliminar interferentes y componentes de la matriz. Pero este método sufre de algunas desventajas, como es el uso de solventes orgánicos clorados muy tóxicos y tiempo de análisis mas largos.

Surfactantes

Los surfactantes son moléculas anfífilas que poseen un grupo polar (grupo hidrofílico) y un grupo no polar (grupo liofílico) muy similar a los detergentes y jabones [2]. Dependiendo de la naturaleza del grupo hidrofílico y su ionización en medio acuoso, los surfactantes pueden ser clasificados como: *aniónicos* (el grupo hidrofílico de la molécula produce una carga negativa), *catiónico* (el grupo hidrofílico de la molécula produce una carga positiva), *zwitteriónico* (ambas cargas positiva y negativa pueden estar

presente en el grupo hidrofílico de la molécula) y *no iónico* (el grupo hidrofílico no produce carga iónica aparente).

El Tritón X-100 es un surfactante no-iónico (utilizado en esta investigación) que tiene un promedio de 9,5 unidades de oxido de etileno por molécula en la parte hidrofílica y un peso molecular promedio de 625. La Figura 1 muestra la estructura del Tritón X-100.

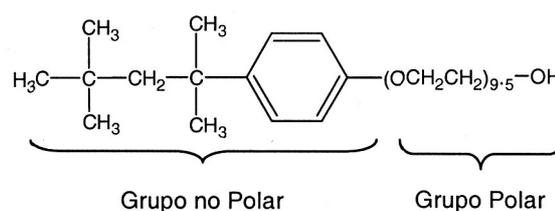


Figura 1. Estructura del Tritón X-100.

Formación de Micelas

En soluciones muy diluidas las moléculas del surfactante disuelto existen como monómeros, pero cuando su concentración excede un mínimo, llamado concentración micelar crítica (cmc), se asocian espontáneamente para formar agregados moleculares (micelas).

Las micelas son bastante pequeñas (diámetro de 3 - 6 nm) por lo que las propiedades macroscópicas de sus soluciones se aproximan a la de una solución homogénea, así éstas no se pueden filtrar usando los métodos convencionales, y no provocan dispersión de la luz en la

espectrofotometría convencional. La solubilización de los surfactantes se realiza a través de la formación de micelas.

Las micelas pueden ser de diferentes tipos, dependiendo del medio. En medio acuoso, las micelas tienen el grupo polar orientado a la fase acuosa y el grupo hidrofóbico al interior de éste formando las micelas normales, y en medio no acuoso, la estructura de la micela es similar pero inversa formando las micelas reversas.

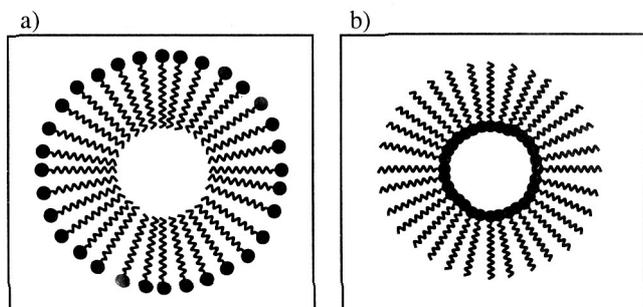


Figura 2. Tipos de micelas, a) Micela normal y b) micela reversa

Solubilización micelar de los Surfactantes

Una importante aplicación analítica de las micelas de surfactantes no-iónicos es la capacidad de disolver algunos complejos metálicos poco solubles en solución acuosa, evitando así extracciones con solventes orgánicos. Hinze [3] ha realizado estudios del uso de surfactantes no-iónicos junto con ligandos orgánicos no-ionizados, tales como 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR), y 8-quinolinol. Publicaciones recientes han informado que el Tritón X-100 proporciona un medio apropiado para solubilizar complejos metálicos, en efecto Cheng-Gin [4] investigó la sensibilidad y selectividad de la determinación de cadmio con catión (4'-p-nitrofeniltriazénobenceno) en presencia de surfactantes no-iónicos.

En el presente trabajo se estudió la solubilización de la ditizona y los ditizonatos de Hg(II), Pb(II) y Cd(II) en medio micelar de Tritón X-100 (surfactante no-iónico) estabilizados en ácido clorhídrico, y se evalúa algunas variables para su utilización en el análisis espectrofotométrico de estos metales.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos y equipos

El surfactante Tritón X-100 se obtuvo de J. T. Baker, las sales de cloruro de mercurio (II), nitrato de plomo y cloruro de cadmio fueron de grado P. A. Las medidas espectrofotométricas en el visible se realizaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo Lambda 10, con celdas de 1,00 cm. Las medidas de pH se realizaron con un potenciómetro Orión y electrodo de vidrio combinado Orión. Las medidas de Absorción Atómica se llevaron a cabo en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Shimadzu, modelo AA-6701F.

Solución saturada de ditizona en Tritón X-100

Se preparó una solución de Tritón X-100 al 5 % en HCl 0,1 M. A 15 mL de esta solución se adicionó 5 mg de ditizona, se agitó y filtró. Se prepararon otras soluciones de ditizona, disolviendo 10 y 15 mg del reactivo en 15 mL de la solución de Tritón X-100 preparada. También se preparó distintas soluciones de ditizona en diferentes concentraciones de Tritón X-100 (1 y 10 %). Los espectros UV-Visibles de estas soluciones se registraron en el rango de 350 a 750 nm, y la estabilidad de estas muestras en el tiempo se determinó a partir de los espectros.

Preparación de los complejos de Hg(II), Pb(II) y Cd(II) con ditizona y obtención de sus espectros moleculares

Las soluciones de los complejos metálicos con ditizona se prepararon según la Tabla 1.

Tabla 1. Preparación de las soluciones de los complejos metálicos con ditizona en medio micelar de Tritón X-100 disueltos en 25 mL.

Metal	Vol. de solución metálica (mL) de 100 ppm	Vol. de Buffer (mL)	Vol. de ditizona saturada en Tritón X-100 al 10 % (mL)	pH
Hg(II)	1	3	2,5	< 2
Pb(II)	1	-	7	6
Cd(II)	0,5	4	6	> 13

La solución buffer para el análisis de Hg(II) era HCl 1 N y para el Cd(II) NaOH 10 %. Para el caso del análisis de Pb(II) se controló el pH con solución de HCl y/o NaOH 1 N en forma cuidadosa. Los espectros visibles de estas soluciones se registraron en el rango de 350 a 750 nm y se determinaron las longitudes de onda de máxima absorción para los complejos obtenidos.

Análisis espectrofotométrico de Hg(II), Pb(II) y Cd(II)

Se prepararon las soluciones de los distintos complejos metálicos según el procedimiento de la Tabla 1 variando la cantidad del ión metálico; a la longitud de onda máxima ya determinada, se estudió la influencia del pH, estabilidad, absorptividad molar y rango lineal.

Determinación de Cadmio disuelto en aguas del Río Rímac (altura del puente Los Ángeles en Chaclacayo)

La muestra de agua se recolectó en frascos de polietileno. Se tomó un volumen de 1 L y se agregó 1,5 mL de HNO₃ concentrado. Se filtró al vacío con papel Whatman No 42 y se concentró a 25 mL por evaporación a 90 °C. Se tomaron 3 mL de la muestra, se neutralizó con NaOH 1 N y se analizó según el procedimiento para la determinación de cadmio. Se agrega 6 mL de la ditizona disuelta en Tritón X-100 al 10 %, 4 mL de NaOH al 10 % y se enrasa a 25 mL con agua destilada. Se lee la absorbancia a 532 nm con blanco agua destilada y blanco de reactivos. Para la medida de absorbancia se toma el valor corregido restando la absorbancia del blanco de reactivos. Se prepara una curva de calibración de manera similar.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Estabilidad de la ditizona

Según Sandell [1] la ditizona en solución clorofórmica se presenta en equilibrio tautomérico, la forma tiol y la forma tiona según muestra la Figura 3.

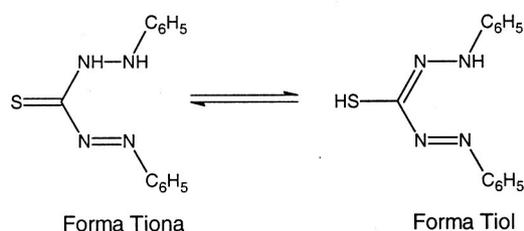


Figura 3. Equilibrio tautomérico de la ditizona en soluciones clorofórmicas.

Estas dos formas corresponden a los picos de la Figura 4, el pico de absorción de mayor longitud de onda corresponde a la forma tiona. Este espectro también muestra que la ditizona se considera prácticamente estable dentro de los 35 minutos. A los dos días se muestra la descomposición de la ditizona.

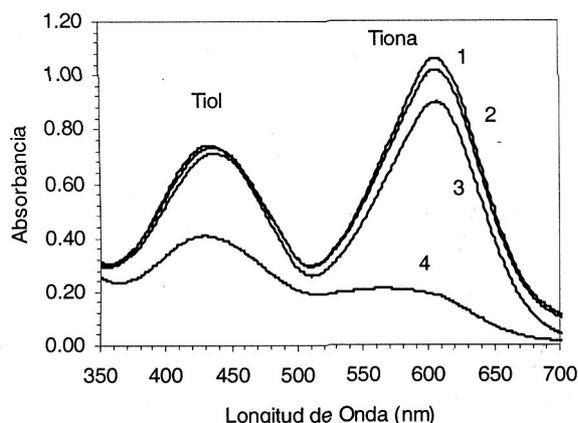


Figura 4. Espectro de la Ditizona en medio Micelar de Tritón X-100 al 5% en función del tiempo. 1) 20 min. 2) 35 min. 3) 110 min. y 4) 2 días.

La descomposición de la ditizona se debe a su oxidación, según Irwing y Kiwan [5] puede ser:

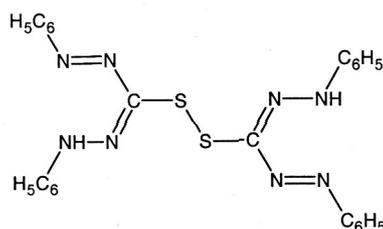


Figura 5. Estructura de uno de los productos de oxidación de la ditizona, el bis-1,5-difenilformazán-3-il-disulfuro.

Solubilidad de la ditizona

El espectro visible de diferentes cantidades de ditizona disueltas en Tritón X-100 al 5% se muestran en la Figura 6. Estos resultados indican que la forma Tiona se satura (el pico a mayor longitud de onda), y solo la forma Tiol (el pico a menor longitud de onda) aumenta su intensidad de absorción al aumentar la cantidad de ditizona que se disuelve en Tritón X-100. Este hecho se puede explicar si consideramos que hay un equilibrio entre la ditizona sólida y la ditizona disuelta, al disolver más ditizona ésta pasa a la forma Tiol aumentando la intensidad de su pico de absorción. Quizás la solubilización de la forma tiol de la ditizona sea en el interior de la parte etoxilada de la micela [6] (que es la parte polar), aumentando la energía de estabilización de la ditizona y disminuyendo su longitud de onda máxima.

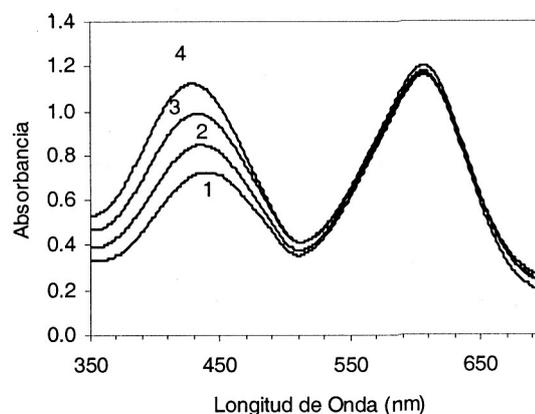


Figura 6. Espectro de la solubilidad de diferentes cantidades de ditizona en 15 mL de Tritón X-100 al 5%. 1) 1,5 mg ditizona, 2) 5 mg ditizona, 3) 10 mg ditizona y 4) 15 mg ditizona.

La Figura 7 muestra que al aumentar la concentración del Tritón X-100 se incrementa la cantidad de ditizona disuelta debido a que aumenta también el número de micelas en solución.

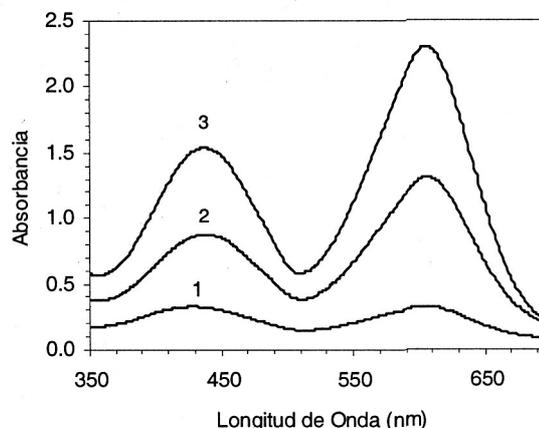


Figura 7. Solubilidad de la ditizona a diferentes concentraciones de Tritón X-100: 1) en Tritón X-100 al 1%, 2) en Tritón X-100 al 5% y 3) en Tritón X-100 al 10%.

Análisis espectrofotométrico de Hg(II), Pb(II) y Cd(II) con ditizona

Los espectros de los complejos metálicos de Hg(II), Pb(II) y Cd(II) con ditizona se muestran en la Figura 8.

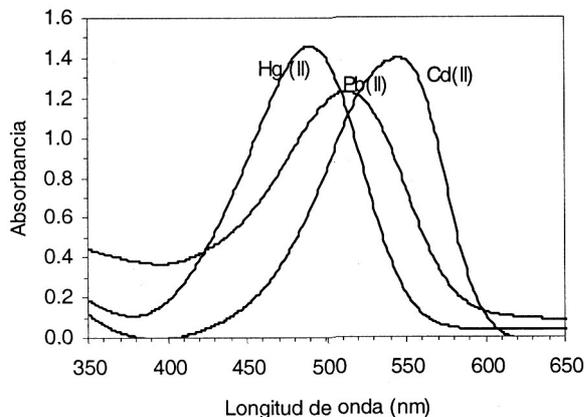


Figura 8. Espectros moleculares de los complejos de Hg(II), Pb(II) y Cd(II) con ditizona.

Los máximos de absorción de estos complejos en medio micelar de Tritón X-100 y cloroformo se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Cuadro comparativo de los máximos de absorción en Tritón X-100 y cloroformo.

Ión Metálico	pH	Tritón X-100 (nm)	en CHCl ₃
Hg (II)	< 4	493	486
Pb (II)	6 – 8	512	518
Cd (II)	> 12	532	514

La Tabla 3 muestra también que son comparables los resultados obtenidos del análisis espectrofotométrico en medio micelar con respecto al de extracción con cloroformo. En el caso de la determinación de mercurio presenta un ligero mejoramiento de la sensibilidad en Tritón X-100 (mayor absorptividad molar), el cual es otra característica de los surfactantes de aumentar la sensibilidad en los análisis espectrofotométricos.

Tabla 3. Cuadro comparativo de los análisis de Hg(II), Pb(II) y Cd(II) en medio de Tritón X-100 y cloroformo.

Variable	Medio	Hg (II)	Pb (II)	Cd(II)
Rango de pH	CHCl ₃	1 - 4	6,5 – 10,5	6 -14
	Tritón X-100	1 - 4	4,5 – 8,5	> 13
Absortividad Molar	CHCl ₃	68 000	69 000	85 000
	Tritón X-100	72 000	41 000	-
Rango lineal	CHCl ₃	0 -3	0 – 3,5	0 – 1,3
	Tritón X-100	0 – 3,3	0 – 1,9	0 – 0,6

Análisis de Cd(II) disuelto en Aguas del Río Rímac

Se compararon los resultados obtenidos del método propuesto con el de Absorción Atómica:

Método	µg Cd/mL ($\bar{x} \pm s$)
Espectrofotométrico (propuesto)	7,5 ± 0,4 (n = 6)
Absorción Atómica	7,13 ± 0,05 (n = 6)

Realizando la prueba F para comparar las varianzas de ambos métodos, el método de absorción atómica es más preciso. Comparando las medias, y suponiendo varianzas desiguales, no hay diferencias significativas entre los resultados a un nivel de confianza del 95 %, por lo que se puede considerar que ambos métodos dan resultados comparables.

4. CONCLUSIONES

La ditizona solubilizada en medio ácido de Tritón X-100 es estable dentro de los 30 minutos y presenta un espectro similar a los solubilizados en solventes orgánicos. La solubilidad de la ditizona depende de la concentración del Tritón X-100. Al disolver un exceso de ditizona, se favorece la disolución a la forma Tiol.

Los resultados de los análisis espectrofotométricos en medio micelar son comparables al método de extracción con cloroformo. Para el análisis de cadmio y plomo, el rango lineal es menor debido a sus bajas absorptividades molares. Para el caso del mercurio presenta un ligero mejoramiento de la sensibilidad.

Se pudo aplicar el método estudiado para determinar Cd(II) disuelto en aguas del Río Rímac, comparándola con el método estandarizado de absorción atómica, obteniendo resultados comparables aunque este último es más preciso.

Los análisis espectrofotométricos por solubilización micelar son alternativos a los métodos clásicos de extracción con solventes orgánicos, no utilizan solventes clorados tóxicos y los análisis son más rápidos. Actualmente estamos investigando la solubilización de otros reactivos para análisis de metales en medio micelar como la 8-hidroxiquinolina, además de otra aplicación de los surfactantes no-iónicos, que es la extracción en el punto de enturbiamiento.

AGRADECIMIENTOS

Christian Jacinto y Gina Chiarella agradecen al Concytec por el apoyo económico para la compra del Tritón X-100 y de otros reactivos y materiales, de igual manera se agradece al Ing. Atilio Mendoza de la FIGMM de la UNI por las lecturas en el absorción atómica y a la Facultad de Ciencias de la UNI a través del Instituto de Investigación.

-
1. Sandell E. B. and Onishi H., "*Spectrophotometric Determination of Elements*", New York, John Wiley and Sons Inc., 1977, Tomo 1, 579 -633.
 2. L. J. Cline Love, Joseph Habarta y Jhon G. Dosey, *Anal. Chem*, **56**, 11, (1984), 1132A - 1148A.
 3. Hinze W. L. and Mittal, K. L., "*Solution Chemistry of Surfactants*", New York, Plenum Press, 79.
 4. Cheng-Hi H., Chao-Sheng and Ji-Hong J., *Talanta*, 1980, **27**, 676.
 5. H. M. Irwing, A. M. Kiwan, D. C. Rupainwar and S. S. Sahota, *Anal. Chim. Acta*, **45**, (1969), 249
 6. Rosen, Milton, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, 1989, 174.

Estudios de tiempos de transporte en Celdas Solares sensibilizadas de Dióxido de Titanio dopadas con Aluminio (III)

H. Alarcón[†], G. Boschloo[‡], A. Hagfeldt[‡]

[†] Laboratorio de Películas Delgadas, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería

[‡] Department of Physical Chemistry, Uppsala University, Sweden

E-mail: [†] halarcon@uni.edu.pe, [‡] gerrit@kth.se, [‡] hagfeldt@kth.se

Recibido el 06 de febrero del 2006; aceptado el 10 de marzo del 2006

Celdas solares nanocrystalinas del tipo Grätzel fueron preparadas empleando películas fabricadas a partir de dióxido de titanio comercial que fue modificado con óxido de aluminio y sensibilizado con colorante. Las películas nanocrystalinas de TiO₂ modificadas con Al³⁺ fueron obtenidas a partir de una suspensión de TiO₂ conteniendo una pequeña cantidad de nitrato de aluminio sobre un substrato de vidrio conductor, seguido por secado, compresión y finalmente sinterizado a 530°C. Los electrodos preparados con las nanopartículas de TiO₂ con menos de 0,3 % en peso de óxido de aluminio con respecto al TiO₂ mejoran la eficiencia de la celda solar sensibilizada. Esta cantidad corresponde a menos de una monocapa de óxido de aluminio, los iones de aluminio que se encuentran sobre la superficie del dióxido de titanio afectan a la celda solar de diferentes maneras: cambia la posición de los potenciales de la banda de conducción, incrementa el tiempo de vida del electrón y hacen que el tiempo de transporte del electrón sea mucho mas lento debido a la presencia de los iones de aluminio que se encuentran entre las partículas de TiO₂.

Palabras claves: Nanopartículas de TiO₂, celdas solares, óxido de aluminio, tiempo de vida del electrón, tiempo de transporte del electrón.

Grätzel nanocrystalline solar cells were prepared using dye sensitized titanium dioxide films made from commercial powder and modified with aluminum oxide. Nanocrystalline TiO₂ films, surface modified with Al³⁺, were manufactured by depositing a TiO₂ suspension containing small amounts of aluminum nitrate onto conducting glass substrates, followed by drying, compression, and finally heating to 530 °C. Electrodes prepared with TiO₂ nanoparticles coated with less than 0.3 wt % aluminum oxide with respect to TiO₂ improved the efficiency of the dye sensitized solar cell. This amount corresponds to less than a monolayer of aluminum oxide. The aluminum ion surface treatment affects the solar cell in different ways: the potential of the conduction band is shifted, the electron lifetime is increased, and the electron transport is slower when aluminum ions are present between interconnected TiO₂ particles.

Keywords: Nanoparticles of TiO₂, solar cells, aluminum oxide, electron life time, electron transport time.

1. Introducción

Las celdas solares sensibilizadas son una alternativa muy interesante en la tecnología de celdas solares que están siendo estudiadas desde principios de los años 90[1-3]. El presente trabajo sigue el estudio de películas delgadas por el método de compresión a temperatura ambiente, la presión utilizada para la obtención de los electrodos es de 600 kg/cm² para obtener una película mecánicamente estable, teniendo como electrolito líquido al par redox I⁻/I₃⁻ en un solvente orgánico. Substratos de plásticos conductores y vidrio están siendo usados obteniéndose eficiencias entre 4 – 5 % bajo simulación solar [4,5].

La eficiencia de este dispositivo depende mucho de las recombinaciones que existen en la interfase TiO₂/colorante/electrolito, las cuales deben de ser minimizadas para mejorar la colección de carga. En la actualidad están siendo reportados los resultados que indican que la eficiencia es incrementada cuando la superficie del TiO₂ es modificada usando óxidos aislantes o semiconductores con una banda prohibida (band gap) alta que va a formar barreras entre el colorante y el semiconductor [6-9].

La excitación del electrón por acción de la luz hacia la banda de conducción del semiconductor TiO₂ puede ocurrir por efecto túnel cuando se tiene una capa bastante delgada del aislante por el contrario si esta capa es gruesa esto

determina que la eficiencia decaiga fuertemente, este aislante reduce la recombinación en la interfase del electrodo y el par redox [10].

Se conocen muchos métodos para depositar una capa delgada de óxidos aislante tales como Nb₂O₅ y Al₂O₃ sobre nanoporos de TiO₂. Una de las técnicas que se está usando es la de Dip-coating a partir del alcóxido del metal, la técnica de depósito químico en fase de vapor (CVD) que esta siendo usado por Goossens et al.[11].

Un método bastante simple es la de mezclar sales cuando se tiene al TiO₂ en suspensión obteniéndose a la nanopartícula cubierta por el aislante cuando el electrodo es sometido a un tratamiento térmico[8]. La ventaja de este método es que permite controlar de una manera precisa la cantidad de óxido aislante que se tendrá en el electrodo. El presente trabajo presenta la caracterización optoelectrónica de la celda solar basada en partículas cubiertas por óxido de aluminio, respecto a los resultados de eficiencia, voltaje y corriente de las celdas estos fueron reportados anteriormente[12], en los cuales se encontró un incremento de estos parámetros por acción del óxido de aluminio (n=5,6; Voc= 0,72 V ; Isc =12,8mA).

Las muestras fueron obtenidas a partir de una mezcla homogénea acuosa de nanopartículas en forma de polvo de TiO₂ mezcladas con diferentes cantidades de nitrato de aluminio, esta pasta fue depositada sobre un substrato conductor, secada, sometida a compresión y finalmente

sinterizada. Se estudió la influencia de la cantidad de aluminio que se encuentra sobre las partículas de TiO_2 en la celda solar respecto al transporte de carga y recombinación de carga. Se demostró que la cantidad de óxido de aluminio afecta los niveles energéticos así como la cinética de celda solar sensibilizada, estos factores están directamente ligados al incremento de los parámetros de eficiencia, voltaje y corriente de la celda solar.

2. Parte Experimental

Las películas delgadas de TiO_2 cubiertas con óxido de aluminio fueron obtenidas de la siguiente forma:

Se prepararon soluciones acuosas con nanopartículas de TiO_2 (Degussa P25) a las cuales se le adicionaron sales de nitrato de aluminio para la obtención de diferentes cantidades de óxido de aluminio (0,1- 3,6 wt %) en el electrodo final, de la misma forma también se prepararon películas de TiO_2 sin el óxido de aluminio como electrodos de referencia (blanco).

La suspensión fue obtenida usando un agitador magnético por 2 minutos y agitada con ultrasonido por 30 minutos. La suspensión resultante fue aplicada sobre un substrato conductor de vidrio (SnO_2 : F, resistencia $8 \Omega/$) usando la técnica "doctor blading". Luego del depósito, el agua fue evaporada a 25°C por 2h. La película seca luego fue sometida a una compresión de 600 kg/cm^2 usando una prensa hidráulica [4,5].

