

REVCIUNI

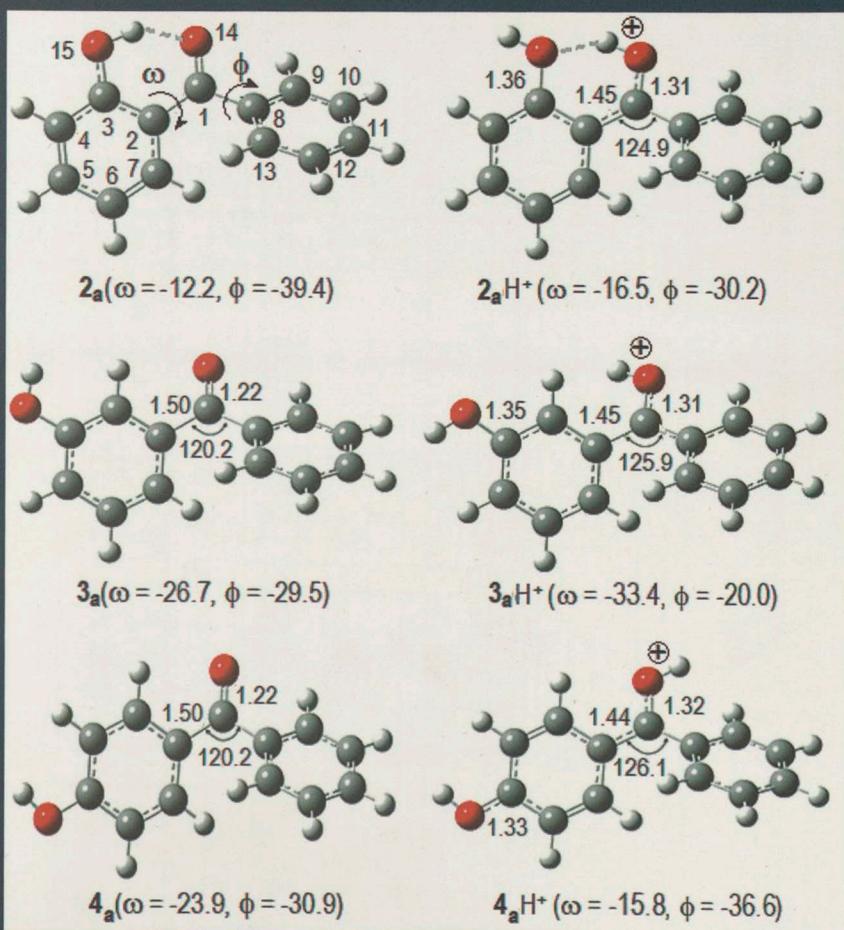
VOLUMEN 20

NÚMERO 1

ENERO-DICIEMBRE 2017

Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI - REVCIUNI

Publicada por la Unidad de Investigación de la Facultad de Ciencias
de la Universidad Nacional de Ingeniería



UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

LIMA-PERÚ

AUTORIDADES UNIVERSITARIAS

RECTOR

Dr. Jorge Elías Alva Hurtado

VICERRECTOR ACADÉMICO

Dr. Gilberto Becerra Arévalo

VICERRECTOR DE INVESTIGACIÓN

Dr. Walter Francisco Estrada López

DECANO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS

Dr. Orlando Pereyra Ravinez

Carátula: *Geometrías de rotámeros neutros 2_a , 3_a y 4_a (Izq.) y protonados 2_aH^+ , 3_aH^+ y 4_aH^+ (Derecha) más estables, optimizadas al nivel B3LYP/6-311++G(d,p). Distancias en Å y ángulos en grados.*

Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI – REVCIUNI
Volumen 20, Número 1, enero-diciembre 2017
ISSN: 1813-3894

Publicada por la Unidad de Investigación de la Facultad de Ciencias
de la Universidad Nacional de Ingeniería

Director de la Unidad de Investigación:

Dr. Héctor Raúl Loro Ramírez

Comité Editorial:

- Dr. Héctor Loro (Universidad Nacional de Ingeniería, UNI - Perú)
- Dr. Juan Dávalos (Instituto de Química Física Rocasolano, CSIC, España)
- Dr. Jose Manuel Hernández Alcántara (IFUNAM, México)

Comité Científico:

- Dr. Roger Metzger (Universidad Nacional de Ingeniería, UNI - Perú)
- Dr. Andrés La Rosa (Portland State University, PSU - EE.UU.)
- Dr. Armando Bernui (Observatorio Nacional, ON - Brasil)

La revista se distribuye en la Facultad de Ciencias – UNI
Av. Túpac Amaru 210 - Rimac
Lima - Perú

Página web: <http://fc.uni.edu.pe/revciuni>

E-mail: investigacionfc@uni.edu.pe

Frecuencia de publicación: Anual

**HECHO EL DEPÓSITO LEGAL EN LA
BIBLIOTECA NACIONAL DEL PERÚ N° 19993597**
Revista indexada en el LATINDEX

Impreso en los Talleres Gráficos de

Imprenta ATP SOLUCIONES

Jr. José Mendiburo y Bonet 132, Urb. Condevilla, S.M.P., Lima

Correo: ameliamsajes@yahoo.com

Móvil: 975 031 367

EDITORIAL

La Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, hace llegar a la comunidad científica el Volumen número 20 de su revista REVCIUNI, la cual cuenta con la valiosa contribución de alumnos y docentes de nuestra Facultad. REVCIUNI es una plataforma que permite a nuestra sociedad informarse sobre los trabajos de investigación que actualmente se desarrollan en nuestros ambientes en conexión con investigadores extranjeros y que constituyen un esfuerzo significativo con el fin de contribuir con la labor científica de nuestra universidad.

En los últimos años se ha incrementado el número de temas de investigación que actualmente se desarrollan en nuestra Facultad por lo que esperamos que nuestra revista pronto incremente su frecuencia de publicación.

Desde estas líneas invoco nuevamente a todos los docentes de nuestra Universidad a enviar sus artículos a nuestra Unidad de Investigación para que sean publicados en REVCIUNI, pues incrementando la frecuencia de su publicación podremos cumplir con criterios internacionales necesarios para incluir a nuestra revista en los sistemas de información bibliográfica de las publicaciones seriadas científicas en América Latina.

Dr. Orlando Pereyra Ravinez
Decano
Facultad de Ciencias
Universidad Nacional de Ingeniería

Reactividad molecular por transferencia protónica en hidroxibenzofenonas: Afinidad protónica en fase gas

Luis R. Carlos Ochoa^{1†}, Héctor Loro¹ y Juan Z. Dávalos²

¹Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.

²Instituto de Química Física Rocasolano, Madrid, España;

† lcarlso@uni.pe

Recibido el 2 de Octubre del 2017; aceptado el 2 de Noviembre del 2017

La Afinidad Protónica (*PA*) y Basicidad (*GB*) -en fase gaseosa- de los isómeros 2-, 3- y 4- hidroxibenzofenona han sido determinadas experimentalmente aplicando el Método Cinético Extendido de Cooks (EKCM) en un espectrómetro de masas con fuente de ionización por electrospray (ESI-MS). Los resultados obtenidos fueron racionalizados y dilucidados mediante cálculos mecano-cuánticos al nivel de teoría DFT, B3LYP/6-311++G(d,p).

Palabras Claves: Hidroxibenzofenona, afinidad protónica, basicidad, ESI-MS, B3LYP.

Gas phase Proton Affinity (*PA*) and Basicity (*GB*) of 2-, 3- and 4- hydroxybenzophenone isomers have been determined applying Extended Kinetic Cooks Method (EKCM) with a Mass Spectrometer provided with an electrospray source (ESI-MS). The obtained results are rationalized and discussed by means of computational DFT calculations at B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory.

Keywords: Hydroxybenzophenone, proton affinity, basicity, ESI-MS, B3LYP.

1 Introducción

Las hidroxibenzofenonas y sus derivados son compuestos orgánicos con actividad biológica y aplicaciones diversas, por ejemplo son utilizadas en la síntesis de antiinflamatorios [1] y de drogas anti cancerígenas [2]; pueden inhibir la proliferación de células tumorales [3] y debido a su elevada capacidad para absorber energía en el rango UV [4], se emplean en la fabricación de bloqueadores solares y también como aditivos para evitar la degradación del olor y el color en plásticos, jabones y perfumes. La hidroxibenzofenona presenta 3 isómeros posicionales según la posición del grupo OH en uno de los anillos bencénicos; esto es 2-(u orto-), 3-(o meta-) y 4-(o para-) hidroxibenzofenona, a los que denominamos, respectivamente como **2**, **3** y **4** (Ver Figura 1).

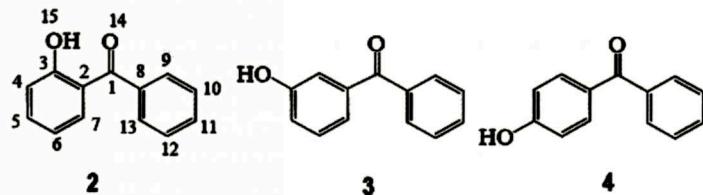


Figura 1. Isómeros 2-, 3-, y 4-hidroxibenzofenona, con el grupo OH en las posiciones orto- (izda, **2**), meta- (centro, **3**) y para- (derecha, **4**), respectivamente.

Uno de los procesos relevantes en los que participan las hidroxibenzofenonas, al igual que muchos otros compuestos, es el intercambio de protones entre sitios activos moleculares, esto es, reacciones que involucran la cesión (acidez/desprotonación) o captación (basicidad/protonación) de protones. Estas reacciones son

particularmente importantes en procesos biológicos como la fosforilación de proteínas [5], interacción entre ligandos y receptores [6], etc. En este contexto, la caracterización de la capacidad intrínseca de un compuesto para ceder o captar protones desde uno de sus sitios activos es crucial a la hora de dilucidar la reactividad química del mismo. Esta capacidad propia del compuesto queda definida por reacciones exotérmicas de desprotonación o protonación (1) en fase gaseosa, que se describen a continuación, y son cuantificadas por magnitudes termodinámicas como cambios de entalpias, energías de Gibbs y entropías de reacción.

La basicidad de una base B, *GB*(B) es definida como el cambio de la energía de Gibbs de la reacción (1):



$$\Delta_p G^0(1) = GB, \Delta_p H^0(1) = PA, \Delta_p S^0(2)$$

Los correspondientes cambios en la entalpía y entropía de la reacción (1) se refieren a la entalpía ($\Delta_p H^0$) y entropía ($\Delta_p S^0$) de protonación. $\Delta_p H^0$ se denomina también como Afinidad Protónica, *PA*.

Propiedades energéticas y de reactividad intrínsecas como entalpias de formación y acideces en fase gaseosa (*GA*) de los isómeros **2**, **3** y **4** han sido estudiadas y discutidas ampliamente por Dávalos y col. [7]. En este trabajo estudiamos y cuantificamos la protonación en el grupo carbonilo (C=O, sitio preferencial o activo) [8] de estos isómeros. No es posible medir directamente la reacción (1), dado que es un proceso altamente exotérmico, por esta razón se hacen medidas relativas a través de reacciones de intercambio protónico con especies de *PAs* próximas entre sí. Finalmente queremos mencionar que los resultados obtenidos en el presente trabajo completan la información detallada, consistente

y fiable sobre la reactividad intrínseca por transferencia protónica de las hidroxibenzofenonas.

2 Metodología

2.1 Compuestos

Los compuestos 2-, 3-, y 4- hidroxibenzofenonas (**B= 2, 3 y 4**) fueron adquiridas a la compañía Sigma-Aldrich. Los compuestos de referencia $B_{ref(i)}$ empleados para los experimentos EKCM fueron adquiridos a Sigma-Aldrich y Alfa-Aesar: $B_{ref(i)} = 3$ - y 4-cloroanilina, 1,2,3- y 1,2,4-triazol, pirazol, ciclopropilamina, allilamina y 1-butanamida. Estos compuestos se eligieron teniendo en cuenta la proximidad entre sí de sus afinidades protónicas -cuyos valores son conocidos [9]- a los estimados para los compuestos estudiados y están en un rango de 868.1 ± 8.4 a 921.5 ± 8.4 kJ/mol.

2.2 Detalles Computacionales

Los cálculos mecano-cuánticos se hicieron usando el programa Gaussian 09 [10], implementado en el clúster LADON del IQFR-Madrid. Las geometrías de los compuestos estudiados, tanto neutros como protonados, y de sus correspondientes confórmeros (rotámeros) se optimizaron usando el funcional DFT, B3LYP [11] con base 6-311++G(d,p). Las frecuencias vibracionales también se determinaron a este mismo nivel de cálculo.

2.3 Parte experimental

Los experimentos se llevaron a cabo en un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo (MS-TQ) Agilent/Varian 320 equipado con una fuente de ionización por electrospray (ESI). Para generar el dímero $[B \cdot H \cdot B_{ref}]^+$ se preparó una solución del compuesto estudiado B y la referencia elegida $B_{ref(i)}$ en una mezcla 1:1 de disolventes agua/acetonitrilo hasta alcanzar una concentración final de $\sim 5 \times 10^{-5} M$. A esta disolución también se agregó menos de 2 μL de ácido fórmico para facilitar la formación del dímero $[B \cdot H \cdot B_{ref}]^+$. Las disoluciones así formadas se inyectaron directamente a la fuente ESI del espectrómetro, con velocidades de flujo de 10 $\mu L/min$. Las condiciones de ESI, tales como potenciales de aguja y capilar, presión y temperatura de gas N₂ de secado o desolvatación, fueron optimizados hasta promover la formación de picos-MS intensos del dímero $[B \cdot H \cdot B_{ref}]^+$. Estos fueron aislados en el 1er cuadrupolo (Q1), luego se fragmentaron en el 2do cuadrupolo (Q2) y los fragmentos catiónicos se detectaron y registraron en el 3er cuadrupolo (Q3). Los experimentos de fragmentación CID MS-MS se realizaron usando argón como gas de colisión (0.2 mTorr) a varias energías de colisión ECM, las cuales son energías cinéticas del centro de masas calculadas como, $E_{CM} = E_{lab}[m/(M+m)]$, donde E_{lab} es la energía cinética medible directamente en el espectrómetro, m es la masa del argón y M es la masa del heterodímero catiónico.

2.4 Método Cinético extendido de Cooks (EKCM)

El método cinético extendido de Cooks (EKCM) es una versión mejorada del método cinético original desarrollado por el Prof. Cooks [12]. EKCM toma en cuenta efectos entrópicos en la disociación competitiva del heterodímero catiónico (caso de Basicidad) $[B \cdot H \cdot B_{ref(i)}]^+$ generado en fase gaseosa y formado por la muestra en cuestión B y un conjunto de compuestos de referencia $B_{ref(i)}$ cuyas PA y GB son conocidas. B y $B_{ref(i)}$ están unidos por un enlace de Hidrógeno H y el heterodímero resultante es fragmentado por Colisión Inducida (CID) [13] en la celda de colisión del espectrómetro de masas, produciendo cationes protonados BH^+ de la muestra y de la referencia $B_{ref(i)}H^+$ a través de dos canales competitivos de disociación, con constantes de velocidad k y k_i , respectivamente (Ver Figura 2). Si la fragmentación secundaria es despreciable, entonces el cociente de la abundancia de los fragmentos catiónicos es igual al cociente de las correspondientes constantes de velocidad (1era. parte de la ecuación 2).

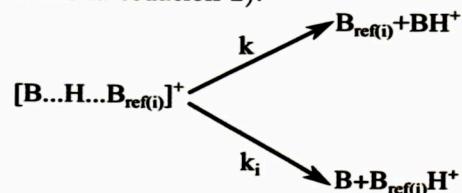


Figura 2. Esquema de la disociación del heterodímero $[B \cdot H \cdot B_{ref(i)}]^+$.

Asumiendo que no existen barreras de activación reversibles, la afinidad protónica PA de la muestra estudiada B y de las referencias $PA_{ref(i)}$ están relacionadas por la ecuación lineal (2), donde el procedimiento estadístico considerado fue desarrollado por Armentrout [14], y queda expresada como sigue,

$$\ln \left(\frac{k}{k_i} \right) = \ln \frac{[BH^+]}{[B_{ref(i)}H^+]} = -\frac{(PA_{ref(i)} - PA_{ref}^{avg})}{RT_{eff}} + \left[\frac{(PA - PA_{ref}^{avg})}{RT_{eff}} - \frac{\Delta(\Delta S^0)}{R} \right] \quad (2)$$

donde PA_{ref}^{avg} es el promedio de la afinidad protónica de los compuestos de referencia; T_{eff} es una temperatura efectiva relacionada con la energía de excitación disociativa de los heterodímeros $[B \cdot H \cdot B_{ref(i)}]^+$ [15] y R es la constante universal de gases. El término entrópico $\Delta(\Delta S^0)$ puede ser expresado como la diferencia de las entropías de dos bases, $\Delta(\Delta S^0) \simeq \Delta_p S^0 - \Delta_p S_{ref(i)}^0$. Si los compuestos de referencia tienen entropías de protonación similares a la del compuesto B , entonces $\Delta(\Delta S^0) \simeq \Delta_p S^0 - \Delta_p S_{ref}^{avg}$ [16]. Tenemos 3 variables desconocidas en la ecuación (2) (PA , RT_{eff} y $\Delta_p S^0$). Estas magnitudes se pueden obtener a partir del análisis de dos conjuntos de gráficos termocinéticos. El primer conjunto lo constituye gráficos lineales de $\ln(k/k_i)$ vs $(PA_{ref(i)} - PA_{ref}^{avg})$ construidos a partir de datos experimentales obtenidos de la fragmentación de

los heterodímeros $[B \cdot H \cdot B_{ref(i)}]^+$ a distintas energías de colisión E_{CM} . Teniendo en cuenta la expresión completa (2), a cada recta le podemos asociar una pendiente igual a $-1/RT_{eff}$ y un punto de corte con el eje-Y igual a la expresión final entre corchetes. Estos últimos valores (corte eje-Y) se representan en función de aquellos que corresponden a $1/RT_{eff}$ para obtener el 2do. gráfico termocinético, el cual está asociado a la expresión entre corchetes de (2). El ajuste lineal de esta representación, nos proporciona una pendiente igual a $(PA - PA_{ref}^{avg})$, y un punto corte con el eje-Y igual a $-\Delta(\Delta_p S^0)/R$. Por otra parte, la basicidad GB de la especie estudiada se deriva de la ecuación $GB = PA - T(\Delta_p S^0)$ donde $T = 298.15$ K, es la temperatura de referencia ($25^\circ C$).

3 Resultados y discusiones

3.1 Análisis estructural de isómeros neutros y protonados

Las hidroxibenzofenonas están caracterizadas por la presencia de un grupo carbonilo ($>C=O$) unido a dos anillos aromáticos: bencénico y fenólico. Estos compuestos presentan confórmeros estables vía rotación de sus grupos aromáticos (rotámeros) [7] y las geometrías de los mismos quedan bien definidas por los ángulos diedros $\omega = D(O_{14}-C_1-C_2-C_3)$, que describe la rotación del anillo fenólico alrededor del enlace $C_2-C_1(O)$, y $\phi = D(O_{14}-C_1-C_8-C_9)$, la rotación del anillo bencénico alrededor del enlace $C_8-C_1(O)$. La Figura 3 muestra los rotámeros más estables tanto de las hidroxibenzofenonas

neutrales (2_a , 3_a , y 4_a) como de las protonadas (2_aH^+ , 3_aH^+ y 4_aH^+). Estas últimas se forman por protonación en el grupo carbonilo.

2_a tiene estructura quelatada, esto es incluye un enlace de hidrógeno [$OH \cdots O(C)$] que proporciona a la molécula una considerable estabilidad termodinámica y tiene abundancia relativa de más del 99 % de la población conformacional [7]. Su forma protonada 2_aH^+ también es quelatada, con una abundancia similar a la neutra. Respecto de 2_a , la forma protonada 2_aH^+ presenta marcadas diferencias geométricas, debido a la acumulación de carga positiva en el carbonilo protonado $>C=OH^+$; en el cual se aprecia un incremento de ~ 0.09 Å en el enlace C—O, y $\sim 6^\circ$ en el ángulo de los enlaces que unen los anillos aromáticos, estos últimos enlaces sufren un acortamiento de ~ 0.05 Å.

3_a representa casi el 50% de la población conformacional [7], en cambio su forma protonada 3_aH^+ aproximadamente un 29% y sus variaciones geométricas respecto de la neutra son similares a las encontradas para 2_a y 2_aH^+ .

4_a tiene dos confórmeros energéticamente similares [7]. Su forma protonada más estable 4_aH^+ representa casi el 51% de la población conformacional, con variaciones geométricas también similares a los encontrados en los casos anteriores.

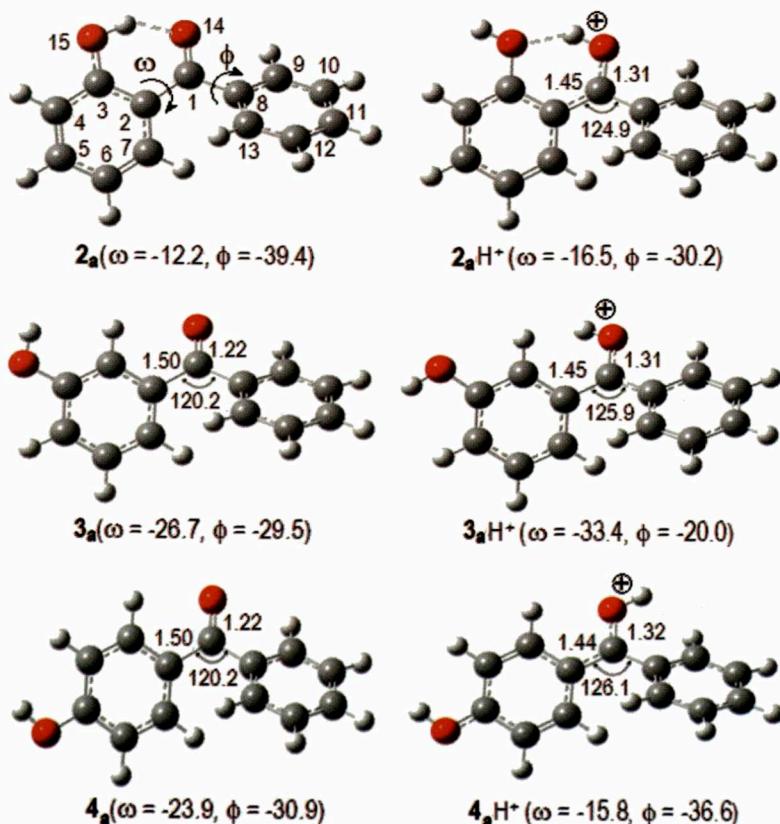


Figura 3. Geometrías de rotámeros neutros 2_a , 3_a y 4_a (Izq.) y protonados 2_aH^+ , 3_aH^+ y 4_aH^+ (Derecha) más estables, optimizadas al nivel B3LYP/6-311++G(d,p). Distancias en Å y ángulos en grados.

3.2 Análisis EKCM. Afinidad Protónica PA y Basicidad GB experimentales

Tanto para **2** como para **3**, se usaron seis compuestos de referencia con *PA*s en un rango de 868.1 a 904.7 KJ/mol: 3- y 4-cloroanilina, 1,2,3- y 1,2,4-triazol, pirazol y ciclopropilamina. Mientras para **4**, se usaron cinco referencias en un rango de 879.3 a 921.5 KJ/mol: 1,2,3- y 1,2,4-triazol, pirazol, allilamina y 1-butanamida. La intensidad de los picos asociados con los fragmentos catiónicos obtenidos por CID-MS fueron registrados a 9 energías de colisión E_{CM} , en un rango entre 0.75 y 2.75 eV. El primer conjunto de datos termocinéticos $\ln([BH^+]/[B_{ref(i)}H^+])$ vs $(PA_{ref(i)} - PA_{ref}^{avg}) / (\text{kJ.mol}^{-1})$ se representa

en la Figura 4 sólo para el isómero **2**, dado que los patrones de los otros isómeros son similares al mostrado. $PA_{ref(i)}^{avg}$, el valor promedio de las afinidades protónicas de los compuestos de referencia usadas para **2** y **3** es 884.3 ± 8.4 kJ/mol; mientras para **4** es 898.1 ± 8.4 kJ/mol. Los resultados obtenidos para la afinidad protónica *PA* y la entropía de protonación $\Delta_p S^0$ de los compuestos estudiados fueron obtenidos del ajuste lineal del 2do conjunto de datos termocinéticos, el cual es generado a partir de los valores de puntos de corte con el eje Y y el negativo de las pendientes (igual a $1/RT_{eff}$) obtenidas en el 1er conjunto de datos termocinéticos (Figura 4). La Tabla 1 incluye los resultados termoquímicos deducidos.

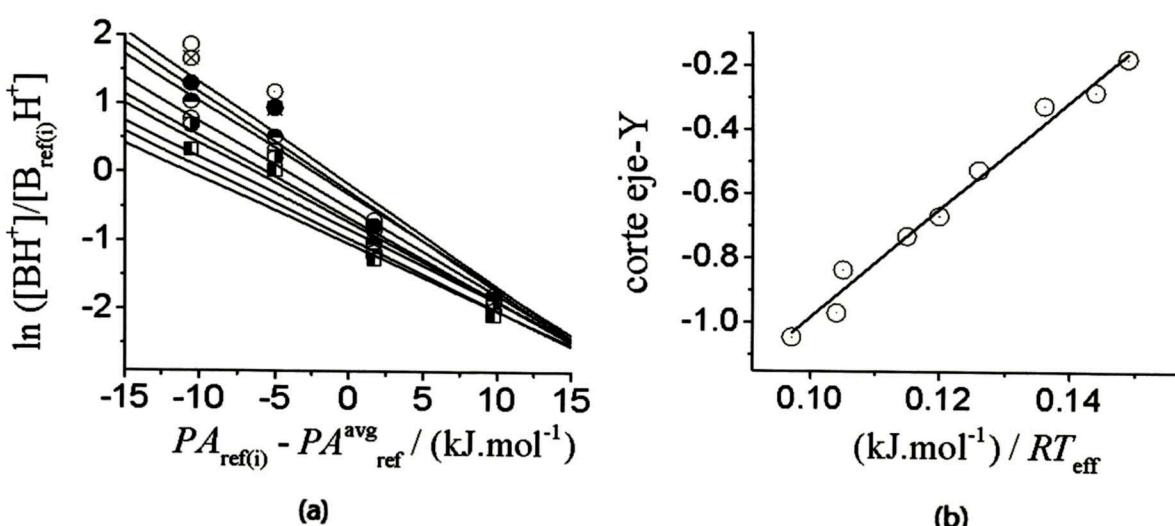


Figura 4. Conjunto de gráficos termocinéticos de la 2-hidroxibenzofenona, **2**: (a) 1er. conjunto, $\ln[BH^+]/[B_{ref(i)}H^+]$ vs $(PA_{ref(i)} - PA_{ref}^{avg})$ (b) 2do. conjunto, corte-eje Y vs $1/RT_{eff}$.

Como se puede apreciar los valores experimentales de *PA*, *GB* y $\Delta_p S^0$ son próximos a los calculados teóricamente usando el funcional DFT, B3LYP/6-311++G(d,p), particularmente para los isómeros **2** y **3**. Podemos establecer la relación $PA(\mathbf{2}) \leq PA(\mathbf{3}) < PA(\mathbf{4})$, resultado que nos indica la mayor reactividad protónica de **4** comparada a la de los otros isómeros; estos últimos

prácticamente tienen la misma reactividad aunque la pequeña diferencia encontrada estaría relacionada con la mayor estabilidad termodinámica de **2** [7], por la presencia en este isómero de un enlace de hidrógeno. Por otra parte, encontramos también que las hidroxibenzofenonas tienen mayor afinidad protónica que la benzofenona ($PA = 882.3$ kJ/mol) [8].

Tabla 1. Valores de Afinidad Protónica *PA*, Basicidad *GB* y entropía de protonación $\Delta_p S^0$ experimentales (EKCM). Entre paréntesis, valores calculados^a

	<i>PA</i> (kJ/mol)	<i>GB</i> (kJ/mol) ^b	$\Delta_p S^0$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
2 (2-hidroxibenzofenona)	901.1 ± 8.4 (899.8) ^a	862.2 ± 8.4 (868.2)	130.4 ± 8.4 (106.1)
3 (3-hidroxibenzofenona)	903.4 ± 8.4 (901.1)	862.5 ± 8.4 (867.5)	137.0 ± 8.4 (108.2)
4 (4-hidroxibenzofenona)	912.6 ± 8.4 (919.9)	875.3 ± 8.4 (886.2)	125.4 ± 8.4 (110.5)

^a A nivel B3LYP/6-311++G(d,p). ^b Deducido a partir de la relación $GB = PA - T(\Delta_p S^0)$ con $T = 298.15$ K.

4 Conclusiones

En este trabajo se estudia la protonación, en fase gaseosa, de los isómeros 2-, 3- y 4-hidroxibenzofenona: **2**, **3** y **4** respectivamente. Los resultados experimentales, obtenidos aplicando la metodología EKCM en un espectrómetro de masas con fuente ESI, permitieron determinar la afinidad protónica *PA*, basicidad *GB* y entropía de protonación $\Delta_p S^0$ de estos isómeros; cuyas geometrías (incluidas las de sus formas protonadas), fueron analizadas mediante cálculos DFT mecano cuánticos con el funcional B3LYP y base 6-311++G(d,p); nivel teórico que permitió también estimar parámetros de protonación próximos a los experimentales.

Encontramos que las afinidades protónicas, en kJ/mol, determinadas guardan la relación, $PA(\mathbf{2}) = 901.1 \pm 8.4 \leq PA(\mathbf{3}) = 903.4 \pm 8.4 < PA(\mathbf{4}) = 912.6 \pm 8.4$, que refleja la mayor afinidad protónica del isómero **4** que la de los isómeros **2** y **3**.

Agradecimientos

Agradecemos la promoción de este trabajo al Programa de Becas de Maestría de la UNI-Convenio N° 167 - 2015 FONDECYT-UNI. Asimismo, agradecemos el trabajo realizado por Rocío Ramos (JAE-tec) del laboratorio de Termoquímica del IQFR-CSIC.

1. Khanum S. A., Venu T. D., Shashikanth S. and Firdouse A., *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 14, 5351-5355 (2004).
2. Suzuki T., Kitamura S., Khota R., Sugihara K., Fujimoto N. and Ohta S., *Toxicol Appl Pharmacol.* 203, 9-17 (2005).
3. Prabhakar B.T., Khanum S. A., Jayashree K., Salimath B. P. and Shashikanth S., *Bioorganic Med. Chem.* 14, 435-446 (2006).
4. Dobashi Y., Kondou J. and Ohkatsu Y., *Polym. Degrad. Stab.* 89, 140-144 (2005).
5. Ashton L., Johannessen C. and Goodacre R., *Anal. Chem.* 83, 7978-7983 (2011).
6. Marharyta P., Shannon S. and Emil A., *Curr. Pharm. Des.* 19, 4182-4190 (2013).
7. Dávalos J. Z., Guerrero A., Herrero R., Jiménez P., Chana, A., Abboud J. L. M., Lima C. F. R. A. C., Santos L. M. N. B. F. and Lago A. F. J., *Org. Chem.* 75, 2564-2571 (2010).
8. Taft, R. W.; Topsom, R. D. The Nature and Analysis of Substituent Electronic Effects. Progress in Physical Organic Chemistry: John Wiley and Sons, Inc., 1987; Vol. 16; pp 1. (1987).
9. Linstrom P. J., Mallard P. G., Eds. *NIST Chemistry Webbook*, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899.
10. Frisch M. J. y col. Gaussian 09, Revision A.01 Wallingford CT, 2009.
11. (a) Becke A. D. J., *Chem. Phys.* 98, 5648-5652 (1993).
(b) Lee C., Yang W. and Parr R. G. *Phys. Rev. B*, 37, 785-789 (1988).
12. Cooks R. G. and Wong P. S. H., *Acc. Chem. Res.* 31, 379-386 (1998).
13. Cody R. B., Burnier R. C. and Freiser B. S., *Anal. Chem.* 54, 96-101 (1982).
14. Armentrout P. B. J., *Am. Soc. Mass Spectrom.* 11, 371-379 (2000).
15. Ervin K. M., *Int. J. Mass Spectrom.* 195, 271-284 (2000).
16. Ren J., Tan J. P. and Harper R. T. J., *Phys. Chem.* 113, 10903-10912 (2009).

Caracterización de isómeros orgánicos: Mecanismos de fragmentación CID en hidroxibenzofenonas protonadas

Luis R. Carlos Ochoa^{1†}, Héctor Loro¹ y Juan Z. Dávalos²

¹Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.

²Instituto de Química Física Rocasolano, Madrid, España;

† lcarlos@uni.pe

Recibido el 20 de Octubre del 2017; aceptado el 24 de Noviembre del 2017

Estudiamos los mecanismos de fragmentación de isómeros de hidroxibenzofenonas protonadas (2H^+ , 3H^+ y 4H^+ , 191 m/z) utilizando la técnica CID (“Collision Induced Dissociation”) acoplada a un espectrómetro de masas con fuente de electrospray (MS-ESI). Los patrones de fragmentación CID incluyen cationes C_7OH_5^+ (105 m/z) y $\text{C}_7\text{O}_2\text{H}_5^+$ (121 m/z), en proporciones típicas al isómero considerado. 2H^+ y 3H^+ fragmentan preferentemente a los cationes $\text{C}_7\text{O}_2\text{H}_5^+$ (121 m/z) y C_7OH_5^+ (105 m/z), respectivamente y 4H^+ fragmenta en ambos cationes en cantidades parecidas. Las rutas de fragmentación fueron analizadas y dilucidadas mediante cálculos computacionales al nivel B3LYP/6-311++G(d,p) que incluyen estructuras estables, estados de transición y análisis conformacional, teniendo en cuenta el “modelo de protón libre” de las especies protonadas.

Palabras Claves: Isómeros, Hidroxibenzofenona, protonación, fragmentación, ESI-MS, CID, DFT.

We have studied the fragmentation of protonated-hydroxybenzophenones (2H^+ , 3H^+ y 4H^+ , 191 m/z) using CID (“Collision Induced Dissociation”) technique coupled to Mass Spectrometer with electrospray source (MS-ESI). The CID-fragmentation patterns include C_7OH_5^+ (105 m/z) and $\text{C}_7\text{O}_2\text{H}_5^+$ (121 m/z) cations, with a ratio typical to the isomer considered. 2H^+ and 3H^+ fragment preferably to $\text{C}_7\text{O}_2\text{H}_5^+$ (121 m/z) and C_7OH_5^+ (105 m/z) respectively and 4H^+ form both cations in similar quantity. The fragmentation pathway was analyzed and elucidated by computational calculations at B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory, including stable structures, transition states and conformational analyses, taking into account the “model of free-proton” of protonated species.

Keywords: Isomers, Hidroxybenzophenone, protonation, fragmentation, ESI-MS, CID, DFT.

1 Introducción

La protonación es uno de los procesos habituales que se dan en sistemas químicos y biológicos[1] en los que suelen formar puentes de hidrógeno[2]. Numerosos estudios se han llevado a cabo sobre los sitios preferentes o sitios activos de protonación molecular, desde moléculas sencillas como el monóxido de carbono[3] hasta las muy complejas, como péptidos y proteínas[4]. En estos sistemas, el protón queda enlazado en un sitio termodinámicamente favorable y llega a formar habitualmente un catión estable monocargado ($z=+1$); aunque existen moléculas como las biológicas que pueden enlazar varios protones (multiprotonados, $z=+n$) en distintos sitios y bajo mecanismos cinética y termodinámicamente competitivos[5].

La espectrometría de masas, una poderosa técnica de análisis, se basa en procesos de protonación/desprotonación para la identificación de una especie molecular, y utiliza técnicas de fragmentación controlada, como la técnica CID, para un análisis inequívoco (análisis estructural). Es muy común que la fragmentación de especies protonadas implique la migración del protón -dentro de la misma molécula- desde su sitio preferente de enlazamiento a otro que representa el punto de fragmentación.

Un ejemplo de esto se aprecia en la protonación de la amida, donde se ha determinado que la protonación ocurre sobre el oxígeno del carbonilo $\text{C}=\text{O}$ [6], pero la fragmentación tiene lugar solo cuando el protón migra hacia el nitrógeno de la amida, pese que las especies N-protonadas tengan una energía mayor que las especies O-protonadas[7]. Dado que el caso antes descrito se da muy a menudo en distintas moléculas, se ha propuesto “El modelo del protón libre”[8] para describir la movilidad del protón a través de las moléculas protonadas.

En esta investigación se estudia la fragmentación de los isómeros 2-, 3- y 4-hidroxibenzofenona protonadas (2H^+ , 3H^+ y 4H^+) mediante la técnica CID (“collision induced dissociation”) acoplada a un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo (MS-TQ) con fuente ESI (“electrospray”).

Los resultados experimentales se analizan y razonan mediante cálculos mecano cuánticos de DFT al nivel B3LYP/6-311++G(d,p). Es importante mencionar que la técnica CID de fragmentación es habitual en espectrómetros de masas para la identificación de especies. En este trabajo mostramos que mediante esta técnica se pueden identificar de forma inequívoca -tanto cualitativa como cuantitativamente- isómeros de una misma especie.

2 Parte Experimental y Computacional

2.1 Parte Experimental

Los isómeros 2-, 3- y 4-hidroxibenzofenonas ($C_{13}H_{10}O_2$, notados en adelante como **2**, **3** y **4**, respectivamente) fueron obtenidas de Sigma Aldrich y usados sin purificación adicional. Los experimentos fueron llevados a cabo en un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo MS-TQ Varian 320, equipado con una fuente de ionización por electrospray (ESI). Se prepararon -para cada isómero- soluciones de aprox. 5×10^{-5} M en una mezcla de disolvente acetonitrilo/agua (proporción 1:1) adicionando pequeñas cantidades de ácido acético (entre 1 y 2 μL por mL de disolución) para favorecer la protonación. Estas soluciones fueron directamente inyectadas en la fuente de ionización ESI con flujo de entre 10-20 $\mu L/min$. Los voltajes de ESI, capilar y otros dispositivos del instrumento fueron optimizados para maximizar la intensidad de los cationes de interés. Estos cationes fueron aislados en el primer cuadrupolo Q_1 luego se fragmentaron -mediante CID- en el 2do cuadrupolo Q_2 y finalmente los fragmentos formados se analizaron en el 3er cuadrupolo Q_3 . Los experimentos CID fueron realizados usando argón (0.8 mTorr) como gas de colisión, variando los voltajes de tal manera que las energías de fragmentación ECM fueron entre 2 y 10 eV en el marco de referencia del centro de masas del sistema. La tasa final de los fragmentos generados representa un promedio de 200 mediciones reproducibles.

2.2 Método Computacional

Los cálculos mecano-cuánticos se llevaron a cabo en el clúster LADON del IQFR, usando el programa Gaussian 09. Las geometrías de los isómeros estudiados se optimizaron usando la teoría de funcional de densidad B3LYP (Becke 3 parameter and the Lee, Yang, Parr) con una base 6-311++G(d,p) sin restricciones de simetría. Las frecuencias armónicas fueron además calculadas al mismo nivel sin aplicar escala alguna. Las estructuras de los estados de transición (TSs) se optimizaron también al nivel B3LYP/6-311++G(d,p), usando la metodología QST2 [9] donde las estructuras de transición conectan las estructuras conocidas de los reactantes y los productos. Los TSs están caracterizados por la presencia de una frecuencia imaginaria. Los niveles de teoría empleados en este trabajo se consideran adecuados debido a que proporcionan resultados consistentes con los obtenidos experimentalmente.[10]

3 Resultados y discusiones

Las hidroxibenzofenonas se protonan en su grupo carbonilo C=O[11] y todas las protonadas se identifican en el pico 199.1 m/z (catión padre) del espectro de masas. La fragmentación CID de los mismos produce dos fragmentos catiónicos identificados en los picos 105 y 121 m/z del correspondiente espectro de masas (Figura

1) cuyas intensidades aumentan conforme se incrementa la energía de dissociación, en detrimento de la intensidad del catión padre.

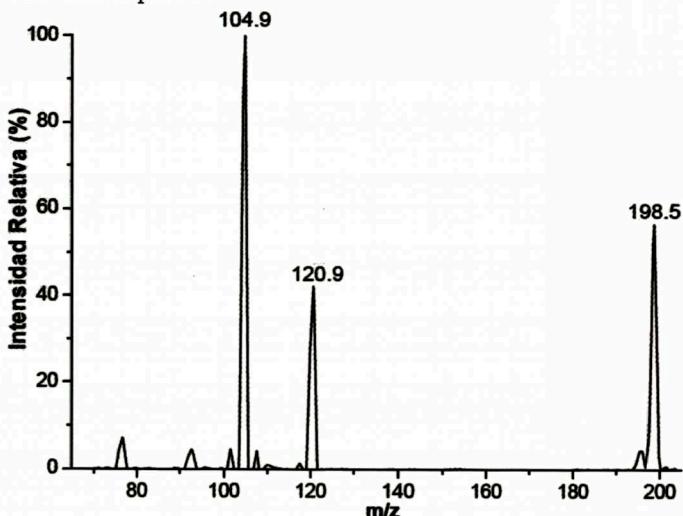


Figura 1. Espectro de masas típico del isómero **3H⁺** fragmentado a una energía $E_{CM} = 3.35$ eV.

El resultado antes descrito nos indica que existen dos canales competitivos de fragmentación CID, esquematizados en la Figura 2. El primer canal de disociación (I) produce el catión $C_7OH_5^+$ (105 m/z) y una molécula neutra de fenol; el 2do canal (II) produce el catión $C_7O_2H_5^+$ (121 m/z) y una molécula neutra de benceno. La proporción de intensidades de los picos asociados a estos cationes forma un patrón CID característico del isómero fragmentado y está representado en la Figura 3.

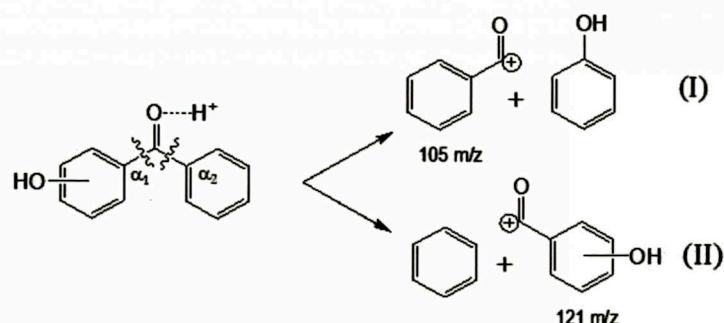


Figura 2. Diagrama de la fragmentación de los isómeros de hidroxibenzofenonas.

De acuerdo con el “modelo del protón libre” podemos notar que dependiendo hacia cuál de los carbonos $C_{\alpha 1}$ o $C_{\alpha 2}$ de los anillos bencénicos migre el protón tendrá lugar uno de los caminos de fragmentación. Los experimentos CID de las hidroxibenzofenonas protonadas **2H⁺**, **3H⁺** y **4H⁺** variando las energías de fragmentación E_{CM} , muestran claramente la formación de ambos fragmentos (105 y 121 m/z) con tasas de formación casi independientes de E_{CM} (Fig. 3). La ruta de fragmentación (II) es la preferida en la fragmentación del isómero **2H⁺**, mientras la ruta (I) es la preferida para **3H⁺**. En el caso de **4H⁺** ambas rutas compiten casi con la misma probabilidad.

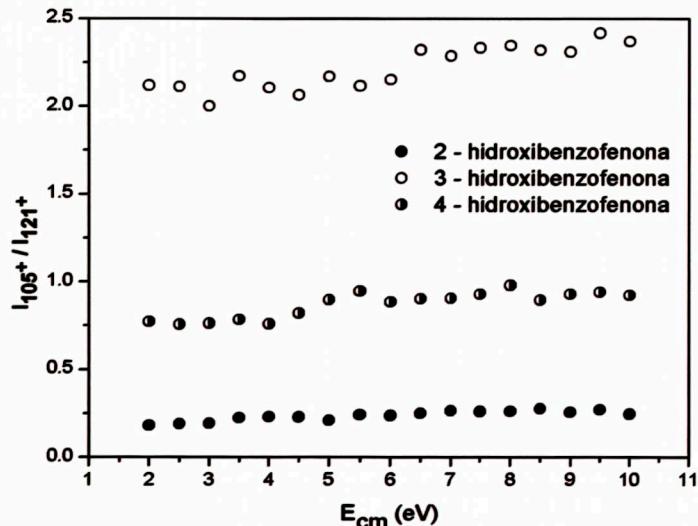


Figura 3. Patrón de fragmentación CID de isómeros 2-, 3- y 4-hidrobenzofenonas protonadas.

3.1 Análisis energético de la fragmentación

En la Figura 4 se muestra la geometría de los conformeros (rotámeros) más estables de 2H^+ , 3H^+ y 4H^+ . Los rotámeros 2_aH^+ , 3_aH^+ y 4_aH^+ representan respectivamente casi el 99.9%, 29 % y 51% de sus correspondientes poblaciones conformacionales. Es importante notar que el protón en 2_aH^+ forma un enlace de hidrógeno en su componente fenólica, propiedad que excluiría su comportamiento de “protón-libre” y como veremos más adelante condicionaría su mecanismo de fragmentación. Por el contrario, los rotámeros de 3H^+ y 4H^+ (y también los otros rotámeros de 2H^+) no presentan esta particularidad.

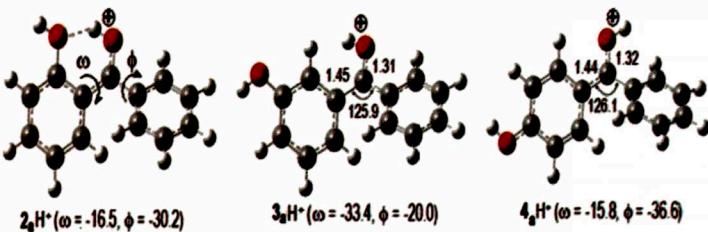


Figura 4. Rotámeros más estables de las hidrobenzofenonas protonadas, 2H^+ , 3H^+ y 4H^+ . Los ángulos en grados y distancias en Å.

Fragmentación de 2H^+ : En la Figura 5 se muestra los posibles caminos de fragmentación de 2H^+ . El protón del rotámero más estable 2_aH^+ está orientado hacia $\text{C}_{1\alpha}$ (grupo fenólico) pero su fragmentación, siguiendo la ruta (I), tendría que superar una elevada barrera energética con un estado de transición TS_{1a} de 327.3 kJ/mol. Esta barrera se ve incrementada por la presencia del puente de hidrógeno antes descrita. En consecuencia, la fragmentación directa de 2_aH^+ estaría mermada en favor de la formación de los otros rotámeros, como 2_bH^+ o 2_fH^+ , superando barreras mucho más pequeñas [TS(i-k) entre 12 y 58 kJ/mol]. Admitiendo

que 2_aH^+ sufre este proceso de isomerización con “reequilibrio” poblacional; entonces los rotámeros con los “protores libres” orientados hacia $\text{C}_{1\alpha}$ y que seguirían la ruta (I) de fragmentación representarían aprox. el 15% de la población conformacional. La proporción de éstos respecto de aquellos que seguirían la ruta (II) sería $r= 0.18$, un valor consistente con los resultados experimentales obtenidos (Figura 3).

Fragmentación de 3H^+ (Figura 6): Los rotámeros de 3H^+ (incluido el más estable, 3_aH^+) con el protón orientado hacia el $\text{C}_{\alpha 1}$ representan el 65.5 % de la población conformacional y dado que éstos son “protores-libres” seguirán la ruta de fragmentación (I) superando barreras energéticas con TS_{1k} entre 172 y 177 kJ/mol. Los rotámeros con el protón orientado hacia el $\text{C}_{\alpha 2}$ (grupo bencénico) representan el 34.5% y seguirán la ruta (II) superando barreras con TS_{2k} entre 200 y 203 kJ/mol. Como se puede apreciar, los rotámeros que fragmentan siguiendo la ruta (I) representan casi el doble de los que siguen la ruta (II) y además se ven favorecidos de superar barreras de casi 30 kJ/mol menos energéticas que estos últimos. La proporción antes descrita reproduce muy bien el resultado experimental obtenido (Fig. 3).

Fragmentación de 4H^+ (Figura 7): Los rotámeros 4_aH^+ y 4_bH^+ , con el protón orientado hacia el $\text{C}_{\alpha 2}$, representan el 91.5% de la población conformacional y dado que éstos muestran “protores-libres” seguirán la ruta de fragmentación (II) superando barreras energéticas con TS_{2k} de aprox. 207 kJ/mol. Los rotámeros 4_cH^+ y 4_dH^+ , con el protón orientado hacia el $\text{C}_{\alpha 1}$, seguirán la ruta (I), aunque representan tan solo el 8.5% de la población verían incrementadas su población, a expensas de las más abundantes, dado que las barreras TS_{2k} que deben superar para fragmentar son casi 16 kJ/mol menos energéticas que TS_{1k} .

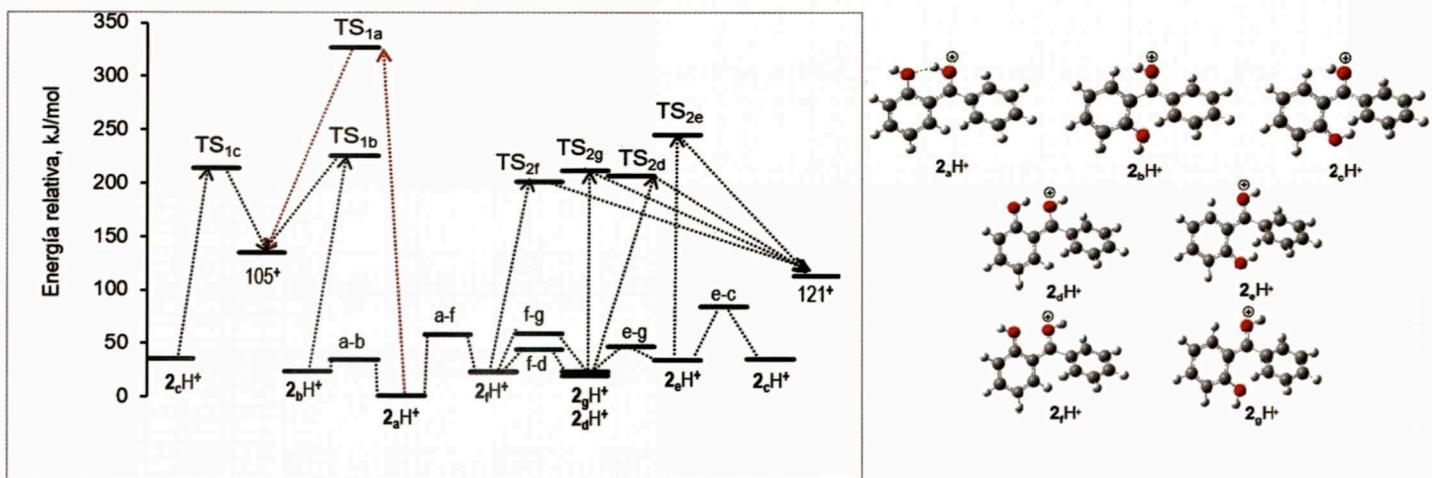


Figura 5. Diagrama de energías mostrando rutas de fragmentación de los rotámeros (derecha) $2_k H^+$ ($k=a,b,\dots,g$). Estados de transición: ($i-k$) del rotámero $2_i H^+$ al $2_k H^+$; TS_{nk} ($n=1,2$) previo a la fragmentación.

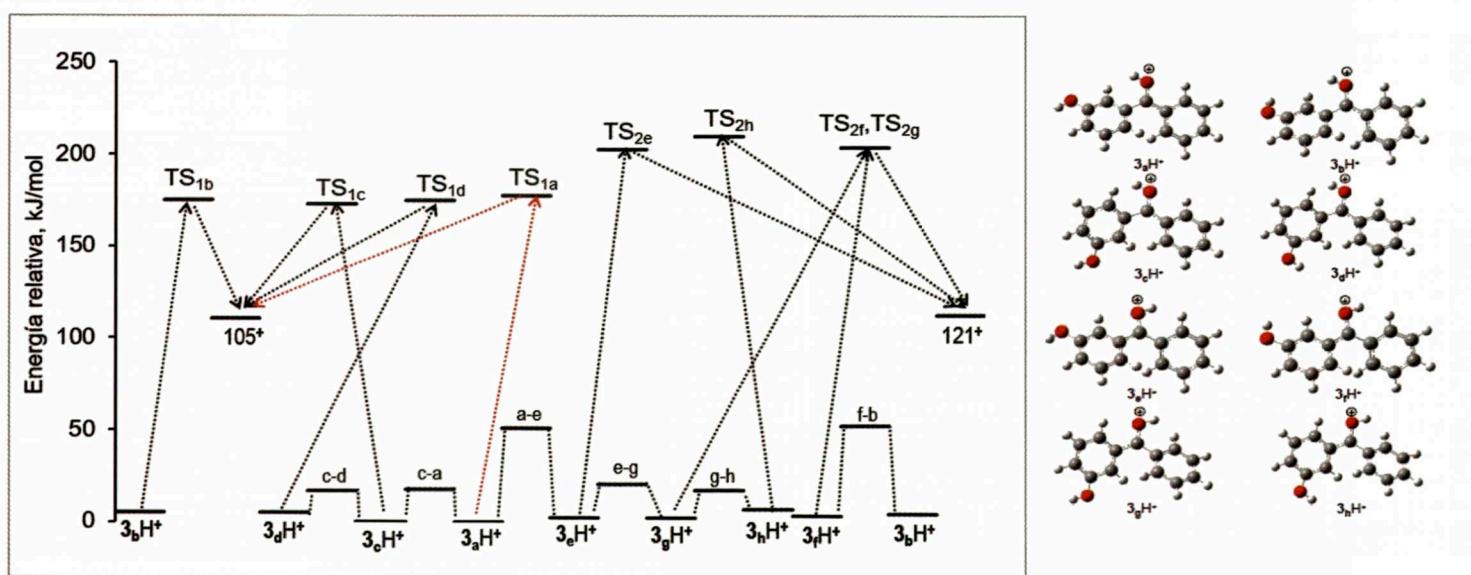


Figura 6. Diagrama de energías mostrando rutas de fragmentación de los rotámeros (derecha) $3_k H^+$ ($k=a,b,\dots,g$). Estados de transición: ($i-k$) del rotámero $3_i H^+$ al $3_k H^+$; TS_{nk} ($n=1,2$) previo a la fragmentación.