Finalmente el electrodo fue sinterizado en un flujo de aire caliente a una temperatura de 530°C por 30 min., obteniéndose de esta forma el electrodo de trabajo. Los espesores en promedio fueron de $20 \mu\text{m}$ valores obtenidos usando un perfilómetro (Dektak 3, Veeco Instruments). La cantidad de óxido de aluminio en la muestra fue calculada asumiendo que la sal de aluminio se oxida completamente durante el sinterizado. Por ejemplo se mezclaron 12g de TiO_2 con 0,05 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y 18g de agua (Milli-Q), obteniéndose 0,012 g de Al_2O_3 , el cual es 0,1 wt.% con respecto al TiO_2 . La morfología de la superficie fue estudiada por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un equipo LEO 1530. Los estudios de difracción de rayos X no muestran ningún pico característico de algunas de las fases cristalinas del óxido de aluminio, entonces el óxido de aluminio podría ser amorfo o demasiado delgado para dar alguna señal.

Preparación de la Celda Solar

Los electrodos fueron sensibilizados utilizando una solución etanólica de 0,5mM bis(isotiocianato) bis(2,2'bipiridil-4,4'dicarboxilato) rutenio(II) bistrabutílamonio por 12h. El exceso del colorante fue removido del electrodo con etanol diluido. El contraelectrodo fue de platino, usando para ello una solución de 5mM H_2PtCl_6 en 2-propanol, colocando una gota de esta solución sobre un substrato conductor y haciendo un sinterizado posterior en flujo de aire caliente a 380°C por 10 min.

La celda fue llenada con el electrolito a través de un orificio de 1mm que fue hecho en el contraelectrodo. La celda solar fue ensamblada en forma de sándwich entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo para ello se usó un

termoplástico (Surlyn 1601, Dupont) que funde a 120°C . El electrolito usado fue: LiI 0,1 M, Ioduro de tetrabutílamonio 0,6 M, I_2 0,1 M, y 4-*tert* butilpiridina 0,5 M en acetonitrilo, el orificio fue sellado con el plástico Surlyn y un vidrio delgado. Se puso pintura de plata en los electrodos para mejorar el contacto eléctrico. El área activa de la celda solar fue de $0,785 \text{ cm}^2$. La fuente de luz para las medidas de tiempo de transporte del electrón, tiempo de vida y estudios de acumulación de carga se realizaron usando un Láser con potencia variable y control de modulación (Coherent LabLaser, 10 mW, $\lambda = 635 \text{ nm}$).

El haz fue expandido para obtener una iluminación homogénea sobre la celda solar. Para la espectroscopia de foto corriente de intensidad modulada (IMPS) se realiza una modulación del 1% de la intensidad de la luz. La fotocorriente modulada fue medida conectando a la celda solar un amplificador lock-in (Stanford Research Systems SR830) vía un amplificador de corriente (Stanford Research Systems SR570). La corriente fue integrada numéricamente para obtener la carga. La carga en ausencia de la luz fue restada en todos los cálculos. El método de decaimiento de voltaje y carga extraída se realizó usando el método desarrollado por Duffy et al.[13]. La celda fue iluminada por 5s bajo condiciones de circuito abierto, luego se dejó que el voltaje decaiga por un cierto período de tiempo en la oscuridad (τ_d). Finalmente la celda se conectó en corto circuito se midió la corriente y se obtuvo la carga extraída (Q) por integración. Se hicieron una serie de medidas para diferentes valores de τ_d entre 0 y 20 s con un intervalo de 0,5 s.

3. Resultados

La Figura 1 es una imagen SEM de una película de TiO_2 con óxido de aluminio (3,6 wt.% óxido de aluminio) sobre un substrato conductor de SnO_2 :F, para las otras concentraciones que se trabajaron (0,1% y 0,6%) se observaron figuras muy similares.

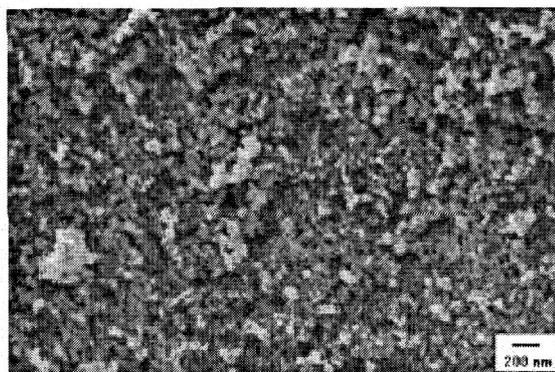


Figura 1. Micrografía SEM de películas de TiO_2 modificada con óxido de aluminio (3,6 %).

En la Figura 2a se muestra la carga extraída (Q) en función del voltaje, para una celda solar con 0,1 wt.% de óxido de aluminio.

Se observa un incremento de carga a un cierto voltaje, comparando con las otras celdas, a un potencial de $-0,47\text{V}$, la carga es aproximadamente de $100\ \mu\text{C cm}^{-2}$ que corresponde a una concentración de 6 electrones por partículas de TiO_2 . Para estos cálculos se asume que las nanopartículas son esféricas con un diámetro de 25 nm, y que la porosidad de estas partículas es de 57% [5], luego el número de nanopartículas en la película es de $1,0 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$. Cuando se tiene los valores de extracción de carga y del tiempo de decaimiento (τ_d) se puede calcular el tiempo de vida del electrón en la celda usando la siguiente relación [14]:

$$\tau_e = Q(t) \left(\frac{dQ(t)}{dt} \right)^{-1} \quad (1)$$

Se asume en esta ecuación una recombinación para los electrones de un pseudo primer orden. Como el decaimiento de voltaje se realiza en la oscuridad, el tiempo de vida que se tiene es de los electrones en la oscuridad, el cual podría ser mucho mayor que si la celda estuviese bajo iluminación, en la figura 2b se muestra el tiempo de vida de los electrones como función de los potenciales de la celda solar, entre los potenciales de 0,4 a 0,5 V, el tiempo de vida en general para todas las muestras es mayor que 0,7s, la muestras que contienen óxido de aluminio tienen un tiempo de vida mucho mayor comparadas con las que no contienen al aislante.

Las medidas de tiempo de transporte de las celdas solares modificadas con óxido de aluminio fueron estudiadas usando espectroscopía de fotocorriente de intensidad modulada (IMPS). Los tiempos constantes que se encuentran son interpretadas como el tiempo de transporte (τ_{IMPS}) que es una aproximación aceptable si el tiempo de transporte es mucho menor que el tiempo de vida del electrón [15]. La Figura 3a muestra (τ_{IMPS}) como función de la intensidad de la luz. El tiempo de transporte es mucho más rápido con el incremento de la intensidad de la luz como ha sido observado en estudios anteriores [16-18].

Los tiempo de transporte de las celdas sin óxido de aluminio y con 0,1wt.% de óxido de aluminio son muy parecidas, pero este se incrementa significativamente con celdas con mucho mas óxido de aluminio. La figura se presenta en escalas logarítmicas.

El tiempo de transporte de los electrones en las celdas nanoestructuradas está directamente relacionado con la concentración de los electrones en la película, la cantidad de electrones acumulados fueron calculados a partir de la fotocorriente generada por la celda.

En la figura 3b se muestra la carga extraída en condiciones de corto circuito como función de la intensidad de la luz, la tendencia general es que la carga en la nanoestructura de TiO_2 se incrementa con la intensidad de la luz, la carga extraída de la celda solar con 0,1wt.% de óxido de aluminio es sistemáticamente mas alta que la celda solar sin óxido de aluminio.

La Figura 3c muestra el tiempo de transporte del electrón como función de la carga extraída. El transporte de electrones es mucho más rápido cuando se tiene más carga acumulada, algo muy interesante es que el tiempo de transporte se incrementa en las celdas que tienen al óxido de aluminio comparadas con la celda que no tienen el aislante.

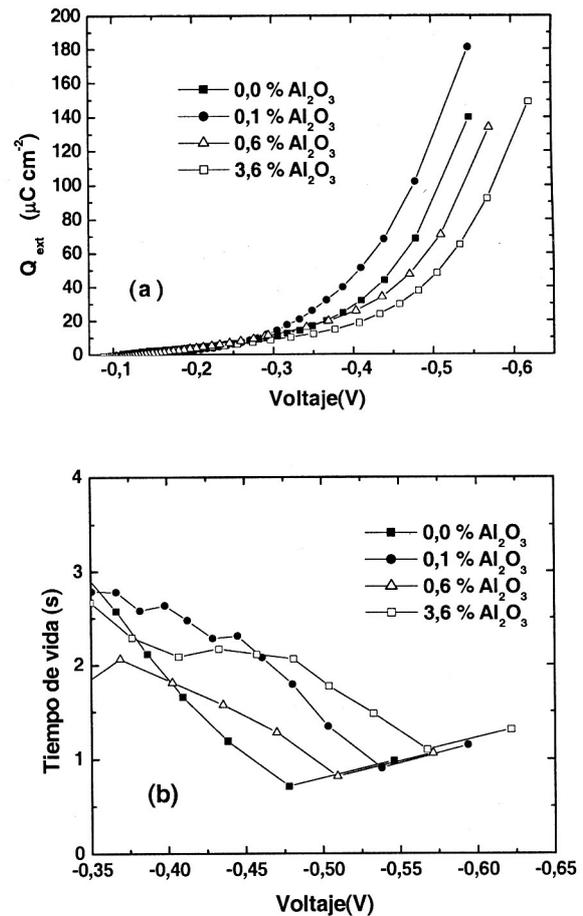


Figura 2. (a) Carga extraída como función del voltaje. (b) Tiempo de vida del electrón como función del voltaje. Las celdas solares fueron preparadas con diferentes cantidades de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

4. Discusión

La discusión del presente trabajo estará direccionada al efecto del óxido de aluminio sobre el TiO_2 en términos de la variación del *band gap* (energético) y propiedades de transporte (cinética).

Efectos de foto voltaje

El fotovoltaje de circuito abierto (V_{oc}) de la celda solar esta dada por la diferencia del *cuasi* nivel de Fermi de los electrones en el óxido metálico y el potencial del contraelectrodo el cual es igual al potencial redox del electrolito. El *cuasi* nivel de Fermi depende de la carga acumulada en el semiconductor y se iguala a la banda de conducción cuando la concentración de los electrones en la banda de conducción es alta. El potencial de la banda de conducción (V_{BC}) depende en general de la carga superficial del óxido metálico. Se sabe que el Al_2O_3 es mucho más básico que el TiO_2 , se puede esperar entonces un cambio negativo de V_{BC} en el caso que el óxido de aluminio modifique su superficie [10].

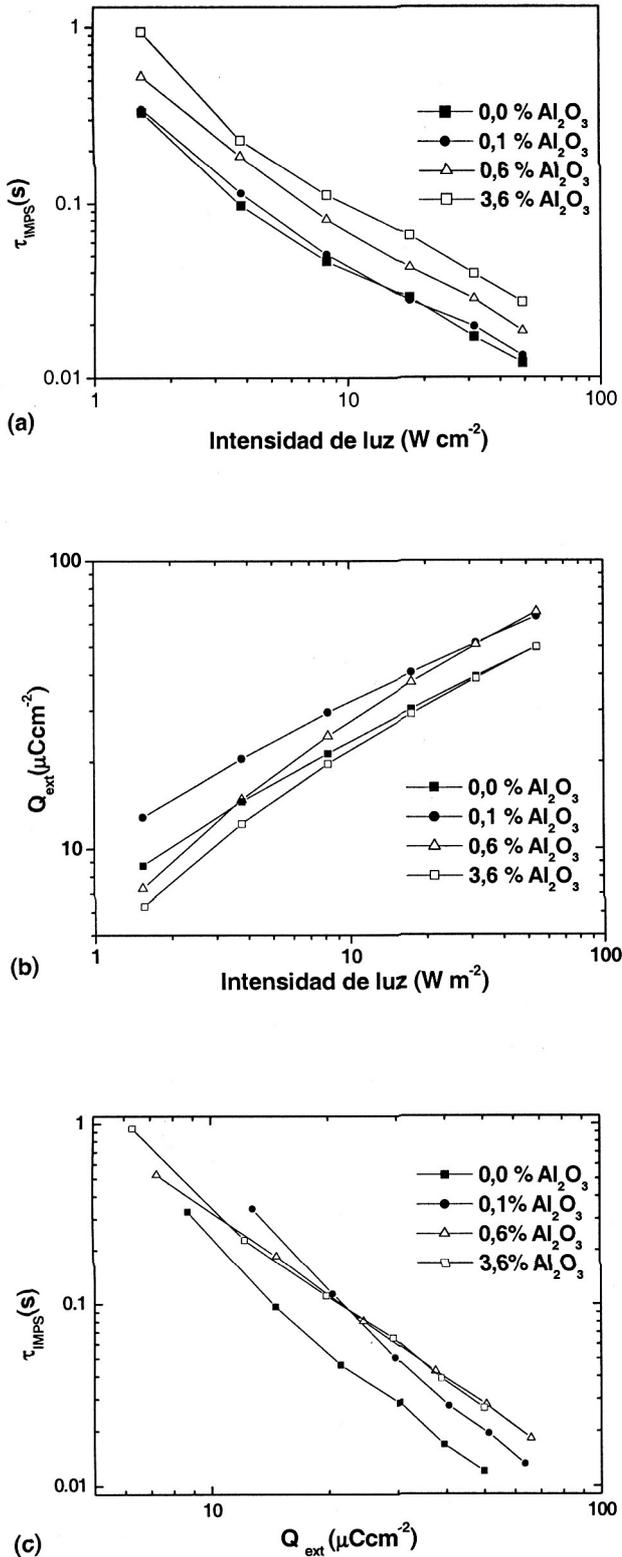


Figura 3. (a) Tiempo de transporte del electrón como función de la intensidad de luz, (b) carga extraída como función de la intensidad de luz y (c) tiempo de transporte del electrón como función de la carga extraída de la celda solar. Las celdas solares son preparadas con diferentes cantidades de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

La siguiente relación es válida:

$$V_{OC} = V_{BC} - \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{n_C}{N_C}\right), \quad (2)$$

donde kT es la energía térmica, e carga elemental, n_C es la concentración de electrones en la banda de conducción y N_C es la densidad de estados en la banda de conducción. Se puede notar que tanto el V_{OC} y V_{BC} están dados con respecto al potencial redox del electrolito y tiene valores negativos.

En la figura 2a los potenciales en circuito abierto de las celdas solares modificadas con óxido de aluminio están relacionados con la carga presente en el óxido metálico nanoestructurado, esto nos da un claro indicio del cambio de V_{CB} como función de la concentración del óxido de aluminio, para 0,6% y 3,6wt.% el óxido de aluminio varió V_{BC} en una dirección negativa comparada con la celda sin óxido aluminio, hay sin embargo un cambio hacia valores positivos de V_{BC} para 0,1% de óxido de aluminio, la adsorción de iones de aluminio hace que se incrementen los iones positivos en la interfase del TiO_2 y el electrolito produciéndose entonces un cambio a valores positivo de V_{BC} .

Luego del sinterizado se podría esperar que ocurra un cambio hacia valores negativos debido a la presencia del óxido de aluminio, pero aparentemente el efecto de la adsorción de los iones se mantiene.

En la Figura 2(b) se muestran las medidas de tiempo de vida de los electrones en las películas en función del voltaje, se observa claramente que la película que contiene el óxido de aluminio tiene un efecto beneficioso, obteniéndose un tiempo de vida mayor del electrón, en general se nota que el tiempo de vida de los electrones es mayor en el voltaje en el cual trabaja la celda solar es decir cerca a $-0,43\text{V}$.

Un cambio negativo es observado en V_{BC} en las muestras de 0,6 y 3,6 wt. % de óxido de aluminio en las celdas solares comparadas con el blanco

El tiempo de transporte de electrones en el electrodo nanoestructurado de TiO_2 es afectado por la adición del óxido de aluminio, esto se observa en la figura 3, en general las tendencias de las curvas son similares para todas las celdas:

El tiempo de transporte decrece y la carga acumulada en el electrodo nanoestructurado se incrementa cuando se incrementa la intensidad de la luz, esto es porque a diferentes intensidades se obtiene un diferente flujo de electrones inyectados y la fotocorriente de cortocircuito depende de la cantidad de óxido de aluminio que tiene la película de óxido de titanio, luego entonces es conveniente relacionar el tiempo de transporte del electrón con la cantidad de carga acumulada en la película nanoestructurada, esta relación se muestra en la figura 3c.

El efecto del óxido de aluminio puede ser claramente observada en esta figura: el óxido de aluminio incrementa el tiempo de transporte (τ_{IMPS}).

Una posible explicación es que los iones de aluminio están presentes en la frontera de las partículas de TiO_2 , esto podría ocasionar la formación de una barrera para el transporte del electrón tal como se muestra en la Figura 4.

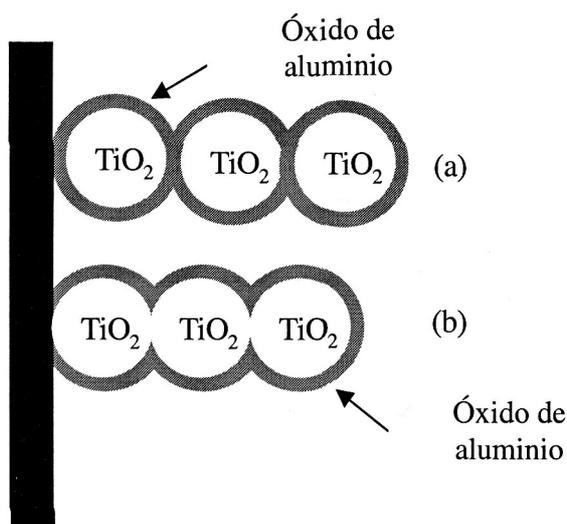


Figura 4. Representación esquemática del recubrimiento de las partículas de TiO_2 con óxido de aluminio. (a) y (b) formas diferentes de recubrimiento con óxido de aluminio.

5. Conclusiones

Las celdas solares sensibilizadas de TiO_2 preparadas por el método de compresión y modificadas con óxido de aluminio tienen una significativa mejora en la eficiencia de la celda solar comparadas con las celdas que no tenían el óxido de aluminio. El mejor resultado se obtuvo con las películas que contenían el 0,1 wt.% de óxido de aluminio usando a la sal nitrato de aluminio como fuente de obtención del óxido. Altas concentraciones de óxido de aluminio reducen la eficiencia de la celda.

El óxido de aluminio origina cambios en los potenciales de la banda de conducción, mejorando el tiempo de vida del electrón y haciendo que el tiempo de transporte del mismo en la celda sea más lento, esto es posiblemente a que se encuentra el óxido de aluminio entre las partículas interconectadas de TiO_2 .

Agradecimientos

Al International Programme in the Chemical Science IPICS-Suecia; por su apoyo económico para la realización del presente trabajo.

- O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* 1991, 353, 737.
- Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.* 1995, 95, 49.
- Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* 2000, 33, 269.
- Lindström, H.; Holmberg, A.; Magnusson, E.; Lindquist, S.-E.; Malmqvist, L.; Hagfeldt, A. *Nano Lett.* 2001, 1, 97.
- Lindström, H.; Holmberg, A.; Magnusson, E.; Malmqvist, L.; Hagfeldt, A. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2001, 145, 107.
- Tennakone, K.; Kottegoda, I. R. M.; De Silva, L. A. A.; Perera, V.P. S. *Semicond. Sci. Technol.* 1999, 14, 975.
- Kumara, G. R. R. A.; Tennakone, K.; Perera, V. P. S.; Konno, A.; Kaneko, S.; Okuya, M. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001, 34, 868.
- Kay, A.; Grätzel, M. *Chem. Mater.* 2002, 14, 2930.
- Zaban, A.; Chen, S. G.; Cappel, S.; Gregg, B. A. *Chem. Commun.* 2000, 2231.
- Palomares E.; Clifford, J. N.; Haque, S. A.; Luz, T.; Durrant, J. R. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 475.
- Nanu, M.; Schoonman, J.; Goossens, A. *Adv. Mater.* 2004, 6 (5), 453.
- Alarcón H.; Hagfeldt A.; Mendoza P.; Gómez M.M.; Tecnia. 2004, 14 (1), 41.
- Duffy, N. W.; Peter, L. M.; Rajapakse, R. M. G.; Wijayantha, K.G. U. *Electrochem. Commun.* 2000, 2, 658.
- van de Lagemaat, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 4292.
- Fisher, A. C.; Peter, L. M.; Ponomarev, E. A.; Walker, A. B.; Wijayantha, K. G. U. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 94911.
- Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humpry-Baker, R.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6382.
- Boschloo, G.; Lindström, H.; Magnusson, E.; Holmberg, A.; Hagfeldt, A. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2002, 148, 11.
- Fisher, A. C.; Peter, L. M.; Ponomarev, E. A.; Walker, A. B.; Wijayantha, K. G. U. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 949.

Estudio de la aplicabilidad de pseudopotenciales empíricos locales en el cálculo de la estructura electrónica de aluminio y silicio

Recibido el 06 de julio del 2006; aceptado el 13 de julio del 2006

L. Otiniano^{a,*}, M. Ruiz^a, R. Fernández^a, P. Mendoza^a, C. V. Landauro^{a,b}

^aFacultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería

^bFacultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos

E-mail: *d991093@uni.edu.pe

En el presente trabajo se emplean pseudopotenciales empíricos locales para estudiar la estructura electrónica de aluminio y silicio con el fin de obtener un procedimiento unificado, pero a la vez sencillo, para describir diferentes tipos de materiales. También se muestra que para casos reales la teoría de perturbaciones a primer orden falla para describir el ancho de la banda de energía prohibida. Una descripción más adecuada requiere del empleo de términos de segundo y tercer orden. La influencia del radio de corte (que es un parámetro libre en la teoría de pseudopotenciales) es estudiada en detalle. Efectos de presión y dilatación sobre el material también son discutidos.

Palabras Claves: Estructura Electrónica, Pseudopotenciales.

In the present work we employ local empirical pseudopotentials to study the electronic structure of aluminium and silicon searching for an unified but also simple procedure to describe different kind of materials. It is also shown that for real cases first order perturbation theory is not enough to explain the width of the energy gap. A more realistic description requires higher orders. The influence of the cut-off radius (the free parameter in the pseudopotential theory) is also studied in detail. Effects of pressure and dilatation are also discussed.

Keywords: Electronic Structure, Pseudopotentials.

1. Introducción

Cristales simples¹ (es decir, aquellos con pocos átomos dentro de su celda elemental) han sido estudiados desde muchas décadas atrás y sus propiedades físicas están bien caracterizadas [1,2].

Sin embargo, para entender el mecanismo que gobierna sus propiedades electrónicas se emplean generalmente diferentes modelos. Por ejemplo, en el caso de metales, como aluminio, se emplea la aproximación del electrón casi libre [1,2], mientras que en el caso de semiconductores, como silicio, se emplea el modelo de dos bandas [1,2] (electrones y huecos).

Si se tuviera un procedimiento unificado, pero a la vez sencillo, que nos permita obtener la estructura electrónica de metales o semiconductores variando solamente un par de parámetros, se podría tener un entendimiento más profundo del comportamiento de dichos sistemas (es decir, de las condiciones que producen dicho comportamiento). Además, sabiendo que la posibilidad de emplear un material como un buen termoelemento (buen conductor de corriente y a la vez mal conductor de calor) depende directamente de sus propiedades electrónicas, un tratamiento unificado permitiría sugerir posibles mejoras del material (dopados, aleaciones especiales) para potenciales aplicaciones como dispositivos electrónicos.

En éste trabajo discutimos la posibilidad de estudiar las propiedades electrónicas de metales (aluminio) o semiconductores (silicio) a partir de un único pseudopotencial empírico local (PPEL), dentro de la teoría de pseudopo-

tenciales (PP) y empleando la base de ondas planas (OP) [1,2].

El presente trabajo está organizado como sigue: en la siguiente sección presentamos el problema de muchos cuerpos y de como puede ser simplificado empleando la teoría del funcional densidad (DFT, del inglés *density functional theory*). También se presentan brevemente los fundamentos de la teoría de PP, los PP que emplearemos en éste trabajo y la base OP. En la tercera sección discutimos extendidamente el caso del aluminio como un ejemplo de sistemas metálicos. También se comparan los resultados numéricos con teoría de perturbaciones. La cuarta sección está dedicada al caso de silicio. Finalmente, las conclusiones son delineadas en la quinta sección.

2. Fundamento Teórico

En el mundo microscópico (escala atómica, nano-escala) las leyes de la mecánica clásica ya no pueden ser aplicadas. El estudio de las propiedades físicas de dichos sistemas se realiza empleando la mecánica cuántica, donde la ecuación fundamental a resolver es la ecuación de Schrödinger (ES). Más aún, en la física del estado sólido nos encontramos frente a un problema de muchos cuerpos (N átomos y sus correspondientes electrones). En tal caso, si se desea conocer su estructura electrónica se debe conocer la función de onda de todos los electrones, considerando la presencia de los iones², lo cual es rigurosamente no soluble. Sin embargo, la DFT nos provee

¹En comparación, aleaciones metálicas complejas son fases intermetálicas cuyas celdas unitarias gigantes, con parámetros de red de algunos nanómetros, contienen desde algunas decenas hasta más de mil átomos. Por ejemplo, la fase cúbica NaCd₂ posee 1152 átomos por celda unitaria.