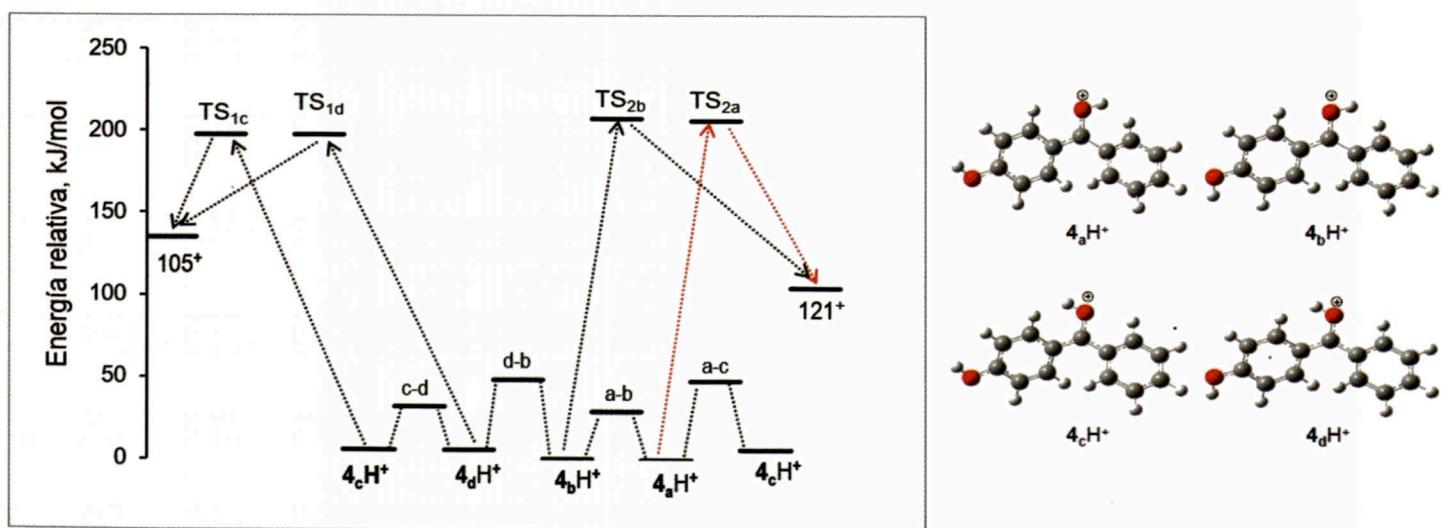


Figura 7. Diagrama de energías mostrando rutas de fragmentación de los rotámeros (derecha) $4_k H^+$ ($k=a,b,\dots,g$). Estados de transición: ($i-k$) del rotámero $4_i H^+$ al $4_k H^+$; TS_{nk} ($n=1,2$) previo a la fragmentación.

4 Conclusiones

La fragmentación por CID de isómeros protonados de benzofenonas, muestra que esta técnica permite - mediante la construcción de patrones de fragmentación característicos- la identificación inequívoca de isómeros. Los mecanismos de fragmentación pueden ser dilucidados mediante cálculos computacionales DFT, conceptos como el “modelo del protón-libre”, estados de transición y población conformacional para predecir las rutas más favorables. Así el isómero **2H⁺** fragmenta preferentemente siguiendo la ruta que forma el catión C₇O₂H₅⁺ (121 m/z), por el contrario, **3H⁺** forma

preferentemente el catión C₇OH₅⁺ (105 m/z). **4H⁺** fragmenta formando ambos cationes en proporción parecida. El nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p) explica razonablemente bien las rutas de fragmentación estudiadas.

Agradecimientos

Agradecemos la promoción de este trabajo al Programa de Becas de Maestría de la UNI-Convenio N° 167 - 2015 - Fondecyt UNI. Asimismo, agradecemos el trabajo realizado por Rocío Ramos (JAE-tec) del laboratorio de Termoquímica del IQFR-CSIC.

1. Scheiner, S. Acc. Chem. Res. 18, 174-180 (1985).
2. Chan, B.; Del Bene, J.; Elguero, J.; Radom, L. J. Phys. Chem. A 2005, 109, 5509-5517.
3. Jansen, B.; Ros, P. Theor. Chim. Acta. 21, 199-204 (1971).
4. Cox, K. A.; Gaskell, S. J., Morris, M.; Whitting, A. J. Am. Soc. Mass Spectrom. 6, 552-531 (1996).
5. Weisz, A.; Cojocaru, M.; Mandelbaum. A. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 6, 331-332 (1989).
6. Charles, C. L. Acc. Chem. Res. 22, 268-275 (1989).
7. Lin, H.; Ridge, D. P.; Uggerud, E.; Vulpius, T. J. Am. Chem. Soc. 116, 2996-3004 (1994).
8. (a) Mueller, D. R.; Eckersley, M.; Richter, W. J. Org. Mass. Spectrom. 23, 217-222 (1988). (b) Csonka, I. P.; Paizs, B.; Lendvay, G.; Suhai, S. Rapid Commun. Mass. Spectrom. 14, 417-431 (2000).
9. Jensen, A. Theor. Chem. Acc. 63, 269-290 (1983).
10. (a) Raghavachari, K.; Stefanov, B.B.; Curtiss, L.A. Mol. Phys. 91, 555 (1997). (b) Hehre, W.J.; Radom, L.; Schleyer, P.v.R.; Pople, J.A. Ab initio Molecular Orbital Theory, John Wiley and Sons, New York, (1986). (c) SivaranaKrishnan, R.; Tranter, R.S.; Brezinsky, K. J. Phys. Chem. A. 109, 1621 (2005).
11. Benoit, F. M.; Harrison, A. G. J. Am. Chem. Soc. 99, 3980-3984 (1977).

Nanopartículas fluorescentes de $LaF_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ sintetizadas por el método wet chemistry y su caracterización usando espectroscopía óptica, DRX y microscopía electrónica

Luis Acosta¹, Rubén Puga¹, Karla Santacruz Gomez², José Manuel Hernández³, Héctor Loro¹ †

¹Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú

²Departamento de Física, Universidad de Sonora, Mexico

³Instituto de Física, UNAM, Mexico

† hloro@uni.edu.pe

Recibido el 16 de Noviembre del 2017; aceptado el 4 de Diciembre del 2017

Se ha sintetizado nanopartículas $LaF_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$, emisoras de luz por upconversion, utilizando el método de wet chemistry seguido de un tratamiento térmico a temperaturas de 400 °C, 500 °C y 600 °C. En estas nanopartículas, la luminescencia se atribuye al proceso de upconversion, donde se observan emisiones de transiciones radiativas verdes y rojas bajo una radiación NIR de 980 nm. Los resultados del upconversion revelaron la dependencia de las emisiones con las concentraciones de Er^{3+} e Yb^{3+} en la síntesis de estas nanopartículas, así como su dependencia con el tratamiento térmico al que fueron sometidas. En todos los casos se observaron máximos de intensidad a 525 nm, 546 nm y 668 nm. Por medio de espectros de reflectancia difusa, se obtuvieron las bandas de absorción de iones Er^{3+} e Yb^{3+} . Por otro lado, se realizaron mediciones de fotoluminiscencia para la identificación de las bandas de emisión del Er^{3+} en el rango visible. Además, las muestras obtenidas se analizaron usando difracción de rayos X y mostraron una buena correspondencia con la fase hexagonal LaF_3 . También se observó que el tamaño de las nanopartículas puede ajustarse variando la temperatura del tratamiento térmico. Posteriormente, se obtuvieron datos sobre la naturaleza cristalina del material utilizando la técnica de microscopía electrónica. Por lo tanto, a partir de los resultados de la difracción de rayos X y la espectroscopía óptica, se verificó que el incremento de la temperatura en el tratamiento térmico de las nanopartículas, influyó significativamente en su tamaño, morfología e intensidad luminescente.

Palabras claves: Nanopartícula, wet chemistry, upconversion, transiciones no radiativas.

It has been possible to synthesize $LaF_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ nanoparticles, which are light emitters by upconversion, using the wet chemistry method followed by a thermal treatment at temperatures of 400 °C 500 °C and 600 °C. In these nanoparticles, luminescence is attributed to upconversion process, where green and red radiative emission transitions are observed under NIR irradiation of 980 nm. The upconversion results revealed the emission dependence with Er^{3+} and Yb^{3+} concentrations in the synthesis of these nanoparticles, as well as their dependence with thermal treatment to which they were subjected. In all cases there were maximum intensity at 525 nm, 546 nm and 668 nm. By means of diffuse reflectance spectra, the absorption bands of Er^{3+} and Yb^{3+} ions were obtained. On the other hand photoluminescence measurements were made for the identification of emission bands in Er^{3+} , in the visible range. Furthermore, in order to confirm the presence of LaF_3 , the obtained samples were analyzed using X-ray diffraction and showed a good correspondence with the LaF_3 hexagonal phase. It was also observed that nanoparticles size can be adjusted by varying the temperature of the heat treatment. Subsequently, morphology data and additional information about crystalline nature of the material was obtained using the electron microscopy technique. Thus, from the X-ray diffraction and optical spectroscopy results, it was verified that temperature increment in the thermal treatment of the nanoparticles, significantly influenced its size, morphology and luminescent intensity.

Keywords: Nanoparticles, wet chemistry, upconversion, non radiative transitions.

1 Introducción

Actualmente existe un gran interés en ciertos materiales multifuncionales inorgánicos luminiscentes como es el caso de nanopartículas dopadas con iones lantánidos las cuales han sido extensamente investigadas por sus potenciales aplicaciones ópticas [1][2].

El interés en este tipo de nanopartículas es que

bajo excitación de 980 nm presentan emisiones en el rango visible, debido al fenómeno de upconversion. El beneficio de utilizar matrices inorgánicas de LaF_3 reside en la flexibilidad estructural, un factor clave que permite dentro del ensamblaje hospedar fácilmente diversos tipos de dopantes, especialmente otros iones de tierras raras [3].

Asimismo la ventaja de este huésped es que su energía de bajo fonón podría reducir la probabilidad

de transiciones no radiativas, permitiendo lograr una buena eficiencia luminiscente [4]. Estas nanopartículas tienen un gran potencial en estudios biológicos por su buena dispersabilidad en soluciones acuosas [5].

Este no es el caso de los nanomateriales convencionales como los puntos cuánticos (QD) luminiscentes aplicado en análisis biológicos, estos presentarían ciertos inconvenientes, debido al uso de onda corta (alta energía), ya que por ejemplo, si las células fuesen sometidas a dosis de luz demasiado elevadas, especialmente en longitudes de onda cortas, estas sufrirían un proceso llamado fototoxicidad el cual puede llevar a la muerte celular, dichas desventajas incluyen baja profundidad de penetración y posible daño de organismos vivos [6], de modo que si comparamos los puntos cuánticos luminiscentes, con las nanopartículas basados en lantánidos por upconversion, estas últimas presentan varias ventajas destacadas, tales como bandas de emisión nítidas, largas vidas medias fotoluminiscentes y grandes cambios anti Stokes, así como alta resistencia al fotoblanqueo [7].

Considerando sus atractivas características, las nanopartículas luminiscentes de LaF_3 son una prometedora clase de marcadores luminiscentes, por lo que han sido ampliamente investigadas para aplicaciones en bioimágenes [8]. En este sentido, el estudio de las propiedades ópticas de nanopartículas con iones ópticamente activos de tierras raras, permitirá un mejor conocimiento de estos materiales con el objetivo de poder utilizarlas en aplicaciones que incluyen dispositivos de visualización.

2 Detalles experimentales

En el procedimiento seguido para la síntesis de las nanopartículas de $\text{LaF}_3 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, inicialmente se mezcló 0,312 mmol (76,520 g) de LaCl_3 con 0,011 mmol (4,229 g) de $\text{ErCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 0,11 1mmol (43,007 g) de $\text{YbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 50ml de agua destilada con etanol.



Figura 1. IZQUIERDA: Montaje experimental de los componentes, para la síntesis de nanopartículas de LaF_3 dopadas con Er^{3+} , Yb^{3+} . DERECHA: Fluorescencia de las nanopartículas $\text{LaF}_3 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ disueltas en agua ultra pura, bajo excitación laser 980 nm. En otro vaso se disolvió

3mmol (111,108 g) de NH_4F en 5ml de agua destilada, luego a la primera disolución se puso en agitación rápida durante unos 12 minutos. Posteriormente se añade la segunda disolución a la inicial en un proceso lento (gota a gota) e inmediatamente se calentó dicha mezcla y se mantuvo a 65 °C durante 4 horas.

Después de dicho procedimiento se formaron precipitados blancos en el vaso, los mismos que fueron puestos por 8 minutos a centrifugación (5500 rpm), luego fue lavado con agua destilada y etanol varias veces. Lo obtenido se secó a 62 °C. En este punto se procedió a efectuar el tratamiento térmico al producto obtenido, con el fin de ayudar a la cristalización del nanomaterial. Así la muestra obtenida se puso al horno a 600 °C durante 2 horas.

Al extraer del horno el producto resultante se obtuvo un polvo blanco con un total de 0,211 g. Para su prueba espectroscópica se bombardeó la muestra con un diodo láser de 980 nm y se apreció una intensa luminiscencia. Luego se repitió la síntesis del material pero esta vez con un tratamiento térmico a 400 °C y 500 °C por dos horas.

Para las mediciones de los espectros de emisión por upconversion se utilizó un espectrofotómetro Science Surplus equipado con un sensor CCD lineal para para medir las emisiones producidas al hacer incidir la radiación de un diodo laser de 980 nm y 400 mW de potencia. En las mediciones de los espectros se absorción se utilizó un Espectrofotómetro UV-Vis- NIR Cary serie 5000, donde se analizó dentro del rango UV, visible e infrarrojo cercano. Asimismo para los espectros de fluorescencia se utilizó un Fluorímetro Perkin Elmer. Las imágenes por microscopía electrónica HR-TEM, fueron medidos con un equipo E1 JEOL 2010 FEG-TEM de alta resolución (HRTEM).

3 Resultados Obtenidos

Con el fin de estudiar las emisiones por upconversion las nanopartículas de LaF_3 dopadas con 20 % mol Yb^{3+} y 2 % mol Er^{3+} fueron excitadas con un diodo láser de 980 nm. Esto se hizo para las muestras con tratamiento térmico de 600 °C , 500 °C y 400 °C , registrándose los espectros de emisión obtenidos por upconversion.

Para estudiar el efecto del tratamiento térmico sobre las muestras sintetizadas comparamos los espectros de emisión, en donde observamos diferencias de emisión significativas, destacando una mayor intensidad luminiscente a mayor temperatura de tratamiento térmico.

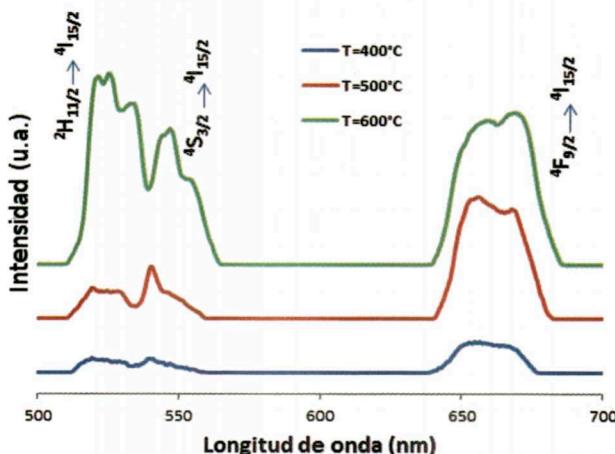


Figura 2. Espectros de emisión producidos por upconversion (excitados con un diodo laser de 980 nm con 400mW) de nanopartículas LaF_3 dopadas con 20%mol Yb^{3+} y 2%mol Er^{3+} , con tratamiento térmico de 400 °C , 500 °C y 600 °C .

En la figura 2 se observa en los tres espectros de emisión la presencia de bandas centradas en el verde y en el rojo. Estas bandas presentan una serie de picos asociados a las transiciones electrónicas de estados excitados del Er^{3+} las cuales son: $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$; $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ luminiscencia verde visible y $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ luminiscencia rojo visible con longitudes de onda centradas en 524,9 nm, 545,8 nm y 668,6 nm respectivamente.

En la muestra con tratamiento térmico a 600 °C vemos que la banda formada por la transición radiativa en los multipletes $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ del Er^{3+} presenta mayor intensidad luminescente en comparación con la banda formada por las transiciones $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Por el contrario para las muestras con tratamiento a 500 °C y 400 °C las transiciones $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ son más eficientes que las transiciones $2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$.

Espectroscopía de reflectancia difusa

Con esta técnica, se determinaron los espectros de absorción. Dichos espectros obtenidos permiten la identificación de los niveles energéticos excitados de los iones ópticamente activos Er^{3+} e Yb^{3+} den en un alta resolución (HRTEM)tro de los nanocrystales LaF_3 .

En la figura 3 se observa la formación de tres bandas, provenientes de los estados excitados del ion Er^{3+} dadas por las transiciones $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$; $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$ y $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$, con longitudes de onda centradas en 378 nm, 407 nm y 452 nm respectivamente de igual forma en la figura 4, se muestra la formación de tres bandas agudas provenientes de las transiciones de multipletes $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ y $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$; $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$ centradas en 487 nm, 521 nm y 545 nm respectivamente.

En el espectro mostrado en la figura 5, se distinguen bandas correspondientes a las transiciones

$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ y $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, centradas en 652 nm y 798 nm. En la figura 6 se observa una banda con una estructura correspondiente a la transición $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ del Er^{3+} centrada en 945 nm, y a la transición $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ del Yb^{3+} centrada en 972 nm.

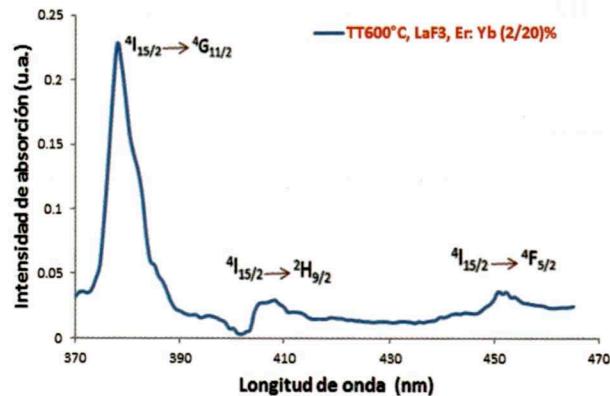


Figura 3. Espectro de absorción de nanoparticulas $\text{LaF}_3 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con tratamiento térmico a 600 °C , entre 370 nm y 465 nm.

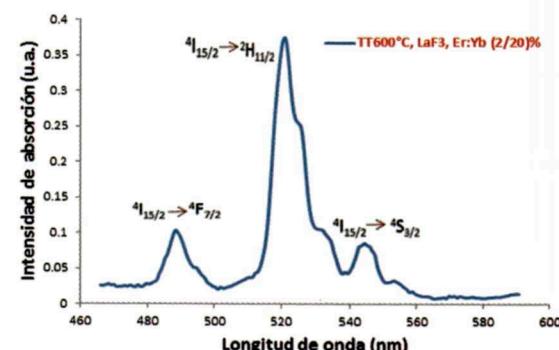


Figura 4. Espectro de absorción de nanopartículas $\text{LaF}_3 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con tratamiento térmico a 600 °C , entre 460 nm y 600 nm.

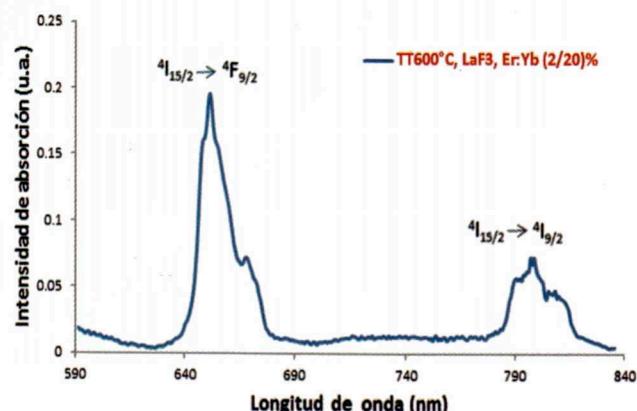


Figura 5. Espectro de absorción de nanopartículas $\text{LaF}_3 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con tratamiento térmico a 600 °C , entre 590 nm y 840 nm.

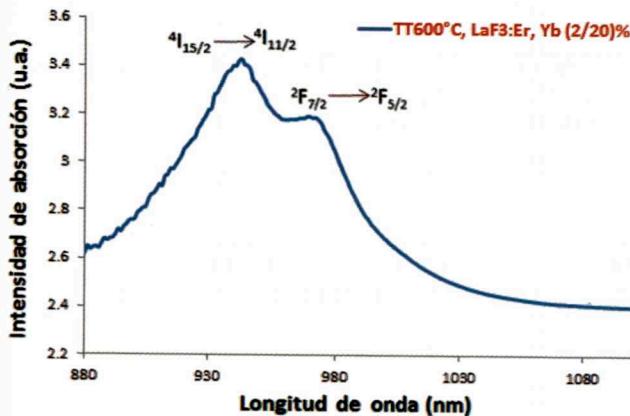


Figura 6. Espectro de absorción de nanopartículas LaF_3 : $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con tratamiento térmico a 600°C , entre 880 nm y 1100 nm.

Entonces para la región dentro del rango visible, se tiene a partir de los espectros de absorción que los picos más destacados del Er^{3+} aparecen centrados en 378 nm, 521 nm y 652 nm. Para la región infrarroja de los espectros de absorción medidos, se tiene para el Er^{3+} picos centrados en 798 nm y 945 nm. Estas longitudes de ondas pueden ser utilizadas como unas eficientes longitudes de excitación para espectros de emisión de las muestras obtenidas.

Espectroscopía por fluorescencia

Por medio de esta técnica, se registraron espectros de excitación y de emisión, así mediante el análisis de las frecuencias de luz emitidas junto con sus intensidades de emisión, se pudo determinar diferentes estados electrónicos del ion Er^{3+} dentro del host de LaF_3 , las mediciones realizadas se dieron dentro del rango del espectro visible.

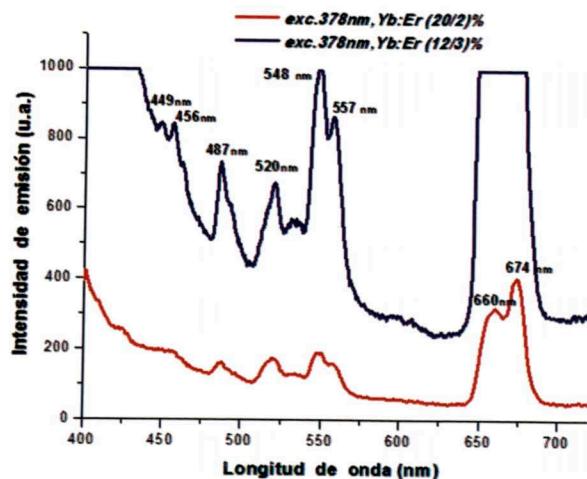


Figura 7. Espectros de emisión producidos por fotoluminiscencia de nanopartículas LaF_3 dopadas con 20%mol Yb^{3+} : 2%mol Er^{3+} y 12%mol Yb^{3+} .3%mol Er^{3+} , con igual tratamiento térmico a 600°C . Las muestras fueron excitadas a $\lambda = 378 \text{ nm}$.

Se registraron espectros de nanopartículas cristalizadas LaF_3 con diferente concentración molar de impurezas, una con dopaje 20%mol Yb^{3+} : 2%mol Er^{3+} , la otra dopada con 12%mol Yb^{3+} :3%mol Er^{3+} ambas tratadas a 600°C . Dichas muestras sintetizadas fueron excitadas en 378 nm. Así de la figura 7, se observan picos distribuidos en cinco grupos de bandas, centradas en 456 nm, 487 nm, 520 nm, 548 nm y 660 nm, las cuales proviene de las transiciones, $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$; $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$; $^2H_{11/2}$, $4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ y $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ respectivamente. Los resultados indican que la intensidad luminiscente es mejor en la relación de dopantes Yb^{3+} , Er^{3+} (12/,3)% que en la relación Yb^{3+} , Er^{3+} (20/2) %, ello asociado a la mayor concentración de iones ópticamente activos de Er^{3+} . Si comparamos las bandas con mayor emisión, se aprecia que el grupo de bandas con picos en 660 nm y 674 nm banda rojo visible, es relativamente más eficiente que la emisión en la banda del verde visible con picos en 520 nm y 548 nm.

Difracción de rayos X

Las muestras en polvo fueron analizadas por DRX. El espectro obtenido se muestra en la figura 8. Este espectro tiene correspondencia con el Fluoruro de lantano LaF_3 con fase cristalina hexagonal y grupo espacial (P6₃/mmc) [9]. La presencia de picos anchos y agudos, indica una posible contribución de partículas de diferentes tamaños aunque predominan los picos anchos.

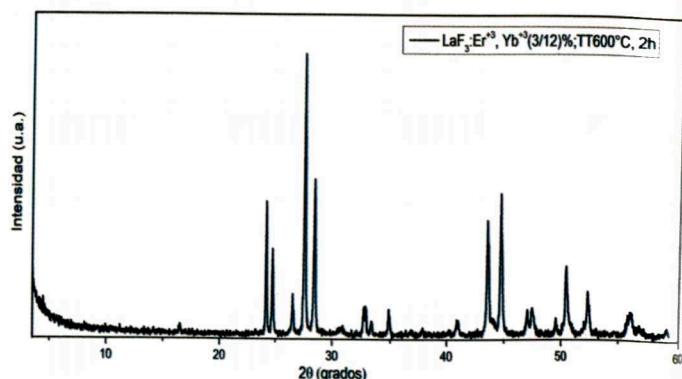


Figura 8. Difractograma de una muestra en polvo de nanopartículas LaF_3 dopados con 12%mol Yb^{3+} y 3%mol Er^{3+} , sintetizadas por el método wet chemistry.

Para la determinación del tamaño de grano seleccionamos picos asociados a los planos (002) (100) (101) (102) (110) (103) (004) (112) (201) (104), pertenecientes a la estructura de LaF_3 . Con ello se calculó el tamaño usando la fórmula de Debye Scherrer,

$$D_p = \frac{k\lambda}{B_c \cos(\theta_{max})}$$

donde D_p es el tamaño promedio del cristal, B_c es el ancho de pico a media altura corregido, es el ángulo de difracción de los rayos X. Como la longitud de onda

correspondiente a usar el ánodo de cobre es de $\lambda = 0,1540$ nm, el factor de forma para el LaF_3 es $k = 0,90$ aplicamos la ecuación de Debye-Scherrer a los picos correspondientes con 2θ y B_c para cada familia de plano del LaF_3 . Así el tamaño medio de las nanopartículas estimado a partir de los picos de difracción y usando la ecuación de Scherrer fue de aproximadamente 47 nm.

Imágenes HR-TEM

Con el fin de observar planos cristalinos, la forma y el tamaño de las nanopartículas sintetizadas, mostramos los resultados de las imágenes de alta resolución obtenidos por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En la figura 9, se muestran imágenes HR-TEM de las nanopartículas $LaF_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ tratada térmicamente a 200 °C con unidades de medida de 100 nm y 50 nm. Estas imágenes muestran un mayor contraste, lo que permite ver la aglomeración de las nanopartículas, a pesar de ello se aprecia cierta distribución de partículas. A partir de esta imagen, se observa un tamaño de partícula de aproximadamente 15 nm.

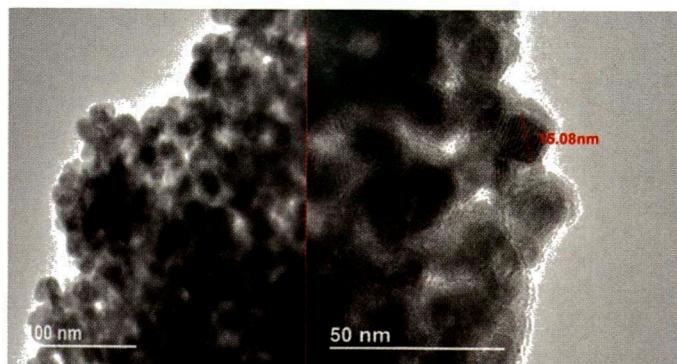


Figura 9. Micrografías obtenidas por HR-TEM con unidad de medida de 100 nm y 50 nm de las nanopartículas $LaF_3 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ (20/2) %mol, con tratamiento térmico de 200 °C .

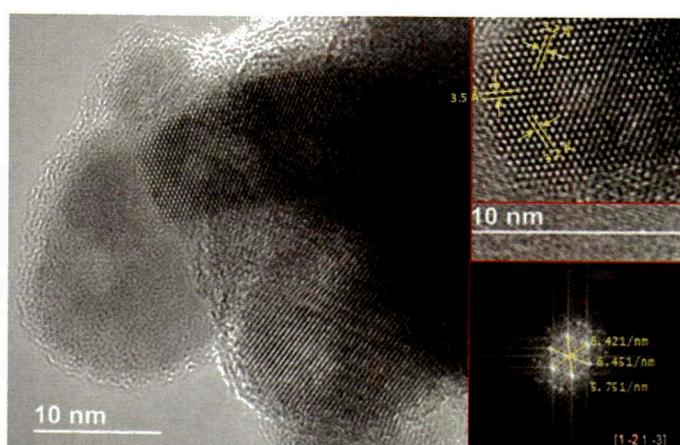


Figura 10. Imagen HR-TEM de nanopartículas de $LaF_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ (20/2) %mol con tratamiento térmico de 200 °C . Se muestra también el patrón FFT.

La figura 10, es una imagen HR-TEM, donde se pueden observar los planos cristalinos. El sistema cristalino corresponde a la estructura hexagonal, con cristalinidad bien definida. Esta estructura corresponde al trifluoruro de Lantano (LaF_3) dada por la referencia [10], ello puede corroborarse con el patrón de la transformada de Fourier (FFT), el cual se encuentra en el eje de zona [1,-2, 1,-3]. Se muestran algunos planos de red cristalina en donde los espacios interplanares están etiquetados en la imagen las cuales dieron distancias de 3,2 Å y 3,5 Å, las cuales corresponden a las familias de planos (111) y (110) respectivamente. también se muestran las distancias de 6,421 nm⁻¹, 6,451 nm⁻¹ y 5,751 nm⁻¹ en el espacio recíproco. El dopaje de los iones trivalentes Yb, Er se encuentran dentro de la estructura del material huésped, porque el parámetro de red del LaF_3 no se ve alterado.

4 Conclusiones

Hemos logrado sintetizar nanopartículas inorgánicas $LaF_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ implementando de forma efectiva un método químico relativamente práctico.

Los espectros de emisión obtenidos por upconversion con concentración de dopantes $Yb^{3+} - Er^{3+}$ de 20%- 2% respectivamente presentan mayor eficiencia luminiscente con respecto a la muestra con concentración $Yb^{3+}-Er^{3+}$ de 12%- 2% respectivamente. Además la eficiencia del upconversion de las nanoparticulas se ve favorecida al aumentar la temperatura de tratamiento térmico.

Se ha determinado que los picos más destacados en los espectros de absorción están centrados en 387 nm, 521 nm y 652 nm. La formación de dichas bandas presenta líneas relativamente finas.

La información obtenida por DRX permitió comprobar una buena correspondencia con los picos pertenecientes a la estructura LaF_3 , con un tamaño de grano estimado de 48 nm.

De las imágenes TEM se comprobó la existencia de las nanopartículas $LaF_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$. El sistema cristalino corresponde a la estructura hexagonal. Además, conjuntamente con los resultados de DRX se infiere que el aumento en la temperatura de tratamiento térmico produjo un incremento en el tamaño de las nanopartículas, así como un mayor grado de cristalización.

En un futuro se espera poder funcionalizar las nanoparticulas mediante un diseño nanoestructurado de núcleo a capa, revistiendo al $LaF_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$, con el fin de maximizar la eficiencia luminiscente, dotándole de características para posibles aplicaciones en biomedicina, donde dichas nanopartículas producirían emisiones al situarlas dentro de células.

5 Agradecimientos

Luis Acosta agradece por la beca Maestria dentro del convenio Nro 167 FONDECYT-UNI gracias a lo cual se realizó este trabajo. Los espectros de absorción y fluorescencia se obtuvieron gracias a la colaboración con

el IFUNAM de México. Las imágenes de microscopía electrónica se obtuvieron gracias a la colaboración con la

Universidad de Sonora, Mexico.

-
1. Tian, L., Xu, Z., Zhao, S. Cui, Y., Liang, Z., Zhang, J. and Xu, X. Materials 7(11), 7289-7303 (2014)
 2. Yang Wei, Fengqi Lu, Xinrong Zhang, Depu Chen Materials Letters, Volume 61, Issue 6 (2007).
 3. He Hu, Zhigang Chen, Tianye Cao, Qiang Zhang, Mengxiao Yu, Fuyou Li, Tao Yi y Chunhui Huang Nanotechnol ogy, 19, 375702 (2008).
 4. Navadeep Srivastava, L. U. Khan, J. M. Vargas, Carlos Ospina , J. A. Q. Coaquiria , Giorgio Zoppellaro , H. F. Brito, Yasir Javed , D. K. Shukla, M. C. F. C. Felinto, and Surender K. Sharma, Phys. Chem. Chem. Phys.,19, 18660-18670 (2017).
 5. Xiaoyong Huang, Journal of Materials Science, Volume 51, Issue 7, pp 3490–3499 (2016).
 6. Min-Hua Chen, Yi-Jhen Jenh , Sheng-Kai Wu , Yo-Shen Chen, Nobutaka Hanagata and Feng-Huei Lin Nanoscale Res Lett., 12: 62, (2017).
 7. Pedro Villanueva, Tesis de Maestría, Universidad de Cantabria, Facultad de Ciencias, Santander (2012).
 8. Peng Li, Qing Peng, Yadong Li, Advanced Materials, Volume 21, Issue19, Pages 1945-1948 (2009).
 9. Huaxiang Shen , Feng Wang , Xianping Fan & Minquan Wang, Journal of Experimental Nanoscience, Volume 2, Issue 4, (2007).
 10. Database, International Centre for Diffraction Data (ICDD) - PDF2 (2003).
 11. 10. Wright, A.F., Fuess, H. Fender, B.E.F., Cheetham, A.K., Acta crystallographic B, 24,(1968); 38, (1982), 32, (1976).

Nanopartículas de $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$ para emisión por upconversion, síntesis y caracterización óptica, por DRX y microscopía eletrónica

Ruben Mallqui¹ †, Rubén Puga¹, Dwight Acosta², José Manuel Hernández², Héctor Loro¹ ‡

¹Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú

²Instituto de Física, UNAM, Mexico

†ruben.mallqui20@gmail.com ‡hloro@uni.edu.pe

Recibido el 28 de Noviembre del 2017; aceptado el 20 de Diciembre del 2017

Actualmente existe un gran interés por materiales luminiscentes que puedan ser usados como potenciales biomarcadores con el fin de obtener imágenes biológicas de alto contraste. Dentro de estos materiales el $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$ aparece como un material de alta eficiencia en emisiones en el rango de 450 nm a 500 nm. Estas emisiones se deben al fenómeno de upconversion, el cual se produce al incidir radiación de 980 nm sobre estas nanopartículas y al producirse una transferencia de energía del ion absorbente Yb^{3+} al ion emisor Tm^{3+} .

En este trabajo se reporta la síntesis de nanopartículas de $NaYF_4$ dopadas con iones de tierras raras Yb^{3+} , Tm^{3+} usando el método solvotermal. Estas nanopartículas se han sintetizado con éxito variando la concentración del Tm^{3+} , considerando un 0,5% ; 1% ; 1,5% y 2% de Tm^{3+} que reemplazan a iones de Y. Las nanopartículas obtenidas son del orden de 20 nm. Con el fin de estudiar la emisión de estas nanopartículas en el rango de longitudes de onda visible buscando mejorar su eficiencia en emisiones alrededor de los 480 nm se caracterizaron estas nanopartículas por espectroscopia de emisión, absorción y fluorescencia mostrando una mayor eficiencia de emisión por upconversion para concentraciones de Tm^{3+} del 1% excitando con un diodo láser de 980 nm. Asimismo se reportan los resultados obtenidos al caracterizar este material usando difracción de rayos X comprobándose la presencia de las fases α y β del $NaYF_4$. La caracterización por microscopía electrónica de transmisión permite observar el carácter cristalino de las muestras las cuales se presentan aglomeradas con un tamaño promedio de 100 nm.

Palabras claves: Nanopartículas, upconversion, solvotermal.

Currently there is a great interest in luminescent materials that can be used as potential biomarkers in order to obtain high contrast biological images. Within these materials the $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$ appears as a high efficiently material in emissions in the range of 450 nm to 500 nm. These emissions are due to the upconversion phenomenon, which occurs when 980 nm radiation hits these nanoparticles and when there is an energy transfer from the absorbent Yb^{3+} ion to the Tm^{3+} emitter ion.

In this work, we report the synthesis of $NaYF_4$ nanoparticles doped with Yb^{3+} , Tm^{3+} rare earth ions using the solvothermal method. These nanoparticles have been synthesized successfully varying the concentration of Tm^{3+} , considering 0.5%; 1%; 1.5% and 2% of Tm^{3+} that replace Y ions. The obtained nanoparticles are of the order of 20 nm. In order to study the emission of these nanoparticles in the range of visible wavelengths seeking to improve their efficiency in emissions around 480 nm, these particles were characterized using emission, absorption and fluorescence spectroscopy showing a higher emission efficiency by upconversion for concentrations of 1% in Tm^{3+} excited by a 980 nm laser diode. Also, we report results obtained in the characterization of this material using X-ray diffraction, verifying the presence of the α and β phases of $NaYF_4$. The characterization by transmission electron microscopy allows to observe the crystalline character of the samples, which are gathered with an average size of 100 nm.

Keywords: Nanoparticles, upconversion, solvothermal.

1 Introducción

En el estudio de materiales luminiscentes para potenciales aplicaciones en biomedicina se han presentado una serie de materiales capaces de emitir luz y que puedan ser usados como biomarcadores. Dentro de los materiales que se han presentado como biomarcadores están los colorantes orgánicos, las nanopartículas metálicas, los quantum dots (QDs), y en los últimos

años las nanopartículas inorgánicas dopadas con iones de tierras raras. Los quantum dots están formados por iones de metales pesados tóxicos (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}) [1] [2] [3], lo que convierte a la citotoxicidad de estos materiales un tema serio. Asimismo el tema de la toxicidad al usar colorantes orgánicos resulta en un problema importante. Las nanopartículas metálicas son otra alternativa para usarse como biomarcadores, sin embargo no están libres del problema de la citotoxicidad

y se está a la búsqueda de inhibir estos efectos [4]. Con respecto a las nanopartículas inorgánicas emisoras de luz por upconversion, existen estudios relacionados con los efectos citotóxicos de nanopartículas para upconversion con $NaYF_4$ [5] cubiertas con silicio con una concentración de 1 mg/mL donde se encontró una baja toxicidad en células humanas con respecto a un grupo de control. Estudios adicionales [6] hechos en ratones confirman este hecho.

En la actualidad existe un fuerte interés en encontrar las mejores nanopartículas inorgánicas dopadas con iones de tierras raras fluorescentes, buscando las mejores condiciones de síntesis para una eficiente luminiscencia. Estas nanopartículas han tenido un renovado interés por sus propiedades espectroscópicas que presentan, particularmente en las aplicaciones que generan tales como ópticas, detección, medicina, láseres de alta potencia, celdas solares, entre otros [7]. Uno de los materiales que aparece con bastante frecuencia en la literatura científica es el $NaYF_4$ dopada con iones tierras raras, el cual presenta una alta eficiencia en los procesos de upconversion (UC), debido a su baja energía de fonones ($<400 \text{ cm}^{-1}$) y su baja tasa de desintegración no radiativa [8]. Esta matriz cristalina $NaYF_4$ muestra dos formas polimórficas (fase $\alpha - NaYF_4$, cubica, y fase $\beta - NaYF_4$, hexagonal) las cuales se generan dependiendo del método y condiciones de la síntesis. Diversos artículos científicos indican que la fase $\beta - NaYF_4$ es una de las más eficientes por alto rendimiento en la fluorescencia [9]. La búsqueda de este material sintetizandolo de manera eficiente por diversos métodos es una tarea permanente y es hacia donde está enfocado este trabajo. Diversos métodos de sintetización fueron hasta el momento desarrollados para la matriz $NaYF_4$, tales como coprecipitación, sol-gel, solvothermal, oxidación, entre los cuales sobresale el método solvothermal por su capacidad de crear fases altamente cristalinas a temperaturas bajas y no generar subproductos tóxicos [11]. Es por eso que en este trabajo se estudia la formación de las nanopartículas $NaYF_4$ con iones dopantes Yb^{3+} y Tm^{3+} con el fin de localizar la luminiscencia en azul del Tm mediante el proceso del upconversion para luego variar algunos parámetros, concentración y tiempo, con la finalidad de encontrar la mejor eficiencia en su luminiscencia como también la forma y el tamaño de la nanopartícula, para realizar futuras aplicaciones biomédicas.

2 Proceso de Síntesis

Para sintetizar las nanopartículas de $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$ por el método solvothermal se siguió el proceso mostrado en la figura 1. Se inició calculando la relación molar de los compuestos químicos utilizando la siguiente relación estequímétrica:



Para la preparación de los materiales se procedió

primero a la limpieza de todos los recipientes que se emplearon, usando agua, alcohol isopropílico finalizando con acetona. En un primer vaso se mezclaron 0,631g de $NaCl$, 1,294g de $YCl_3 \cdot 6H_2O$, 0,021g de $TmCl_3 \cdot 6H_2O$, y 0,631g de $YbCl_3 \cdot 6H_2O$, como lo muestra la figura 2(a).



Figura 1: Esquema del proceso seguido en la síntesis y el tratamiento térmico de la nanopartícula $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$.

En un segundo vaso se colocaron 0,674g de polietilenimina ramificada y se añadió 27 ml de etilenglicol mezclandolas manualmente hasta disolverlas por completo y vertirlas en el primer vaso. La mezcla se llevó a un agitador magnético a temperatura ambiente por una hora, figura 2(b). En un tercer vaso se añadió 0,800g de NH_4F y 17 ml de etilenglicol. Esta solución se mezcla manualmente hasta lograr una solución transparente uniforme. Este producto se vierte luego al primer vaso el cual se coloca nuevamente al agitador magnético por tiempo 30 minutos obteniéndose una solución uniforme.

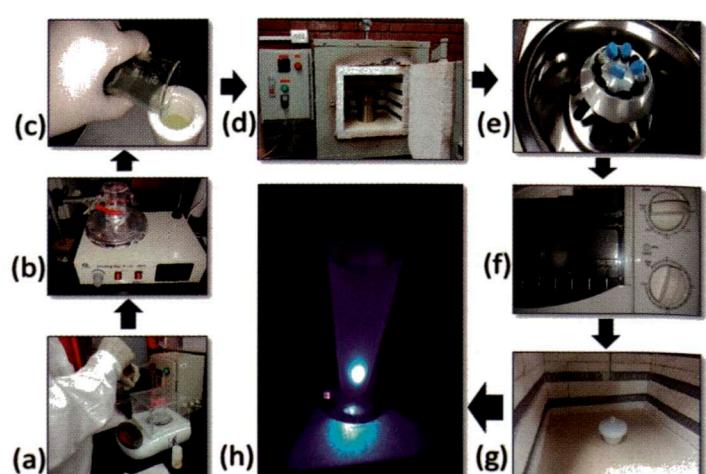


Figura 2: Síntesis de la nanopartícula por el método solvothermal. (a) y (b) preparación de la muestra, (c) y (d) calentamiento, (e) y (f) lavado y secado de la muestra, (g) tratamiento térmico y (h) emisión de luz con diodo láser 980 nm como fuente de excitación.

La solución química final fue vertida en un envase de teflón con capacidad de 60 ml, figura 2(c), y luego fue sellada con un recipiente autoclave con la finalidad de incrementar la presión interna al elevar su temperatura al colocarlo en un horno de fabricación local por un tiempo de 6 horas a 180 °C, figura 2(d).

Con el fin de precipitar la muestra, la solución fue centrifugada a 5300 rpm durante 12 min y lavada varias veces con agua destilada y etanol, figura 2(e). Finalmente la muestra fue secada usando un horno eléctrico a una temperatura de 65 °C, figura 2(f). Además, con la finalidad de comparar distintos tratamientos térmicos, la muestra secada fue dividida en dos partes, aplicando a una de ellas un tratamiento térmico de 2 horas y a la otra un tratamiento térmico de 3 horas, manteniendo fija su temperatura a 400 °C, figura 2(g).

Al finalizar el tratamiento térmico y luego de enfriar la muestra se obtuvo un polvo blanco y al hacer incidir radiación con un diodo láser de 980 nm, se observó una luminiscencia azul tal como se muestra en la figura 2(h).

3 Caracterización

Con el fin de estudiar la luminiscencia así como la morfología de las nanopartículas sintetizadas se realizó su caracterización usando las siguientes cinco técnicas: Espectroscopía de emisión por upconversion, espectroscopía de absorción, espectroscopía de fluorescencia, difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión.

- **Espectroscopía de Emisión por upconversion**

Para la caracterización mediante la espectroscopía óptica de emisión se preparó una pastilla a partir de la muestra sintetizada. Luego del empastillado las muestras fueron analizadas por espectroscopía de emisión. Las muestras fueron excitadas con un diodo láser de 980 nm y 0.4W de potencia usando una lente convergente de 50 mm. Se usó además un filtro antes del detector para atenuar el reflejo del láser debido a la muestra. La emisión filtrada de la muestra fue concentrada con una lente de 50 mm sobre una fibra óptica y llevada a un espectrómetro marca B&W Tek modelo BTC-1100s. equipado con una lente de 900 l/mm. La señal fue analizada usando el Software Spectrum Studio del espectrómetro. Con el fin de analizar la luminiscencia de las distintas muestras bajo las mismas condiciones, se usó un sistema con desplazamiento vertical donde se colocaron las muestras a analizar. Para cada muestra se buscó la mayor intensidad de emisión.

la figura 3 muestra una comparación entre los espectros de emisión para la misma concentración en Tm pero con diferente tratamiento térmico. Esto se muestra en la figura 4 donde se han resaltado los picos de estos espectros para una mejor comparación.

Al analizar la figura 4(a) correspondiente a la síntesis con una concentración molar del 0,5%Tm, se tiene que ambos espectros son muy similares en cuanto a intensidades en las emisiones correspondientes, concluyendo que el tratamiento térmico no influye en las emisiones por upconversion en las muestras con el 0,5% en Tm.

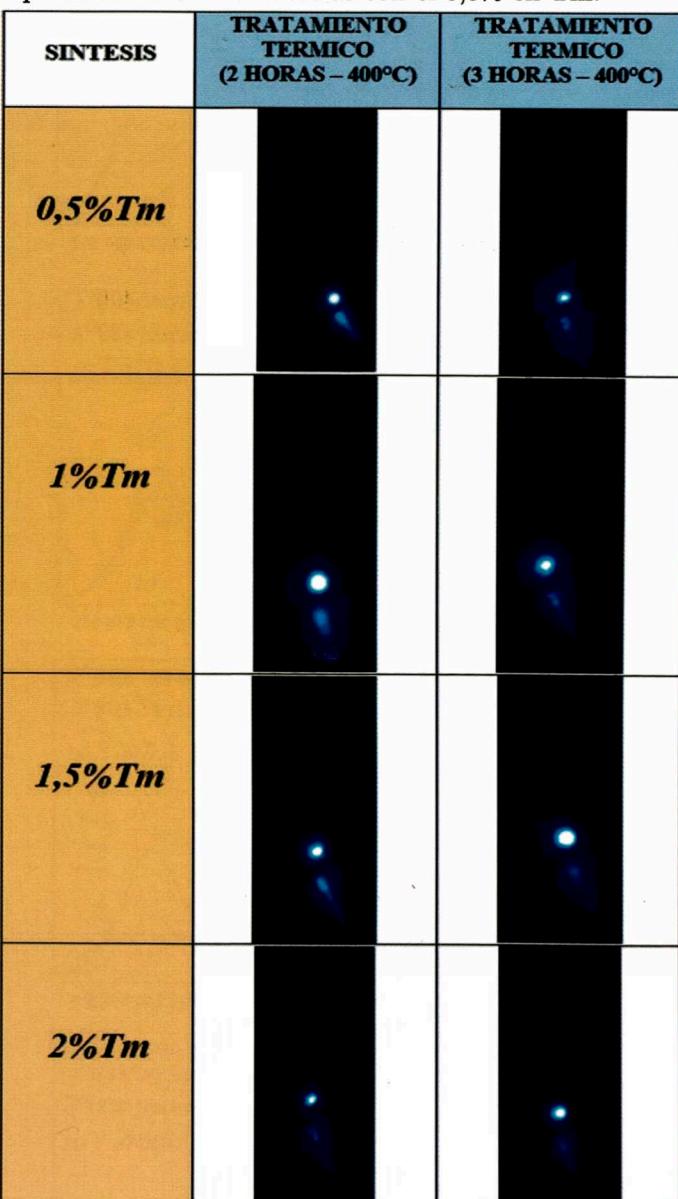


Figura 3: Imágenes luego de incidir el diodo láser 980 nm a las muestras con distintas concentraciones molares con un tratamiento térmico de dos y tres horas a 400°C para las 4 síntesis $NaYF_4 : Yb, Tm$.

La figura 4(b) correspondiente a las emisiones de las muestras con el 1% en Tm muestra que el tratamiento térmico de dos horas a 400°C permite obtener emisiones ligeramente más intensas que las tratadas por tres horas a 400°C. La muestra al 1,5% en Tm con tres horas de tratamiento térmico a 400°C presenta una menor intensidad de emisión que la muestra con tratamiento térmico de dos horas a 400°C como se observa en la figura 4(c). Por ultimo en la figura 4(d) correspondiente a las emisiones de las muestras con el 2% en Tm, se observa un comportamiento similar al caso de las muestras con 1,5% en Tm aunque en general con una

menor intensidad de emisión.

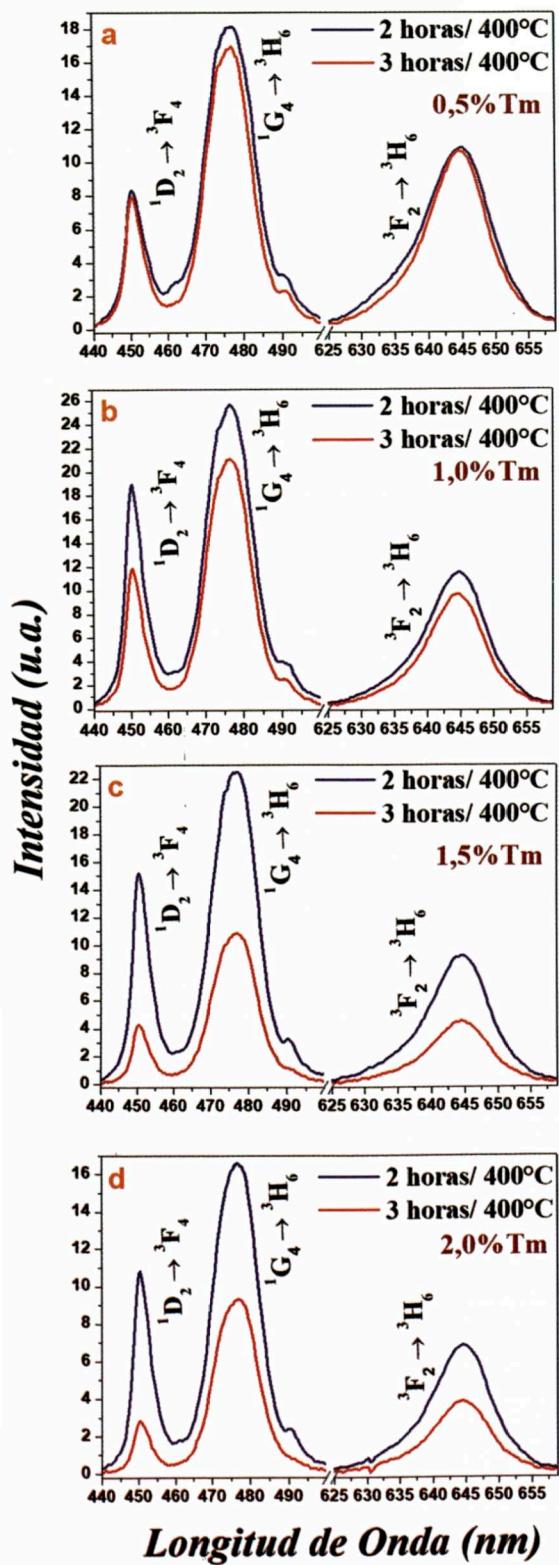


Figura 4: Emisiones de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ con distinto tratamiento térmico para una longitud de onda de excitación de 980 nm para concentraciones de Tm de (a) 0,5%; (b) 1%; (c) 1,5% y (d) 2%.

Estos espectros corresponden a las emisiones por upconversion producidas por la transferencia cruzada de energía entre el Yb y el Tm. La figura 5 se muestra el diagrama de las transiciones electrónicas

correspondientes a la figura 4, donde se observan principalmente tres intensidades predominantes correspondientes a las transiciones para $\lambda = 450$ nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$), $\lambda = 476$ nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) y $\lambda = 645$ nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$). Estos espectros fueron obtenidos excitando con un diodo láser de 980 nm con el fin de producir en el Yb transiciones correspondientes a ($^3\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$).