²Vale la pena mencionar que implícitamente se ha considerado la aproximación de Born-Oppenheimer, o aproximación adiabática, de tal manera que se puede separar el sub-sistema de los iones y de los electrones. En el caso del segundo, las posiciones de los núcleos sólo participan como parámetros. El artículo original de M. Born and R. Oppenheimer salió publicado en Annalen der Physik 84, p. 457 (1927).

una forma efectiva³ de enfrentarse al problema de muchos cuerpos. Dicha teoría está basada en dos teoremas de Hohenberg y Kohn [3]. El primero de ellos nos indica lo siguiente: "dado un sistema mecánico cuántico estacionario, cualquier observable (incluida la energía) puede ser calculado (en principio exactamente) conociendo solamente la densidad del estado fundamental $n(\bar{r})$ ". Es decir, cada observable puede ser descrito como un funcional⁴ de la densidad del estado fundamental. Este es un resultado importante ya que $n(\bar{r})$ depende sólo de tres coordenadas, mientras que la función de onda, que se obtendría de resolver la correspondiente ES, depende de las coordenadas de todos los electrones.

El segundo teorema expresa que "la densidad del estado fundamental puede ser calculada, en principio exactamente, usando un método variacional que involucre solamente a la densidad". En 1965, Kohn y Sham [4] aplicaron estos teoremas a la energía total del sistema, el cual es minimizado tomando como ligadura el hecho de que el número de partículas se mantiene constante. Para ello primero se hace una conveniente redistribución de la energía. El resultado es lo que se conoce como la ecuación de Kohn-Sham [4],

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V^{ef}(\bar{r}) \right] \phi_i^{KS}(\bar{r}) = \varepsilon \phi_i^{KS}(\bar{r}) \quad (1)$$

donde $\phi_i^{KS}(\bar{r})$ son los llamados orbitales Kohn-Sham, $n(\bar{r}) = e \sum_{i=1} |\phi_i^{KS}(\bar{r})|^2$ es la densidad electrónica y $V^{ef}(\bar{r})$ es un potencial efectivo que considera la interacción electrón-electrón en forma promediada. Es decir, la ecuación (1) corresponde a la de electrones independientes (no-interactuantes). La ecuación (1) aunque es muy semejante a la ES ha sido obtenida siguiendo otro camino y por tanto debe ser resuelta autoconsistentemente⁵ ya que $V^{ef}(\bar{r})$ depende de $n(\bar{r})$ que a la vez depende de $\phi_i^{KS}(\bar{r})$. Justamente, dicho procedimiento autoconsistente es muy costoso computacionalmente y por ello no siempre el camino más práctico. En lo que sigue usaremos un procedimiento alternativo para describir $V^{ef}(\bar{r})$ basándonos en la teoría de PP.

Para efectos prácticos la ecuación (1) debe ser expresada en una base conveniente⁶. Siguiendo un punto de vista atomístico, las bases de orbitales atómicos son las más usadas. Si por el contrario se parte de la idea de la partícula libre que es perturbada por un potencial débil, entonces se suele elegir la base de OP. Como fue indicado en la sección previa, nosotros deseamos presentar una descripción sencilla del problema, por tal razón nos decidimos por la segunda opción. Entonces, la expansión en la base de OP de los orbitales Kohn-Sham se escribe como:

$$\phi_k^{KS}(r) = \sum_K C_{k-K} e^{i(\bar{k}-\bar{K})\cdot\bar{r}}. \quad (2)$$

³Es importante anotar que la DFT no es otra forma de resolver la ES, sino una forma completamente diferente y a la vez formalmente rigurosa de mapear *exactamente* un sistema de partículas interactuantes a uno mucho más fácil de resolver de partículas no-interactuantes.

⁴Recordar que mientras una función asigna un número a otro número, un funcional asigna un número a una función.

⁵El procedimiento autoconsistente es similar al que se realiza empleando el método de Hartree-Fock. Detalles pueden ser encontrados en Ref. [1,2]. College, York, 1979.

⁶Una revisión de las bases más comunes puede ser encontrada en cualquier libro de estado sólido (mire Ref. [1,2]).

⁷En esta descripción breve se sigue el procedimiento empleado por Phillips y Kleinman (Phys. Rev. 116, p. 287 (1959)). Información introductoria sobre teoría de perturbaciones puede ser encontrada en Ref. [1,2].

Reemplazando la expansión (2) en la ecuación (1) para una red cristalina obtenemos

$$(\varepsilon_{k-K}^0 - \varepsilon) C_{k-K} + \sum_{K'} V_{K'-K}^{ef} C_{k-K'} = 0, \quad (3)$$

donde V_q^{ef} queda definido por $V^{ef}(\bar{r}) = \sum_K V_K^{ef} e^{i\bar{K}\cdot\bar{r}}$ y $\varepsilon_{k-K}^0 = (\hbar^2/2m)|\bar{k} - \bar{K}|^2$ es la solución del electrón libre cuando $V_q^{ef} = 0$. Aquí $\{\bar{K}\}$ representa el conjunto de vectores de la red recíproca.

Como se puede notar de la ecuación (3), conocido V_q^{ef} , el problema se reduce a obtener las energías ε y sus correspondientes coeficientes C_q (problema del valor propio). En lo que sigue nos concentraremos en obtener una descripción sencilla de $V^{ef}(\bar{r})$ (respectivamente V_q^{ef}) para evitar el problema de autoconsistencia descrito líneas arriba.

2.1. Teoría de pseudopotenciales

El punto de partida de la teoría de pseudopotenciales es el hecho de que los estados electrónicos pueden ser divididos en estados de coraza y estados de valencia. Mientras los primeros casi no *perciben* el hecho de que forman parte del material, los segundos se ven profundamente afectados por el mismo. Adicionalmente, si se está interesado en las propiedades de transporte, como por ejemplo conductividad eléctrica, termoconductividad, coeficiente Hall, son justamente los estados de valencia los estados relevantes que se deben conocer. Así, dentro de ésta teoría se tratan sólo los electrones de valencia dejando los electrones de coraza y el núcleo como una sola entidad cargada (aproximación de la coraza congelada). Con ello se reduce el número de electrones y el tamaño correspondiente de la base empleada.

La idea general del método es como sigue⁷: para los estados de valencia se generan pseudo funciones de onda los cuales resultan de adicionar al Hamiltoniano un potencial repulsivo. La combinación de dicho potencial repulsivo con el potencial original (atractivo) es lo que se conoce como pseudopotencial el cual es una función que varía suavemente (teorema de cancelación de Phillips-Kleinman⁷). Como resultado de aplicar dicho método, las energías de los estados de valencia obtenidos con el potencial *real* y con el pseudopotencial son iguales. Adicionalmente, la pseudo función de onda es también equivalente a la función de onda *real* fuera de un radio conocido como radio de corte r_c . El pseudopotencial construido de ésta manera comparte las mismas propiedades de dispersión de aquellos potenciales *reales* sobre el rango de energías de los estados de valencia. Estos resultados justifican por qué la estructura electrónica de electrones de valencia fuertemente ligados puede ser descrita empleando un modelo tipo electrón casi-libre con potenciales

débiles.

En la práctica, una buena elección de r_c producirá un adecuado pseudopotencial en forma tal que las correlaciones entre estados de coraza y valencia puedan ser despreciadas. Finalmente vale la pena mencionar que el método descrito líneas arriba no determina unívocamente el pseudopotencial buscado.

En resumen, siguiendo los lineamientos de la teoría de pseudopotenciales, en lo que sigue emplearemos en lugar de $V^{ef}(\bar{r})$ un pseudopotencial modelo $U(\bar{r})$ propuesto empíricamente (pseudopotencial empírico local). Con ello el problema se simplifica mucho permitiendo reducir fuertemente el esfuerzo computacional. A continuación describiremos los pseudopotenciales empleados en este trabajo.

2.1.1. Pseudopotenciales tipo Ashcroft

En el estudio de las propiedades de transporte de metales alcalinos, N. W. Ashcroft propuso [5] uno de los pseudopotenciales más simples que se conocen en estos días en el cual se considera, para la interacción electrón-ion, que el pseudopotencial es nulo dentro de la región de coraza y de tipo Coulombiano fuera de él. En el presente trabajo, nosotros empleamos una versión ligeramente modificada que viene dada por la siguiente relación,

$$U^A(\bar{r}) \equiv U^A(r) = \begin{cases} -\lambda \frac{Ze^2}{r_c} & r \leq r_c \\ -\frac{Ze^2}{r} & r > r_c \end{cases}, \quad (4)$$

donde Z es el número de electrones de valencia y λ un parámetro libre que nos indica la cantidad de carga introducida dentro de la región de coraza ($r < r_c$). Para el caso $\lambda = 0$ se obtiene el llamado pseudopotencial de Ashcroft. Note que este modelo es similar al propuesto por Heine y Abarenkov [6]. Sin embargo, el modelo propuesto por dichos autores es no-local, mientras que el modelo (4) es completamente local (es decir, más simple en el sentido discutido en la introducción). La transformada de Fourier de la suma de $U^A(\bar{r})$ sobre todos los iones N está dada por

$$U_q^A = \frac{1}{\Omega} \int d^3\bar{r} \left[\sum_{l=1}^N U^A(\bar{r} - \bar{R}_l) \right] e^{-i\bar{q}\cdot\bar{r}} \\ = -4\pi Ze^2 n_0 \frac{\cos(qr_c)}{q^2} \left\{ 1 - \lambda \left[1 - \frac{\tan(qr_c)}{qr_c} \right] \right\} \quad (5)$$

donde Ω es el volúmen del sólido, $n_0 = N/\Omega$ y la suma en (l) se realiza explícitamente debido a que q es la diferencia de dos vectores de la red recíproca que a la vez aparece multiplicado por un vector \bar{R}_l de la red directa (es decir, dicha suma se encuentra implícitamente en n_0). Vale la pena anotar que el pseudopotencial modelo dado por la ecuación (5) puede también ser visto como un pseudopotencial de Ashcroft donde ahora Z es una función de q expresada por

$$\tilde{Z}^A(q) = Z \left\{ 1 - \lambda \left[1 - \frac{\tan(qr_c)}{qr_c} \right] \right\} \quad (6)$$

2.1.2. El pseudopotencial de Manninen

Para estudiar la estructura de *clusters* (agregado de átomos) alcalinos, Manninen [7] usó un pseudopotencial continuo de variación suave. Es decir, sin las discontinuidades presentes en los pseudopotenciales descritos líneas arriba. El pseudopotencial modelo de Manninen, denotado por

$$U^M(r) = \begin{cases} -\frac{3}{2} \frac{Ze^2}{r_c^3} \left[r_c^2 - \frac{r^2}{3} \right] & r \leq r_c \\ -\frac{Ze^2}{r} & r > r_c \end{cases}, \quad (7)$$

corresponde al de un potencial electrostático de una esfera de radio r_c cargada homogéneamente. Su correspondiente transformada de Fourier (mire ecuación (5)) está dada por

$$U_q^M = -4\pi Ze^2 n_0 \frac{\cos(qr_c)}{q^2} \left\{ 3 \frac{\tan(qr_c)}{(qr_c)^3} - 3 \frac{1}{(qr_c)^2} - 1 \right\}. \quad (8)$$

De la misma manera como en el pseudopotencial modelo (5), el pseudopotencial de Manninen puede también ser visto como un pseudopotencial de Ashcroft donde Z está dado por

$$\tilde{Z}^M(q) = Z \left\{ 3 \frac{\tan(qr_c)}{(qr_c)^3} - 3 \frac{1}{(qr_c)^2} - 1 \right\}. \quad (9)$$

Hasta ahora sólo se ha considerado la interacción del electrón con los iones. Sin embargo, una descripción más realista podría requerir la inclusión del efecto producido por los otros electrones sobre dicho potencial. Esto puede ser realizado dentro del marco de la teoría de respuesta lineal [8], donde dicho efecto se toma en cuenta *apantallando* el potencial electrón-ion desnudo. Así, el nuevo potencial se escribe como [1,2]

$$\tilde{U}_q = \frac{U_q}{\epsilon(q)}, \quad (10)$$

donde la función dieléctrica $\epsilon(q)$ se denota por [1,2]

$$\epsilon(q) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \left(-\frac{mk_F}{2\pi^2 \hbar^2} f(q/2k_F) \right) (1 - G_{xc}(q)), \quad (11)$$

con $f(x)$ la función de Lindhard [1,2] y $G_{xc}(q) = (q^2/2)(q^2 + k_F^2 + k_0^2)^{-1}$ el término que toma en cuenta la energía de intercambio y correlación de los electrones ($k_0^2 = 2,679 k_F \text{Å}^{-2}$ con k_F dado en Å^{-1}).

En resumen, la ecuación central que discutiremos en las siguientes secciones para el estudio de propiedades electrónicas de aluminio y silicio cristalinos es la ecuación (3), donde en lugar del potencial efectivo V_q^{ef} empleamos pseudopotenciales locales empíricos para evitar el problema de autoconsistencia discutido líneas arriba. Es decir,

$$(\epsilon_{k-K}^0 - \epsilon) C_{k-K} + \sum_{K'} \tilde{U}_{K'-K} C_{k-K'} = 0, \quad (12)$$

donde analizaremos las consecuencias de emplear diferentes modelos para \tilde{U}_q (pseudopotencial tipo Ashcroft (5), Manninen (8), inclusión o no de la función dieléctrica (10)).

3. Sistemas metálicos: el caso de aluminio

3.1. Modelo del electrón libre

Es comúnmente aceptado que sistemas metálicos presentan propiedades eléctricas que son muy bien descritas (hasta cierto grado) por el modelo del electrón libre (MEL). En lo que sigue describimos brevemente el MEL [1,2] y su correspondiente estructura de bandas (relación de dispersión: energía versus vector de onda).

Tomando en consideración que por cada nivel de energía existen dos electrones, el número de electrones ocupando el volumen Ω viene dado por $N = (k_F^3/3\pi^2)\Omega$, donde k_F es el módulo del vector de onda de Fermi el cual separa los estados ocupados ($k \leq k_F$) de los desocupados ($k > k_F$) lo cual define una superficie esférica (superficie de Fermi del MEL). En general, dicha superficie puede desviarse ligeramente del caso del MEL (metales) o puede ser mucho más compleja (como en el caso de silicio, mire discusión en la próxima sección). Entonces, la densidad electrónica por electrón de valencia $n_0 = k_F^3/(3\pi^2 Z)$. Con ello, k_F queda completamente definido en función de n_0 y Z , es decir:

$$k_F = (3\pi^2 Z n_0)^{1/3}, \quad (13)$$

o en forma inversa, conocido k_F podemos obtener el valor de Zn_0 (que es uno de los términos necesarios en la definición de U_q , mire ecuaciones (5,8)). Este punto será discutido en más detalle para el caso de silicio (mire siguiente sección). Se puede obtener también un resultado importante utilizando las propiedades macroscópicas ρ (densidad) y \bar{M} (masa molecular) del material para expresar n_0

$$n_0 = \frac{(N_A \rho)}{\bar{M}} \quad (14)$$

Finalmente, con respecto a la relación de dispersión, la energía de un electrón con momento $\hbar\vec{q}$ viene dada sólo por su energía cinética. Es decir,

$$\varepsilon_q^0 = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}. \quad (15)$$

Para un sistema de electrones independientes que no se encuentran sometidos a ningún potencial externo (sin iones) la relación de dispersión está dada por la ecuación (15), es decir es de tipo parabólica (mire figura 4a). Esto también se verifica en la ecuación (12), donde $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_q^0$ cuando $U_q \rightarrow 0$. En el caso que exista un potencial débil se debe esperar que la relación de dispersión no varíe mucho de la forma (15). Eso es lo que analizaremos a continuación para los casos de aluminio (sistema metálico) y silicio (sistema no-metálico).

3.2. Cálculo perturbativo del gap de energía

Conocido que el aluminio es un buen metal, se espera que el potencial U_q sea débil y perturbe sólo ligeramente la relación de dispersión (15). En tal caso, la teoría de

perturbaciones se presenta como un método adecuado para describir dichos cambios. En los textos de estado sólido [1,2] se discute *cuantitativamente* este punto considerando que el potencial es realmente débil. Bajo dicha consideración teoría de perturbaciones de primer orden es suficiente para describir la formación de regiones prohibidas de energía (llamados *gaps*) debido a U_q . Sin embargo, sistemas reales como aluminio no necesariamente cumplen este requerimiento. En lo que sigue exploramos ello incluyendo términos de segundo orden en la teoría de perturbaciones y lo comparamos *cuantitativamente* con resultados numéricos que resultan de resolver directamente el problema del valor propio (ecuación (12), mire siguiente sub-sección). Para dicho estudio, nos concentraremos en la degeneración doble de energía correspondiente al vector $X = b(1/2, 0, 0)$ (mire figuras 1 y 4a), donde $b = 4\pi/a$ es la constante de la red recíproca de una red directa con estructura cúbica de cara centrada (FCC) cuya constante de red es a [1,2].

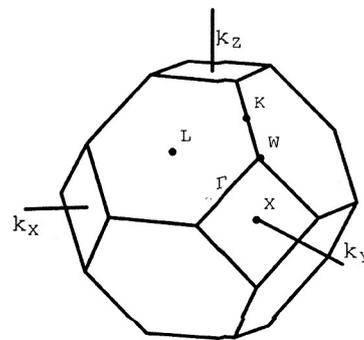


Figura 1. Direcciones en el espacio recíproco con constante de red $b = 4\pi/a$ (a constante de la red directa FCC): $\Gamma = (b/2)(0, 0, 0)$, $X = (b/2)(1, 0, 0)$, $L = (b/2)(1/2, 1/2, 1/2)$, $W = (b/2)(1, 1/2, 0)$, $K = (b/2)(3/4, 3/4, 0)$

En la ecuación (12), consideramos los vectores recíprocos⁸ $K_1 = (0, 0, 0)$ y $K_{13} = b(1, 0, 0)$. Luego, escogemos un nivel degenerado (antes de incluir U_q), es decir donde $\varepsilon_{k-K_1}^0 = \varepsilon_{k-K_{13}}^0$. Esto se cumple para X que es precisamente el vector sobre una de las caras de la primera zona de Brillouin de la estructura FCC como se muestra en la figura 1. Por lo tanto el nivel de energía que investigaremos en presencia del pseudopotencial es ε_X^0 .

Para resolver la ecuación (12) en forma aproximada (empleando teoría de perturbaciones) consideramos lo siguiente: (i) N_k vectores de la red recíproca, (ii) reemplazaremos \tilde{U}_q por αU_q , donde $\alpha \in [0, 1]$ es un parámetro que nos permite hacer la transición continua de bandas libres ($\alpha = 0$) a bandas perturbadas por potenciales reales ($\alpha = 1$), (iii) para U_q empleamos la ecuación (5) para el valor fijo de $\lambda = 0$ (la figura 2 muestra U_q para diferentes valores de r_c), (iv) de la ecuación (12) se puede obtener N_k valores propios (valores permitidos de energía), pero

⁸Cabe indicar que la numeración de los vectores recíprocos corresponde simplemente a un ordenamiento, de menor a mayor, de los vectores K_i de acuerdo a su módulo. Para el caso de aluminio, los vectores $\{K\}$ son los recíprocos de los vectores $\{R\}$ que forman la red directa de cara centrada (FCC). Información más detallada sobre redes directas y recíprocas puede ser encontrado en Ref. [1,2].

son las dos primeras bandas (de menor energía) las que nos darán información del desdoblamiento de energía en X (ε_X^0). La diferencia de estas dos nuevas energías alrededor de ε_X^0 representa el *gap* de energía y lo llamaremos Δ_X .

A continuación describiremos brevemente el cálculo de Δ_X bajo el marco de teoría de perturbaciones. En la ecuación (12) reemplazamos $K \rightarrow K_1$, respectivamente, $K \rightarrow K_{13}$ y separamos de la sumatoria los términos que contengan C_{k-K_1} , respectivamente, $C_{k-K_{13}}$, así tenemos que

$$(\varepsilon_{k-K_1}^0 + U_0 - \varepsilon)C_{k-K_1} + U_{K_{13}-K_1}C_{k-K_{13}} + \sum_{K \neq K_1, K_{13}} U_{K-K_1}C_{k-K} = 0 \quad (16)$$

$$U_{K_1-K_{13}}C_{k-K_1} + (\varepsilon_{k-K_{13}}^0 + U_0 - \varepsilon)C_{k-K_{13}} + \sum_{K \neq K_1, K_{13}} U_{K-K_{13}}C_{k-K} = 0 \quad (17)$$

Ahora, nuevamente en la ecuación (12), despejamos C_{k-K} para los $K \neq K_1, K_{13}$ y separamos de la sumatoria los términos que contengan C_{k-K_1} , $C_{k-K_{13}}$, es decir

$$C_{k-K} \approx \frac{U_{K_1-K}}{\varepsilon - \varepsilon_{k-K}^0}C_{k-K_1} + \frac{U_{K_{13}-K}}{\varepsilon - \varepsilon_{k-K}^0}C_{k-K_{13}} \quad (18)$$

En la ecuación (18) reemplazamos $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_{k-K_1}^0$. Luego reemplazamos el nuevo C_{k-K} en las ecuaciones (16) y (17) para obtener

$$(\varepsilon_{k-K_1}^0 - \varepsilon + \sum_K \frac{U_{K-K_1}^2}{\varepsilon_{k-K_1}^0 - \varepsilon_{k-K}^0})C_{k-K_1} + (U_{K_{13}-K_1} + \sum_K \frac{U_{K-K_1}U_{K_{13}-K}}{\varepsilon_{k-K_1}^0 - \varepsilon_{k-K}^0})C_{k-K_{13}} \approx 0 \quad (19)$$

$$(U_{K_1-K_{13}} + \sum_K \frac{U_{K-K_{13}}U_{K_1-K}}{\varepsilon_{k-K_1}^0 - \varepsilon_{k-K}^0})C_{k-K_1} + (\varepsilon_{k-K_{13}}^0 - \varepsilon + \sum_K \frac{U_{K-K_{13}}^2}{\varepsilon_{k-K_1}^0 - \varepsilon_{k-K}^0})C_{k-K_{13}} \approx 0 \quad (20)$$

donde $K \neq K_1, K_{13}$ y hemos puesto el término $U_{q=0} \equiv 0$ ya que su única función es desplazar los niveles de energía.

Al reemplazar k por X en las ecuaciones (19) y (20) y considerando $N_k = 137$ vectores recíprocos podemos resolver el sistema de ecuaciones para la energía ε y con ello obtener el desdoblamiento Δ_X (los valores de n_0 , Z , y a correspondientes al caso de aluminio están indicados en la figura 4b). La figura 3a muestra el efecto del pseudopotencial (a través de α) sobre el *gap* de energía Δ_X en el punto de interés X . Adicionalmente, en la figura 3b se muestra el efecto de r_c sobre Δ_X . Un cálculo completo de las bandas de energía resolviendo directamente (numericamente) la ecuación del valor propio se muestra en la siguiente sub-sección. Se puede observar que los dos métodos (semi-analítico perturbativo y completamente numérico) brindan comportamientos similares en la región estudiada. Sin embargo, anotamos que la aproximación perturbativa sólo será válida cuando el potencial sea débil. En nuestro cálculo se observan (en la figura 3) las diferencias a partir de $\alpha = 0,2$ y $r_c = 0,563\text{\AA}$.

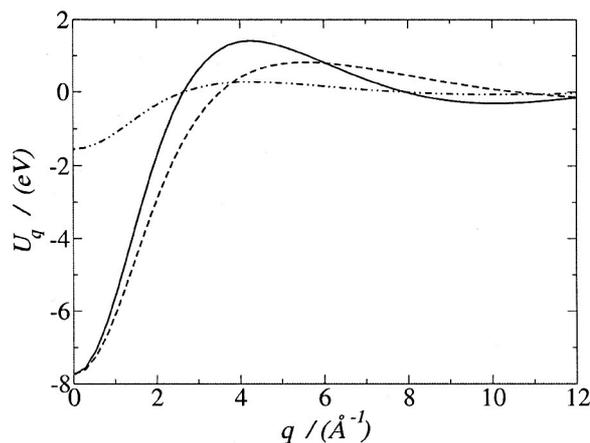


Figura 2. Pseudopotencial, U_q , en el espacio recíproco para aluminio empleando $\alpha = 1$ y diferentes radios de corte: $r_c = 0,059\text{\AA}$ (línea continua), $r_c = 0,044\text{\AA}$ (línea a trazos largos). El caso $\alpha = 0,2$ es también mostrado (línea de trazos cortos).

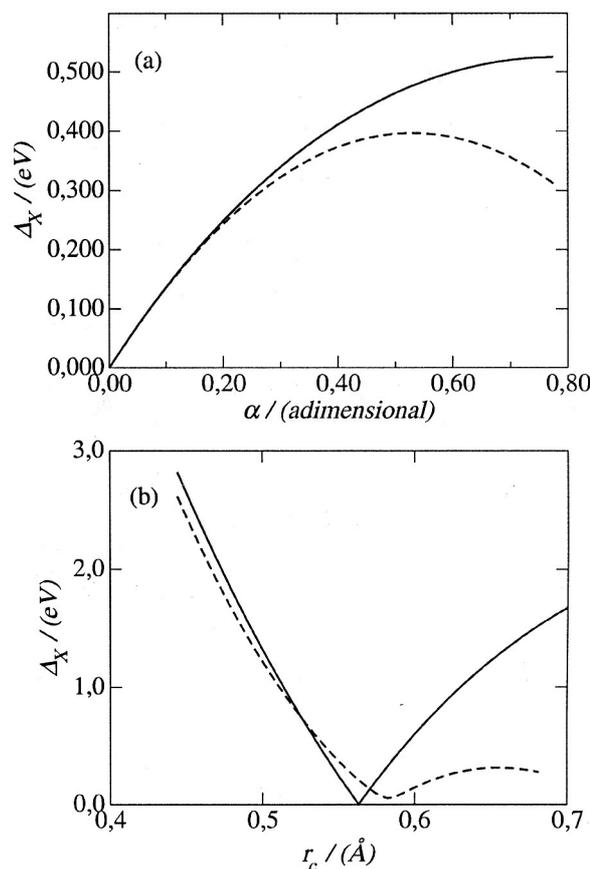


Figura 3 a) *Gap* de energía en función de la atenuación, α , del pseudopotencial U_q . **b)** *Gap* de energía en función del radio de corte, r_c , del pseudopotencial U_q . En ambos casos la línea continua es la solución numérica directa (mire sub-sección 3.3) que se obtiene de la ecuación (12) y la línea a trazos cortos es la solución que se obtiene de las ecuaciones (19) y (20) (método semi-analítico perturbativo).