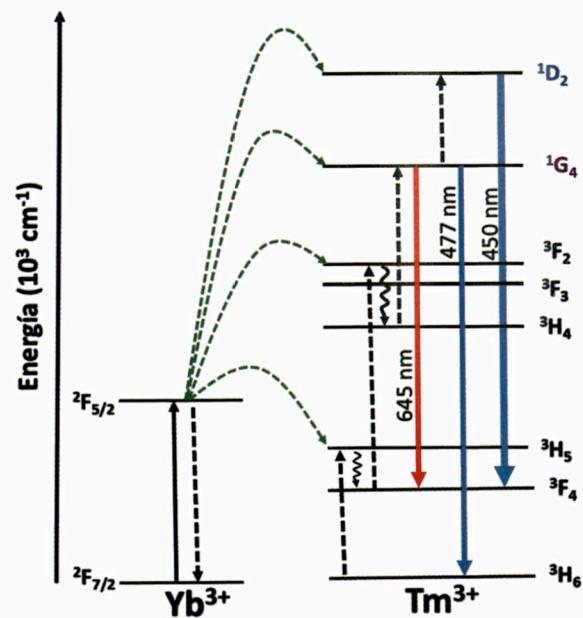


Figura 5: Diagrama de niveles de energía del $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, energía de transferencia y proceso de relajación en el proceso de upconversion.

• Espectroscopía de Absorción

La metodología para obtener los espectros de absorción se inicio empastillando las muestras estudiadas con una prensa hidráulica, luego el proceso de toma del espectro fue mediante un espectrofotómetro de doble haz marca Varian Cary modelo 5 000 UV/VIS/NIR, con un ancho de banda variable hasta 0,1 nm, fibras ópticas y un portamuestra externo al espectrofotómetro donde se colocan las muestras empastilladas. El espectro obtenido corresponde a un espectro de reflexión, sin embargo el espectrofotómetro permite transformarlo en un espectro de absorción en unidades arbitrarias y el rango de trabajo fue de 200 nm a 1 350 nm.

En general, como se esperaba, se tiene una mejor definición de las bandas de absorción a medida que se aumenta la concentración del Tm en las muestras estudiadas en el rango de trabajo de 250 nm a 850 nm. En la figura 6 para la muestra de 0,5% en Tm se observa que la banda entre $\lambda = 335$ nm y $\lambda = 460$ nm presenta una disminución en su ancho al incrementar el número de horas del tratamiento térmico, mientras que sucede lo contrario para la muestra con una concentración de 1,5%, ademas, las concentraciones de 0,5% en Tm no se observan las transiciones $\lambda = 468$ nm ($^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$) y $\lambda = 768$ nm ($^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$). Asimismo para la muestra con concentración de 1% en Tm, aparece la transición

correspondiente a $\lambda = 468$ nm ($^3H_6 \rightarrow ^1G_4$) y aparece bien definida la transición para $\lambda = 768$ nm ($^3H_6 \rightarrow ^3H_4$). Los espectros de absorción para las concentraciones de 1,5% y 2% en Tm son muy similares. También se observa que con respecto al tratamiento térmico, los espectros son muy similares aunque se tiene que la muestra con 1,5% en Tm presenta la banda $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$ cuando el tratamiento térmico es a la temperatura de 400°C por tres horas.

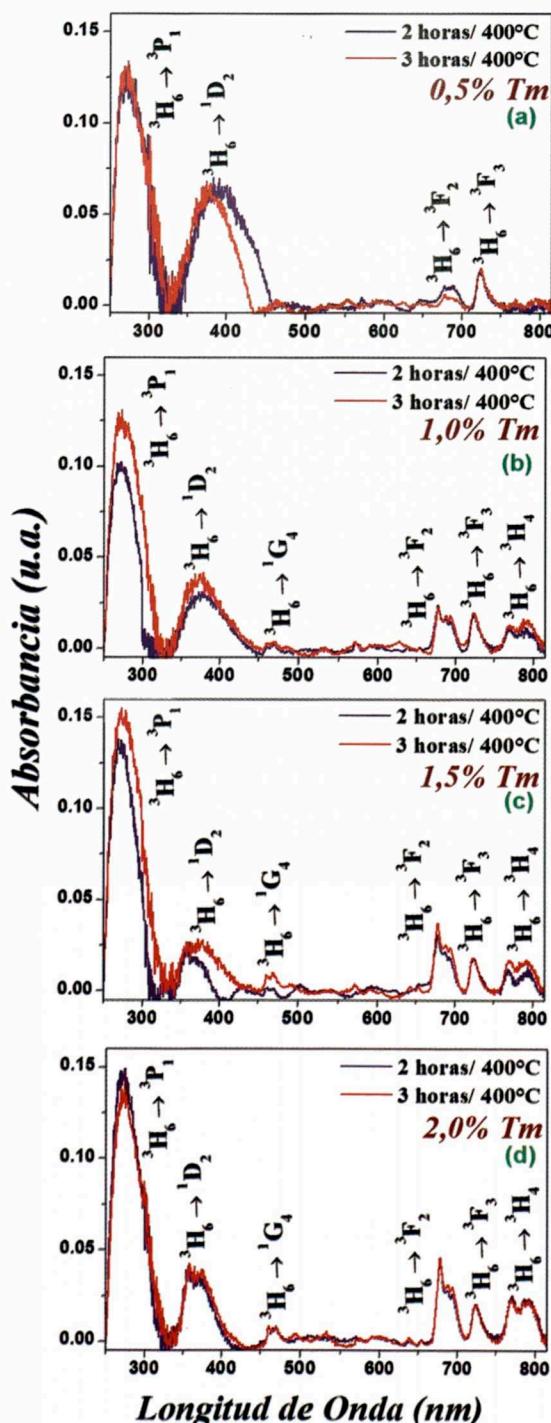


Figura 6: Comparación de los espectros de absorción para el rango entre 250 nm y 850 nm de las muestras de $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$ con tratamiento térmico a 400°C por dos y tres horas pero igual concentración molar en Tm de (a) 0,5%; (b) 1%; (c) 1,5% y d) 2%.

En la figura 7 se muestran los espectros de absorción

entre 900 nm y 1 350 nm para las muestras de $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$ con concentraciones molares de 0,5%; 1%; 1,5%; 2% en Tm, sometidas a un tratamiento térmico a 400°C por dos horas y tres horas, los cuales todas las concentraciones presentan dos bandas de absorción, la primera banda entre $\lambda = 900$ nm y $\lambda = 1 020$ nm (con un máximo de absorción aproximadamente a $\lambda = 944$ nm) el cual corresponde a la transición $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ del Yb y la segunda banda entre $\lambda = 1 210$ nm y $\lambda = 1 300$ nm (con un máximo de absorbancia para $\lambda = 1 246$ nm aproximadamente) correspondiente a la transición $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ del Tm.

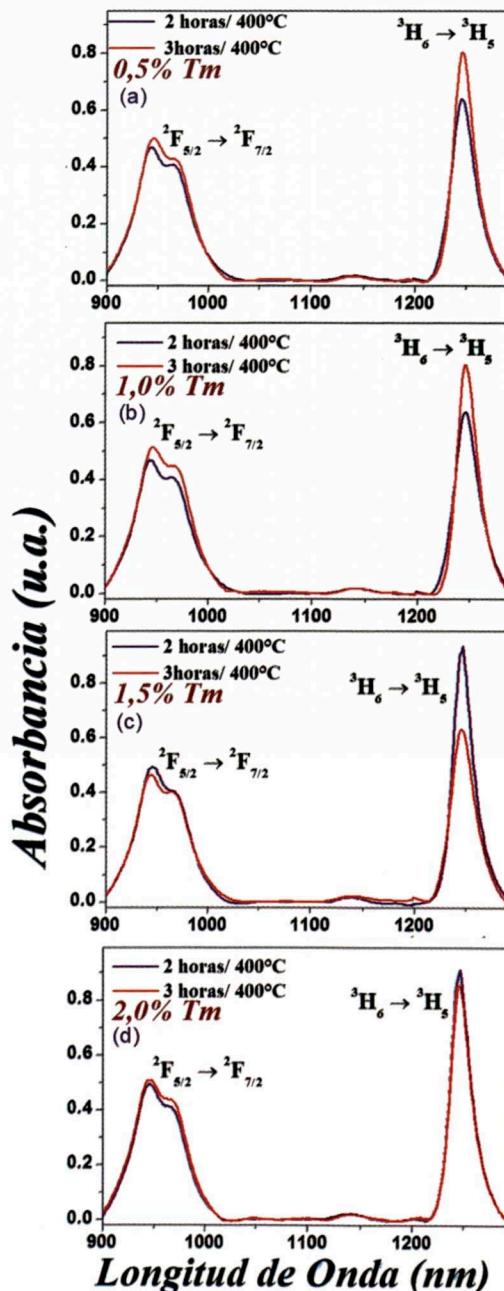


Figura 7: Comparación de los espectros de absorción para el rango entre 900 nm y 1300 nm de las muestras de $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$ con tratamiento térmico a 400°C por dos y tres horas pero igual concentración molar en Tm de (a) 0,5%; (b) 1%; (c) 1,5% y d) 2%.

Con respecto a la banda del Tm, se observa una mayor

absorción al incrementarse su concentración en Tm como era esperado. Tanto la concentración al 0,5% y 1% presentan espectros de absorción muy similares para los dos tratamiento térmicos, ademas que la concentración al 2% en Tm presentan sus bandas mas definidas y una similitud en sus bandas. En general, se observa que las muestras presentan una ligera mayor absorción para el tratamiento térmico de tres horas, únicamente la muestra con el 1,5% absorción del Tm marcadamente superior para un tratamiento térmico de dos horas.

• Espectroscopía de Fluorescencia

Para obtener los espectros de fluorescencia de nuestras muestras se utilizaron las muestras empastilladas y fueron colocadas en un soporte para su análisis, el equipo utilizado para la obtención de datos fue un Fluorímetro Marca Perkin Elmer modelo LS 50B equipado con una lámpara de Xe pulsada, capaz de realizar escaneos de excitación (200 nm – 800 nm) y de emisión (200 nm – 900 nm), además de su software FL WinLab versión 4.0 que muestra en pantalla los resultados de las emisiones producidas por las muestras estudiadas, para diferentes longitudes de onda de excitación.

Se tomaron espectros de emisión para las muestras con concentraciones en Tm de 0,5%, 1%, 1,5% y 2%, para los muestras con un tratamiento térmico a 400°C por dos horas, usando como longitud de onda de excitación $\lambda = 356$ nm. La emisión se buscó alrededor de los 453 nm. En la figura 8 se observa la transición $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ centrada en $\lambda = 453$ nm para todos los casos. Los espectros de emisión son muy similares, pero debe mencionarse que el espectro de emisión de la muestra con 0,5% en Tm es la que registra la menor intensidad de emisión.

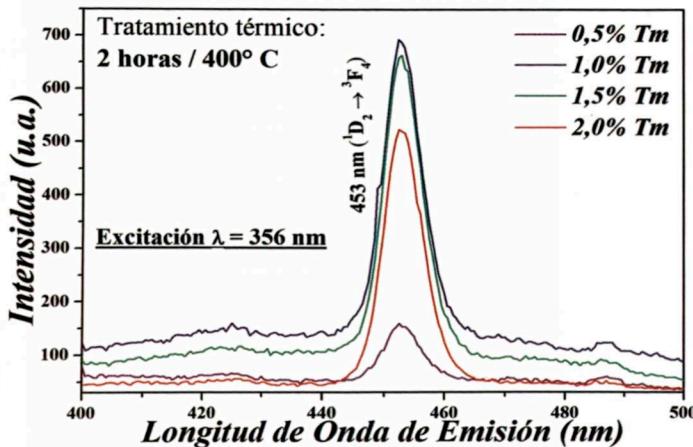


Figura 8: Espectro de emisión del NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ con longitud de onda de excitación lambda = 356 nm para las 4 concentraciones de Tm con un tratamiento térmico de tres horas a 400°C.

Adicionalmente a los espectros de emisión, también se registraron espectros de excitación para las muestras con concentraciones en Tm de 0,5%, 1%, 1,5% y 2%, con un tratamiento térmico a 400°C por dos horas. La figura 9 muestra los espectros de excitación entre 250 nm y 267 nm, obtenidos con una longitud de onda de

emisión de $\lambda = 453$ nm. En estos espectros se pueden identificar dos bandas correspondientes a las transiciones $^3H_6 \rightarrow ^3P_1$ centrada en $\lambda = 258$ nm y $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$ centrada en $\lambda = 356$ nm. Nuevamente se observa que las emisiones son muy similares con excepción de la muestra con concentración 0,5% en Tm que es la que registra la menor intensidad de emisión.

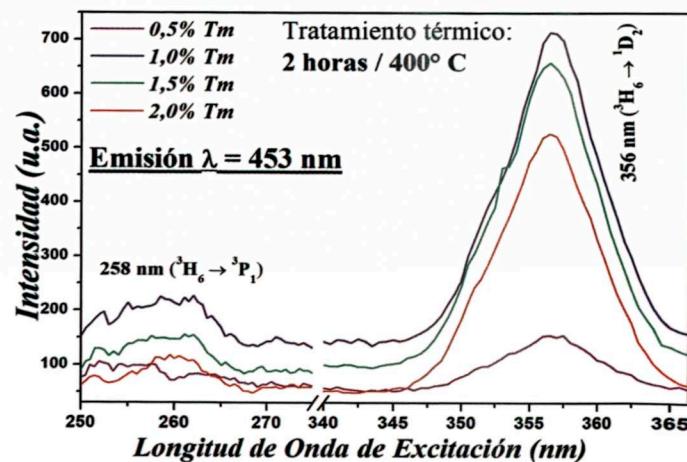


Figura 9: Espectro de excitación del NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ con longitud de onda de emisión lambda = 453 nm para las 4 concentraciones de Tm con un tratamiento térmico de tres horas a 400°C.

• Difracción de Rayos X (XRD)

Para tomar los espectros de DRX, se requiere que la muestra se encuentre en polvo, para ello mediante un mortero y pilón se molvió la muestra uniformemente para evitar la presencia de muestran en forma de granos, lo cual nos permitiría obtener los espectros por DRX. Posteriormente, la muestra fue esparcida sobre la superficie del portamuestras de DRX de diámetro 2 mm y acomodada en la parte central con la finalidad de obtener una mejor detección. Luego se colocó el portamuestras en su posición dentro del difractómetro de Rayos X marca Bruker modelo 8D Advance, el cual cuenta con una haz incidente de cobre (Cu) con longitud de onda $\lambda = 1,5046\text{\AA}$ correspondiente al $K\alpha$ de 35 kV y una fuente de rayos X de 1k W. Por último, luego de la calibración mediante el Software DIFFRAC.EVA versión 4.1.1 se procedió a obtener el espectro de la muestra.

Se registraron los espectros de DRX de las muestras con concentraciones de 0,5%; 1%; 1,5%; 2% en Tm con un tratamiento térmico de dos horas por 400°C. Los resultados obtenidos fueron comparados con patrones de difracción extraídos del Crystallography Open Database [22] [23]. Estos patrones de difracción están nombrados como JCPDS: 77-2042 que se relaciona con la matriz NaYF₄ de fase α , estructura cristalina cubica, figura 10(a), y JCPDS: 28-1192 de la matriz NaYF₄ con fase β estructura cristalina hexagonal, figura 10(f). Los espectros DRX de las muestras con un tratamiento térmico de dos horas a 400°C para las concentraciones de 0,5%; 1%; 1,5%; 2% en Tm se muestran en la figura 10(b), figura 10(c), figura 10(d) y figura 10(e) respectivamente. En estas figuras al comparar los espectros obtenidos con

los patrones de difracción de referencia se observa la presencia de todos los picos de difracción de las fases $\alpha - NaYF_4$ y $\beta - NaYF_4$. Se observa que la muestra con el 0,5% en Tm presenta la menor relación fase $\alpha - NaYF_4$ /fase $\beta - NaYF_4$ mientras que la muestra con concentración en Tm del 2% presenta la mayor relación fase $\alpha - NaYF_4$ y fase $\beta - NaYF_4$.

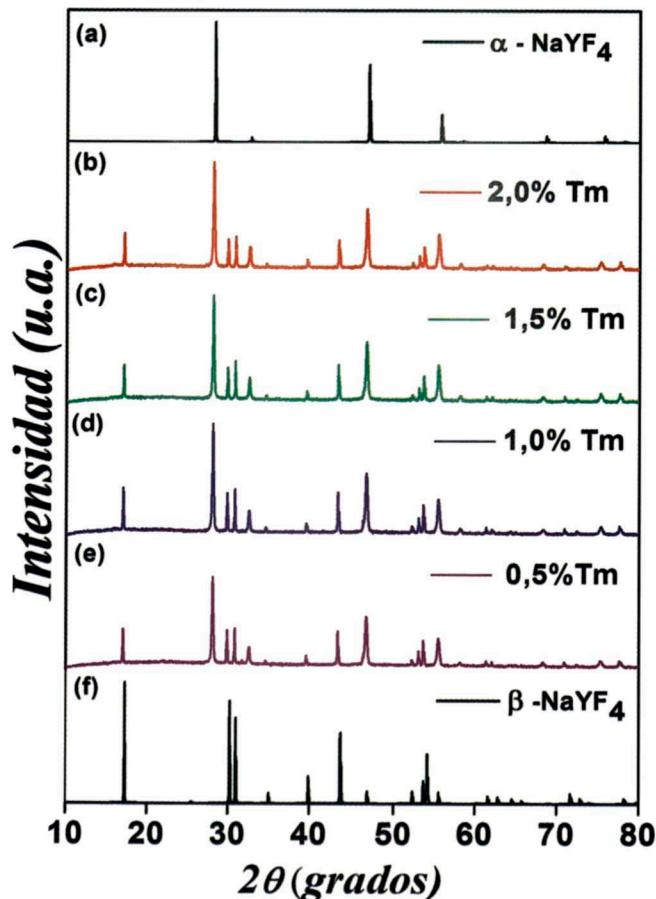


Figura 10: Espectros de difracción de rayos X de la nanopartícula $NaYF_4$: Yb, Tm y patrones de difracción. (a) Patrón difracción $\alpha - NaYF_4$ [22]; (b) 2% Tm; (c) 1,5% Tm; (d) 1% Tm; (e) 0,5% Tm; (f) Patrón difracción $\beta - NaYF_4$ [23].

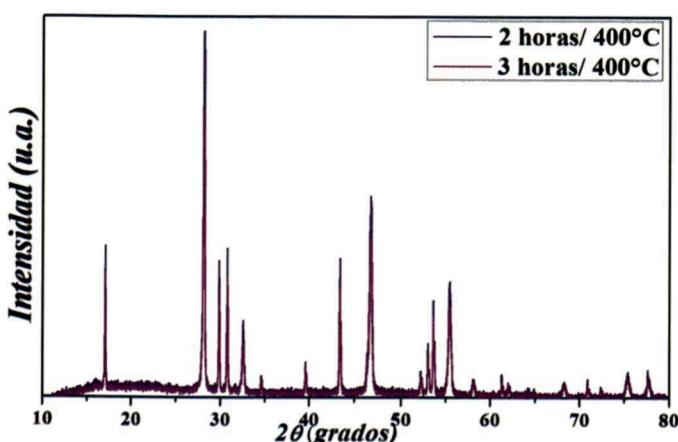


Figura 11: Comparación de espectros de difracción de rayos X de la nanopartícula $NaYF_4 : Yb/Tm$ (20/1 % mol) con tratamiento térmico de dos horas (azul) y tres horas (morado).

Adicionalmente se registró el espectro de DRX de la muestra con 1% en Tm pero con tratamientos térmicos de dos horas y tres horas. Los espectros obtenidos se muestran en la figura 11 donde se observa una mayor intensidad en los picos de difracción para la muestra con un tratamiento térmico a 400°C por dos horas.

- Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

El equipo utilizado para la caracterización por microscopía electrónica es un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) marca JEOL modelo 2010 FE, el cual utiliza un haz de electrones generado por un cañón termoiónico, provisto de un filamento de Wolframio y permite un rango de magnificación desde 5000K hasta 1000K, además, consta de un inyector portamuestras para 2 muestras.

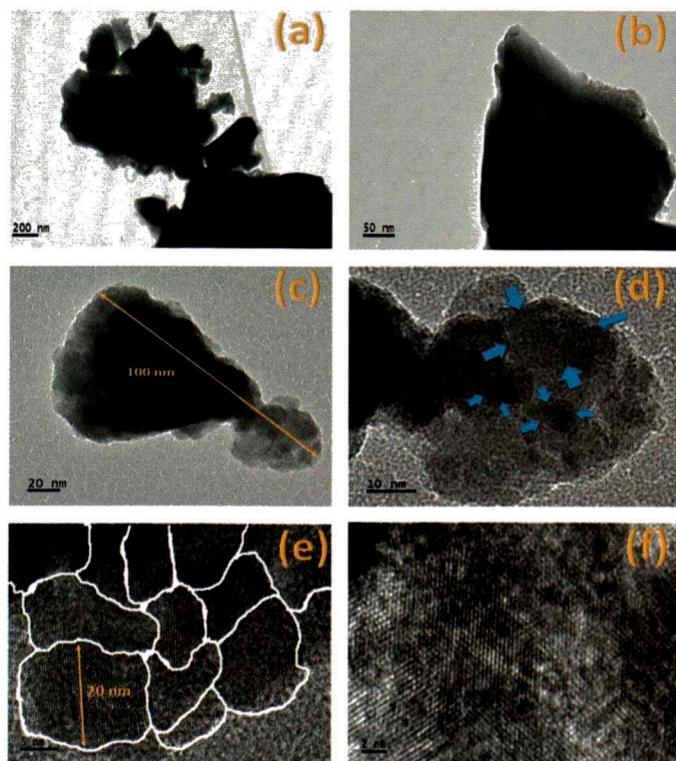


Figura 12: Imágenes TEM de la muestra con una concentración del 1% en Tm a distintas escalas. (a) escala de 200 nm; (b) escala de 50 nm; (c) escala de 20 nm; (d) escala de 10 nm; (e) escala de 5 nm; (f) escala de 2 nm.

Se registraron imágenes por microscopía electrónica para la muestra al 1% en Tm con un tratamiento térmico de dos horas a 400°C. La figura 12 nos muestra detalles de las nanopartículas sintetizadas. En la figura 12(c) se observa granos de alrededor de 100 nm. En la figura 12(d) se pueden observar algunas simetrías hexagonales. En las figuras 12(d), figura 12(e) y figura 12(f) se pueden observar el carácter cristalino de las nanopartículas pues se observan claramente los planos de red. La figura 12(e) se representa una imagen uno de los granos de la muestra donde se pueden identificar las partículas que la conforman .

Estas partículas presentan un tamaño promedio de 20nm de acuerdo a la escala de la figura. En cada una de estas partículas se pueden identificar los planos cristalinos de la muestra. En la figura 13 se muestra un detalle de algunos planos cristalino para identificar el orden de magnitud de la separación de algunos planos. Como se indica en la figura 13 esta separación es del orden de decimas de nanómetros.

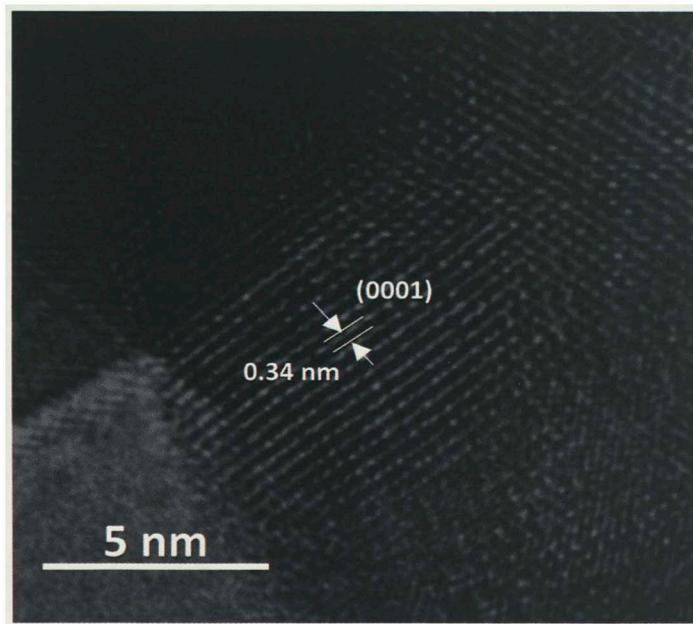


Figura 13: Imagen TEM de NaYF_4 : Yb , Tm con escala de 5 nm. Se muestran planos de red con una distancia interplanar de 0,34 nm.

4 Conclusiones

Usando el método solvotermal se ha sintetizado con éxito nanopartículas de NaYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$. Estas nanopartículas son capaces de emitir radiación en el azul y el rojo bajo la excitación de un diodo láser de 980 nm. La emisión luminiscente observada es principalmente azul. Las nanopartículas que presentaron la mejor luminiscencia por upconversion, fueron aquellas con concentración molar al 1% en Tm con un tratamiento térmico de dos horas a 400°C.

A partir de los espectros de absorción se identificaron hasta siete transiciones ópticas desde el estado fundamental ($^3\text{H}_6$) en el rango de observación de

250 nm a 1350 nm. Además, como se esperaba al incrementar la concentración del Tm, aparecieron más bandas definidas en los espectros de absorción. En tanto se observó una mejor definición en el espectro de absorción al incrementar el tiempo de tratamiento térmico en las muestras con concentraciones en Tm de 0,5% y 1%. Las intensidades de emisión por downconversion muestran ser muy similares a diferencia de los espectros de emisión obtenidos por upconversion donde se tiene una mayor intensidad de emisión para la muestra con una concentración del 1% en Tm.

De los espectros de DRX obtenidos se concluye que las muestras con un tratamiento térmico de dos horas presentan tanto la fase $\alpha - \text{NaYF}_4$ como la fase $\beta - \text{NaYF}_4$ observándose que la muestra con 0,5% en Tm presenta la menor relación fase $\alpha - \text{NaYF}_4$ / fase $\beta - \text{NaYF}_4$. Además, al comparar los espectros de DRX de la muestra con 1% en Tm se observa una mayor intensidad en los picos de difracción para la muestra con dos horas de tratamiento térmico en comparación con la muestra con tres horas de tratamiento térmico. Indicando que para 1% en Tm se tiene una estructura cristalina más definida. Las imágenes de microscopía electrónica presentan el carácter cristalino de las muestras estudiadas y presentan un tamaño promedio del orden de 20 nm. Por último, Las nanopartículas halladas se encuentran aglomeradas formando granos de alrededor de 100 nm.

Como conclusión general se puede resaltar la buena eficiencia que tienen las nanopartículas NaYF_4 : $\text{Yb}^{3+}; \text{Tm}^{3+}$ con concentración molar al 1% en Tm por lo que estas nanopartículas presentan un prometedor futuro en aplicaciones biomédicas.

5 Agradecimientos

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Fotónica de la Facultad de Ciencias de la UNI. Del mismo modo un enorme agradecimiento al grupo de propiedades ópticas de defectos en sólidos del instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México, sobre todo al Dr. José Manuel Hernández Alcántara. Además, al Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro por las facilidades otorgadas en el laboratorio central de microscopía del IFUNAM. Este trabajo fue posible gracias al apoyo económico de FONDECYT-CONCYTEC, convenios Nro. 167 y Nro. 168.

1. Tian, L., Xu, Z., Zhao, S., Cui, Y., Liang, Z., Zhang, J. and Xu, X. Materials 7(11), 7289-7303 (2014)
2. R. Hardman, Environmental Health Perspectives, 114 (2), 165-172, 2006.
3. A. M. Derfus, W. C. W. Chan y S. N. Bhatia, Nano Letters, 4 (1), 11 - 18, 2004.
4. I. Pujalté , I. Passagne, B. Brouillaud, M. Tréguer, E. Durand, C. Ohayon - Courtés y B. L'Azou, Particle and Fibre Toxicology, 8 (10), 1-16, 2011.
5. J. Shan, J. Chen, J. Meng, J. Collins, W. Soboyejo, J. S. Friedberg y Y. Ju, Journal of Applied Physics, 104, 1 - 7, 2008.
6. L. Xiong, T. Yang, Y. Yang, c. Xu y F. Li, Biomaterials, 31, 7078 - 7085, 2010.
7. M. Ding, C. Lu, L. Cao, J. Song, Y. Ni y Z. Xu, J Mater Sci, 48, 4989 - 4998, 2013.

8. Q. Xiao, Journal of the American Ceramic Society, 1-9, 2016.
9. P. Villanueva Delgado, Caracterización del $NaYF_4$ impurificado con Yb^{3+} y Tm^{3+} y sus potenciales aplicaciones en biomedicina. (Tesis de Maestría). Universidad de Cantabria, Santander, 2012.
10. S. Chen, S. Wang, J. Zhang y L. An, Nanoscience and Nanotechnology, 9 (3), 1942 - 1946, 2009.
11. L. Francés Soriano, Nanoparticulas de upconversion síntesis y aplicaciones. (Tesis de doctorado). Universidad de Valencia, Valencia, 2017.
12. A. Kar, S. Kundu y A. Patra, Chemphyschem, 1 - 18, 2014.
13. D. Allan Simpson, Spectroscopy of Thulium Doped Silica Glass. (Doctoral thesis). Victoria University, Victoria, 2013.
14. A. de Bettencourt - Dias, Lexington, John Wiley & Sons, 27 – 34, 2012.
15. H. Wen y F. Wang, Nanocrystalline Materials, Hong Kong, 121-160, 2014.
16. L. Miermans, Luminescent lanthanide-doped nanomaterials. (Doctoral thesis). Universidad Gante, Gante, 2012.
17. A. A. Aguilar Castillo, Artist, Codopaje de Tb^{3+} y Eu^{3+} emision verde y roja en HfO_2 . (Tesis de doctorado). Universidad Nacional Autonoma de México, Ciudad de Mexico. 2012.
18. G. Sharma, P. Sehgal y A. Kumar Narula, Luminescent Lanthanide Sensors and Lanthanide Doped Upconversion Nanoparticles: Current Status and Future Expectations, Reviews in Fluorescence 2015, Baltimore, Springer, 269 – 299, 2015.
19. J. García Solé, L. Bausá y D. Jaque, An introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Madrid: Wiley, 2005.
20. R. Calderón Villajos, Nanocristales hidrotermales de vanadatos tretagonales. Morfología y optimización de su upconversion. (Tesis Doctoral). Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2014.
21. M. Wang, J. Ling, Y. Xin, W. Hou, X. Long y S. Kun, Materials Letters, 63, 325 – 327, 2009.
22. E. Zhurova, B. Maksivo, S. Hull, S. Wilson, B. P. Sobolev y V. I. Simonov, Kristallografiya, 42, 277-282, 1997.
23. A. Grzechnik, P. Bouvier, M. Mezouar, M. Mathews, A. Tyagi y J. Koehler, Journal of Solid State Chemistry, 165, 159-164, 2002.

Construcción de un equipo electro-mecánico automatizado para adelgazamiento de fibras ópticas, modelamiento y evaluación de primeros resultados

Andy Muñoz Vasquez [†] y Carmen Eyzaguirre Gorvenia[‡]

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería

Rímac, Lima 25, Perú

[†]aumv28@gmail.com, [‡]ceyza001@yahoo.com.br

Recibido el 20 de Noviembre del 2017; aceptado el 4 de Diciembre del 2017

Se presenta el desarrollo de un equipo electro-mecánico automatizado para la fabricación de fibras ópticas adelgazadas (*tapers*), utilizando el método de fusión y estiramiento. El equipo esta compuesta de tres partes. La primera parte es para el estiramiento de las fibras, la segunda es para la fusión de la fibra, en este caso se implementó una base con movimiento oscilatorio y la tercera parte corresponde a la electrónica y la automatización del equipo. Experimentalmente se determinaron los rangos apropiados para la velocidad de estirado de 4 mm/min, para la oscilación de la flama de 5,95 mm/s y la temperatura de aproximadamente 850°C. Se fabricaron tapers con perfil exponencial y lineal. El parámetro α controla el perfil y el diámetro de la cintura d_c del *taper*.

Palabras Claves: Tapers, método de fusión y estiramiento, perfil.

The development of an automated electro-mechanical equipment for the manufacture of tapered optical fiber is presented, using the fusion and stretching method. The equipment is composed of three parts. The first part is for the stretching of the fibers, the second is for the fusion of the fiber, in this case a base with oscillatory movement and the third part corresponds to the electronics and the automation of the system. Experimentally, the appropriate ranges were determined for the stretching speed of 4 mm/min, for the oscillation of the flame of 5,95 mm/s and the temperature of approximately 850°C. Tapers were manufactured with exponential and linear profile. The parameter *alpha* controls the profile and the diameter of the waist d_c of *taper*.

Keywords: Tapers, method of fusion and stretching, profile.

1 Introducción

A lo largo de los años, se han desarrollado diferentes técnicas de fabricación de componentes pasivos de fibra óptica, que han dado lugar a la producción de una familia de dispositivos usados comúnmente en la actualidad, la clave de cada uno de estos dispositivos radica en cómo se accede a los campos de la onda guiada para interaccionar con ellos de forma controlada y eficiente [1]. Uno de los dispositivos desarrollados son las fibras ópticas adelgazadas (*tapers*), muchos fenómenos han sido descubiertos y múltiples aplicaciones se han desarrollado de este dispositivo. Una de las aplicaciones que ha tomado gran interés son los sensores de fibra óptica adelgaza, como por ejemplo sensores de índice de refracción [2], sensores de absorbancia [3] o sensores de temperatura [4].

Un adelgazamiento de fibra óptica consiste en reducir las dimensiones de una pequeña porción de fibra óptica a dimensiones micrométricas e inclusive nanométricas. De esta manera la propagación de la luz puede llegar a ser evanescente, la propagación es predominantemente fuera del núcleo de la fibra, por ende se puede interactuar con el medio y con ello modificar la luz que viaja dentro de la fibra [5]. De esta manera se puede lograr dispositivos muy eficientes para inyectar luz, interactuar con el medio

circundante y volver a recuperar la luz en una fibra óptica sin adelgazar.

Existen diversos métodos de fabricación de *tapers*, desde los que adelgazan por calentamiento como arco eléctrico, filamento de fusión [6], hasta los que adelgazan por ataque químico [7]. El método para fabricar *taper* usado en esta tesis es el método fusión y estiramiento [2], que consiste en calentar una porción de fibra óptica hasta el punto que esta sea maleable para su posterior estirado. Con el propósito de obtener *tapers* se desarrolló un sistema automatizado, que consiste en un sistema de estiramiento de fibras controlado por un motor a pasos, y otro sistema que controla la oscilación horizontal de una pequeña flama generada por la combustión de oxígeno y gas doméstico, para el ablandamiento de la fibra. Ambos sistemas son controlados por motores a pasos.

Los *tapers* son la base para para la manipulación de la luz, por lo que es muy importante conocer su geometría, para ello deben ser diseñados previamente, otro aspecto importante es que la pérdida de la luz transmitida sea lo mínimo posible. Con estos aspectos se puede fabricar *tapers* para cualquier tipo de aplicación.

2 Modelamiento geométrico de un *taper*

Las fibras ópticas son finos hilos de vidrio que permiten transportar información de datos en forma de luz, es simplemente definido como una guía de onda simétrica. En las fibras se definen tres partes: núcleo, revestimiento, cubierta. El núcleo tiene un índice de refracción ligeramente mas alto que el revestimiento [8] y la cubierta es hecha de plástico. En la figura 1 muestra el corte trasversal de una fibra en que se observan las partes mencionadas. Las fibras pueden clasificarse en monomodo (un solo modo de propagación) y multimodo (varios modos de propagación). Las dimensiones de los diámetros en la banda de telecomunicaciones son: $242\mu\text{m}$ para la cubierta, $125\mu\text{m}$ para el revestimiento, $62,5\mu\text{m}$ para el núcleo en una multimodo y $6\mu\text{m}$ a $8\mu\text{m}$ en una monomodo.

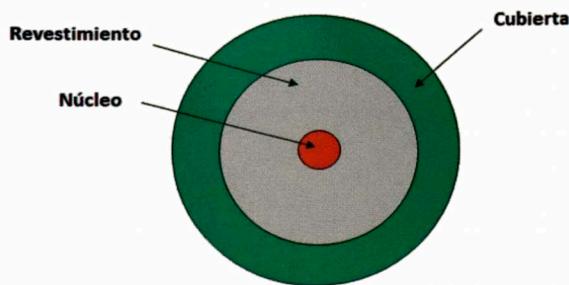


Figura 1. Corte transversal de una fibra óptica, se indican las partes que lo conforman.

Se estudia el perfil de los *tapers* mediante un modelo geométrico propuesto por Birks y Li [9] donde el *taper* es fabricado en la técnica de fusión y estiramiento. En el modelo se supone que el *taper* se forma simétricamente y no considera la variación de la viscosidad del material en el proceso de fabricación. Se debe indicar que el modelo es válido para cualquier tipo de fibra. En la figura 1 se muestran las regiones principales, las regiones de transición y la región de cintura, que se forman en el proceso de estirado.

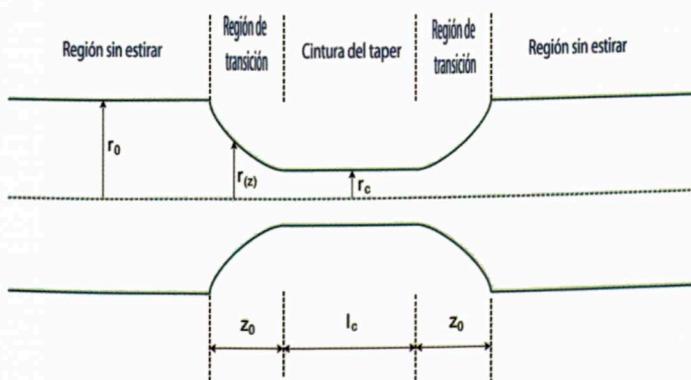


Figura 2. Esquema de un *taper* de fibra óptica en el que se identifican las regiones principales que se forman en el proceso de adelgazamiento: las regiones de transición y la región de cintura

En el esquema r_0 es el radio de la fibra sin adelgazar (radio del revestimiento), la función $r(z)$ representa el perfil cónico del *taper* a lo largo del eje z (eje a lo largo de la fibra) llamada región de transición (cono) cuya longitud final es representado por z_0 . La longitud final de la cintura del *taper* es representado por l_c cuyo radio es r_c . Otros parámetros son la extensión del *taper* x_0 y e_0 que es la longitud final del *taper* ($e_0 = 2z_0 + l_c$).

El parámetro fundamental en la fabricación es L llamado longitud de zona de calentamiento que es la longitud de la porción fibra óptica calentada hasta el punto que esta sea maleable para su estirado, esta longitud puede ser variable durante el proceso y va depender de cuanto se ha estirado la fibra como se observa en la ecuación 1 (variación lineal), donde α es la constante que determina el perfil de un *taper* y la longitud final de un *taper*. La longitud final de la cintura será la longitud final de la zona de calentamiento es decir $l_c(t) = L(t)$.

$$L(x) = L_0 + \alpha x \quad (1)$$

La Relación del radio de la cintura final con el radio inicial de la fibra cuando $\alpha = 0$ y $\alpha \neq 0$ se presentan en la ecuación 2 y ecuación 3 respectivamente.

$$r(z) = r_0 \exp\left(-\frac{z}{L_0}\right) \quad (2)$$

$$r(z) = r_0 \left[1 + \frac{2\alpha z}{(1-\alpha)L_0}\right]^{-1/2\alpha} \quad (3)$$

De la ecuación 3 se puede concluir que $-1 \leq \alpha < 1$ para que se garantice la existencia del cono del *taper*. Se puede indicar que con $\alpha = -0.5$ el perfil tomará la forma de una función lineal y tambiéen para valores cercanos a este, los valores experimentales se ajustan bien a una función lineal. Para $-1 \leq \alpha < -0.5$ una forma parabólica y para el resto de valores de α se puede ajustar a una función exponencial.

3 Construcción del equipo electro-mecánico

Los métodos de fabricación de *tapers* son diversos, la técnica escogida es el de fusión y estiramiento. Esta técnica que utiliza el estirado horizontal y el movimiento oscilante de la flama, se escogió por su gran flexibilidad respecto al control de movimiento de la flama, longitud de estirado de la fibra y velocidad de la fuente de calor [7].

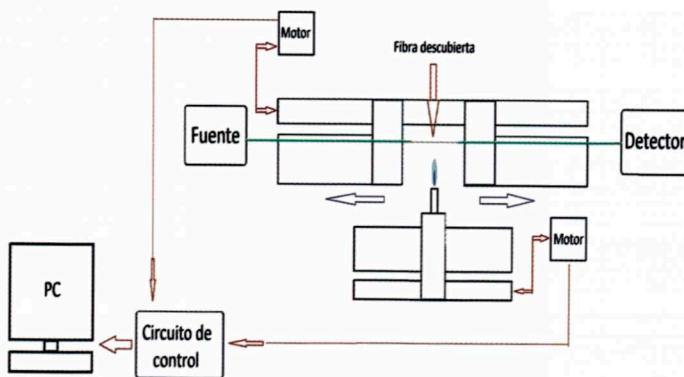


Figura 3. Esquema del equipo de adelgazamiento de fibras ópticas

El equipo desarrollado está dividido en 3 partes. La primera parte se le denominó sistema de estirado, en este sistema irán sujetas las fibras y como indica su nombre hará la función de estirar la fibra. La segunda parte es llamado sistema de la fuente de calentamiento, que se encargará del movimiento oscilante de la fuente de calor (soplete). Ambos sistemas utilizan motores a pasos. La tercera parte se le nombró circuito de control, que es todo el sistema electrónico que se necesitó para el control de los motores a través de la computadora. La figura 3 muestra el montaje completo de adelgazamiento.

3.1 Circuito de control

Como se había mencionado el equipo necesita de motores tanto en el movimiento de estirado como en la oscilación de la fuente de calentamiento. Para ello se necesita que los motores puedan ser controlados con precisión. El movimiento en el proceso de estirado debe ser lento por ello se escogió el motor a pasos nema17. El nema 17 es un motor bipolar (dos bobinas) con 4 cables de control, pequeño y potente que permite tener una extrema precisión, el ángulo de paso es de 1,8 grados (200 pasos por revolución), la alimentación máxima es de 12 V consumo aproximado de 1,2 A, torque de 2,4 kg/cm. Ademas se incluyó un reductor planetario 42XG25-ZYC, una caja de engranajes que es conectada al eje del motor a pasos, la relación de transmisión es de 25:1, es decir, si el motor a pasos da 25 revoluciones en un tiempo determinado, en ese tiempo el eje del reductor dará una revolución, de esa forma el giro será mucho más lento. Se eligió el driver con el integrado TB6560, un módulo que permite controlar el sentido de giro y velocidad del motor, mediante señales digitales que se pueden obtener de un microcontrolador. El voltaje de alimentación máximo es 12V y corriente máxima de 3A, el driver cuenta con 6 interruptores de los cuales 4 permiten controlar la corriente de trabajo, la corriente que permite el driver va desde 0.3A a 3A. Una gran ventaja de usar el driver TB6560 es que nos permite el control de pasos, es decir, se puede controlar desde la placa la velocidad con el que girará el motor, los pasos son: paso completo, 1/2, 1/8 y 1/16 de paso. El microcontrolador escogido es el integrando en Arduino Uno, una placa de open hardware con puertos digitales y analógicos de entrada y salida, posee un puerto de conexión USB que permitirá

la comunicación con la computadora. El esquema de conexión que se hizo para los dos motores usados se muestra en la figura 4.

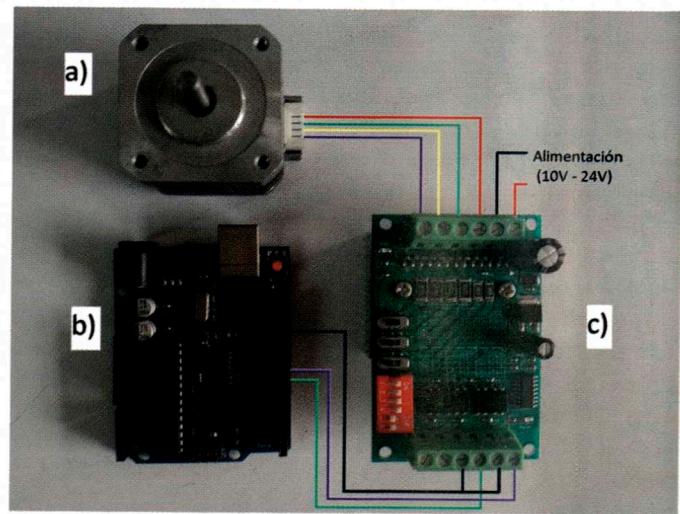


Figura 4. Esquema de conexiones entre a) motor a pasos, b) Arduino uno y c) driver TB6560 .

La programación para el movimiento de los motores se realizó en el entorno arduino. En total se hizo tres programas, el primer es para el motor del sistema de estirado, donde se requiere que el giro sea lento, para ello el parámetro tiempo ingresado entre pulso y pulso es decir entre paso y paso fue muy pequeño (900 microsegundos), otro parámetro ingresado es la cantidad de pulsos en una revolución que con el reductor fue de 5000. El segundo programa es para el movimiento oscilante de la fuente de calentamiento (soplete), para ello se debe añadir el sentido de giro ya que el motor debe cambiar de sentido cada cierta cantidad de pulsos que necesita la amplitud ingresada. Y el tercer programa se incluye el número de pulsos por ciclo ya que necesita que la amplitud de oscilación sea variable, la amplitud de oscilación puede aumentar o disminuir linealmente para obtener diferentes perfiles del taper.

3.2 Sistema de estirado

En la construcción del sistema de estirado se utilizó dos bases móviles (carros) que sujetan la fibra durante el proceso, estas se desplazan sobre dos guías y por una varilla roscada de 16 mm de diámetro y 50 cm de largo, la varilla esta dividida en dos partes, una parte con rosca derecha y la otra con rosca izquierda, de esta forma los carros se muevan en sentidos opuestos. La conexión con la varilla es a través de las poleas dentadas y una correa de tal manera que la vibración del motor y la del movimiento de la varilla sea lo mínimo posible y no afecte al estirado. El sistema se muestra en la figura 5.

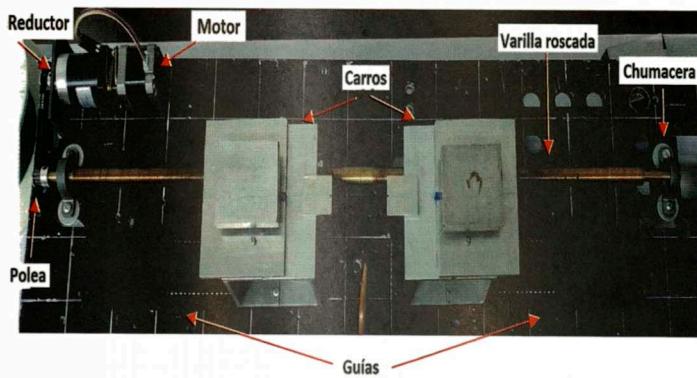


Figura 5. Sistema de estirado, se indica los materiales utilizados, la varilla rosada, las chumaceras, la polea, las guías, los carros en que se sujetan las fibras, el motor a pasos y reductor.

Se necesita que la velocidad de estirado sea muy pequeña y gracias al reductor planetario 25:1 se logró este propósito. La velocidad adecuada para estirar es de 4 mm/min.

3.3 Sistema de fuente de calentamiento

El mecanismo para este sistema es similar al del estirado. La varilla rosada es apoyada en la mesa por medio de las chumaceras, a su vez la varilla esta fijada al carro a través de una tuerca. El motor es conectado a la varilla a través de las poleas y la correa dentada, este motor a pasos es usado para el movimiento oscilante de la fuente de calor. El carro se diseñó de tal manera que se pueda deslizar manualmente el soplete al comienzo del proceso de estirado, figura 6.

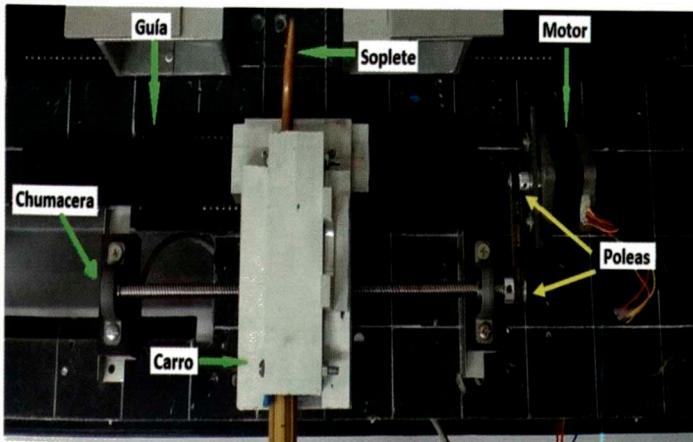


Figura 6. Sistema de la fuente de calentamiento, se indican las componentes que lo conforman: guía, chumaceras, poleas, motor y el carro que sujeta el soplete.

El combustible utilizado fue gas doméstico (70% de propano y 30% de butano) y oxígeno, la relación de estos gases es de 1 para el gas doméstico y 4 para oxígeno [5], la temperatura adecuada encontrada es de 850°C. Se hizo las pruebas y se estableció que la velocidad de la fuente de calor adecuada es 5,95 mm/s.

4 Detección de la luz

Para que los *tapers* fabricados sean buenos, se necesita que la transmisión de la luz sea detectada con bajas pérdidas. Para este propósito se utilizó un láser helio neón de longitud de onda 633nm (rojo) y 5mW de potencia para monitoriar la pérdida de luz durante el proceso de adelgazamiento, figura 7.

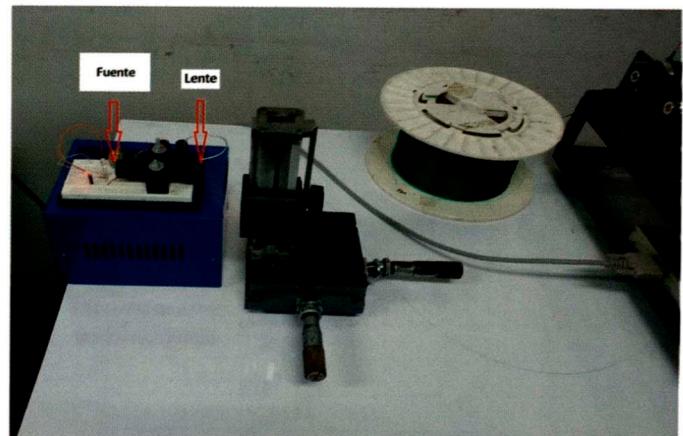


Figura 7. Montaje para la incidencia de la luz en la fibra, lente con foco 50 mm.

En la detección de la luz se hizo a través del Fotodetector-Si con amplificador de la marca Phywe, se captó la señal por medio de un multímetro en el que se mide el voltaje en la transmisión durante el proceso, figura 8.

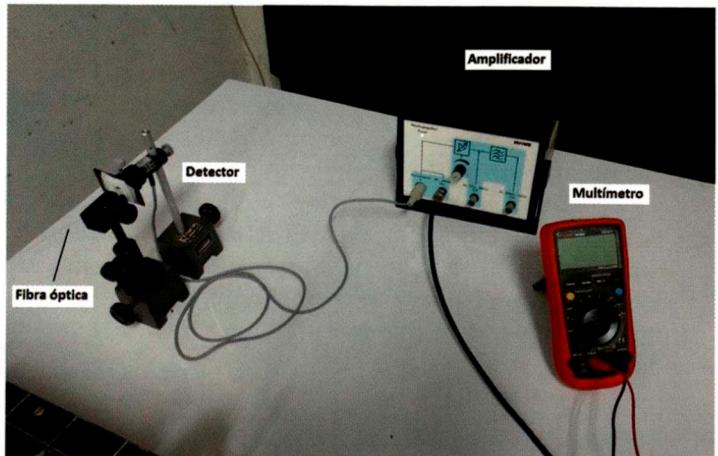


Figura 8. Montaje de detección en la transmisión de la luz.

5 Resultados y análisis

Usando el software Scilab se hizo el programa para modelar el perfil de los *tapers*, haciendo uso de la ecuación 2 para una zona de calentamiento inicial constante $L(x) = L_0$ ($\alpha = 0$) y la ecuaciones 3 para una zona de calentamiento variable ($\alpha \neq 0$).

Como prueba inicial del sistema, se fabricaron *tapers* con zona de calentamiento constante L_0 , para valores de 10 mm, 20 mm y 30 mm, la tabla 1 muestra los

resultados geométricos. Donde se agraga el valor de conicidad $R=d_c/d_0$ donde d_c es el diámetro de la cintura del *taper* y d_0 es el diámetro de la fibra sin adelgazar, además d_{nc} que es el diámetro del núcleo en la cintura.

Tabla 1 Tapers fabricados con L_0 constante.

Nº de taper	L_0 (mm)	x_0 (mm)	d_c (μm)	R	d_{nc} (μm)
1	2	5,8	29,3	0,23	1,8
2	2	7,3	20,3	0,16	1,3
3	2	8,2	15,9	0,13	1,0
4	10	14,9	59,2	0,47	3,8
5	10	19,0	48,4	0,39	3,1
6	10	21,4	42,9	0,34	2,7
7	10	27,2	32,1	0,26	2,1
8	10	35,9	20,8	0,17	1,4
9	10	40,9	16,2	0,13	1,0
10	10	47,0	11,9	0,09	0,7
11	10	49,7	10,4	0,08	0,6
12	10	57,4	7,1	0,06	0,5
13	10	62,5	5,5	0,04	0,3
14	20	50,4	35,5	0,28	2,2
15	20	62,2	26,4	0,21	1,7
16	20	82,5	15,9	0,13	1,0
17	30	66,6	41,2	0,33	2,6
18	30	82,5	31,6	0,25	2,0
19	30	103,2	22,4	0,18	1,4

Los tapers N° 1, 2, 3 son algunos de los tapers fabricados con zona de calentamiento 2 mm, donde se pudo obtener un *taper* con un diámetro de cintura de hasta $d_c = 15,9 \mu\text{m}$ y estirado final $x_0 = 8,2$ mm aproximadamente y una relación de conicidad $R = 0,13$, esto significa que el diámetro de la fibra se ha reducido hasta el 13% de la fibra estándar y como se ha considerado, el revestimiento y el núcleo se reducen proporcionalmente, el diámetro del núcleo en este taper es de $1,0 \mu\text{m}$.