Para cuantificar mejor el resultado perturbativo (ecuaciones (19) y (20)), realizamos una expansión en

serie de Taylor del gap de energía con respecto a la atenuación α , alrededor de $\alpha = 0$. Luego de realizar algunos cálculos algebraicos se obtiene la siguiente relación

$$\Delta_X \approx [2U_{2X}] \alpha + [2\Sigma_3] \alpha^2 + \left[\frac{(\Sigma_1 - \Sigma_2)^2}{4U_{2X}} \right] \alpha^3 \quad (21)$$

donde

$$\begin{aligned} \Sigma_1 &= \sum_{K \neq K_1, K_{13}} \frac{U_K^2}{\epsilon_X^0 - \epsilon_{X-K}^0} \\ \Sigma_2 &= \sum_{K \neq K_1, K_{13}} \frac{U_{K-2X}^2}{\epsilon_X^0 - \epsilon_{X-K}^0} \\ \Sigma_3 &= \sum_{K \neq K_1, K_{13}} \frac{U_K U_{2X-K}}{\epsilon_X^0 - \epsilon_{X-K}^0} \end{aligned}$$

Al evaluar, para el caso de aluminio, el valor del pseudopotencial U_q para el valor indicado y realizar las sumatorias considerando $N_k = 137$ obtenemos la siguiente relación

$$\Delta_X \approx (0,05499)\alpha - (0,05189)\alpha^2 + (0,00003)\alpha^3 \quad (22)$$

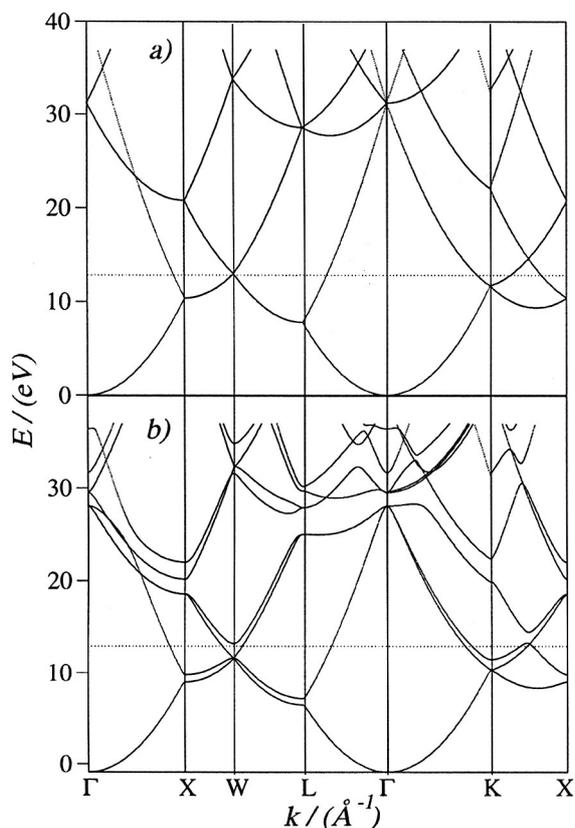


Figura 4. Estructura de bandas de (a) la partícula libre y de (b) aluminio cristalino, ambos calculados a partir de las ecuaciones (5), (10) y (12) considerando para ello $N_k = 250$ vectores de la red recíproca, radio de corte $r_c \equiv r_n = 0,64\text{Å}$, electrones de valencia $Z = 3$, densidad numérica $n_0 = 0,0602613\text{Å}^{-3}$, constante de red $a = 4,05\text{Å}$ y vector de Fermi $k_F = 1,75\text{Å}^{-1}$. En ambos casos, la línea horizontal indica la energía de Fermi de aluminio.

Este es precisamente el comportamiento mostrado en la figura 3a (línea a trazos). Nuevamente, como se puede notar para describir el comportamiento del gap de

energía es necesario considerar términos mayores en la teoría de perturbaciones. Sobre todo si se desea modelar sistemas reales, como es el caso de aluminio ($\alpha = 1$).

3.3. Resultados numéricos

Utilizando el pseudopotencial tipo Ashcroft para $\lambda = 0$ (4), es decir sin introducir carga en la región de coraza, se ha calculado (12) la estructura de bandas de aluminio cristalino. La figura 4b muestra los correspondiente resultados empleando $N_k = 250$ primeros vectores de la red recíproca en la expansión de la función de onda en OP (2). Para verificar la convergencia de los resultados se calculó la desviación de la primera banda en la dirección $\Gamma \rightarrow X$ para diferentes N_k y tomando como referencia la banda calculada con $N_k = 300$. Se notó que los resultados convergen rápidamente y por tal motivo los otros cálculos se realizaron con el valor fijo de $N_k = 250$.

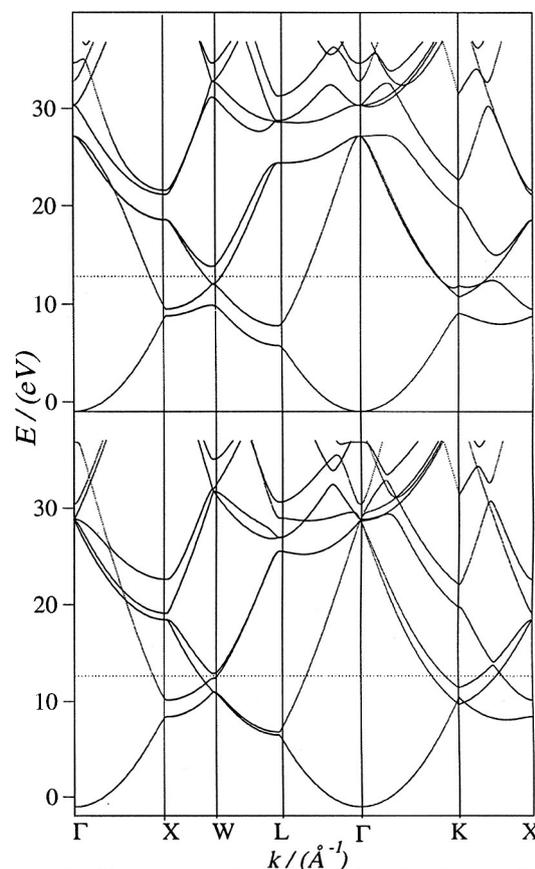


Figura 5. Estructura de bandas de aluminio calculada con los mismos parámetros empleados en la figura 4b y variando únicamente el radio de corte de (a) $r_c = 0,9r_n$ y (b) $r_c = 1,1r_n$. En ambos casos, la línea horizontal indica la energía de Fermi de aluminio (E_f).

Para estudiar el efecto del potencial se calculó primero la estructura de bandas de la partícula libre haciendo $U_q = 0$, figura 4a. Ésta presenta semejanza con la estructura de bandas de aluminio (figura 4b), en la cual $U_q \neq 0$ se ha calculado empleando un radio de corte (radio de corte nominal) $r_n \equiv r_c = 0,64\text{Å}$. Dicha semejanza es de esperarse dado que el aluminio es un buen conductor. Sin embargo, la aplicación del potencial produce un

desdoblamiento en algunas bandas (levantamiento de la degeneración) y la aparición de regiones prohibidas de energía (*gaps*). En concordancia con las propiedades de conducción de aluminio, la energía de Fermi (línea horizontal en figura 4) no se encuentra dentro de dichas regiones prohibidas (para toda dirección). Esto significa que promediando sobre los diferentes k 's, se tiene un número finito (alto) de estados en la energía de Fermi, lo cual hace esperar una alta conducción en acuerdo con los experimentos. El efecto de la función dieléctrica en el potencial (ecuación (10)) no es significativo. La variación que provoca en la estructura de bandas es del mismo orden que el de considerar un número finito de vectores recíprocos N_k por lo que no se hizo uso de ella en el resto de los cálculos de esta sección.

La variación del radio de corte alrededor del valor nominal r_n (entre $0,9r_n$ y $1,1r_n$) produce cambios en la estructura de bandas en las diferentes direcciones (figura 6a), sin embargo el nivel de Fermi se encuentra aún lejos de las bandas prohibidas y por tanto sigue siendo un modelo válido para un sistema metálico (compare las figuras 4b y 5).

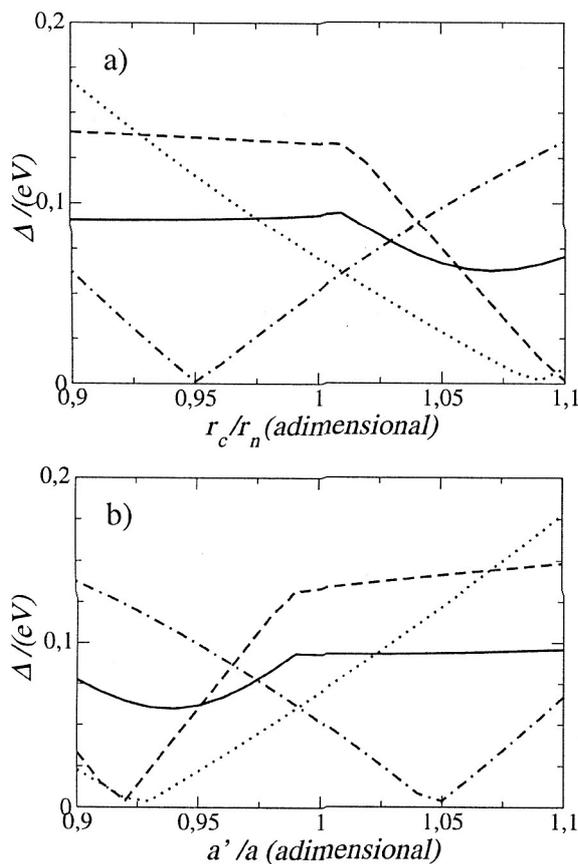


Figura 6. (a) Variación del ancho de bandas en las direcciones X, L W y K en función del radio de corte (entre $0,9r_n$ y $1,1r_n$) para los parámetros del aluminio cristalino. (b) Variación del ancho de bandas en las direcciones X, L W y K en función del parámetro de red (entre $0,9a$ y $1,1a$) para los parámetros de aluminio cristalino (mire texto en figura 4b). En ambos casos X en línea continua, L en línea a trazos, W en línea a trazos y puntos, y K en línea punteada.

De manera análoga al caso anterior se estudió el efecto de la variación del parámetro de red a para valores entre $0,9a$ y $1,1a$ (mire figura 6b). La disminución del parámetro de red puede entenderse como un aumento en la presión externa (compresión) sobre el material.

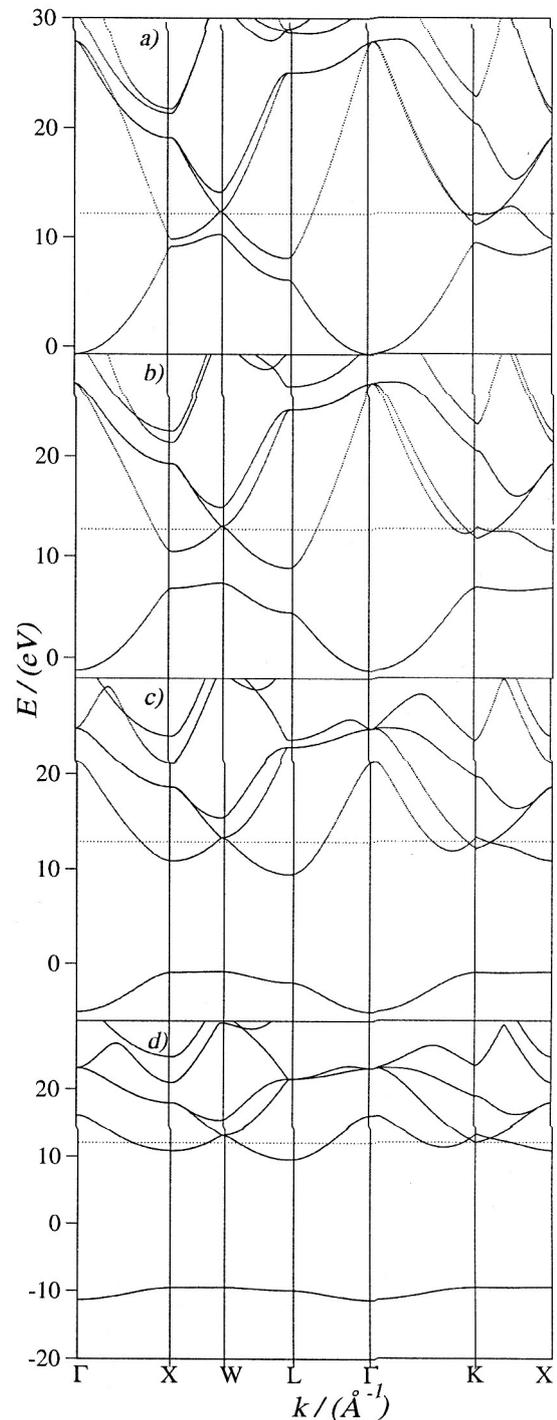


Figura 7. Estructura de bandas utilizando los parámetros de aluminio cristalino calculadas utilizando el potencial de Ashcroft (4) donde λ toma los valores de (a) 0,3, (b) 0,6, respectivamente, (c) 1 y para el (d) pseudopotencial de Manninen (7).

Entonces, al reducir el parámetro de red en un 5% (simulando un aumento de presión) se observa una disminución del ancho del gap, lo cual contribuiría a mejorar

las propiedades de conducción del material. Disminución del parámetro de red a valores menores correspondería a presiones tan altas que provocarían fracturas en el material por lo que el análisis en ese rango no tiene relevancia.

Por otro lado, el aumento de a se puede considerar como debido a dilatación térmica. Teniendo en cuenta el coeficiente de dilatación lineal de aluminio (considerando que su temperatura de fusión es de 660°C) deducimos que la variación máxima que alcanza antes de cambiar de fase es de $0,015a$, sin embargo en este rango, no podemos concluir nada acerca de las propiedades de conducción del sistema, debido a que hay aumento y disminución de los distintos gaps, figura 6b.

Adicionalmente se estudió el efecto de introducir carga en la región de coraza calculando la estructura de bandas con los parámetros de aluminio cristalino (mire figura 4b) para el pseudopotencial dado por la ecuación (5) (con $\lambda \neq 0$) y el pseudopotencial de Manninen, ecuación (8). Al aumentar el valor de λ , y por lo tanto la carga en la región de coraza, aparecen *gaps* en la relación de dispersión (E vs. k). Ello aumentaría la posibilidad que el nivel de Fermi se encuentre en esa región (ver figura 7 para el caso $\lambda = 0,3$) y por consiguiente se esperaría una disminución rápida de la conductividad. En los cálculos utilizando el pseudopotencial de Manninen los *gaps* se ensanchan aún más que en las obtenidas para el pseudopotencial tipo Ashcroft con $\lambda = 1$ (mire figura 7) lo cual era de esperarse pues éste pseudopotencial introduce aún más carga en la región de coraza.

Vale la pena indicar que para valores del parámetro λ entre 0 y 0,2 todavía es posible que el pseudopotencial describa a aluminio metálico, pues no hay cambios significativo de las bandas en la relación de dispersión.

4. Sistemas no-metálicos: el caso de silicio

En la sección previa se mostró como la estructura electrónica de aluminio puede ser descrita empleando un pseudopotencial empírico local tipo Ashcroft. Un modelo similar que permita realizar un cálculo análogo para el caso de semiconductores nos permitiría pasar de un tipo de sistemas a otro variando solamente los parámetros característicos del sistema lo cual es, como se indicó en la introducción, el principal objetivo del presente trabajo. A continuación estudiaremos esa posibilidad para el caso de silicio.

En el silicio amorfo la distribución de las bandas de energía es independiente de la dirección cristalográfica (el vector de onda ya no es más un buen número cuántico), siendo distinto en el caso del silicio cristalino donde esta distribución depende fuertemente de ella. Los resultados y las conclusiones mostradas en una reciente publicación [9] arrojan evidencia de una resonancia existente entre la estructura electrónica y la estructura atómica estática (SAS) que origina un pico experimental en el factor de estructura alrededor de $k = 2k_F$. Este trabajo subraya la importancia del MEL en el estudio de estas estructuras. Se encontró [9] que los valores de n_0 calculados del factor de estructura concuerdan bastante bien con las medidas experimentales de *Electron Energy Loss Spectroscopy* (EELS). El referido trabajo muestra que la

resonancia entre la estructura electrónica y la SAS permite describir las propiedades eléctricas del material a través del MEL. En dicho trabajo se indica que ello podría ocurrir en el caso de silicio. Este resultado alienta la búsqueda de parámetros convenientes, utilizando en este caso el método de pseudopotenciales, que reproduzcan la estructura de bandas de silicio.

Como primer paso se calcularon las bandas de silicio utilizando el método del pseudopotencial empírico obtenido a partir de datos experimentales [10]. Para el caso de silicio los autores [10] indican que debido a que la diferencia de dos vectores de la red recíproca toma sólo ciertos valores $K^2 = 0, 3, 4, 8, 11, 12\dots$ (en unidades de $2\pi/a^2$) y que el factor de forma restringe aún más dichos valores, los términos que contribuyen para el cálculo del pseudopotencial, son $K^2 = 3, 8, 11$ en unidades de $2\pi/a^2$, (para $K^2 = 4$ y valores mayores a 11 el pseudopotencial se anula [10]). Los resultados que reproducen los de la referencia [10] se muestran en la figura 8a.

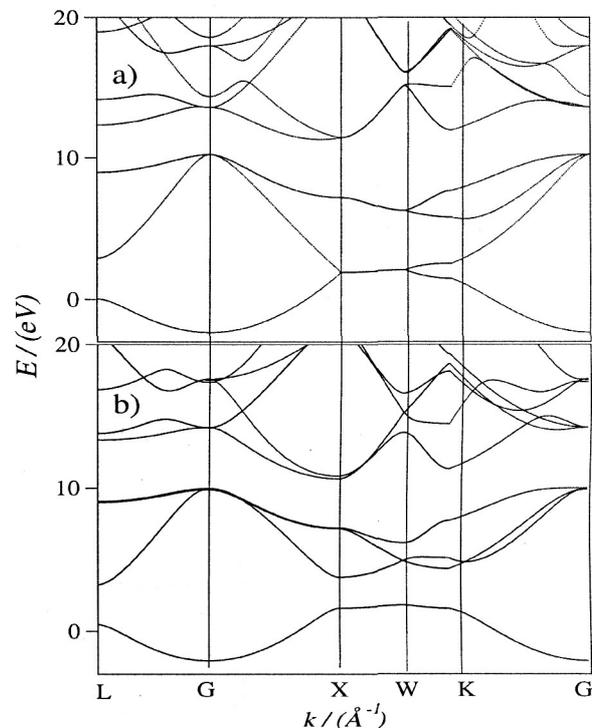


Figura 8. Estructura de bandas del silicio por el método de (a) pseudopotencial empírico y (b) pseudopotencial U_q^A (detalles de los parámetros en el texto).

Posteriormente, se calculó la estructura de bandas de silicio utilizando el pseudopotencial de Ashcroft (ecuación (5)) y con el valor de k_F aproximado del MEL. Luego, se obtuvo la desviación χ^2 de las dos bandas que forman el gap principal de silicio con respecto a las calculadas previamente por Cohen y colaboradores [10]. Con el fin de obtener un diagrama de bandas que se aproxime mejor al de la referencia, se variaron los parámetros k_F y r_c del pseudopotencial de Ashcroft. Minimizando la desviación χ^2 se encontraron los valores $k_F = 1,7\text{\AA}^{-1}$ y $r_c = 0,8\text{\AA}$ que aproximan mejor la estructura de bandas obtenidas en [10]. Los valores iniciales para k_F y r_c se obtuvieron del MEL y del radio covalente experimen-

tal del silicio cristalino respectivamente. Con la finalidad de mejorar los resultados, se realizaron los mismos cálculos utilizando algunas bandas vecinas al gap principal. Adicionalmente, se utilizó el potencial modificado de Ashcroft el cual introduce el parámetro λ en un intento de optimizar los resultados. Vale la pena indicar que otro intento de reproducción de las bandas consistió en el ajuste del potencial de Ashcroft (5) a la forma del pseudopotencial empírico de la referencia [10]. Los resultados obtenidos muestran un ensanchamiento del gap mayor al esperado. Experimentalmente [9] se halla que el k_F de silicio amorfo es $1,83\text{\AA}^{-1}$ y con la ayuda de (13) se obtiene $n_0 = 0,00766\text{\AA}^{-3}$. Sin embargo de acuerdo a (14), $k_F = 2,40\text{\AA}^{-1}$ y $n_0 = 0,049\text{\AA}^{-3}$. Este resultado deja en evidencia el error que se comete al tratar de explicar las características electrónicas del silicio cristalino con el MEL. Nos proponemos hallar un k_F promedio en varias direcciones que permita obtener las bandas de silicio experimentales. El valor de k_F calculado resultó menor al experimental en todos los casos. Cuando se utilizó el potencial modificado de Ashcroft el valor de la desviación χ^2 disminuyó en 12.3% y el gap se incrementó en un 15% lo que indica una mejora apreciable. Los valores de r_c son menores al radio covalente de silicio cristalino $r_c = 1,1\text{\AA}$. El efecto de la aparición de carga en la zona de coraza es un compromiso entre la zona de valencia y la zona de coraza.

El valor del gap principal de energía obtenido es de 0,65 eV que representa el 60% del valor experimental. Es decir, aunque se obtiene un resultado cualitativamente comparable al caso experimental, la comparación cuantitativa no se encuentra dentro del rango deseado. Sin embargo, mediante el presente método se tendría un esquema sencillo para discutir *cualitativamente* algunas situaciones de interés en dicho sistema (por ejemplo influencia de impurezas, desorden).

5. Conclusiones

Por su sencillez, el método de pseudopotenciales empíricos locales resulta ser de aplicación práctica para sistemas metálicos (como aluminio) a través de la diagonalización directa del correspondiente Hamiltoniano, donde métodos perturbativos ya no pueden ser aplicados (como en el caso de aluminio, mire sección 3.2). Para el caso de sistemas más complejos (como en silicio) los resultados son promisorios por lo menos alrededor del gap de energía, lo cual es importante para el estudio de posibles procesos de transporte electrónico a través de activación óptica. Con ello mostramos que para fines prácticos podría ser suficiente considerar una superficie esférica

de radio promedio k_F en lugar de la superficie de Fermi compleja que pueden presentar sistemas no-metálicos (como en el caso de silicio). Sin embargo, vale la pena indicar que aunque promisorios estos resultados requieren de un estudio más detallado y sistemático en otros sistemas similares con el fin de encontrar parámetros característicos para cada tipo de sistema. En un marco de estudio *cualitativo*, este esquema práctico y sencillo podría ser empleado para estudiar algunas situaciones de interés como por ejemplo el efecto de impurezas/defectos en el material.

Adicionalmente, vale la pena mencionar lo siguiente: (i) Se verificó que la aplicación de un potencial U_q levanta la degeneración de los niveles de energía de la partícula libre. Sin embargo, al introducirse el factor de atenuación α para monitorear el efecto del potencial se notó que teoría de perturbaciones de primer orden puede ser aplicada sólo si el potencial es alrededor de un quinto del caso de aluminio (que es un buen metal). (ii) Con los parámetros empleados, la constante dieléctrica mostró no ser determinante en el cálculo de la estructura de bandas de aluminio, lo cual es esperado ya que en dicho caso los electrones de valencia están débilmente ligados al material (casi-libres) y la interacción entre ellos puede ser despreciada. (iii) El radio de corte r_c es un parámetro sensible en el cálculo de los pseudopotenciales. En el presente trabajo, para el caso de aluminio se observa que la estructura de bandas no cambia apreciablemente si r_c es variado en $\pm 10\%$ de su valor optimal. (iv) Debido a limitaciones computacionales no se pueden emplear infinitos vectores de la red recíproca, sin embargo, los cálculos muestran que los resultados convergen rápidamente, siendo 150 vectores suficientes para muchos casos. (v) Finalmente, efectos de presión sobre el material han sido estudiados variando la constante de red. Dentro del presente modelo, ello implica una mejora de las propiedades de transporte eléctrico. Contrariamente, el introducir carga dentro de la región de coraza (a través del parámetro λ) reduce el número de electrones disponibles para el transporte y con ello se espera una disminución de la conductividad eléctrica.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, especialmente del Dr. Abel Gutarra y al grupo Estudiantil de Física Teórica, para la realización del presente trabajo. De igual manera, CVL agradece al Dr. Hans Nowak por la lectura previa del presente trabajo.

1. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, 1976.
2. W. A. Harrison, *Solid State Theory*, Dover Publications, New York, 1979.
3. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, p. B864 (1964).
4. W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, p. A1133 (1965).
5. N. Ashcroft, Phys. Rev. 1, p. C232 (1968).
6. V. Heine, I. Abarenkov, Phil. Mag. 9, p. 451 (1964).
7. M. Manninen, Phys. Rev. 6886, p. B34 (1986).
8. R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan 12, p. 570 (1957).
9. J. Barzola-Quiquia P. Haussler, Journal of non-Crystalline Solids 299-302, p. 269 (2002).
10. M. L. Cohen, Phys. Rev. 141 (1966).

Diffusion mechanisms for trimers on Ag(111) surfaces and across facet-facet edges

Boris Aguilar

Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Nacional de Ingeniería.

E-mail: boaguilar@gmail.com

Alberto Coronado

Department of Mechanical, Aerospace and Nuclear Engineering, Rensselaer Polytechnic Institute.

E-mail: am.coronado@gmail.com

Recibido el 07 de Julio del 2006; aceptado el 14 de julio del 2006

Energy barriers for the diffusion of atoms across multilayer facets is a key factor on surface processing and nanostructure fabrication. This work presents molecular statics calculations of diffusing Ag trimers near and across Ag(111) facet-facet edges. We calculate activation energies using Effective Medium Theory, as total energy calculator, and Nudged Elastic Band method to obtain the minimum energy path. The simulation results show that near the edge and before diffusing down, the trimer prefers a configuration of closed triangle (HCP-T). The facet-facet barrier increases gradually with the number of facet layers. After the second layer the barriers reach a constant value of 0.35, 0.45 and 0.53 eV for adatoms, dimers and trimers respectively.

Keyword: Facet-facet barriers, activation energies, Nudged Elastic Band method.

Las barreras energéticas de activación para la difusión de átomos entre facetas multicapas es un factor clave en la fabricación de nanoestructuras y en el procesamiento de superficies. Este trabajo presenta cálculos de estática molecular de trímeros de átomos de Ag que se difunden entre facetas Ag(111). La energía de activación se calcula usando el método "Effective Medium Theory", como calculador de la energía total del sistema, y el método "Nudged Elastic Band" para obtener la trayectoria de mínima energía. Los resultados de la simulación muestran que cerca del borde entre facetas y justo antes de la difusión, los trímeros prefieren una configuración triangular (HCP-T). La barrera faceta-faceta se incrementa gradualmente con el número de capas de la faceta. Después de la segunda capa, la barrera alcanza un valor constante de 0.35, 0.45 y 0.53 eV para átomos simples, dímeros de átomos y trímeros de átomos respectivamente.

Palabras claves: Barreras faceta-faceta, energías de activación, Método Nudged Elastic Band.

1. Introduction

Nanostructures such as nanowires on surfaces will play a very significant economic role at the heart of the next generation of electronic devices. Thin films can present steps and facets that could provide a good template for the self-assembly of nanostructures. Consequently, controllable growth of plain or patterned surfaces is one of the most active research areas nowadays [1].

Diffusion barriers control mass transport during surface deposition and determine the formation and stability of well defined patterns, necessary for nanostructures fabrication. Adatom diffusion on flat surfaces has been exhaustively studied for many years using diverse computational and experimental methods.

Ag adatom diffusion barriers for hopping and exchange processes on Ag(111) and Ag(100) flat surfaces has been intensely studied. Zhang et al. summarized the results calculated by different methods of the energy barrier for the diffusion of adatoms on Ag(100) surfaces [2]. The energy barriers reported are in the range of 0.37 to 0.48 eV for hopping process. Diffusion of small clusters on Ag(111) flat surfaces have also been studied. The energy barriers increase gradually when we consider adatoms, dimers and trimers, but stay almost constant for tetramers [3].

An adatom coming to the edge of a step feels a barrier that prevents it from going over the edge, the Ehrlich-Schwoebel (ES) barrier. Dimers and trimers present bigger ES barriers than adatoms [4]. On the other hand, Ag(111)

deposited surfaces are very rough with mountains as high as 30-40 atomic layers (multilayer growth)[5]. This can be explained by the relatively high difference between the hopping activation energy on a flat surface and the energy barrier to descend a step. In this context a three-dimensional (3D) Ehrlich-Schwoebel (facet-facet) barrier is defined [6] as a generalization of conventional ES barriers.

In this work, we calculate facet-facet diffusion barriers on Ag(111) surfaces for Ag adatoms, dimers, and trimers. Particular attention was focused on trimers. Some aspects of the diffusion near the facet border is also studied. Effective Medium Theory (EMT) as interatomic potential and Nudged Elastic Band (NEB) method as minimum energy path calculator is employed. The paper is organized as follows: in section 2 we describe the simulation methods, in section 3 the simulation results are discussed and finally in section 4 we present the conclusions.

2. Simulation Methods

In order to find the minimum energy path (MEP) and the activation barrier between two states, the system total energy must be evaluated. For this purpose there are many methods available, one of the most precise and general is Density Functional Theory (DFT). Unfortunately this method is not feasible when working with systems that have more than a few hundred of atoms.

In this work the Effective Medium Theory (EMT) potential was used to calculate the total energy for the system [7]. The EMT potential, based on DFT concepts,

gives a realistic description of the metallic bonding, particularly in FCC elements like Ag [8]. Computationally, EMT is not much more demanding than pair potentials, but due to its many body nature it gives a far more realistic description of material properties. Additionally, the EMT method can be successfully employed in systems with up to millions of atoms. The total energy minimization was carried out by using the conjugate gradient method, taking the maximum force between atoms as parameter of convergence.

Currently there is a variety of methods to calculate activation energies of rare events. In this work we used the Nudged Elastic Band (NEB) method [9,10,11]. The NEB method is numerically more efficient than the molecular dynamics simulation in determining activation energies. In this work we used between 5 to 30 images to calculate the MEP and the results were always very consistent. The minimization of the band was carried out by using the steepest-descent algorithm, until the maximum force between atoms is lower than 0.005 eV/Å.

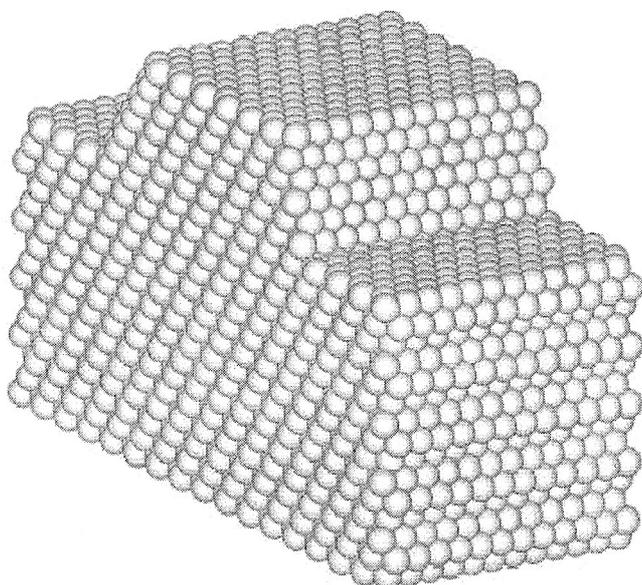


Figure 1. Configuration used in the calculations.

3. Simulation Results

In order to compare the magnitude of the diffusion barriers obtained in this work and to validate our procedures, first we begin considering results of widely available diffusion barriers of Ag atoms on Ag surfaces.

Our calculations yield an energy barrier of 0.38 eV for adatom hopping process and 0.68 eV for the exchange process on an Ag{001} flat surface, this values are very similar to those summarized by Zhang et al. [2].

On a flat Ag{111} surface, an atom may occupy either FCC or HCP sites, which energetically are very similar being the FCCs slightly more favorable. The activation energies we obtained are 0.07, 0.11 and 0.17 eV for Ag adatoms, dimers and trimers on an Ag{111} flat surface, respectively. Chang et al. obtained similar results by using

the Embedded Atom Method (EAM) interatomic potential [3].

Adatom diffusion across steps (one layer facets) has also received great attention. It was found experimentally that the energy barrier of an adatom descending a step is 0.15 eV higher than diffusion on flat Ag{111} surfaces [12]. We obtained an energy barrier of 0.22 eV for adatoms descending steps. When the number of layers (N) is bigger than two, the energy barrier remains at 0.35 eV, see Table 2. This is in accordance with the results reported by Wang et al. for Cu [13].

In the case of dimers we consider only the diffusion of one of the dimer atoms because it was shown that this process has smaller energy barrier [14]. Energy barriers for stepping down of Ag dimers increases from 0.26 eV (N=1) to 0.45 eV (N>2), see Table 2.

Trimers on an Ag{111} surface can have many configurations, but it was found that the most stable is the compact triangular form [3]. Trimers can occupy four possible places: FCC-H, FCC-T, HCP-H, and HCP-T, see figure 2. FCC and HCP means that the three atoms are sitting on FCC or HCP sites. H means that the center of the triangle is on a hollow site and T on a top site. The four cases present small energy differences. However, near the edge HCP-T is the most stable configuration, see table 1.

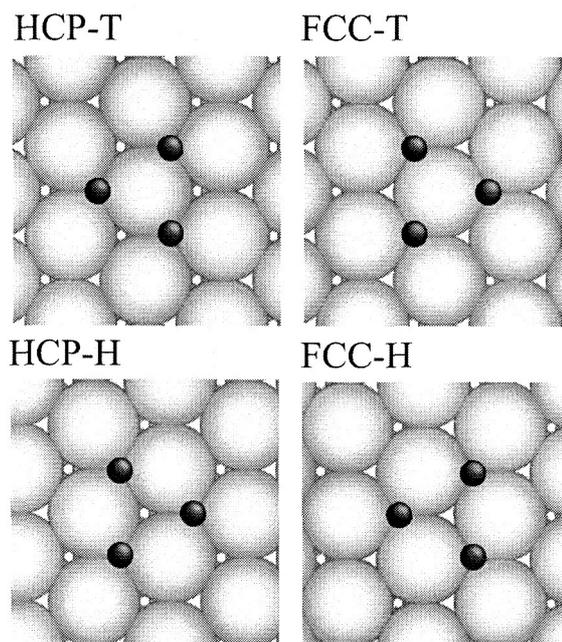


Figure 2. Compact triangle configurations of trimers next the edge.

Table 1. Energy relative to HCP-T configuration.

Configuration	Energy (eV)
HCP-T	0
FCC-H	0.01
FCC-T	0.01
HCP-H	0.02

We have examined many mechanism for stepping down of trimers. The mechanisms that presented the smallest activation energies occupy HCP-T positions before diffusing down Ag{111} facets. This position corresponds to two of the trimer atoms aligned in front of the edge. HCP-T positions can be reached by translation from FCC-H (0.14 eV) or by a rotation from FCC-T (0.15 eV).

Figure 3(a) shows the translation of a trimer diffusing from FCC-T to HCP-H to FCC-T and Figure 3(b) shows the rotation from FCC-T to HCP-T positions. Black spheres represent the HCP and FCC locations and the white spheres represent the saddle points configurations. The maximum activation energy is 0.17 eV, which corresponds to translation from HCP-H to FCC-T positions (image 10).

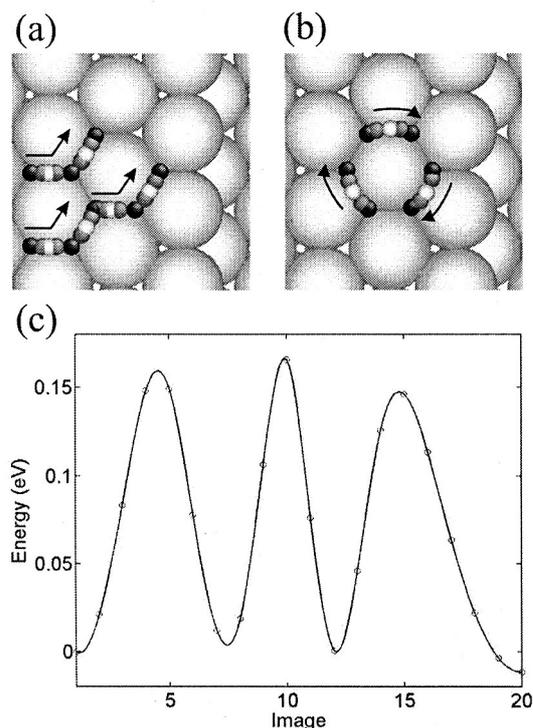


Figure 3. Diffusion of Ag trimers on an Ag{111} surface. (a) Translation from FCC-T to HCP-H to FCC-T positions, (b) rotation from FCC-T to HCP-T and (c) minimum energy path for the diffusion.

The trimer steps down the facet after reaching the HCP-T position at the edge. In principle the atoms of the trimer can diffuse through hopping or exchange processes, but in general hopping requires a greater amount of energy making it a less frequent process. In this work we concentrate in exchange processes only. The two atoms closest to the edge (HCP-T) can diffuse simultaneously or one-by-one. In the case of a step ($N=1$), our calculation yields an energy barrier of 0.73 eV for the simultaneous diffusion of two atoms of the trimer and 0.33 eV for the diffusion of one atom. For this reason we only concentrate in the diffusion of one atom of the trimer atoms.

Figure 4 shows the stepping down process of one of the trimer atoms. Black spheres represent the initial and final states, on the other hand white spheres represent the saddle point configuration (maximum energy of the MEP).

During the stepping down the trimer tries to stay in the compact triangle configuration. The maximum energy of the MEP is 0.33 eV and corresponds to the breaking down of the triangle configuration (image 8). The energy barrier of trimers exceeds by 0.11 and 0.07 eV the energies of adatoms and dimers, respectively. These results show that it is more difficult for trimers to diffuse down because of the great stability of the compact triangle configuration.

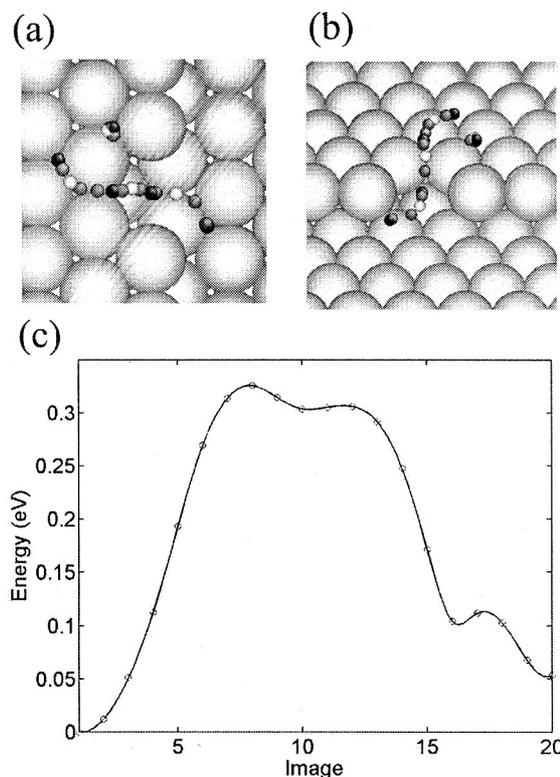


Figure 4. Trimer diffusion process from {111} to {111} facets in the case of $N=1$ (step). (a) Top view, (b) projection view and (c) minimum energy path of the process. Black spheres are initial and final states, white spheres correspond to the saddle-point configurations.

For multilayer facets we only concentrate on one-by-one diffusion mechanisms because they are energetically more favorable. Table 2 shows the energy barriers of trimers diffusing down multilayer facets. The values for trimers show similar trends for adatoms and dimers. For facet-facet barriers ($N>2$) it was obtained 0.53 eV.

Table 2. Energy barrier between Ag{111} facet versus number of layers.

	$N=1$	$N=2$	$N=3$	$N=4$	$N=5$
Adatoms	0.22	0.34	0.35	0.35	0.35
Dimers	0.26	0.44	0.45	0.45	0.45
Trimers	0.33	0.52	0.53	0.53	0.53

4. Conclusions

We have reported the results of facet-facet barriers to the diffusion of adatoms, dimers and trimers on Ag{111} surfaces. Our calculations show that the most stable configuration for trimers next to the edge of Ag{111} facets is HCP-T. The mechanisms with lower activation energies occupy this position before crossing the edge. One-by-one

atom diffusion mechanisms is preferred by dimers and trimers. Saddle point configurations for trimers correspond to the breaking down of the compact triangle arrangement. In the case of monolayer steps ($N=1$), trimers require 0.35 eV to diffuse down. For facets ($N>2$) the diffusion barrier, 0.53 eV, becomes independent of the number of layers, so following the same trend of adatoms and dimers.

1. J.J. de Miguel, and R. Miranda, *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002)R1063.
2. C.M. Zhang, M.C. Bartelt, J. Wen, C.J. Jenks, J.W. Evans, and P. Thiel, *Surf. Sci.* **406** (1998) 178.
3. C.M. Chang, C.M. Wei, and S.P. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000)1044.
4. M. Bockstedte, S. Liu, O. Pankratov, C. Woo, and H. Huang, *Comput. Mater. Sci.* **23** (2002)85.
5. K. Bromann, H. Brune, and K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995)677.
6. S.J. Liu, H. Huang, and C.H. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **80**(18) (2002)3295.
7. K.W. Jacobsen, J.K. Norskov, and M.J. Puska, *Phys. Rev. B* **35** (1987)7423.
8. K.W. Jacobsen, P. Stoltze, and J.K. Norskov, *Surf. Sci.* **366** (1996)394.
9. B.J. Berne, G. Cicotti, D.F. Coker, *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*. (World Scientific, 1997).
10. G. Henkelman, and H. Jónsson, *Phys. Rev. Lett* **90** (2003)116101.
11. G. Henkelman, B.P. Uberuaga, and H. Jónsson, *J. Chem. Phy.* **113** (2000)9901.
12. J. Vrijmoeth, H.A. van der Vegt, J.A. Meyer, E. Vlieg, and R.J. Bhem, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994)3843.
13. J. Wang, H. Huang, and T.S. Cale, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng* **12** (2004)1209.
14. A.M. Coronado, and H. Huang, *CEMS-Comp. Model. Eng. Sci.* **10**(1) (2005)39.

Hidrogenación del crotonaldehído sobre catalizadores de Ir soportados en titanía, ceria y γ -alúmina en un reactor continuo

Gino Picasso, Johnny Luciani

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería

E-mail: gpicasso@unizar.es

Recibido el 07 de julio del 2006; aceptado el 27 de julio del 2006

La hidrogenación de aldehídos α , β -insaturados a alcoholes insaturados es una importante etapa en la preparación de agentes químicos útiles en la industria de fármacos y procesamiento de alimentos. Este proceso es alcanzado solamente si se utilizan catalizadores con propiedades específicas. La formación de sitios selectivos superficiales sobre el catalizador ha resultado ser crucial para la hidrogenación preferente C=O. Se ha estudiado en trabajo previo la influencia del tratamiento térmico de reducción de catalizadores de Ir soportados en titanía en la hidrogenación selectiva del enlace C=O del crotonaldehído en un reactor de pulso. El efecto de las interacciones metal-soporte ha sido relevante en la promoción de la hidrogenación en posición C=O. El estudio de la influencia de otros soportes también reducibles como la ceria y γ -alúmina en la hidrogenación selectiva del enlace C=O del crotonaldehído es un tema de interés para comparar los mecanismos de activación y promoción electrónica. El objetivo central de este trabajo es revelar el efecto de las interacciones metal-soporte en la hidrogenación selectiva del enlace C=O del crotonaldehído sobre catalizadores de Ir soportados en titanía, ceria y γ -alúmina en un reactor continuo. Se han preparado catalizadores de Ir soportados en titanía, ceria y alúmina por el método de impregnación a humedad incipiente, secados a 100 °C por 12 h, calcinados a 500 °C por 12 h y finalmente reducidos en condiciones LTR (300 °C por 2 h) y luego de los ensayos de la reacción a 100 °C, reducidos en condiciones HTR (450 °C por 2 h). La influencia de la temperatura de reducción en los catalizadores soportados en titanía, ceria y alúmina es claramente diferente. Para las muestras soportadas en titanía, la hidrogenación en condiciones HTR mejoró la selectividad C=O a la misma conversión respecto a aquellos tratados en condiciones LTR. Esta tendencia también se observó en las muestras soportadas en ceria aunque en menor grado, pero no afectó en absoluto el comportamiento selectivo en las muestras basadas en γ -alúmina. Los resultados de los experimentos seleccionados en este trabajo revelaron una clara influencia de la intensidad de las interacciones metal-soporte en la hidrogenación C=O del crotonaldehído sobre diferentes soportes metálicos siendo mayor su magnitud en las muestras de Ir soportadas en TiO₂, seguido del CeO₂ y finalmente en γ -Al₂O₃.

Palabras claves: Hidrogenación selectiva, crotonaldehído, catalizadores de Ir, titanía, ceria, γ -alúmina.

The production of fine chemicals and chemical intermediates routinely involves the selective catalytic hydrogenation of α , β -unsaturated aldehydes to allylic alcohols. Only a few catalysts with specific properties have been applied in carbonyl hydrogenation. The formation of high surface selective sites on surface seems to be crucial for C=O hydrogenation. The influence of temperature treatment of hydrogenation over titanía supported Ir catalyst in the C=O bond selective hydrogenation of crotonaldehyde in a pulse reactor has been studied in previous work. The effect of metal-support interactions has been very important in the promotion of hydrogenation in carbonyl position. The study of influence of other reducible supports as ceria and alumina is an interesting topic to compare the specific mechanism of activation and electronic promotion. The purpose of this research is to reveal the effect of metal-supports interactions in the selective hydrogenation of C=O bond of crotonaldehyde over titanía, ceria and γ -alumina supported Ir catalysts in a fixed bed continuous reactor. Titanía, ceria and γ -alumina supported Ir catalysts have been prepared by incipient wetness technique, dried at 100 °C for 12 h, calcined at 500 °C for 12 h and finally the samples were reduced in LTR conditions (300 °C per 2 h) and after the reaction tests at 100 °C reduced in HTR conditions (450 °C per 2 h). The influence of temperature reduction on the Ir catalyst supported over titanía, ceria and γ -alumina is sharply different. For titanía-supported samples, the hydrogenation in HTR conditions related to LTR samples improved the selectivity to CO bond at the same conversion. This trend is also observed in ceria supported samples but in less proportion although the hydrogenation over γ -alumina supported catalysts appeared to be no selective at all. The results of selected experiments carried out in this work confirmed a clear difference in the extent of metal-support interactions in the C=O hydrogenation of crotonaldehyde over metal supports being higher in Ir supported over titanía followed by ceria and γ -alumina

Keywords: Selective hydrogenation, crotonaldehyde, Ir catalysts, titanía, ceria, γ -alumina.

1. Introducción

La hidrogenación de aldehídos α , β -insaturados a alcoholes insaturados es una importante etapa en la preparación de agentes químicos útiles en la industria de fármacos y procesamiento de alimentos [1]. Este proceso es alcanzado solamente si se utilizan catalizadores con propiedades específicas [2].

La formación de sitios selectivos superficiales sobre el catalizador ha resultado ser crucial para la hidrogenación preferente C=O [3]. La interacción metal-soporte es uno de los mecanismos de promoción del enlace C=O más

estudiado en catalizadores de Ir soportados en titanía. La reducción a altas temperaturas en atmósfera de hidrógeno activó las muestras a estado SMSI (interacciones fuertes metal-soporte) aumentando sustancialmente la selectividad en posición C=O en reacciones de hidrogenación selectiva [4].

Se ha estudiado en trabajo previo la influencia del tratamiento térmico de reducción de catalizadores de Ir soportados en titanía en la hidrogenación selectiva del enlace C=O del crotonaldehído en un reactor de pulso [5] pero la pregunta por resolver es si realmente otros soportes como la ceria y la γ -alúmina podrían promover del mismo modo que la titanía la hidrogenación selectiva en posición carbonílica.

El objetivo central de este trabajo es estudiar el efecto de las interacciones metal-soporte en la hidrogenación selectiva del enlace C=O del crotonaldehído sobre catalizadores de Ir soportados en titanía, ceria y γ -alúmina en un reactor continuo de lecho fijo relacionando la eficiencia de la reacción con las condiciones experimentales de preparación, propiedades estructurales y fisicoquímicas de los catalizadores analizados por los métodos BET, TPR y XRD.

2. Parte experimental

El precursor metálico usado en este trabajo ha sido $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, RIEDEL DE HAEN, 99,99 % de pureza. Los soportes utilizados en este trabajo han sido los siguientes:

- 1.- Óxido de cerio anhidro, RIEDEL DE HAEN, 99,99 % pureza, superficie BET = 20 m^2/g de catalizador.
- 2.- Óxido de titanio (IV), TiO_2 , DEGUSSA, superficie BET = 50 m^2/g de catalizador, 75 % anatasa y 25 % rutilo.
- 3.- Óxido de aluminio (alúmina), Al_2O_3 , RIEDEL DE HAEN, 99,99 % de pureza, superficie BET = 150 m^2/g de catalizador.

El método de preparación seleccionado fue el de impregnación a humedad incipiente por ser uno de los métodos más utilizados en catálisis heterogénea [6]. Este método consiste en impregnar el soporte con la solución del precursor metálico en concentración adecuada para la carga metálica. Luego las muestras se secaron a 100 °C por 12 h, calcinados a 500 °C por 12 h y finalmente reducidos a baja temperatura (condiciones LTR, 300 °C por 2 h) y luego de los ensayos de la reacción a 100 °C, reducidos a alta temperatura (condiciones HTR, 450 °C por 2 h). Las cargas metálicas en porcentaje en peso de los catalizadores respecto al soporte fueron de 0,5 %, 1,0 % y 1,5 %.