Se fabricaron tapers con $L_0 = 10$ mm (Tabla 1), donde se observa que se pudo hacer un *taper* muy pequeño con $d_c = 5,5 \mu\text{m}$. Un error máximo de 7,25% se presenta en el *taper* N° 7. También se ensayó con $L_0 = 20$ mm y como máximo $L_0 = 30$ mm, obteniéndose tapers largos, como es el *tapers* N° 20 con longitud de estirado de 103,2 mm.

Después de fabricar tapers guiándonos de la teoría y de la programación, lo que se hizo fue verificar si los resultados previstos eran los correctos, para esto se recurrió a un microscopio óptico. Luego de obtener las imágenes se usó el software ImagenJ para medir el diámetro de la cintura de cada *taper*, se escogió los tapers 4, 7 y 13 de la tabla 1 y se comparó con una fibra sin adelgazar, las imágenes se pueden observar en la figura 9.

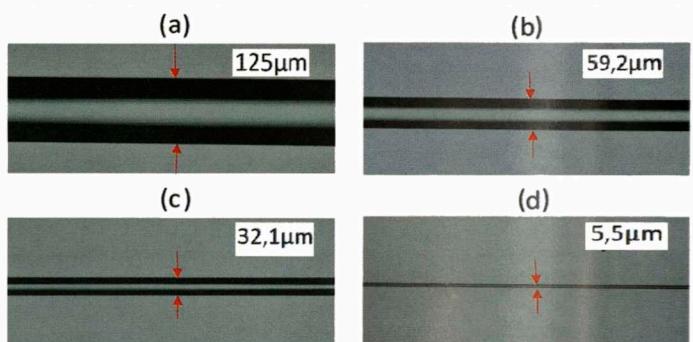


Figura 9. Imágenes de la cintura de los tapers observadas en el microscopio óptico. (a) Corresponde a la fibra sin estirar de diámetro de cintura de $125 \mu\text{m}$. (b), (c), (d) Corresponden a los tapers N° 4, 7, 13 indicadas en la tabla 1.

Para observar todo el perfil del *taper* y medir el diámetro de la cintura, se hizo el registro cuadro a cuadro a lo largo de todo el *taper* fabricado, como se muestra en la figura 10, en este caso se utilizó el *taper* N° 2.

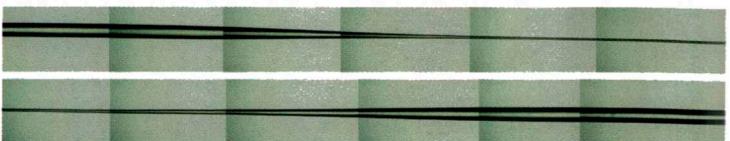


Figura 10. Composición de imágenes obtenidas en el microscopio óptico del taper N° 3.

Luego de obtener la imagen de todo el perfil de *taper*, se midió el diámetro a lo largo de todo el *taper* con el fin de observar el perfil construido, así mismo se superpone el perfil del *taper* simulado para este caso (perfil exponencial); comprobando que el perfil del *taper* fabricado se ajusta al modelo hecho en la simulación, además se identifica las regiones de transición y de cintura con más claridad. El cono del *taper* fabricado resultó con longitud final $z_0 = 3,7$ mm.

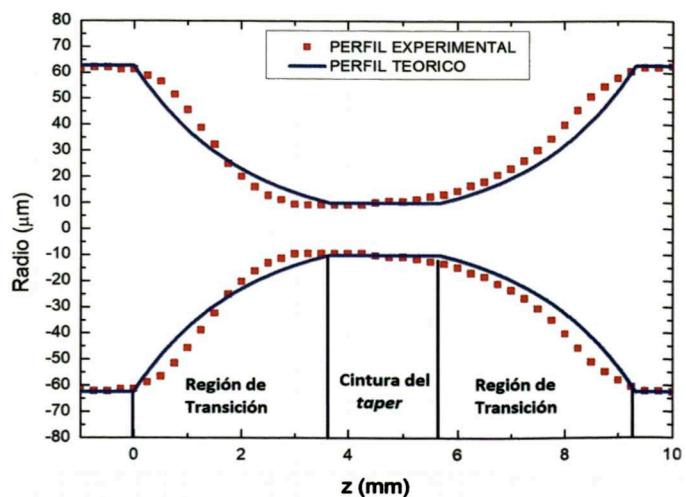


Figura 11. a) Comparación del perfil del *taper* elaborado (experimental) con el perfil teórico simulado del *taper* N° 3 con longitud final $z_0 = 3,7$ mm.

Uno de los aspectos importantes a considerar es la

razón de conicidad del taper R ya que da la idea del porcentaje de reducción de la fibra en el adelgazamiento. En la figura 12 se muestra el gráfico de R con respecto a la longitud de estirado x para una zona de calentamiento constante $L_0 = 10$ mm y de los tapers 4 al 13 de la tabla 1. La línea roja indica la función teórica y los puntos verdes indican los diferentes R de los tapers fabricados.

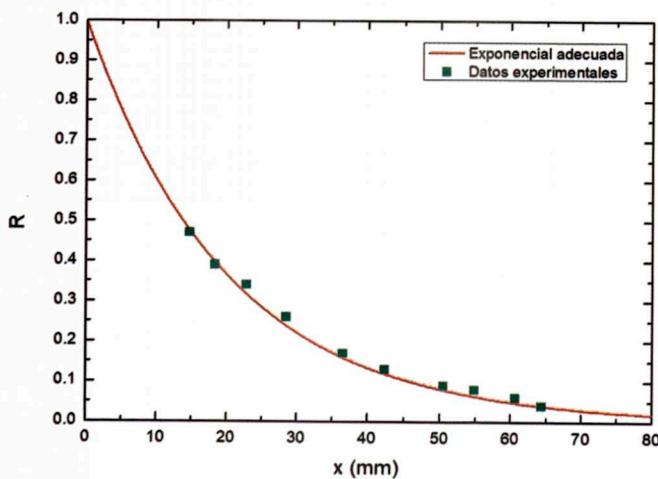


Figura 12. Relación de conicidad R respecto a la longitud de estirado.

Otro aspecto importante para determinar la pérdida de luz en la transmisión durante el proceso de adelgazamiento. Para tener el registro completo de pérdida se adelgazó una fibra hasta el punto de ruptura (figura 13). Se trabajó con la zona de calentamiento constante $L_0 = 10$ mm. La pérdida fue alrededor de 30%, estos *tapers* son relativamente buenos para ser fabricados con un sistema elaborado en un corto tiempo.

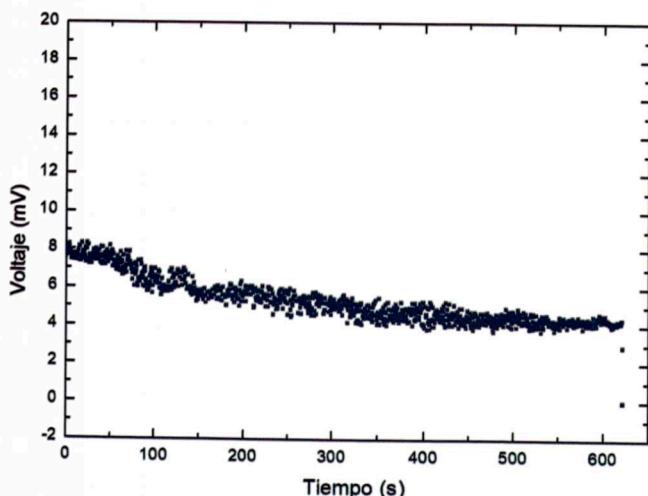


Figura 13. Pérdida de voltaje durante el proceso de estirado con la zona de calentamiento constante $L_0 = 10$ mm.

También se fabricó *tapers* con perfiles diferentes a la exponencial, como es el perfil lineal, para esto se necesitó que la longitud de la zona de calentamiento sea variable

que de acuerdo a la ecuación 1 esta longitud fue variando de forma lineal con respecto a la longitud de estirado. El perfil de un taper para $\alpha = -0,6$ es mostrado en la figura 14, con longitud de la zona de calentamiento inicial $L_0 = 7$ mm, obteniendo como resultado un diámetro $d_c = 70 \mu\text{m}$, $l_c = 3,5 \text{ mm}$, $x_0 = 5,8 \text{ mm}$ y $z_0 = 4,7 \text{ mm}$, se puede observar que el perfil experimental se ajusta al simulado con perfil aproximadamente lineal, como se señaló en el capítulo 2.

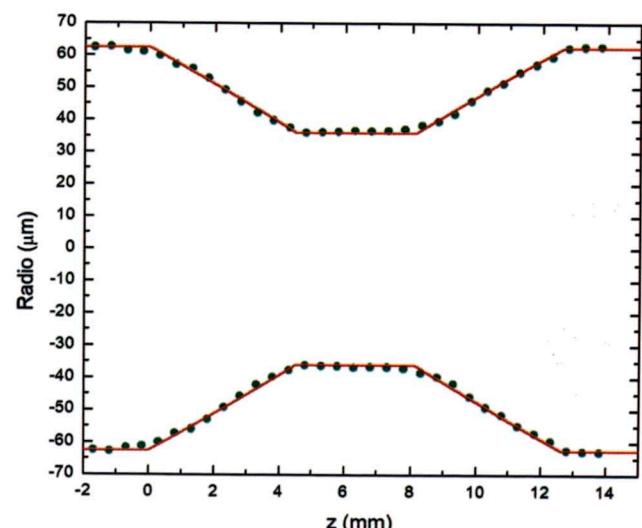


Figura 14. Comparación de un perfil lineal experimental y teórico simulado de un taper con $\alpha = -0,6$, $L_0 = 7 \text{ mm}$, $x_0 = 5,8 \text{ mm}$, $l_c = 3,5 \text{ mm}$ y $d_c = 70 \mu\text{m}$. y $z_0 = 4,7 \text{ mm}$.

6 Conclusiones

La velocidad adecuada para el estiramiento en el proceso de fabricación de fibras adelgazadas (*tapers*) fue de 4 mm/min y en la oscilación de la llama fue de 5,95 mm/s.

En la fabricación de *tapers* se probó con diferentes temperaturas y se vió adecuado trabajar con 850°C en una zona más clara de la llama y Se observó también la importancia del control de la razón entre los flujos de los gases involucrados.

La técnica fusión y estiramiento utilizando una llama oscilante es adecuado para fabricación de *tapers* de longitudes de cintura pequeños de hasta 4,5 mm y longitudes de estirado largos de hasta 103 mm.

Los datos obtenidos del perfil de los *tapers* fabricados con L_0 se ajustan muy bien a los simulados en el modelamiento.

El perfil lineal con $\alpha = -0.6$ se justan muy bien en *tapers* con longitudes pequeñas.

Los datos obtenidos del perfil de los *tapers* fabricados se ajustan muy bien a los simulados en el modelamiento. Se demostró que el equipo construido es automatizado y preciso para construir fibras adelgazadas con una zona

de calentamiento máxima de 30 mm .

Agradecimientos

Luis Muñoz agradece por la beca de Maestría convenio Nro 167 FONDECYT-UNI gracias a lo cual se realizó

este trabajo. El agradecimiento a la Facultad de Ciencias de la UNI, por la utilización de los equipos del Laboratorio de Óptica Fotónica. Además agradecer al Departamento de Física Aplicada y Electromagnetismo de la Universidad de Valencia (España) por recibir y apoyar a Luis Muñoz .

-
1. Cárdenas, G., Tesis de maestría, Centro de Investigaciones en Óptica A.C. Guanajuato, Mexico, 2008.
 2. Tian, Y., Wang W., Wu N., Zou X. and Wang X., Sensors 11, 3780-3790 (2011).
 3. Grazia Mignani, A.; Falciai, R., and Ciaccheri, L., Appl. Spec. 52, 546-550 (1998).
 4. Díaz, N., Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, (2005).
 5. Marrujo, S., Tesis de maestría, Centro de investigación e innovación tecnológica (CIITEC), México DF, 2015.
 6. Melo, R., Tesis de maestría, Departamento de Física e Astronomia, Universidad Do Porto, Portugal, 2012.
 7. Klashi, H.J., J. Mater. Sci. Technol. 28, 308-312, (2012).
 8. Hecht, E., *Óptica*. Addison Wesley Iberoamericana, Madrid, (2000).
 9. Birks, T.A.; Li, Y.W., Journal of Lightwave Technol 10, 432-438 (1992).

When performance met energy consumption. Broyden's method: Case study

Jesús Lovón-Melgarejo¹, Enrique Arias Antúnez² and Manuel Castillo-Cara¹

¹*Computer Science School. Sciences Faculty.*

Universidad Nacional de Ingeniería;

²*Albacete Research Institute of Informatics*

Universidad de Castilla-La Mancha

jlovonm@uni.edu.pe, enrique.arias@uclm.es, mcastillo@uni.edu.pe

Recibido el 17 de Noviembre del 2017; aceptado el 20 de Diciembre del 2017

Broyden's method is a mathematical approach widely used in several fields of science and engineering where it is necessary to solve Non-Linear system equations. This method, which belongs to Quasi-Newton methods, involves a set of well known Linear Algebra operations as matrix-vector product, inner product, etc. These linear algebra operations are implemented in several linear algebra packages as routines. Some of these Linear Algebra packages are BLAS and LAPACK (MKL library for Intel architecture) libraries or PLASMA and cuBLAS libraries. All of them have been considered in this paper in order to compare the performance in terms of execution time, energy consumption and efficiency; but also, taking into account an study about energy consumption of the different implementations carried out in this work. As a result, we present which implementation of Broyden's method produces less energy consumption.

Keywords: Broyden's method, Linear Algebra libraries, shared memory platforms programming, GPUs, performance analysis, energy consumption.

1 Introduction

Mathematics and Computer Science fields have an strong relationship on the development of both knowledge areas. Most of the mathematical problems solved some time ago in a theoretical manner by means of an algorithm; nowadays it has a real implementation in modern computers due to the advance of the technology. These new technological advances lead to new challenges: It is possible to deal with more bigger problems and, at the same time, to reduce dramatically the execution time. Bigger problems and reduced execution time is affordable in accordance with the use of parallel current architectures in, mainly, two different ways: distributed or shared memory platforms.

As a consequence, those new challenges allow the evolution of science and engineering [1]. However, in the case of computer science, there is a price to pay; this price is called energy consumption.

In this paper, we have considered a well-known mathematical method to solve System of Non-Linear Equations (SNLE) by means of a Quasi-Newton approach called Broyden's method. Using this method as a testbed, we have identified some computational cores in order to use the following linear algebra libraries: BLAS (Basic Linear Algebra Subroutines) library [2] and LAPACK (Linear Algebra Package) library [3] for Intel architectures called MKL (Math Kernel Library) library [4], PLASMA (Parallel Linear Algebra Software for Multicore Architectures) library [5] and cuBLAS (NVIDIA Cuda Basic Linear Algebra Subroutines) library [6]. All of these libraries are used in a shared

memory platforms.

After the implementation of Broyden's method using the libraries previously mentioned, a study of the energy consumption of the different implementations has been done in order to compare the computational performance in three main ways: Energy (Julius), Time (seconds) and Efficiency (%).

This paper is organized with the following sections: (i) Section 2 describes Broyden's method; (ii) A brief presentation of the libraries considered in this work have been introduced in Section 3, as well as the computation cores identified in Broyden's method; (iii) The Section 4 describes the computational platform and the dataset to obtain experimental results in terms of execution time, energy and efficiency. Moreover, in this Section, the study of energy consumption will be introduced; and (iv) Finally, Section 5 outlines the conclusions and future work of this research.

2 Brief description of Broyden's method

Broyden's method [7] is a well known Quasi-Newton method to solve System of Non-Linear Equations. The main idea behind Quasi-Newton method is that instead of calculate the derivative of a function in each iteration (Newton Method), which is computationally expensive, then it approximates those derivatives.

Broyden's method used in this research is represented in Algorithm 1. whuallpa@uni.edu.pe

1: **procedure** BROYDEN

```

2:   Step 1
3:    $A_0 \leftarrow J(x)$ 
4:    $v \leftarrow F(x)$  ,that is :  $v = F(x^0)$ 
5:   Step 2
6:    $A \leftarrow (A_0)^{-1}$ 
7:   Step 3
8:    $s \leftarrow -Av$  ,that is:  $s = s_1$ 
9:    $x \leftarrow x + 1$  ,That is:  $x = x^{(1)}$ 
10:   $k = 2$ 
11:  Step 4
12:  while  $k \leq N$  do
13:    Step 5
14:     $w \leftarrow v$  , store  $v$ 
15:     $v \leftarrow F(x)$  ,that is:  $v = F(x^{(k)})$ 
16:     $y \leftarrow v - w$  ,that is:  $y = y_k$ 
17:    Step 6
18:     $z \leftarrow -Ay$  ,that is:  $z = -A_{k-1}^{-1}y_k$ 
19:    Step 7
20:     $p \leftarrow -s'z$  ,that is:  $p = s^t A_{k-1}^{-1}y_k$ 
21:    Step 8
22:     $u' \leftarrow s^t A$ 
23:    Step 9
24:     $A \leftarrow A + 1/p(s + z)u^t$  ,that is:  $A = A_k^{-1}$ 
25:    Step 10
26:     $s \leftarrow -Av$  ,that is:  $s = -A_k^{-1}F(x^{(k)})$ 
27:    Step 11
28:     $x \leftarrow x + s$  ,that is:  $x = x^{(k+1)}$ 
29:    Step 12
30:    if  $\|s\| < TOL$  then
31:      return End of process
32:    end if
33:    Step 13
34:     $k \leftarrow k + 1$ 
35:  end while
36: end procedure

```

Algorithm 1. Broyden's method algorithm.

3 Linear Algebra Libraries

As we stated in Section 2, we have used different Linear Algebra libraries to implement the algorithm 1. These libraries are:

- **BLAS, LAPACK and MKL:** BLAS and LAPACK are two Linear Algebra libraries used widely by the scientific community as a result of the fact that they implement a great variety of computational cores for the following operations: (i) vector-to-vector (BLAS library level I); (ii) vector-to-matrix (BLAS library level II); (iii) matrix-to-matrix (BLAS library level III); and (iv) other more complex like eigenvalues, singular value decomposition, Lower Upper (LU) factorization, etc.; all of them are implemented in LAPACK library. An optimized version of BLAS and LAPACK libraries for Intel architectures is called MKL library, that it exploits current multi-cores architectures through the threads.

- **PLASMA:** PLASMA library is a software package for solving problems in dense linear algebra using multi-core processors. PLASMA library currently offers a set of routines for solving linear systems of equations, least squares problems, eigenvalue problems, and singular value problems. In fact, PLASMA library tries to be like LAPACK library with a better performance, but at the moment PLASMA library has less number of implemented functions.

- **cuBLAS:** The BLAS library version for the NVIDIA CUDA architecture is called cuBLAS library. This library is a GPU-accelerated version of the complete standard BLAS library. According to NVIDIA web site [6], cuBLAS library delivers 6x to 17x faster performance than the latest MKL-BLAS libraries.

Table 1 shows the routines used in this work which correspond to different computational cores related to the Algorithm 1.

Tabla 1. Name of routine in BLAS - LAPACK - MKL, PLASMA and cuBLAS libraries.

BLAS-	PLASMA	cuBLAS
LAPACK-		
MKL		
dgemv_	x	cublasDgemv
dcopy_	x	cublasDcopy
ddot_	x	cublasDdot
daxpy_	x	cublasDaxpy
dger_	x	cublasDger
dnrm2_	x	cublasDnrm2
dgesv_	PLASMA_dgesv_incpiv	x

The operations involved in Broyden's method are matrix-to-vector of: (i) product (mv); (ii) copies (copy); (iii) inner product (dot); (iv) axpy ($y = \alpha x + y$); and (v) ger ($A = \alpha * x * y^T + A$). Solving systems of equation (GESV) all over double precision number ('d' at the beginning of the routine name), and where α is the scalar, ' x ' and ' y ' are the vectors and ' A ' is the matrix.

We can notice that there are a lot of routines that they are not implemented in PLASMA (BLAS routines) library and only one of them, *DGESV*, is not implemented in cuBLAS library, so that, it is implemented in CULA (a set of GPU-accelerated linear algebra libraries utilizing the NVIDIA CUDA) [8].

4 Experimental results

The testbed consists of a cluster that belongs to the School of Computing Engineering in Albacete [9].

The cluster consists of seven machines, 1 of them is the main (access or login) node and six are slave or computer nodes. All of them share HOME directories via NFS (Network File System). The seven nodes belong to the HP ProLiant DL370 G6 Server series. Every node has:

- Processor: 2 Intel Xeon Processors E5506 Quad core (4M Cache, 2.13GHz, 4.80GT/s IntelRQPI).
- Main memory: 12GB.
- Hard disk: the main node has a 1 TB (shared with slave nodes via NFS) plus 250GB (boot). The slave nodes have 500GB. Everything is mirrored for security purposes.
- Network: 3 Gigabit Ethernet adapters.
- Graphics card: NVIDIA Quadro FX5800 4GB.

Regarding to the software, the following versions have been used for this work:

- BLAS-LAPACK library version 3.6.0.
- MKL library version 3.163.
- PLASMA library version 2.8.0.
- CUDA NVIDIA version 5.0, V0.2.1221 compiler. cuBLAS library is included by default.

The testbed consists in the system of Non-Linear equations represented in equation 1 [10]:

$$\begin{aligned} F_1(x) &= x_1(3 - 0.5x_1) - 2x_2 + 1, \\ F_i(x) &= x_i(3 - 0.5x_i) - x_{i-1} - 2x_{i+1} + 1, \\ &\quad \text{where } i = 2, 3, \dots, p-1 \\ F_p(x) &= x_p(3 - 0.5x_p) - x_{p-1} + 1 \end{aligned}$$

In this case the size of the problem can be modified according to the value of parameter ' p '.

The results have been expressed in terms of execution time [11], being the execution time of the serial implementation, ' T_s ', and the execution time on ' p ' cores, ' T_p '. Also, efficiency has been considered. Efficiency represents the percentage of use of the resources. It is calculated as the ratio between the speedup ($Sp = \frac{T_s}{T_p}$) and the number of cores p , that is, $Ef = \frac{Sp}{p}$. The maximum value to get is 100%.

The results that we are presented correspond to the mean of 10 different executions and considering a convergence value of 10^{-16} .

The following figures presented in this section are plotted putting the execution time (in seconds) on y-axis and the problem size ' p ' on x-axis.

4.1 Broyden's method BLAS and LAPACK Vs. MKL libraries

The implementation of Broyden's method can be carried out using the BLAS, LAPACK and MKL libraries in accordance with the fact that these libraries have the needed routines, see Table 1. In this case, the serial implementation (BLAS and LAPACK libraries) has been compared with a parallel implementation by means of MKL library and considering 2 threads (after different tests carried out, this is the optimal number of threads). Figure 1 shows the final result of this test.

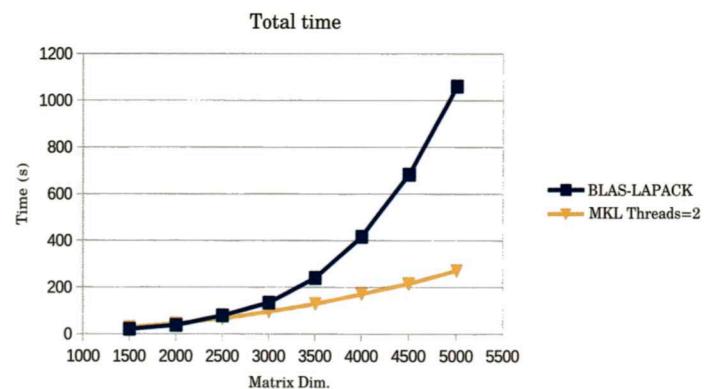


Figure 1. Execution time of the Broyden's method using BLAS/LAPACK and MKL (2 threads) libraries. The execution time (in seconds) is represented on y-axis and the problem size ' p ' on x-axis.

We can notice how using the implementation with MKL library is incredibly faster than BLAS and LAPACK libraries. That means, that MKL library from Intel is extremely tuned for this architecture.

4.2 Loop of Broyden's method with BLAS, MKL and cuBLAS libraries

As could be shown in Table 1, *DGESV* routine is not implemented in cuBLAS library. This routine intervenes before the iterations. As a consequence, in this subsection we are going to compare only the time spent for the loop of Broyden's method, this is the block while between lines 12-34 in Algorithm 1, using BLAS, MKL and cuBLAS libraries. The execution time for this case is showed in Figure 2.

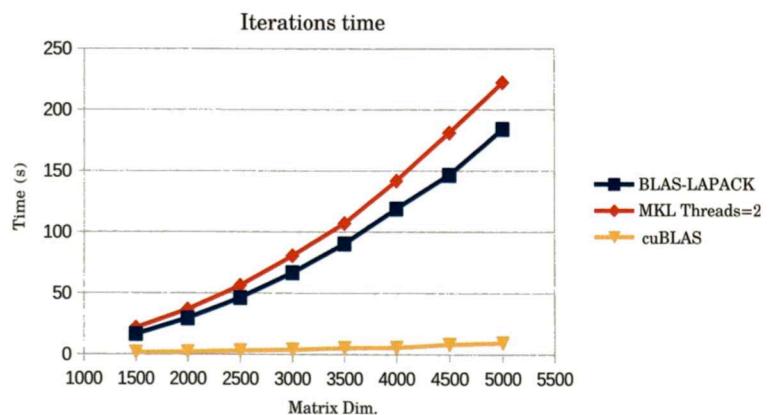


Figure 2. Execution time spent in the loop of Broyden's method using BLAS/LAPACK, MKL (2 threads) and cuBLAS libraries. The execution time (in seconds) is represented on y-axis and the problem size ' p ' on x-axis.

The first thing that we can observe in this Figure 2 is that most of the time of the Broyden's method is spent on solving the inverse matrix's of the system of equations before the loop of Broyden's method. In any case, MKL library continues being faster than BLAS library, but

the execution time, using the graphic accelerator and cuBLAS library, is incredibly low, spending less than 50 seconds.

4.3 Calculating the inverse matrix's of the system of equations using LAPACK, MKL and PLASMA libraries

According to the previous Table 1, using PLASMA library, only *DGESV* has been implemented. In this subsection we are going to compare the execution time using BLAS/LAPACK, MKL and PLASMA libraries, showing the results of the execution in Figure 3.

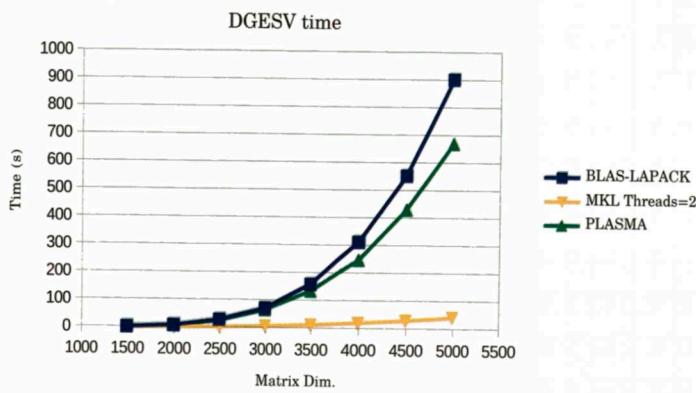


Figure 3. *DGESV* execution time using BLAS/LAPACK, MKL (2 threads) and PLASMA (2 threads) libraries. The execution time (in seconds) is represented on y-axis and the problem size '*p*' on x-axis.