El equipo empleado para hacer las medidas de la superficie BET ha sido Pulse Chemisorb 2700 de Micromeritics. Para la determinación de la isoterma de adsorción se ha empleado la técnica multipunto, determinando el volumen adsorbido en el intervalo de presiones parciales de adsorbato (N_2 diluido en gas He) comprendidas entre el 5 % y el 21 % a la temperatura del nitrógeno líquido -196 °C. Previo a la adsorción, las muestras se han degasificado al vacío durante 12 h a 200 °C.

Los espectros de difracción XRD de este trabajo fueron obtenidos en un difractómetro de la marca Rugaku/Max System. El equipo está provisto de un ánodo rotatorio. Se usó un monocromador de grafito con el objeto de seleccionar la radiación $\text{CuK}\alpha$ del ánodo de cobre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) y se ha trabajado con ángulos de barrido entre 5 y 80-100°, a una velocidad por defecto de 0,04 °/s.

Para la medición del TPR se ha empleado un detector de conductividad térmica constituida de una celda construida por la marca GOW MAC Instrument Co. (Irlanda) modelo 10-454-2. La fuente de alimentación es el modelo 40-202, suministrado por la misma casa comercial. La señal del detector se transforma de analógica a digital y a código máquina por sendas tarjetas PCLD-889 y PCL-812PG. Se ha trabajado con pesos de catalizador que oscilan entre los 75 y 220 mg. Se ha alimentado al reactor un caudal total de 106 ml/min (mezcla de N_2 con H_2), con un porcentaje de H_2 del 5,66%. El tratamiento térmico se ha realizado mediante calentamiento desde 30 °C hasta 1000-1100 °C con una rampa de 10 °C/min.

El reactor catalítico de este trabajo consiste en un tubo de acero de 500 mm de longitud, 8 mm de diámetro interno y 10 mm de diámetro externo. Como soporte del lecho se emplea lana de cuarzo que se sitúa en el interior del reactor de forma que el termopar esté a la altura del catalizador. Los reactantes llegan por una tubería de cobre desde las bombonas de almacenamiento hasta la parte superior del tubo, por donde también se introduce el termopar, que tiene contacto con el lecho catalítico. El sistema de calentamiento empleado es un horno cilíndrico de medidas 40 cm x 30 cm provisto de un orificio interno en el que se introduce el reactor que contiene el catalizador. El horno suministra una potencia suficiente para trabajar a una temperatura máxima de 1473 K. Un termopar tipo K colocado en el interior del reactor y en contacto con el catalizador sirve de medidor de temperatura. Los pesos de catalizador en los ensayos fueron en el rango de 0,2 a 0,3 g con un tamaño de grano en el rango de 160 – 320 μm . El sistema experimental utilizado para la alimentación, así como el método de análisis ha sido descrito en trabajo previo [7].

3. Resultados y discusión

Los resultados de los ensayos catalíticos para las muestras de Ir soportados en TiO_2 , CeO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se muestran en las tablas 1, 2 y 3, respectivamente.

Tabla 1. Ensayos de la hidrogenación del crotonaldehído sobre catalizadores de Ir soportados sobre TiO_2 .

Muestra (peso) n° exp.	Tred (°C) Cond. reacción	t (min)	%C*	%S*
1,5%Ir/TiO (0,2 g)	300x2h	25	7,52	39,61
		50	6,91	28,38
	H ₂ + 32 ml de He	90	7,07	22,24
		115	2,53	64,14
1,5%Ir/TiO (0,3 g)	300x2h	10	9,47	14,55
		18 ml de H ₂	35	6,79
	+ 32 ml de He	60	5,04	22,11
		105	6,14	16,53
		130	5,90	17,66
190	2,70	49,63		
1,5%Ir/TiO (0,3 g)	450x2h	10	16,37	31,25
		18 ml de H ₂	35	8,17
	+ 32 ml de He	60	6,95	27,44
		120	3,10	52,78
		145	6,19	24,75
170	5,42	28,75		
1,0%Ir/TiO (0,3 g)	300x2h	75	6,92	4,31
		100	5,71	4,03
	H ₂ + 32 ml de He	140	4,88	4,40
		175	8,53	5,10
200	6,80	5,72		
1,0%Ir/TiO (0,3 g)	300x2h	10	14,27	5,73
		18 ml de H ₂	35	5,72
	+ 32 ml de He	60	6,05	4,49
		110	4,07	3,11

*% C(conversión)=(Co crotonal.-Cf crotonal.)*100/Co crotonal.); % S(selectividad)=(C alcohol crotílico)*100/ Co crotonal; Co y Cf concentraciones inicial y final del sustrato

Tabla 2. Ensayos de la hidrogenación del crotonaldehído sobre catalizadores de Ir soportados sobre CeO_2 .

Muestra (peso) n° exp.	Tred(°C) Cond. reacción	t(min)	%C	%S
1,0%Ir/Ce (0,2 g) 1	300x2h 18ml de H ₂ + 32 ml de He	10	4,32	28,72
		35	2,36	47,74
		60	4,70	30,56
1,0%Ir/Ce O ₂ (0,2 g) 2	300x2h 18 ml de H ₂ puro	10	12,53	2,77
		35	5,78	3,23
		65	3,16	9,76
		90	6,89	4,28
1,5%Ir/Ce O ₂ (0,2 g) 3	300x2h 18 ml de H ₂ puro	110	4,59	5,14
		80	8,13	17,80
		120	5,51	3,13
		160	3,26	4,88
		185	4,07	3,99
1,5%Ir/Ce O ₂ (0,2 g) 4	450x2h 18 ml de H ₂ puro	210	5,12	2,90
		230	3,91	3,99
		10	11,33	2,53
		40	6,05	4,15
		60	4,34	10,26
4	90	90	5,87	5,01
		105	4,92	4,96

Tabla 3. Ensayos de la hidrogenación del crotonaldehído sobre catalizadores de Ir soportados sobre $\gamma-Al_2O_3$.

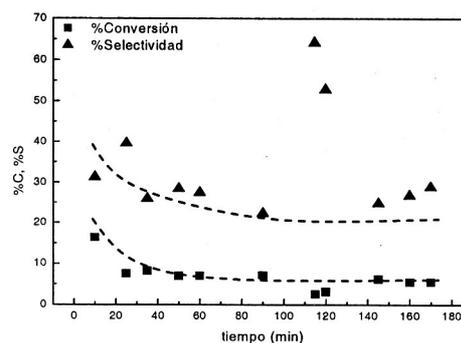
Muestra (peso) n° exp.	Tred(°C) Cond. reacción	t(min)	%C	%S
0,7%Ir/Al. (0,3 g) 1	300x2h 18 ml de H ₂ puro	60	88,79	0,08
		90	41,50	0,38
		115	30,72	0,46
		140	22,00	0,59
		170	9,65	1,19
1,5%Ir/Al (0,3 g) 2	300x2h 18 ml de H ₂ puro	10	99,06	0,06
		35	79,70	0,22
		60	25,87	1,01
		85	16,04	0,37
1,5%Ir/Al 0,3 g 3	450x2h 18 ml de H ₂ puro	10	41,13	0,23
		35	6,10	1,24
		60	13,14	4,55
		85	6,79	8,03
		110	9,05	1,46

Se ha verificado la reproducibilidad en %C y %S de los experimentos. Por ejemplo, experimentos 4 y 5 (tabla 1, t=60'). Las pruebas realizadas con un blanco (reactor con lana de cuarzo y soporte) han mostrado que el soporte presenta una actividad muy baja (<1%), por lo que la actividad catalítica se ha atribuido solamente al componente activo sin participación del soporte.

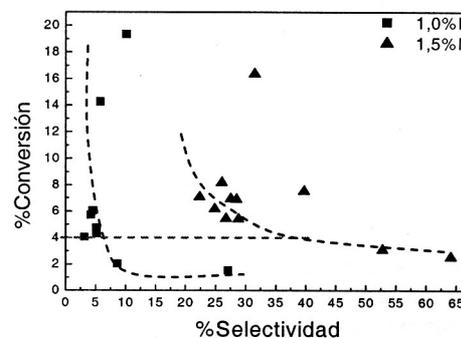
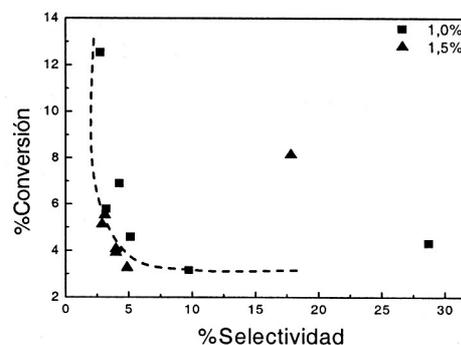
3.1 Desactivación e influencia de la carga metálica

Se ha observado en general una tendencia a la desactivación con el tiempo presentando actividad residual (figura 1). El perfil de desactivación podría corresponder a la formación de coque sobre la superficie del catalizador, a la

sinterización de partículas o ambos mecanismos como se muestra en algunos trabajos [8, 9].

**Figura 1.** Dependencia del %C y %S del tiempo para el 1,5% Ir/TiO₂.

La dependencia de la conversión con la selectividad para el catalizador 1,0%Ir y 1,5%Ir soportados en titanía se muestra en la figura 2. Se puede verificar que para una misma conversión, la selectividad es mayor para el 1,5%Ir. Sin embargo, el mayor contenido metálico no favoreció la selectividad en posición C=O ni en las muestras soportadas en ceria (figura 3) ni en alúmina (no mostrado). La selectividad C=O para el 1,5%Ir llega hasta un 64 % a una conversión de 2,5% (tabla 1, experimento 1). Se observa de la figura 2 que cuanto menor es la conversión mayor es la selectividad. Esta tendencia ha sido confirmada en el trabajo de Vannice y col. [10] en la que la hidrogenación del crotonaldehído procede según el mecanismo de Langmuir - Hinshelwood a través de la existencia de adsorciones simultáneas del crotonaldehído y del hidrógeno.

**Figura 2.** Dependencia del %C vs %S para 1,0% Ir y 1,5%Ir soportados en TiO₂.**Figura 3.** Dependencia del C vs %S para 1,0% Ir y 1,5%Ir soportados en CeO₂.

Otra observación importante es que pequeños cambios de carga metálica del Ir soportado en-TiO₂ ha producido un aumento sustancial de selectividad de 5 a 40 % para la misma conversión (figura 2). En el caso de la ceria (como también en γ -alúmina) los cambios en carga metálica parecen no afectar la selectividad (figura 3).

El comportamiento catalítico de los catalizadores de Ir soportados en titanía, ceria y γ -alúmina es diferente y puede explicarse como primera aproximación por la diferente magnitud en las interacciones metal-soporte que se han presentado en los catalizadores de Ir soportados en titanía [11, 12], ceria [13] y γ -alúmina [14]. En estos trabajos se propone, en general, que la formación de las especies reducidas migran sobre las partículas metálicas creando sitios selectivos específicos para la adsorción di- σ_{CO} favorable para la hidrogenación selectiva en posición C=O.

3.2 Influencia de la temperatura de reducción

Para estudiar el efecto de las interacciones metal-soporte se han realizado algunos experimentos con los catalizadores 1,5% Ir soportados en TiO₂, CeO₂ y γ -Al₂O₃ reducidos en condiciones LTR y HTR en la atmósfera de reacción más adecuada para cada sistema.

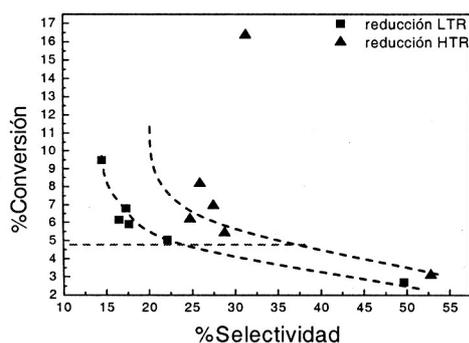


Figura 4. Dependencia del %Conversión vs %Selectividad para catalizadores 1,5% Ir/TiO₂ reducidos a baja (LTR) y alta temperatura (HTR).

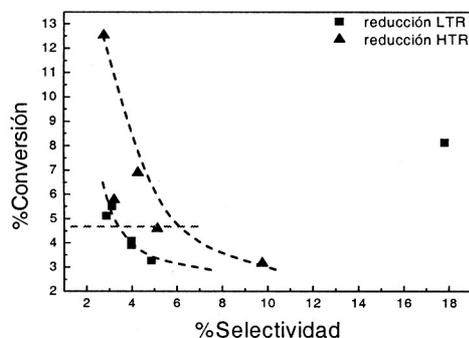


Figura 5. Dependencia del %Conversión vs %Selectividad para catalizadores 1,5% Ir/CeO₂ reducidos a baja (LTR) y alta temperatura (HTR).

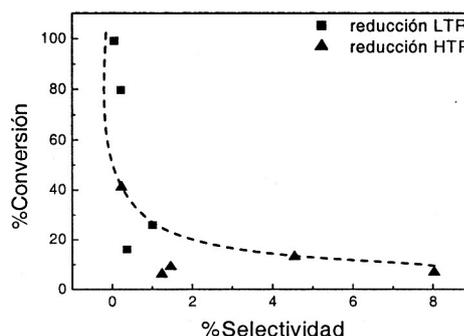


Figura 6. Dependencia del %Conversión vs %Selectividad para catalizadores 1,5% Ir/ γ -Al₂O₃ reducidos a baja (LTR) y alta temperatura (HTR).

Como se puede observar la influencia de la temperatura de reducción es claramente diferente para cada sistema y constituye el resultado más relevante de este trabajo. Para el sistema 1,5%Ir/TiO₂ a bajas conversiones, los cambios en selectividad al cambiar la temperatura de reducción son de mayor magnitud que lo observado para el sistema 1,5%Ir/CeO₂. Por ejemplo para 1,5%Ir/TiO₂ a %C = 4,8, el %S crece de 22 a 38 % (figura 4) mientras que para 1,5%Ir/CeO₂ a %C = 4,5%, el %S crece de 4 a 6,2 % (figura 5). Los mecanismos responsables de la hidrogenación selectiva C=O es diferente para las muestras soportadas en titanía y ceria. En el caso de los catalizadores de 1,5%Ir soportados en alúmina, el aumento de la temperatura de reducción parece no jugar ningún rol en la hidrogenación selectiva. En este caso, la formación de sitios ácidos superficiales compiten con la formación de especies reducidas [14] y las condiciones de preparación de las muestras han sido insuficientes para activar con mayor énfasis la formación de especies reducidas. Por tanto, se obtienen muestras muy activas pero con muy poca selectividad C=O (figura 6).

Los experimentos anteriores confirman los resultados obtenidos en la sección 3.1. Las interacciones metal-soporte y la influencia de las especies reducidas son de mayor magnitud en los catalizadores soportados en titanía que en el resto de muestras.

3.3 Análisis de los resultados obtenidos en la caracterización de los catalizadores

Adsorción-desorción de N₂ (superficie BET)

La superficie BET de la muestra una vez sometida a los procesos de descomposición y calcinación a una temperatura de 500°C por 12 h dio un valor de superficie específica promedio de 50 m²/g de catalizador para las muestras de Ir soportados en TiO₂. Para las muestras soportadas en ceria se obtuvo un valor promedio de 20 m²/g de catalizador. Para las muestras de Ir soportados en γ -Al₂O₃, el valor obtenido de superficie específica fue de 150 m²/g. Al tener menor tamaño de partícula ocupa una mayor área superficial. La magnitud de S_{BET} está en concordancia con la actividad: Ir/Al₂O₃ > Ir/TiO₂ > Ir/CeO₂. Sin embargo, la muestra

$\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es la menos selectiva indicando que la superficie específica no ha jugado un rol importante en la promoción del enlace $\text{C}=\text{O}$ en la hidrogenación del crotonaldehído.

Difracción de rayos X (XRD)

El difractograma del 1,5% Ir soportado en TiO_2 se muestra en la figura 7. Se observan dos fases cristalinas diferentes de la TiO_2 , estas son debidas a la presencia de anatasa y rutilo y no se observa ningún pico atribuible al Ir. Estas dos fases son las más comunes del óxido de titanio y está en correspondencia con el contenido fásico del soporte típico de la compañía Degussa P-25, el cual contiene un 25% de fase rutilo, y un 75% de fase anatasa.

En los catalizadores de Ir soportados sobre ceria y γ -alúmina tampoco se presentó ningún pico atribuible al metal. En la ceria se presentaron los picos correspondientes a la fluorita (figura 8). En el caso de alúmina no se obtuvo ningún pico destacable por XRD debido a que la alúmina se encuentra muy microcristalina (amorfa).

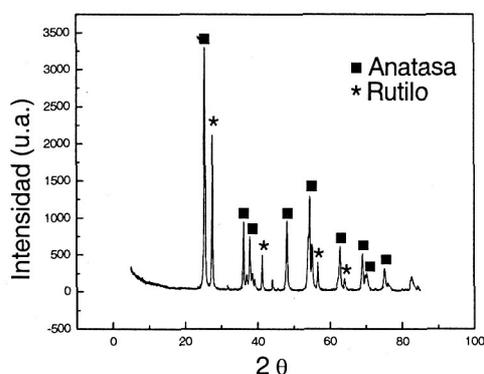


Figura 7. Difractograma del catalizador 1,5%Ir soportado en titanía.

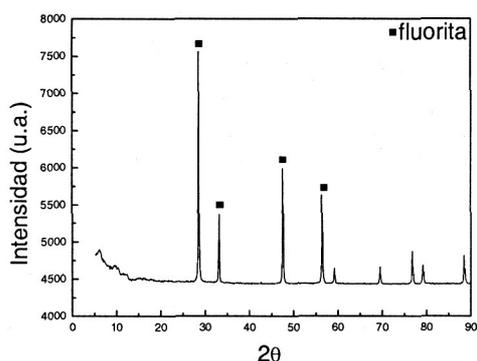


Figura 8. Difractograma del catalizador 1,5%Ir soportado en ceria.

Reducción a temperatura programada (TPR)

Para el catalizador soportado sobre TiO_2 (Figura 9) se observa 2 picos. Un pico destacado a 420 K (147 °C) que

puede atribuirse a la desorción de óxidos de la superficie, a la adsorción de hidrógeno sobre la superficie del catalizador o la reducción del metal oxidado, o a todos ellos [8, 9]. El pico formado a 630 K se debe a la formación de especies reducidas TiO_x ($x < 2$) como se propone en algunos trabajos [15].

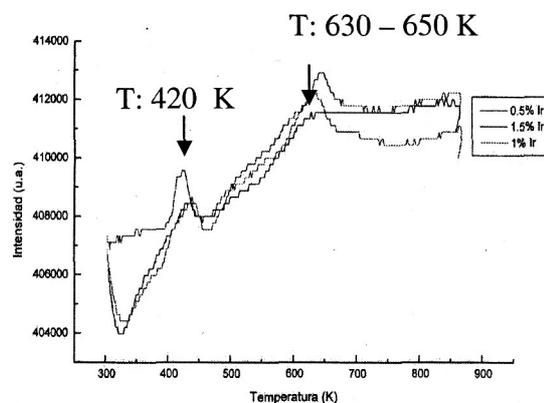


Figura 9. TPR de los catalizadores de Ir soportados en titanía.

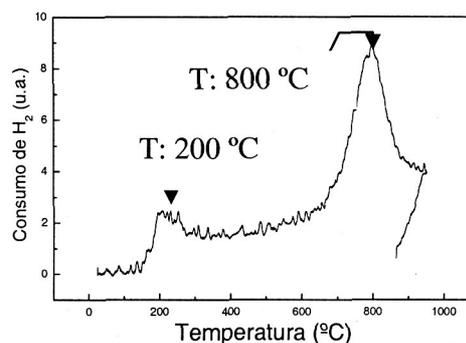


Figura 10. TPR de los catalizadores de Ir soportados en ceria.

Para el catalizador soportado sobre CeO_2 (Figura 10) se observa dos picos destacables, uno a baja temperatura (cerca de 200 °C) correspondiente a la reducción del metal y otro a alta temperatura (cerca a 800 °C) correspondiente a la reducción de la ceria [16]. La movilidad del oxígeno en el CeO_2 puro en fase volumétrica es relativamente lenta y por eso resulta en 2 picos: 507-527 °C y 800-827 °C [17]. En este trabajo sólo se observó el pico de mayor temperatura.

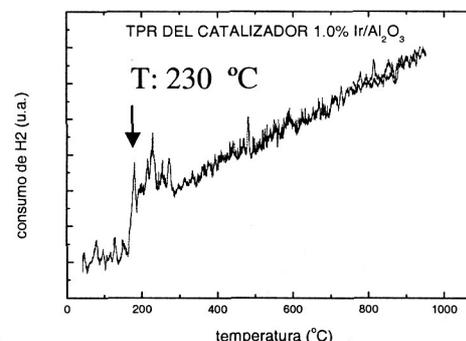
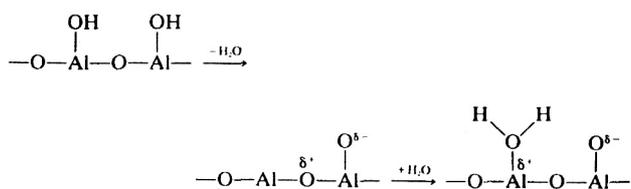


Figura 11. TPR de los catalizadores de Ir soportados en γ -alúmina.

Para el catalizador soportado sobre γ -Al₂O₃ (Figura 11) se observa un pico pequeño a una temperatura aproximada de 230°C. Sin embargo, el pico es poco determinado y el ruido de fondo es del mismo rango que el pico formado. Por consiguiente, es probable que las especies reducidas se hayan formado muy escasamente en las muestras preparadas. De acuerdo a datos de literatura, se producen cambios de acidez superficial con los cambios de temperatura. A T < 573 K, la acidez es baja pero a T > 773 K, la acidez crece debido a la creciente formación de sitios ácidos tipo Brönsted de acuerdo a la siguiente secuencia [18]:



A un aumento ulterior de la temperatura se produce una caída de la acidez debido a la deshidratación.

En este trabajo, las altas temperaturas del tratamiento térmico de las muestras soportadas en alúmina han permitido la formación de mayor número de sitios ácidos y el efecto de formación de especies reducidas ha sido muy escaso (figura 11).

Por tanto, se confirma los datos de actividad y selectividad de los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃ y la escasa promoción de la hidrogenación en posición C=O. Las altas actividades sobre Ir/ γ -Al₂O₃ observadas se pueden explicar por la presencia de sitios ácidos superficiales y las pequeñas selectividades, por la pequeña formación de especies reducibles superficiales confirmadas por los perfiles TPR. La formación de especies reducibles y su migración sobre las partículas metálicas puede modificar las propiedades electrónicas de los átomos metálicos superficiales cerca de los puntos de contacto en la interfase metal-soporte [19]. Esta característica puede favorecer la adsorción en posición C=O y por ende promocionar la hidrogenación selectiva del enlace C=O del crotonaldehído [20, 21].

Los termogramas correspondientes a los catalizadores Ir soportados en TiO₂ y CeO₂ sustentan los mecanismos de selectividad C=O para la hidrogenación del crotonaldehído. A la temperatura de reducción de 450 °C, en los catalizadores soportados en ceria se han formado escasamente especies reducidas CeO_x (figura 10) mientras que a esta temperatura, los catalizadores soportados en titanía las especies reducidas TiO_x se han formado con suficiente estabilidad (figura 9). Esta diferencia fundamental sustenta las diferencias en la intensidad de las interacciones metal-soporte, y por ende, las diferencias en la promoción de la selectividad de la hidrogenación del enlace C=O del crotonaldehído de los catalizadores soportados en CeO₂ y en TiO₂ anteriormente explicado.

Comparación de resultados con otros trabajos

La comparación de nuestros resultados con otros trabajos es muy limitada no tan solo por el material en la que se basa el catalizador sino también por el sistema

experimental aplicado, tipo de reactor, condiciones del tratamiento de catalizador, etc. En la tabla 4 se presentan algunos resultados relacionados con la hidrogenación del crotonaldehído sobre Ir usando el mismo tipo de reactor y los mismos precursores. En este trabajo se ha considerado el valor obtenido por 1,5% Ir/TiO₂ a los 25 minutos en atmósfera de reacción. El valor nuestro de %selectividad es relativamente alto considerando un reactor continuo y se podría ubicar dentro de los estándares de calidad en otros trabajos.

Tabla 4. Comparación de los resultados en %selectividad del enlace C=O para la hidrogenación del crotonaldehído sobre catalizadores de Ir.

Este trabajo	Reyes y col. [15]	Kaspar y col. [12]
39	19	48

4. Conclusiones

- Los catalizadores de Ir soportados en titanía, ceria y γ -alúmina han manifestado una tendencia sostenida a la desactivación. Por las características de este proceso, la desactivación podría atribuirse a la formación de coque sobre la superficie del catalizador, a la sinterización de partículas o ambos mecanismos. Se sugiere realizar estudios más detallados de la desactivación de este proceso en el futuro.
- El mayor contenido metálico favoreció la selectividad en posición C=O para las muestras de Ir soportadas en titanía (figura 2), sin embargo, para las muestras soportadas en ceria y γ -alúmina el aumento en la carga metálica no parecen afectar la selectividad (figura 3) reflejando la diferente naturaleza de los mecanismos de promoción de la hidrogenación del enlace C=O en cada sistema.
- La influencia de la temperatura de reducción en los catalizadores soportados en titanía, ceria y γ -alúmina es claramente diferente. Para las muestras soportadas en titanía, la hidrogenación en condiciones HTR mejoró la selectividad C=O a la misma conversión respecto a aquellos tratados en condiciones LTR (figura 4). Esta tendencia también se observó en las muestras soportadas en ceria aunque en menor grado (figura 5), pero no afectó en absoluto el comportamiento selectivo en las muestras basadas en alúmina (figura 6). La influencia de las especies reducidas sobre la hidrogenación selectiva C=O es diferente para las muestras soportadas en titanía, ceria y alúmina. La intensidad de las interacciones metal-soporte y su efecto sobre la promoción de la selectividad de la hidrogenación del enlace C=O del crotonaldehído es mayor en el sistema Ir/TiO₂ que en Ir/CeO₂ y éste a su vez mayor que en Ir/ γ -Al₂O₃. En este último caso, el mecanismo de formación de especies ácidas supera en gran magnitud a la formación de especies reducidas (figura 11) obteniéndose como producto del tratamiento térmico catalizadores muy activos pero poco selectivos (figura 6).

5. Agradecimientos

Se agradece de manera particular a la Facultad de Ciencias, Departamento de Ingeniería Química y

Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza por las facilidades brindadas por el uso del reactor catalítico y los experimentos TPR.

1. Bauer K., Garbe D., in Ullman Encyclopedia, VCH, New York, A11, p. 141, (1988).
2. Rylander P. N., "Catalytic hydrogenation in Organic Synthesis", Academic Press, New York, p.72 (1979).
3. Shibata M.; Kawata N.; Masumoto T. and Kimura H., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 154-156, (1988).
4. Bartholomew C.H.; Pannell R.B. and Butler J.L. J. Catal. 65, 335 (1980).
5. Picasso G., "Influencia de la Temperatura de Reducción de Catalizadores de Ir y Ru Soportados en Oxido de Titanio en la Hidrogenación Catalítica del Crotonaldehído", Tesis para optar el grado de Maestro en Ciencias, mención Química, UNI, Facultad de Ciencias, Lima - Perú (1999).
6. Mizoroki T., Seki K., Meguro S., Ozaki A., Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 2148 (1977).
7. Picasso G., Cruz S., Romero E., Monzón A., XVIII Simposio Latinoamericano de Catálisis, Resúmenes, Islas Margarita (2002).
8. Corella J., Adanez J., Monzón A., Ind. Eng. Chem. Res., 27, 375 (1988).
9. Peña J. A., Monzon A., Santamaría J., J. Catal. 142, 59 (1993).
10. Vannice M. A., Sen B. J. Catal. 115, 65 (1989).
11. Tauster S. J.; Fung S. C.; Garten R. L., J. Am. Chem. Soc. , 100, 170 (1978).
12. Kaspar K., Graziani M., Picasso G., Trovarelli A., J. Molec. Catal.,72, 243 (1992).
13. Boaro M., Vicário M., Leitenburg C., Dolcetti, Trovarelli A., Catal. Today 77, 407-417 (2003).
14. Augustine R. L., Heterogenous Catalysis in Organic Synthesis, Marcel Dekker, New York (1995).
15. Reyes P., Aguirre M. C., Pecchi G., Fierro J.L.G., J. Molec. Catal. A, 164, 245-251 (2000).
16. Trovarelli A., De Leitenburg C., Boaro M., Dolcetti G. , Catal. today, 50, 353-367 (1999).
17. Leitenburg C., Trovarelli A., Llorca J., Cavani F., Bini G., J. Appl. Catal. A: Gen. 139, 161-173 (1996).
18. Somorjai G. A. in CATALYST DESIGN progress and perspectives, John Wiley and sons, (1985).
19. Tauster S. J. Acc. Chem. Res. 20, 389 (1987).
20. Abid M., Paul-Boncour V., Touroude R., Appl. Catal. A: Gen. 297, 48-59 (2006).
21. Abid M., Ehret G. , Touroude R., Appl. Catal. A: Gen. 217, 219 (2001).

Estudio de la Magnetorresistencia Colosal y el Efecto Hall en la Manganita $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$

R. Fernández[†], E. Monteblanco[†], H. Sánchez, R. Ochoa[‡], A. Gutarra[†]

[†]Laboratorio de Catálisis y Medio Ambiente

[‡]Grupo de Física Fundamental

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería

E-mail: Rodolfo.f.r@gmail.com, nmonteblanco@hotmail.com,

rochoaj@uni.edu.pe, agutarra@uni.edu.pe

Recibido el 03 julio del 2006; aceptado el 24 de julio del 2006

Se prepararon manganitas, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ por el método de complejación con citratos con sustitución de Sr verificada por espectroscopia de emisión en plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y estructura perovskita verificada por difracción de rayos X (DRX) [9]. En este trabajo se utilizó $x=0.2$. La muestra fue compactada y sinterizada en forma de disco y se le colocó electrodos metálicos para medir las variaciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura en presencia de un campo magnético externo. El rango del campo magnético aplicado fue de 0 a 1,3 T y el de temperatura entre 87 y 330 K. Los resultados experimentales mostraron un valor de magnetorresistencia colosal (MRC) de aproximadamente 50% alrededor de 300 K. También se apreció un incremento de la temperatura crítica de aproximadamente 20°C cuando se aplicó un campo de 1,3 T. Las mediciones de efecto Hall fueron consistentes con el modelo que propone una contribución anómala al efecto Hall clásico, que consiste en la dispersión de los portadores por su interacción con la magnetización M del material.

Palabras claves: Magnetorresistencia colosal, efecto Hall, manganitas.

$La_{1-x}Sr_xMnO_3$ manganites were prepared by a citrate method with controllable content of Sr according to inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry (ICP-AES) and with perovskite structure according to x-ray diffraction (DRX) [9]. For the present work we have utilized $x = 0,2$. The sample was compacted and sinterized into a disc shape. Metallic electrodes were placed on it in order to measure electric resistance variations as a function of the temperature in the presence of an external magnetic field. The measuring range went from 0 to 1,3 T for external magnetic field and from 87 to 330 K for temperature. The experimental results showed a Colossal Magnetoresistance (CMR) value of 50% near 300 K. An increment in the critical temperature of approximately 20°C in the presence of a 1,3 T magnetic field has been seen. The Hall effect measurements showed a good agreement with the model that propose an additional contribution to the Classic Hall Effect, which consists of a carrier dispersion on account of their interaction with the magnetization M .

Keywords: Colossal Magnetoresistance, Hall Effect, manganites.

1. Introducción

Los óxidos mixtos son una clase de materiales con buenas perspectivas para su utilización en aplicaciones de spin- electrónica [1].

Estos materiales exhiben una amplia variedad de propiedades magnéticas y de transporte. Un subgrupo de estos materiales son los que presentan estructura perovskita y poseen propiedades como superconductividad a alta temperatura, magnetorresistencia colosal (MRC) y ferroelectricidad.

Las manganitas tipo $R_{1-x}A_xMnO_3$ (donde: $R = La, Nd, Pr$; $A = Ca, Sr, Ba, Pb$) forman parte de este subgrupo [2]. Para el caso de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ en el rango de 0, $175 < x < 0,3$ la curva de resistividad $\rho(T)$ muestra un pico a cierta temperatura T_P indicando una transición de comportamiento metálico ($d\rho/dT > 0$) para $T < T_P$ y no metálico ($d\rho/dT < 0$) para $T > T_P$ [3].

Cuando se aplica un campo magnético externo, ρ disminuye significativamente y el pico de resistividad se desplaza a temperaturas más altas, produciendo el efecto de MRC en los alrededores de T_P .

La explicación de este fenómeno de transporte está ligada a las propiedades magnéticas del material. El primer modelo que intentó explicar este fenómeno es el de *doble intercambio* propuesto por Zener[4], mejorado

luego en 1955 por Anderson y Hasegawa[5] y posteriormente por De Gennes[6].

El compuesto inicial $LaMnO_3$ es un aislante-antiferromagnético con estructura ortorrómbica distorsionada. El átomo de manganeso se encuentra en el centro de un octaedro formado por seis iones oxígeno. El campo cristalino producido por el octaedro levanta la degeneración de los orbitales 3d del Mn en tres orbitales de menor (t_{2g}) y mayor (e_g) energía.

Con la sustitución del La por Sr , se producen cambios en la estructura cristalina y en la estructura electrónica. Debido a la valencia de los átomos Sr^{2+} , los átomos Mn^{3+} cambian a Mn^{4+} . El proceso de *doble intercambio* propone una transferencia electrónica entre los manganesos Mn^{3+} y Mn^{4+} a través de los orbitales $O2p$ del O^{2-} . Cada ión Mn^{3+} posee cuatro electrones 3d, tres en los estados t_{2g} y uno en el estado e_g . El ión Mn^{4+} posee sólo tres electrones que se encuentran en los estados t_{2g} . Los tres electrones t_{2g} , en el Mn^{3+} y en el Mn^{4+} están localizados en el sitio del ión debido a su poca hibridación con los orbitales $O2p$ y pueden considerarse como un espín local S de magnitud 3/2, mientras que el electrón e_g , al que llamaremos itinerante, puede saltar hacia los estados e_g de los iones Mn^{4+} que se encuentran vacíos a través del *doble intercambio*.

La interacción de Hund es bastante fuerte en estos materiales, forzando a los espines de los electrones localizados S y al electrón itinerante de un mismo ión a estar paralelos. Tomando en consideración los espines localizados S , se puede visualizar una red de espines localizados que actúan como un fondo sobre el cual los electrones itinerantes se mueven a través de saltos entre cada sitio de la red. Estos electrones itinerantes interactúan con el fondo de espines S a través de la interacción de Hund.

Por lo tanto un arreglo antiferromagnético, donde cada sitio de red tiene un espín localizado S con dirección antiparalela a la de sus primeros vecinos, va a tener una transferencia de electrones nula. De otro lado un arreglo ferromagnético favorece el salto de los electrones itinerantes de un sitio de red a sus sitios vecinos. Este orden ferromagnético puede deberse a la magnetización intrínseca del material (ferromagnetismo) o a la aplicación de un campo magnético externo (paramagnetismo).

El orden ferromagnético en los ferromagnetos se destruye a temperaturas mayores a la temperatura de Curie. La caída brusca de ρ cerca de la Temperatura de Curie T_C se puede atribuir a la magnetización M_S que aparece en la fase ferromagnética[7] del material por debajo de T_C , que reduce el scattering por desorden de espín e incrementa la movilidad de los portadores de carga.

El hamiltoniano del modelo de doble intercambio es:

$$H = - \sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} - J_H \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{S}_i \quad (1)$$

donde el primer sumando describe el movimiento del electrón por los sitios de la red i, j con espín σ , y el segundo sumando representa la interacción de Hund, donde \vec{s}_i es el espín del electrón itinerante, \vec{S}_i es el espín del ión localizado y J_H es la interacción de intercambio de Hund además se considera que $J_H \gg zt$, donde z es el número de los iones vecinos más cercanos.

La resistividad de Hall para materiales no magnéticos se describe por la ecuación

$$\rho_H = R_0 H \quad (2)$$

donde R_0 es la constante de Hall clásica y H es el campo magnético externo. Las manganitas presentan un comportamiento anómalo que modifica la expresión de conductividad, particularmente a campos bajos. Según modelos teóricos, la nueva resistividad de Hall se puede describir por la siguiente relación [8]:

$$\rho_H(H, T) = R_0(T)H + R_A(T)M(H, T) \quad (3)$$

donde R_A es el coeficiente de Hall anómalo y M es la magnetización. El segundo término de la ecuación (3) hace perder linealidad respecto a H .

El origen del efecto Hall anómalo se atribuye a la interacción spin-órbita que origina dos fenómenos importantes: el *scattering asimétrico* que es un efecto clásico provocado por la interacción de los portadores de carga con la magnetización del sistema y el *desplazamiento lateral* que es un efecto cuántico producido por el scattering asimétrico con impurezas y fonones [8].

2. Procedimiento Experimental

Las muestras de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ se obtuvieron por el método químico conocido como complejación con citratos [9] que consiste en mezclar cantidades estequiométricas de CH_3COOMn y los nitratos $La(NO_3)_3$, $Sr(NO_3)_2$, para obtener un complejo. Luego de la obtención del gel seco de $LaSrMn$ (precursor) se realiza un tratamiento térmico para obtener el óxido en polvo. Estos polvos son compactados en pastillas de 6,6mm de diámetro por una prensa hidráulica a aproximadamente 15MPa. Luego fueron sinterizadas 1450 °C durante 12 horas, obteniendo suficiente resistencia mecánica para su manipulación.

Estas muestras fueron analizadas estructuralmente por DRX; y su composición elemental por ICP-AES [9]. Con estas técnicas se confirmó la estructura cúbica del tipo perovskita, y se midieron los diferentes niveles de dopaje de Sr . Se utilizó el método de las cuatro puntas para medir la resistencia. Se colocó cuatro contactos de plata por la técnica de sputtering en la pastilla. Para depositar la plata se utilizó una máscara de papel de aluminio con cuatro rendijas rectangulares igualmente espaciadas.

El circuito eléctrico se muestra en la Figura 1. A través de los contactos 1 y 4 se proporciona una corriente constante de 30mA, y el voltaje se mide entre los contactos 2 y 3. Para medir el efecto Hall se empleó los contactos 5 y 6.

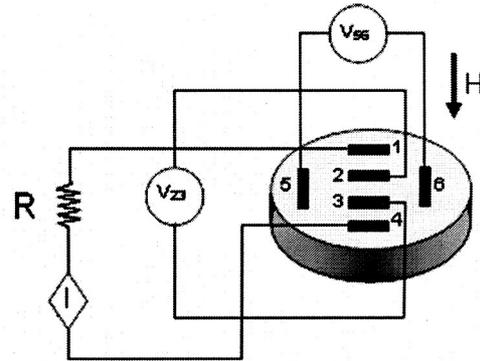


Figura 1. Circuito eléctrico empleado en la medición de la resistividad de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ compactado en pastilla.

La resistividad del material está determinada por la relación:

$$\rho = C(V_{23}/I) \quad (4)$$

donde V_{23} es el voltaje medido entre los contactos 2 y 3 de la muestra, I es la intensidad de corriente que pasa por el circuito y C es una constante de proporcionalidad relacionada con la geometría de la muestra y la posición de los electrodos (experimentalmente se comprobó que C no depende de I para los valores de corriente utilizados). Para todas las pruebas eléctricas se considera la proporcionalidad entre ρ y V_{23} . Por lo tanto en lo que sigue de éste estudio, los gráficos de resistividad se expresan en unidades arbitrarias (u.a.).

Las mediciones de voltaje se hicieron con un multímetro Fluke modelo 8840A con resolución de $\pm 1\mu V$.

La temperatura fue medida con un sensor lineal RTD (Resistance Temperature Detector) con resolución de $\pm 0.01 K$. Se utilizó nitrógeno líquido para enfriar la muestra entre 87 K y 295 K.

Para las temperaturas mayores, hasta 330 K, se utilizó un calentador eléctrico de $4mm \times 4mm$ colocado debajo de la pastilla. La pastilla fue fijada en uno de los extremos de una varilla de aluminio y rodeada de una vaina de aluminio. Finalmente, el conjunto fue introducido en un dewar que se llenó de nitrógeno líquido para las mediciones a baja temperatura.

El campo magnético externo se dispuso como se muestra en la Figura 1 con la dirección del campo perpendicular a la dirección de la corriente, debido a que la resistividad es máxima en este caso [10]. Se agregó nitrógeno líquido al dewar, hasta alcanzar 87 K y luego se realizaron las mediciones de V_{23} mientras la temperatura aumentaba.

El calentador eléctrico fue activado para llevar la temperatura a valores mayores que la ambiental. El campo magnético fue producido por un electromagneto VAR- IAN y fue medido con un sensor de Hall.

3. Resultados

Se fabricó una muestra de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ con dopaje $x = 0,2$. Se realizaron mediciones utilizando $\mu_0 H = 0 T$ (sin campo) y $\mu_0 H = 1,3 T$ con la dirección del campo magnético perpendicular a la corriente I que atraviesa la muestra.

En la Figura 2, se observa un aumento de ρ con la temperatura para valores menores a 305 K, característico de un comportamiento metálico.

En la Figura 3 se aprecia en detalle un incremento sustancial en la resistividad en el rango entre 290 y 305 K. Para temperaturas mayores a 305 K, ρ disminuye con la temperatura, lo cual es característico de un comportamiento no metálico.

Se evidencia entonces que para una temperatura específica, que denominaremos temperatura de transición T_P , el material experimenta un cambio de metal a no-metal (aislante).

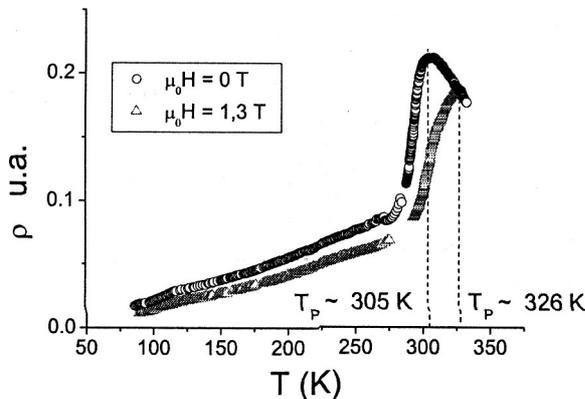


Figura 2. Variación de ρ con la temperatura, y para dos valores de $\mu_0 H$.

De la Figura 3 se determina que el valor de esta temperatura de transición es $T_P = 305 K$ para $\mu_0 H = 0 T$. Cuando se aplica el campo magnético de 1,3 T la curva de resistividad mantiene la misma forma, sin embargo en todo el rango de temperatura se aprecia una disminución de la resistividad.

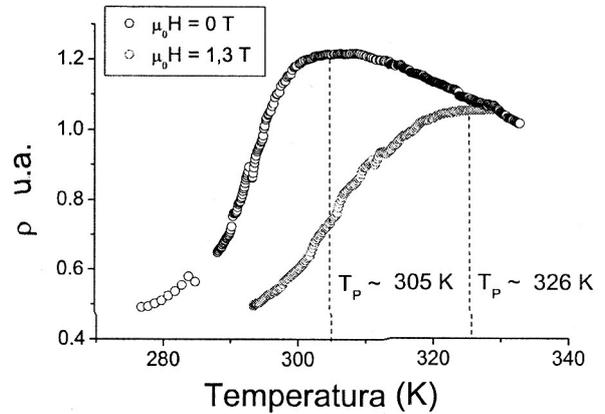


Figura 3. Variación de ρ para $T > 288 K$ y para dos valores de $\mu_0 H$.

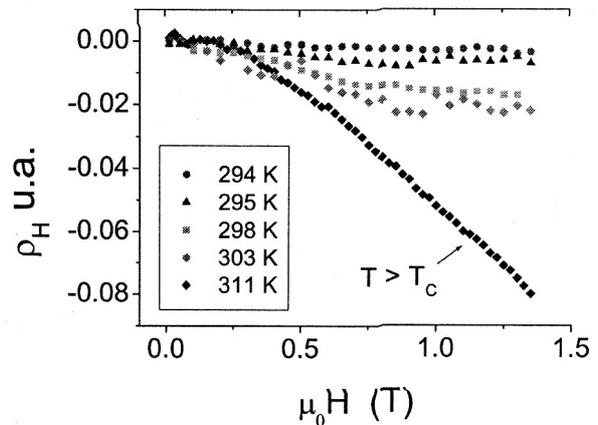


Figura 4. Variación de ρ_H con el campo magnético externo $\mu_0 H$ para varias temperaturas.

A partir de las Figura 2 y de la Figura 3 se observa un desplazamiento de la temperatura de transición T_P (pico de resistividad) de 305 K a un valor mayor de 326 K debido al campo magnético aplicado.

Mediciones a mayores temperaturas son necesarias para mayor claridad. En la Figura 4 se observa la dependencia de la resistividad Hall con el campo magnético en el rango de 0 a 1,3 T a diferentes temperaturas.

Se observa que a temperaturas menores que la crítica la resistividad Hall se mantiene y alcanza un valor estable. Sin embargo, para una temperatura mayor que la crítica la relación entre resistividad Hall y campo es lineal, tal como lo predice el efecto Hall clásico.

Se puede apreciar que las curvas de resistividad Hall para temperaturas menores a T_C indican una saturación, atribuida a la dependencia de la componente anómala de la resistividad Hall con la magnetización. Esta última llega a un punto de saturación aproximadamente $1 T$ [8].

Se observa que para temperaturas mayores a T_C existe una mayoría de portadores negativos en el material y ninguna contribución anómala, que se relaciona con la desaparición de la magnetización intrínseca del material y con la saturación de la magnetización [8].

4. Discusión

A partir de la dependencia de la resistividad con la temperatura se observa una transición metal-no metal en $T_P = 305 K$ para $\mu_0 H = 0$ (ver Figura 3).

Es interesante notar que para la muestra con dopaje $x = 0,2$ se reporta $T_C = 309 K$ [11], que indica la transición paramagnética-ferromagnética de la muestra.

Para temperaturas menores a T_C , el material tendría entonces una magnetización espontánea M_S , propia de la fase ferromagnética de la muestra, que depende de la temperatura. Esto indica una alineación de los dominios magnéticos de la muestra con una dirección determinada.

La aparición de esta magnetización y su posible efecto es consistente con el modelo de *doble intercambio* que predice una caída abrupta de la resistividad con la aparición de un arreglo ferromagnético de momentos locales, precisamente M_S . Al reducirse el scattering por desorden de espín debido a la alineación paralela de los espines locales S , el mecanismo de *doble intercambio* es favorecido y por lo tanto se incrementa la movilidad de los electrones itinerantes. Este aumento de la movilidad generaría la caída de la resistividad de la muestra. Se produciría entonces la coexistencia, en la muestra, de la fase paramagnética y la no metálica, para temperaturas mayores a T_C y entre la ferromagnética y la metálica para temperaturas menores a T_C .

La magnetorresistencia (MR) se define como

$$MR(\%) = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \times 100 = \frac{\Delta\rho}{\rho(0)} \times 100$$

En la Figura 5 se grafica, la magnetorresistencia en función de la temperatura para $\mu_0 H = 1,3 T$, y se observa claramente que el mayor cambio de resistividad debido al campo magnético externo se produce alrededor de $298 K$. Este campo magnético externo favorece también, en el modelo de doble intercambio, la movilidad de los electrones itinerantes, incrementándola al forzar la alineación de los momentos localizados S con la dirección de H .

El hecho de que la MR sea mucho mayor en las cercanías de T_C concuerda con la relación existente entre la

MRC y la transición ferromagnética-paramagnética en la teoría de *doble intercambio*.

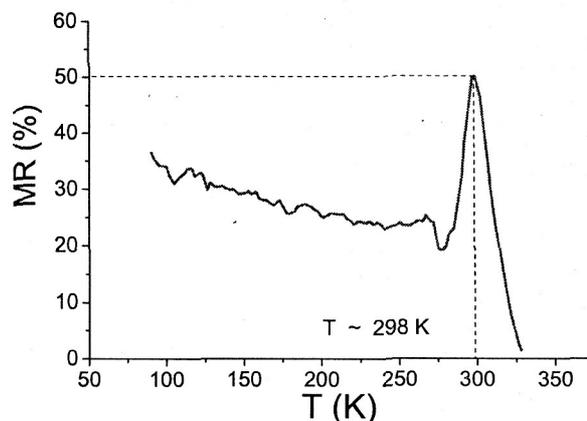


Figura 5. Magnetorresistencia en función de la temperatura. Se puede apreciar el pico en la vecindad de $298 K$.

5. Conclusiones

Se preparó la manganita $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ por el método de citratos. Este material presentó un máximo de resistividad en $305 K$ (temperatura de transición T_P). Se observó un comportamiento metálico para $T < 305 K$ y un comportamiento no metálico para $T > 305 K$.

En la presencia de campo magnético externo se produjo una disminución en la resistividad para el rango de temperaturas de $87 K$ a $326 K$, además de un desplazamiento del máximo de resistividad T_P de $305 K$ a un valor mayor de $326 K$ que produjo una variación máxima de la resistividad alrededor de $298 K$. Lo anterior es consistente con el resultado de Urushibara [11] quien reporta $T_C = 309 K$ y el modelo de doble intercambio que predice una disminución abrupta de la resistividad para $T < T_C$ con la aparición de la magnetización espontánea M_S en la manganita, así como un efecto de magnetorresistencia colocal en las cercanías de T_C .

Las curvas de resistividad Hall (ver figura 4) pueden interpretarse con el modelo anómalo (3) que incluye un término dependiente de la magnetización cuyo efecto es notorio a temperaturas menores que T_C .

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias por el financiamiento del proyecto; a Carlos Vásquez por el apoyo en la preparación de las muestras; al Dr. Arturo Talledo por los equipos de sputtering.

1. G. Prinz, K. Hathaway, *Physics Today*, 24 (Abril, 1995).
2. N. Tsuda, A. Fujimori, K. Nasu, K. Siratori, *Electronic Conduction in Oxides* (Springer - Verlag Berlin Heidelberg, New York, Segunda Edición, 2000).
3. L. Sheng, *Phys. Rev. B* 56 R7053 (1997).
4. C. Zener, *Phys. Rev.* 82, 403 (1951).
5. P.W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* 100, 675 (1955).
6. P.-G. de Gennes, *Phys. Rev.* 118, 141 (1960).
7. N. Ashcroft y B. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart y Winston, New York, 1976).
8. J. C. Chen, S. C. Law, L. C. Tung, C. C. Chi, and W. Guan *Phys. Rev. B* 60, 12143-12148 (1999).
9. Carlos Vásquez, Silvia Ponce, Abel Gutarra. Obtención y caracterización de óxidos mixtos de $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ para electrodos en celdas de combustible. *TECNIA*, 11, 85, (2001)
10. J.M.D. Coey, *J. Appl. Phys.* 85, 5576 (1999).
11. Urushibara, *Phys. Rev. B* 51, 14103 (1995).

Atomistic modelling of the effects of protein adsorption on the (100) MgO surface

Gabriel Cava, José Dávila, Arturo Fiorentini, Jun Sotelo, Abel Gutarra
Laboratorio de Materiales Nanoestructurados - Universidad Nacional de Ingeniería
e-mail: ivancava@gmail.com

Mirko Zimic
Laboratorio de Bioinformática - Universidad Peruana Cayetano Heredia

Carlos Silva
Laboratorio de Microelectrónica - Pontificia Universidad Católica del Perú

Recibido el 10 julio del 2006; aceptado el 24 de julio del 2006

In this work, a first atomistic approach to describe the processes taking place on an oxide-electrolyte interface due to the presence of a complex molecule such a protein is reported. A brief description of the classical approach is given. The spatial distributions of molecules and charges are reproduced using molecular dynamics techniques. Potential curves and Debye lengths determined in our simulations seem to agree with those calculated using classical models. Our results show that a small protein, the bovine pancreatic trypsin inhibitor (BPTI), can generate a potential shift across the interface. Even more, the Debye length is modified by the presence of the protein.

Keywords: oxide-electrolyte interface, protein adsorption, atomistic modelling.

En el presente trabajo se reporta un primer enfoque atómico de los procesos que tienen lugar en una interfase óxido-electrolito debido a la presencia de una molécula compleja tal como una proteína. Las distribuciones espaciales moleculares y de carga son reproducidas utilizando técnicas de dinámica molecular. Las curvas de potencial y las longitudes de Debye determinadas en las simulaciones concuerdan con aquellas calculadas usando modelos clásicos. Nuestros resultados muestran que una pequeña proteína, el inhibidor de tripsina pancreática bovina, puede generar un cambio en el potencial en la interfase. Más aún, la longitud de Debye es modificada por la presencia de la proteína.

Palabras claves: interfase óxido-electrolito, adsorción de proteínas, modelamiento atómico

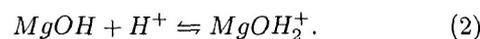
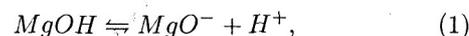
1. Introduction

Currently, protein-surface interactions are being widely studied due to their important role in many biochemical techniques and biological processes, such as chromatographic separation of protein molecules, or the development of novel biosensors. Understanding the physico-chemistry of a protein adsorption process on an oxide surface in aqueous media is of extreme importance in medical, pharmaceutical and biotechnological research and development. Determination of proteins by measuring an intrinsic property such as the charge density of the protein itself is an attractive possibility for constructing an immunosensor. An oxide-water interface is a simple system which can be described using classical continuous models such as the well-known double layer and site-binding models[1], the comprehension of the effect of a biomolecule on the oxide surface in that system requires to be complemented by the use of atomistic models, widely used to describe complex systems such as proteins.

MgO is a basic oxide widely used as a support for catalytic processes and it is commonly used as a model system for understanding interfacial processes on oxide materials. Several experimental and theoretical studies have investigated the properties of the MgO – water interface[2-3]. In this paper we investigate the effects of the adsorption of a small protein, the bovine pancreatic trypsin inhibitor (BPTI), on the (100) MgO surface in aqueous media using an atomistic approach.

2. Classical approach

The first step for studying the effect of a protein on an oxide surface is to understand the behaviour of the oxide in aqueous media. The mechanism responsible to modify the potential across the oxide-electrolyte interface can be described by the site-binding and double layer models, which describe the equilibrium between the so-called amphoteric surface sites and all the ions in the solution. According to these models, the double layer capacitance consists of a series network of a Helmholtz-layer capacitance (the Stern capacitance) and a diffuse layer capacitance. The Helmholtz layer models the effect that the ions in the solution have a finite size and the centres of these ions cannot approach the surface any closer than their ionic radii including a layer of water molecules[4], which means that there exists two planes of closest approach for the centres of the ions, the inner and outer Helmholtz planes, IHP and OHP, respectively. For reasons of simplicity, we will consider that only H^+ -ions can reach the IHP and all other solvated ions can only reach the OHP, since this is energetically favourable. The diffuse layer, starting from the OHP, contains a charge distribution formed of mobile ions. This is shown in figure 1. In thermodynamical equilibrium the surface reactions are:



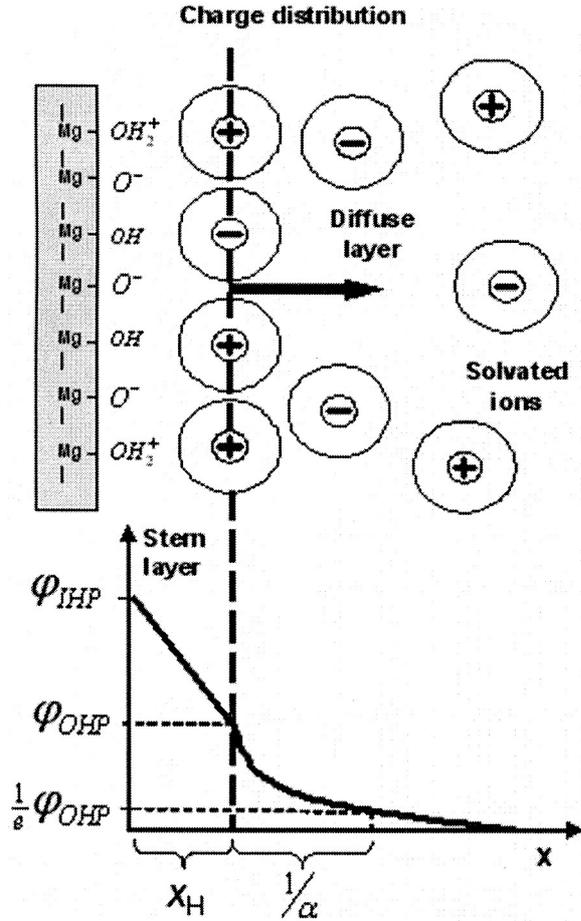


Figure 1. Charge and potential distributions across the double layer.

Considering NaCl as the salt in the electrolyte, the surface charge densities, are given by:

$$\sigma_{IHP} = q (\nu_{MgOH_2^+} - \nu_{MgO^-}), \quad (3)$$

$$\sigma_{OHP} = q (\nu_{Na^+} - \nu_{Cl^-}), \quad (4)$$

where ν is in moles per unit area, and q is the electron charge. Due to the geometry of the system, the potential across the Stern layer is given by,

$$\varphi_{OHP} - \varphi_{IHP} = -\frac{\sigma_{IHP} - \sigma_{OHP}}{2\varepsilon_s\varepsilon_0} \cdot x_H, \quad (5)$$

where ε_s is the relative electrical permittivity in the Stern layer. By the other hand, the diffuse charge distribution is given by,

$$\rho(x) = q \sum_i \nu_i(x) z_i, \quad (6)$$

where ν_i and z_i are the concentration and valence of each specie i . Those concentrations can be related by the Boltzman equation,

$$\nu_i(x) = \nu_i^0 \exp\left(\frac{-qz_i\varphi(x)}{kT}\right), \quad (7)$$

The potential across the diffuse layer is given by,

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{q}{\varepsilon\varepsilon_0} \sum_i \nu_i^0 z_i \exp\left(\frac{-qz_i\varphi(x)}{kT}\right), \quad (8)$$

which results in,

$$\varphi(x) = \varphi_{OHP} \exp(-\alpha(x - x_H)), \quad (9)$$

where $1/\alpha$ is the Debye length, and it is given by,

$$\frac{1}{\alpha} = \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{2q^2 I}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (10)$$

where I is the ionic strength. Then, the Debye length is defined as the distance from the OHP where the electrical potential φ has dropped to $\frac{1}{e}\varphi_{OHP}$, and it depends on the ionic strength I .

Only charges located within the Debye length contribute with the potential across the double layer. This length should change if a protein is placed on the insulator because the overlapping of the double layers of the oxide-electrolyte interface and of the protein itself. Then, the sensitivity of φ due to a charge distribution change caused by a protein attached on the oxide surface will depend on the Debye length. However, the Debye length of that system is too difficult to calculate due to the complexity of a protein.

3. Atomistic approach

A complete simulation procedure contains three parts: derivation of interatomic potentials parameters, formation of simulated material structure, and evaluation of an effective simulation strategy for the investigation of the protein adsorption effects. The key of a computer simulation study is the availability of suitable interatomic potentials. For an oxide-electrolyte interface, we need interatomic potentials for the adequate description of the individual structures of which our system is composed: the oxide surface, the protein, and water molecules. There are many consistent interatomic potentials for proteins and water molecules implemented in many force fields. For this work, the consistent-valence force field, or CVFF, for the protein and water molecules was used. The interatomic short-ranged potential acting between the surface atoms Mg and O_S , and water atoms O_W and H , has the expression given in eq. (11), where the two first terms are called the Buckingham potential and the last term is the coulombic potential. The respective interatomic potential parameters for our system were taken from the work of McCarthy et al[5], derived by fitting to energy surfaces obtained from a series of Hartree Fock quantum mechanics calculations. These parameters are shown in table 1.

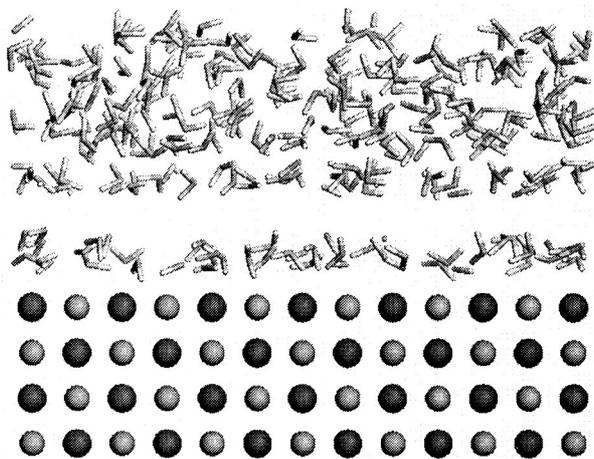
$$U_{ij}(r_{ij}) = A_{ij} \cdot \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \quad (11)$$

Table 1. Interatomic potential parameters used for the $MgO - H_2O$ system

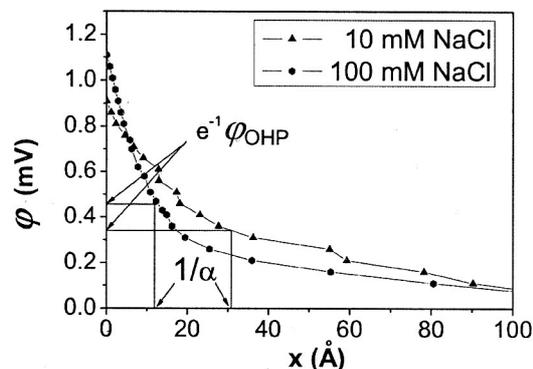
i	j	A_{ij}	ρ_{ij}	C_{ij}
O_S	O_S	$5,24599 \times 10^5$	0.149000	$6,42500 \times 10^2$
O_S	Mg	$2,22839 \times 10^4$	0,315000	$0,00000 \times 10^0$
O_S	O_W	$1,78234 \times 10^5$	0,229130	$1,96997 \times 10^2$
O_S	H	$8,18944 \times 10^3$	0,259700	$6,73483 \times 10^1$
Mg	O_W	$8,66508 \times 10^4$	0,233350	$4,34161 \times 10^2$
Mg	H	$3,98139 \times 10^3$	0,261534	$1,48432 \times 10^2$

The underlying MgO crystalline unit cell structure was obtained from the cubic $Fm-3m$ space group configuration. Using the Wyckoff notation, Mg atoms are in the 4a [0 0 0] position, and O atoms are in the 4b [$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$] positions. The lattice parameter used was $a=4.2112$ Å. The MgO surface was built by repeating the unit cell along the three axes in a $16 \times 16 \times 4$ proportion, resulting in a system of eight atomic layers with an area of 67.3792×67.3792 Å², and a depth of 16.8448 Å. In order to obtain the minimum energy structure, and with the interatomic potentials parameters and the system defined, a molecular dynamics (MD) process was performed with periodic boundary conditions (PBC) which permit us to consider it as an infinite surface, within the framework of the Born model of the solid wherein the Mg and O_S atoms were treated as non-polarizable point ions with integer atomic charges of +1.996 and -1.996 q. For this work *Insight II* from *Accelrys*, a commercially available software, was used. The resulting structure presented an area of 67.33795×67.33795 Å², and a depth of 16.83449 Å.

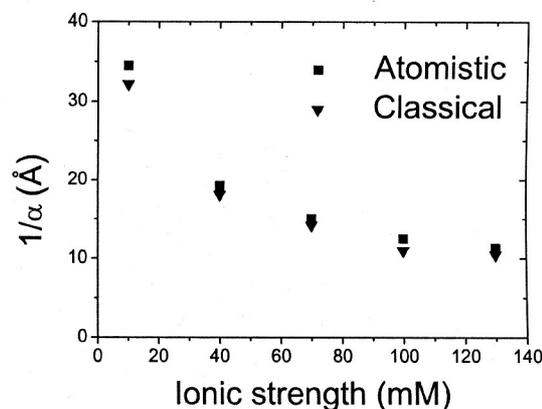
Water molecules were treated, according to CVFF, as semirigid molecules with an $H - O$ bond distance of 0.96 Å and an $H - O - H$ angle of 104.5° , while the charges on the hydrogen and oxygen atoms were +0.41 and -0.82 q, respectively. On the MgO surface, a 15 Å thick layer of water was placed. The bottom three layers of the MgO structure were fixed at their bulk position. A new MD process with PBC was performed. The resulting $MgO - H_2O$ system is shown in figure 2. As we can see, a first uniform continuous layer of water has formed on the surface, 3.7 Å further up a second layer of water is observed. These layers correspond to the IHP and OHP, according to the classical approach (see Sec. 2).

**Figure 2.** $MgO - H_2O$ system after the MD process.

In order to vary the ionic strength I , neutral salt molecules were added to the system. The salt chosen was $NaCl$ and the ionic radiuses taken were 0.95 and 1.81 Å for the Na^+ and Cl^- atoms respectively. The potential across the system φ was calculated using a non-linear Poisson-Boltzman method implemented in *Insight II*. Results are shown in figure 3 for different values of ionic strength.

**Figure 3.** Potentials across the $MgO - H_2O$ system for two different values of ionic strength at pH 7.0.

Debye lengths were extracted from five different curves of φ at different values of ionic strength and compared with those calculated using eq (10). Results are shown in figure 4.

**Figure 4.** Debye length values calculated using classical and atomistic models.

To simulate the effect of a protein on the MgO surface, a new system was built. A small protein, the bovine pancreatic trypsin inhibitor (BPTI), was chosen. The structure of the BPTI was obtained from the Protein Data Bank (PDB). With this structure, a refinement process was performed in order to obtain the minimum energy structure and to eliminate possible bad bond lengths and angles. The dimensions of the protein in the .pdb file were $31.62 \times 30.17 \times 30.90$ Å³, and a 204.8 Å -edge cube of water was used for the refinement. For this process, the available open-source software GROMACS[6] was used.

After the refinement process, neither bad bonds nor angles were present. Then, all water molecules less those on the first layer were removed from the $MgO - H_2O$ system and the refined structure of the BPTI was placed on it. Water molecules were added to complete the new system. The minimum energy configuration of the $MgO - BPTI - H_2O$ system, and its respective potential curve were obtained. The potential curve is shown in figure 5. Due to the lack of interatomic potential parameters for the protein, the neutral salt $NaCl$, and the MgO surface atoms, a first approximation was to consider those interactions as purely coulombic.

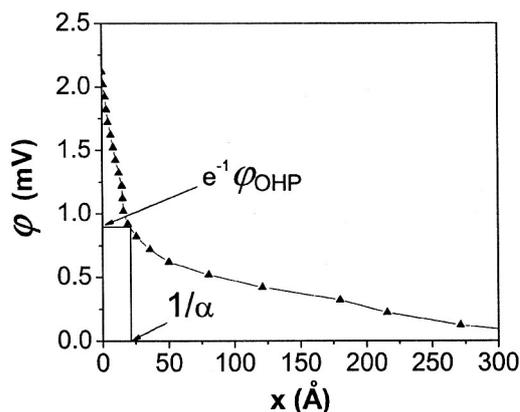


Figure 5. Potential across the $MgO - BPTI - H_2O$ system for a ionic strength of 10mM at pH 7.0.

It is shown how the adsorbed protein on the surface remarkably increases the potential φ at the interface compared with its value without the protein (see fig. 3). By the other hand, the Debye length is reduced.

4. Discussion

The atomistic treatment presented in this work gives a new approach to elucidate the mechanisms taking place in an oxide-electrolyte interface not only when that simple system is studied, but when the system becomes more complex due to the presence of a protein. A classical approach reveals its limitations when such system is studied. The examples given here are meant to be illustrative

rather than comprehensive. In that sense, the aim of this work is to use atomistic models and computer simulations to give a better approach for the possibilities and limitations about detecting proteins by measuring potential shifts across an oxide-electrolyte interface.

Although φ_{IHP} depends on the surface properties, the Debye length is not related to the material of which the surface is made. Debye length only depends on the ionic strength (see eq. (10)), when no other than non-bonding interactions are considered. The shapes of the potential curves showed in figure 3 and their respective Debye lengths agree with those calculated using eq. (10). This means that the system behavior is in accordance with classical models. Water molecules move by the action of the interatomic potentials between them and the surface atoms so the key of a successful MD process is how accurate the parameters are in our potential model. If suitable parameters are used for the interaction between all the system atoms, the behavior of that system should be reproduced. A first approximation of these parameters in our simulation revealed that a protein attached to the surface can modify not only the potential φ_{IHP} but the Debye length too.

5. Conclusions

A first approach to reproduce the mechanisms which take place on an oxide-electrolyte interface is given using atomistic models. Simulations were performed in order to obtain potential curves across the double layer at different ionic strengths. Potential behavior seems to agree with those calculated using classical models. The presence of a small protein attached to the surface modifies the potential and Debye length across the double layer in our simulations. The work presented here is clearly of a preliminary nature, and results must be validated experimentally to consider this atomistic treatment accurately enough.

Acknowledges

This work was financially supported by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCYTEC).

1. P. Bergveld, IEEE Sensor Conference Toronto, October 2003.
2. Maureen I. McCarthy, Gregory K. Schenter, Carol A. Scamehorn, and John B. Nicholas, J. Phys. Chem. **1996**, 100, 16989-16995.
3. N. H. de Leeuw, G. W. Watson, and S. C. Parker, J. Phys. Chem. **1995**, 99, 17219-17225.
4. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd edition (Jhon Wiley & Sons, New York, 2001).
5. C. A. Scamehorn, A. C. Hess, and M. I. McCarthy, J. Chem. Phys. Vol 99, No. 4, **1993**.
6. David van der Spoel, Erik Lindahl, Berk Hess, GROMACS User Manual, version 3.3, **2006**.

Reglas para la presentación de artículos para la revista de la Facultad de las Ciencias de la UNI (REVCIUNI)

En la revista de la Facultad de Ciencias de la UNI (REVCIUNI), se publican artículos de investigación actual y divulgación científica en las áreas de física, matemática y química. Los artículos se reciben en el Instituto de Investigación y Post Grado de la Facultad de Ciencias de la UNI, los artículos serán presentados en papel impreso tamaño A4 en un solo ejemplar (también puede ser recibido por correo electrónico al siguiente e-mail: postgradofc@uni.edu.pe).

Los artículos deben de ser originales, inéditos y que no hayan sido publicados ni tampoco serán publicados en otra revista. Los artículos son revisados por un árbitro, quien hará llegar sus observaciones al editor. Los artículos serán aceptados para su publicación por disposición del ÁRBITRO.

Los artículos pueden estar escritos en español o inglés.

Los procesadores de textos utilizados pueden ser el Microsoft Word ó LaTeX. El tipo de letra normal es el Times New Roman.

Los márgenes son: de los lados derecho e izquierdo 1,5cm y de arriba y abajo 2cm.

El título debe de estar centrado y escrito con letra normal de tamaño 14 y negritas.

Debajo del título deben de ir los nombres completos de los autores con letra normal tamaño 10. Después del nombre de cada autor, debe de indicarse el lugar de trabajo y el correo electrónico con letra cursiva y tamaño 10.

El resumen debe de escribirse en inglés y español, con letra normal tamaño 9 con un ancho del texto de 16,2 cm. y debe de contener entre 50 y 150 palabras e indicando al final las palabras claves. Primero va el resumen en el idioma en que se redactó el artículo.

El texto se escribe con letra normal tamaño 10 en dos columnas separados en 0,7 cm. Y debe ser dividido en secciones numeradas con números arábigos. Las secciones

deben de ser escritas en negritas tamaño 12 y centradas. Las subsecciones con letras negritas y centradas. Se recomienda que los artículos contengan las siguientes secciones: **Introducción, Conclusiones y Agradecimientos** (esta última no se numera).

Al último va la sección sin numerar designada como **Apéndice: Nombre del apéndice**, en caso de haber varios apéndices van en secciones designadas como **Apéndice A, Apéndice B**, etc.

Las formulas deben ser numeradas con números arábigos entre paréntesis en la margen derecha. La referencia de las formulas en el texto debe de hacerse colocando entre paréntesis su número correspondiente.

Toda letra latina que se utiliza en las formulas debe estar escrita en cursiva.

Los nombres de las funciones (sen, cos, ln, ...) se escriben con letra normal.

Las tablas y figuras se numeran con números arábigos. En la parte superior de la tabla e inferior de la figura, se colocará: Tabla y Figura correspondientemente después el número, punto y la leyenda con letra cursiva de tamaño 10.

Las citas en el texto se hacen colocando el número correspondiente de la lista de los libros y artículos que se citan entre corchetes.

La lista de los libros y artículos que se citan en el artículo es con números arábigos, en el orden de citación y va al final del artículo debajo de una línea horizontal, en dos columnas, separadas en 0,7cm. El tamaño de las letras es de 9. Por ejemplo:

1. S. Frittelli, C. Kozameh, and E.T. Newman, *J Math. Phys.* **36** (1995) 4975.
2. V. I. Arnold, *Mathematical Methods of Classical Mechanics* (Springer, Berlin, 1980).

EVENTOS

Tercera Reunión Peruana de Óptica

Fecha: 5 - 6 de octubre del 2006

Sede: Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería

Organizan: Universidad Nacional de Ingeniería
Pontificia Universidad Católica del Perú

Informes:

<http://rpo.uni.edu.pe/http://rpo.uni.edu.pe/>

IV Congreso Peruano de Ciencia y Tecnología de Materiales

Fecha: 12-15 de Noviembre del 2006.

Sede: Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Organizan: Sociedad Peruana de Materiales (SPM)
Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad Nacional de Ingeniería
Pontificia Universidad Católica de Perú

Actividad	Fecha
Recepción de resúmenes	01/junio/2006 - 12/octubre/2006
Aceptación de resúmenes	31/octubre/2006
Recepción de participantes	12/noviembre/2006
Realización del evento	13/noviembre/2006 - 15/noviembre/2006

Informes:

<http://fisica.unmsm.edu.pe/4CPCTM/principal.html>

E-mail: congresomateriales@unmsm.edu.pe

Feria Científica, Tecnológica y Empresarial – UNI 2006

Fecha: 9, 10 y 11 de Noviembre del 2006.

Sede: Universidad Nacional de Ingeniería

Objetivo. Mostrar la oferta científica y tecnológica de la UNI a los sectores productivos y académicos del país.

Comisión Organizadora:

Ing. EDUARDO CIEZA DE LEON T. (Presidente)

Dra. LUPE PIZAN T.

Dr. JORGE DEL CARPIO

Dr. ABEL GUTARRA

Escuela CIMPA - UNESCO de Sistemas Dinámicos

Fecha: Del 27 de noviembre al 08 de diciembre del presente año.

Sede: Instituto de Matemática y Ciencias Afines (IMCA).

El objetivo de la escuela CIMPA es difundir el área de Sistemas Dinámicos, incluyendo Dinámica Compleja, a través de cursos proferidos por cuatro especialistas, enfocándose en diferentes tópicos del área. Forma parte del objetivo institucional del IMCA de convertirse en un centro de atracción para jóvenes estudiantes de matemática de la región andina.

La idea es seleccionar los mejores estudiantes e incentivarlos a seguir estudios doctorales ya sea en el IMCA o en el exterior.

Esta será una escuela de dos semanas. Durante la segunda semana se tendrá la Conferencia Internacional de Matemática, IMCA-2006, una reunión dedicada específicamente a la investigación. Algunos participantes a esta reunión ofrecerán también conferencias especiales para los participantes de la escuela CIMPA.

Informes:

<http://www.imca.edu.pe/cimpa06/index.html>

International Conference on Mathematics, IMCA 2006

Fecha: 04 - 08 de diciembre del presente año.

Sede: Instituto de Matemática y Ciencias Afines (IMCA).

Informes:

<http://www.imca.edu.pe/icm2006/index.html>

Noveno Encuentro de Física

Fecha: 08 - 10 de enero del 2007.

Sede: Universidad Peruana Unión

Informes:

<http://www.encuentrodefisica.org>