In this case, notice that, in spite of PLASMA library is faster than LAPACK library, MKL library continues being the fastest respect to the other libraries.

4.4 Efficiency

In order to know how well the resources are being used, this subsection presents the efficiency using multi-cores. For these results we used 2 cores for MKL and PLASMA libraries and 1536 cores for cuBLAS library, that is, all the cores of the NVIDIA card.

According to the Figure 4 using MKL library can reach more than 200% of efficiency for the whole Broyden's method. The reason of this high efficiency is that MKL library is really optimized for Intel processors and also, the total execution time of the BLAS/LAPACK library version is too high.

Moreover, in Figure 5 represents the evaluation for the loop of Broyden's method. MKL library reaches 40% of efficiency, which means that only used 1 core, meanwhile cuBLAS version gets 2% of efficiency, this is mainly because it exists too many cores and not all of them are used.

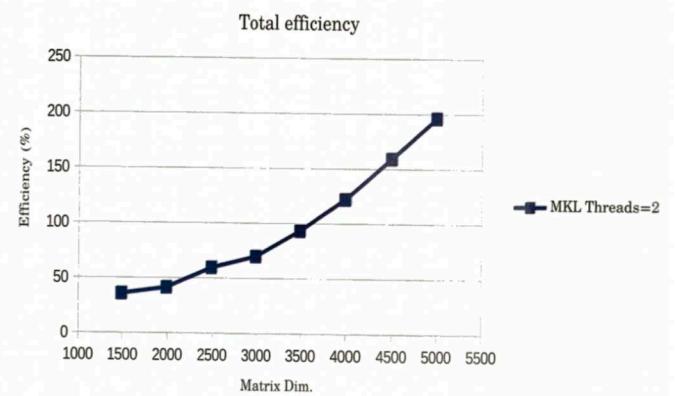


Figure 4. Efficiency of the Broyden's method using MKL (2 threads) library. The efficiency (in %) is represented on y-axis and the problem size '*p*' on x-axis.

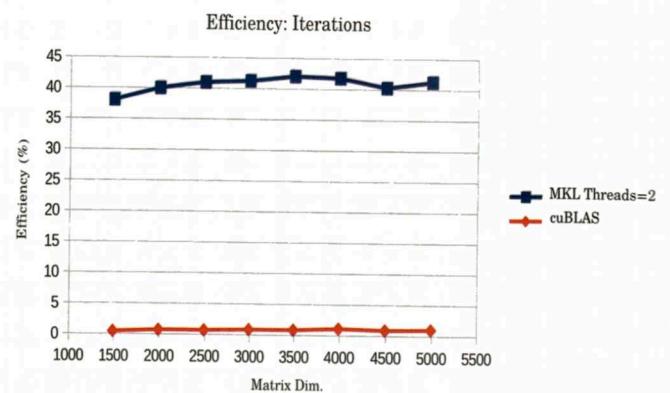


Figure 5. Efficiency in the loop of Broyden's method using MKL (2 threads) and cuBLAS libraries. The efficiency (in %) is represented on y-axis and the problem size '*p*' on x-axis.

Evidently, the time spent in the loop is very reduced and is like trying to use a sledgehammer to crack nuts. As a consequence, in both cases, the efficiency is very poor.

4.5 Energy consumption

As we stated at the beginning of this paper, nowadays is as important to reduce the execution time as the energy consumption on this execution.

In order to calculate the energy consumption in Joules (J) we have to obtain the power, Watts, and time, seconds (s). In order to get the power we have used the power analyser PZ4000 from YOKOGAWA [12]. In fact, the power consumption of a CPU is around 215 Watts and for the GPU is around 290 Watts. Finally, with the purpose of calculate the energy consumption (Joules) we have to multiply the power consumption by the time.

In Figure 6 we can see that the amount of energy consumption by the implementation of MKL library is really lower with respect to the implementation of BLAS and LAPACK libraries. In this case, both

implementations are executed on the CPU, however, the time spent for the implementation for MKL library is significantly lowest than using BLAS/LAPACK libraries. As a result, the energy consumption for MKL library is around $5x$ less than using BLAS/LAPACK libraries.

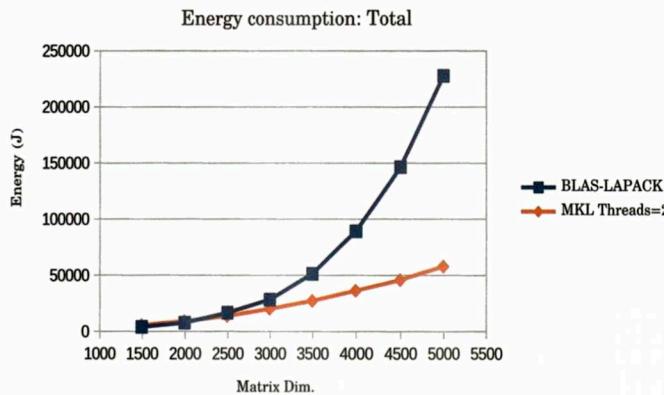


Figure 6. Energy consumption (Joules) for the whole Broyden's method using BLAS/LAPACK and MKL (2 threads) libraries. The energy consumption (in Joules) is represented on y-axis and the problem size ' p ' on x-axis.

From this study, now we are going to compare only the energy consumption for the loop of Broyden's method when cuBLAS library is used, see Figure 7.

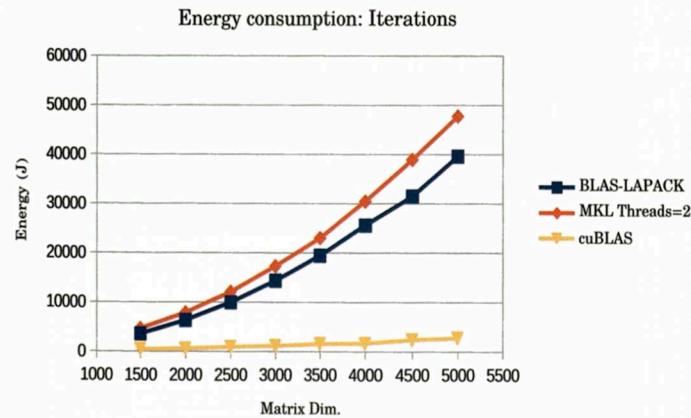


Figure 7. Energy consumption (Joules) for the loop of Broyden's method using BLAS/LAPACK, MKL (2 threads) and cuBLAS libraries. The energy consumption (in Joules) is represented on y-axis and the problem size ' p ' on x-axis.

In this context, in spite of the GPU consumed more Watts, as a consequence to the fact of the reduced execution time with respect the other implementation (including the implementation with MKL library), the energy consumption (Joules) is very reduced.

4.6 Discussion

On the one hand, regarding the implementation of the Broyden's method in algorithm 1, it is possible to distinguish two different parts: (i) the first one

corresponds to the iterative process (loop of the Broyden's method); and (ii) the other one corresponds to the solution of a system of equations. In fact, according to the results presented in this paper, the solution of the system of equations needs around 75% of the execution time.

On the other hand, with respect to the libraries, it is remarkable how well MKL library is optimized and tuned to the Intel architecture and compiler, providing really good results. However, cuBLAS library, from NVIDIA CUDA, is, undoubtedly not only the fastest implementation, only for the loop of Broyden's method studied, but also the implementation that consumes less energy.

Nevertheless, even if cuBLAS library appears as the best green option, it can be seen in the efficiency figures that not all the cores are being used, meaning that still exists energy waste.

5 Conclusions and Future work

In this work, we have carried out a study of performance and energy consumption taking as a case study the Broyden's method. This method is used in different fields of science and engineering to solve Systems of Non-Linear Equations. As a consequence, whatever improvement in this algorithm is welcome.

The question is, how we can measure this improvement? In this work we have approached this question in three dimensions:

- Reduction of execution time.
- Reduction of energy consumption.
- Improve the efficiency.

These challenges have been afford using libraries that in nature work exploiting high performance architectures of current processors or accelerators. For the first case we study two main libraries:

- MKL library, the mathematical library for Intel architecture and compiler.
- PLASMA library, a general library for multi-cores.

For the second case in this study, we have been used cuBLAS library for NVIDIA CUDA architectures.

In all cases previously represented, the implementation using these libraries reduced the execution time by the serial implementation using BLAS and LAPACK libraries. In some cases, this execution time reduction is very spectacular, being the case of MKL and cuBLAS libraries.

Due to the fact that the execution time has been dramatically reduced, the energy consumption has been reduced too, overall for the case of cuBLAS library.

However, due to a lack of routines in some of this libraries it has been impossible to develop complete implementations of the Broyden's method, apart from the MKL library. Therefore, as a future work, we are going to developed those non-existent routines.

Moreover, we want to extent this study considering distributed memory platforms (a cluster with different nodes), also hybrid (CPUs and cores) and heterogeneous (CPUs + cores + GPUs) computing to have a broader view of the problem and the solutions.

Finally, in this work we have considered dense algebra,

but probably a sparse implementation of Broyden's method could improve the performance. And, of course, it is possible use libraries as PetsC [13] for instance.

Acknowledgements

This work has been partially funded by the "Programa Nacional de Innovación para la Competitividad y Productividad, Innóvate - Perú" of the Peruvian government, under grant number FINCyT 363-PNICP-PIAP-2014.

-
1. Ashby, S., Beckman, P., Chen, J., Colella, P., Collins, B., Crawford, D., ... & Mezzacappa, T. (2010). Summary Report of the Advanced Scientific Computing Advisory Committee (ASCAC) Subcommittee, 1-77.
 2. Lawson, C. L., Hanson, R. J., Kincaid, D. R., & Krogh, F. T. (1979). ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS), vol. 5, num. 3, pp. 308-323.
 3. E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, and D. Sorensen. LAPACK Users' guide. Society for Industrial and Applied Mathematics. vol. 9. Siam, 1999.
 4. Intel, "Intel®Math Kernel Library (Intel®MKL) CUDA CUBLAS Library." URL: <https://software.intel.com/en-us/intel-mkl>. 2016. [Online; last access Novembre-2016].
 5. L. W. N. XXX, J. Kurzak, J. Langou, H. Ltaief, P. Luszczek, A. YarKhan, M. Faverge, A. Haidar, J. Hoffman, A. Buttari, *et al.*, "Plasma usersâ guide.", 2010.
 6. NVIDIA, " CUDA CUBLAS Library.". URL: <http://moss.csc.ncsu.edu/~mueller/cluster/> nvidia/0.8/NVIDIA_CUBLAS_Library_0.8.pdf. 2007. [Online; last access Novembre-2016].
 7. J. D. F. Richard L. Burden, *Numerical Analysis*. Brooks Cole, 9 ed., 2011.
 8. NVIDIA, " CUDA CULA Library.". URL: <http://www.culatools.com/dense/>. [Online;last access Novembre-2016].
 9. ESIIA, " School of Computing Engineering". URL: <http://www.esiiaab.uclm.es>. [Online;last access April-2017].
 10. R. Varadhan, P. Gilbert, *et al.*, *Journal of Statistical Software*, vol. 32, no. 4, pp. 1–26, 2009.
 11. V. K. A. G. Ananth Grama, George Karypis, *Introduction to Parallel Computing*, vol. 1. Pearson, 2003.
 12. YOKOGAWA, "Yokogawa Meters & Instruments Corporation". URL: <http://tmi.yokogawa.com/>. [Online;last access April-2017].
 13. PetsC, "Portable, Extensible Toolkit for Scientific Computation". URL: <https://www.mcs.anl.gov/petsc/>. [Online;last access April-2017].

Diagnóstico de un motor eléctrico usando el espectro de frecuencia de su ruido acústico

W. A. Huallpa Gutierrez, Héctor Loro[†]

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.

[†]hloro@uni.edu.pe

Recibido el 16 de Noviembre del 2017; aceptado el 7 de Diciembre del 2017

En el presente trabajo se expone un sistema para realizar un diagnóstico predictivo a un motor eléctrico trifásico de uso general, verificando la variación entre los espectros de frecuencia del ruido acústico del motor en condición regular y en estado de falla. Se reportan los resultados de los espectros de frecuencia registrados para cada una de las fallas provocadas. Se compara los espectros respecto al estado regular, utilizando el coeficiente de Pearson.

Palabras Claves: Espectro de frecuencia, motor eléctrico, ruido acústico. Coeficiente de correlación de Pearson.

In the present work we present a system which perform a predictive diagnosis to a general purpose three-phase electric motor, looking at the variation between the spectra frequency of the acoustic noise of the engine in a regular condition and in a fault state. The flaw that is analyzed is the non-functioning of one of the 6 windings of the stator. The results of the recorded frequency spectra are reported for each one of the faults caused. Compare the spectra with respect to the regular state, using the Pearson coefficient.

Keywords: frequency spectra, electric motor, acoustic noise, Pearson correlation coefficient.

1 Introducción

El motor eléctrico tiene una gran importancia en la industria, porque participa en diferentes procesos de la producción, la falla de un motor eléctrico, provoca que el proceso de producción se detenga con el consiguiente perjuicio económico y el no cumplimiento del trabajo en los plazos previstos. La importancia del motor eléctrico se refleja en la energía eléctrica que consume, casi la mitad de la energía eléctrica es consumida por la industria y los dos tercios de esta energía es consumida en los motores eléctricos [1]. A fin de garantizar el normal flujo de la producción, tradicionalmente se opta por el mantenimiento preventivo, el cual establece paradas programadas y el recambio obligatorio de piezas, lo cual encarece los costos ya que muchas veces las partes a recambiar todavía son útiles [2] A fin de disminuir los tiempos de para y de minimizar los gastos, se opta por el diagnóstico predictivo, que trata de detectar cualquier indicio de falla antes que se produzca una avería mayor que provoque la para del motor. Para ello se deben vigilar y controlar diferentes parámetros, como la rapidez de vibración [3], [4], cuyos valores críticos están especificados en diferentes normas como la ISO 23721, el nivel de temperatura es otro parámetro a vigilar, se puede utilizar termografía infrarroja [5] para ello, el nivel del ruido acústico [6], la intensidad de corriente eléctrica [7], análisis de la señal acústica [8], [9], [10], [11], [12], [13], [14] parámetros; la variable que analizaremos en esta investigación es el ruido acústico, se analizará el espectro de frecuencia del ruido acústico, para poder comparar el espectro del ruido acústico del motor sin avería y comparar con el espectro acústico del ruido del mismo motor presentando una falla en uno de los bobinados,

estas fallas se simulan al anular la alimentación a cada una de las 6 bobinas del motor eléctrico. Se ha escogido esta técnica porque es utilizada por técnicos expertos, que al oído determinan la falla de un motor de combustión o eléctrico; por lo regular adiestran su oído a través de la experiencia de los años y como es sabido a mayor edad las personas pierden la capacidad de resolver sonidos de frecuencias altas, por lo que se espera que la diferencia entre el ruido de un motor sin falla y otro averiado se produzca en frecuencias bajas. Incluso la empresa Ford2 asegura el rendimiento o la calidad del auto modelo Focus RS con escuchadores de motores, los cuales reciben su capacitación por meses, estos expertos utilizan estetoscopios electrónicos para amplificar el sonido y filtrar algunas frecuencias no deseadas. En el Perú existen algunos talleres que utilizan el oído experto del personal técnico para controlar la calidad del trabajo de reembobinado de motores eléctricos, por ello se espera que este trabajo sirva para sistematizar estas labores del personal experto. La falla de uno de los devanados, provocará que la corriente de fases se desequilibre, por lo que el campo magnético producido por uno de los devanados será diferente a los otros dos, desequilibrando las fuerzas sobre el rotor, logrando que empiece a variar la vibración del motor respecto al estado regular, lo que se traduce en un sonido diferente, lo cual puede ser detectado por un oído experto.

2 Detalles experimentales

El sistema que se ha utilizado para obtener los espectros de frecuencia se muestra en la figura 1.



Figura 1. Sistema utilizado para obtener el ruido acústico del motor eléctrico.

El motor utilizado es un motor trifásico importado por Delcrosa¹, fabricado en Polonia por Cantoni, Modelo SH80 2B, cuya potencia es de 1,5 HP, las tensiones de alimentación que acepta son de 220V/380V/440V y la frecuencia de la tensión es de 60 Hz, la velocidad de rotación nominal de 3 340 RPM. La foto del motor se muestra en la figura 2.



Figura 2. Motor eléctrico trifásico utilizado en el presente trabajo de investigación, en la figura se aprecia el tablero de conexión para los devanados.

La placa de identificación muestra la información del tipo de conexión que se debe realizar entre los devanados para alimentar en cada una de las tensiones. La alimentación se realizará con una tensión de 220 V trifásica, por lo cual se conectarán los devanados en Delta en paralelo. La placa de identificación del motor eléctrico utilizado se muestra en la figura 3.



Figura 3. Placa de identificación del motor eléctrico utilizado en el presente trabajo.

El conexionado delta en paralelo permite conectar y

desconectar los devanados de uno en uno, simulando las fallas, sin afectar el funcionamiento de las otras cinco. En la figura 4 se muestra el esquema de conexión, lo cual obliga a energizar el motor con una tensión de 220 V.

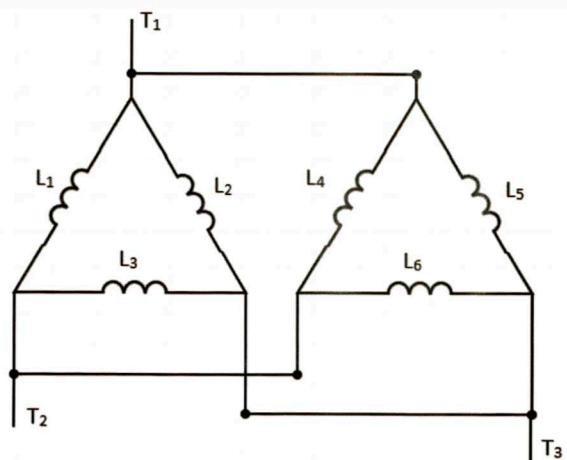


Figura 4. Sistema de conexión Delta en paralelo del motor eléctrico.

Al motor eléctrico se le ha implementado un tablero con 12 conectores a fin de poder energizar independientemente a cada uno de los 6 devanados del motor. La imagen del tablero se muestra en la figura 5.

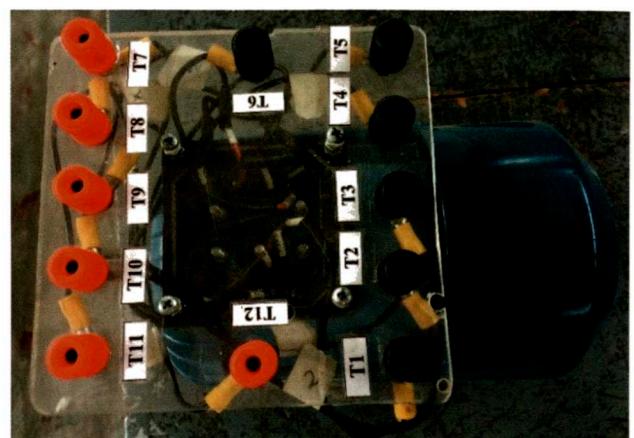


Figura 5. Tablero de conectores instalado en el motor eléctrico.

La mesa de trabajo se encuentra en las instalaciones del Laboratorio de Ingeniería Eléctrica, sector S de la Universidad Nacional de Ingeniería, la cual tiene tensiones de alimentación de 220VAC/380 VAC/440AC. La imagen 6 muestra la mesa de trabajo.



Figura 6. Mesa de trabajo en la cual se realiza la conexión del motor eléctrico.

Para registrar el sonido se utiliza el micrófono del teléfono marca Apple modelo 5S, este micrófono tiene un comportamiento plano en el rango audible, es decir tiene el mismo factor de ganancia en el rango audible. Para la construcción de los espectros de frecuencia del ruido acústico del motor eléctrico, se utiliza el software Labview¹, que es un software de ingeniería diseñado para aplicaciones que requieren pruebas, medidas y control con acceso rápido a información de datos y hardware. El software Labview es de la compañía National Instrument¹. El lenguaje que utiliza Labview es el lenguaje G, que es fundamentalmente gráfico. El instrumento virtual creado para este fin se muestra en la figura 7.

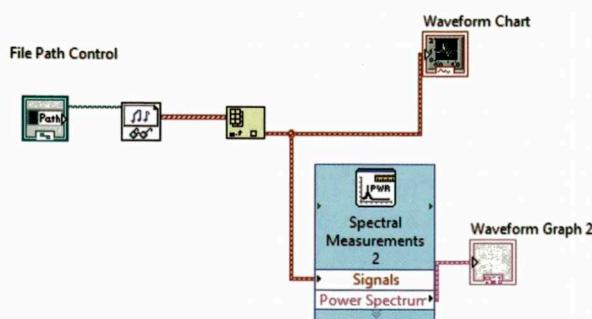


Figura 7. Instrumento virtual elaborado en el software LabView, para construir los espectros de frecuencia.

El instrumento virtual está compuesto por seis VIs, que en la gráfica 7, se rotulan con números del 1 al 6. El VI1, se utiliza para colocar la dirección o ruta del archivo de audio. El VI2 lee el archivo de audio. El VI3 coloca los datos de audio en un arreglo o matriz. El VI4 grafica las amplitudes de la señal en función del tiempo. El VI5 construye el Espectro de frecuencia, utilizando la transformada discreta de Fourier. El VI6 grafica el espectro de frecuencia.

A fin de comparar los espectros de los 6 estados

del motor con falla frente al espectro de frecuencia del motor sin falla, se utilizará el coeficiente de correlación de Pearson, el cual nos permite determinar cuan relacionados linealmente están dos señales discretas.

3 Resultados obtenidos

El registro del sonido se realiza en un intervalo de 30 segundos, a una distancia de 30 cm del motor, desplazando el micrófono alrededor del motor a fin de no tener una dirección preferente en el registro del sonido, la duración de cada grabación es de 30 segundos. A fin de registrar el sonido con una de los devanados sin energizar, se realizan 7 registros, que se rotulan como caso 0 al caso 6.

Caso 0, el motor tiene las 6 bobinas energizadas.

Caso 1, el motor tiene la bobina L1 sin energizar, las demás bobinas están energizadas.

Caso 2, el motor tiene la bobina L2 sin energizar, las demás bobinas están energizadas.

Caso 3, el motor tiene la bobina L3 sin energizar, las demás bobinas están energizadas.

Caso 4, el motor tiene la bobina L4 sin energizar, las demás bobinas están energizadas.

Caso 5, el motor tiene la bobina L5 sin energizar, las demás bobinas están energizadas.

Caso 6, el motor tiene la bobina L6 sin energizar, las demás bobinas están energizadas.

Para cada caso se construye el espectro de frecuencia utilizando un instrumento virtual creado para este fin, el instrumento virtual se muestra en la figura 7.

La figura 8 muestra el gráfico de la señal del caso 0, esta imagen es la representación temporal del audio del motor sin falla.

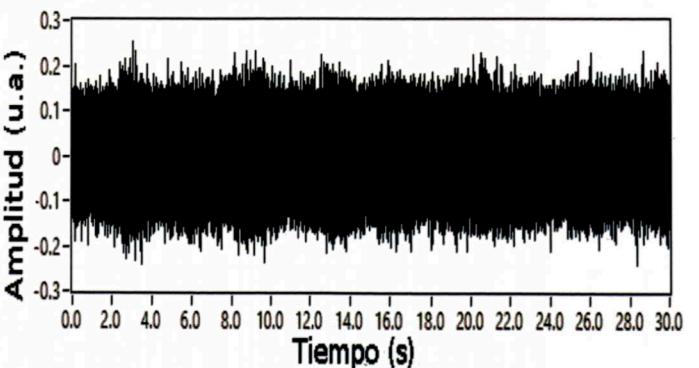


Figura 8. Representación temporal de la señal de audio del motor sin falla, caso 0.

Utilizando el instrumento virtual descrito anteriormente, se construye el espectro de frecuencia en el intervalo de 0 Hz a 1 500 Hz, para cada caso. La figura 9 muestra el espectro de frecuencia en el rango de 0 Hz a 1 500 Hz para un motor sin falla, es decir para el caso 0.

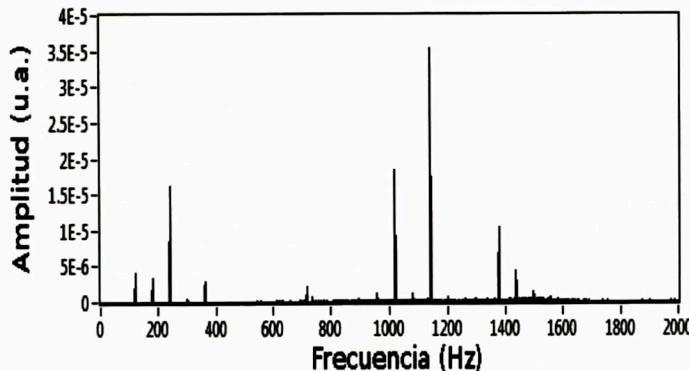


Figura 9. Espectro de Frecuencia del motor sin falla (caso 0), en el rango de 0 Hz a 1 500 Hz.

La tabla 1 muestra las frecuencias donde aparecen los picos con mayor amplitud. En ella se puede apreciar que el pico de mayor amplitud se da en la frecuencia de 1 138 Hz. La amplitud en la frecuencia de 1 138 Hz servirá para normalizar las mediciones de las amplitudes en cada uno de los casos.

Tabla 1. Amplitud normalizada a 1 138 Hz para el caso 0.

Frecuencia (Hz)	Amplitud(u.a.) normalizada a 1 138 Hz
119,9	0,12
179,9	0,10
239,8	0,46
360,0	0,08
718,4	0,06
957,7	0,03
1017,9	0,52
1137,9	1,00
1377,9	0,30
1437,0	0,12
1496,5	0,04

En el caso 0, se aprecia nueve picos de amplitudes claramente diferenciables. El pico de mayor amplitud se encuentra a 1 138 Hz. El segundo pico de mayor amplitud se produce a 1 018 Hz, cuya amplitud es el 52% del mayor. El tercer pico de mayor amplitud aparece alrededor de los 240 Hz con una amplitud del 46% del mayor. El cuarto pico aparece a 1 378 Hz, cuya amplitud es el 30% del mayor.

El quinto pico y el sexto pico son de igual amplitud aparecen en las frecuencias de 120 Hz y de 1 437 Hz, la amplitud de cada pico es del 12% de la amplitud del mayor pico. Este espectro recibe el nombre de partida de nacimiento, la variación de este espectro es un indicador de la presencia de una falla, las variaciones pueden ser porque aparecen picos en otras frecuencias o desaparecen los picos o la relación de amplitudes varía.

La figura 10 muestra el espectro de frecuencia en el rango de 0 Hz a 1 500 Hz para un motor que tiene la bobina L1 sin alimentación, es decir el caso 1.

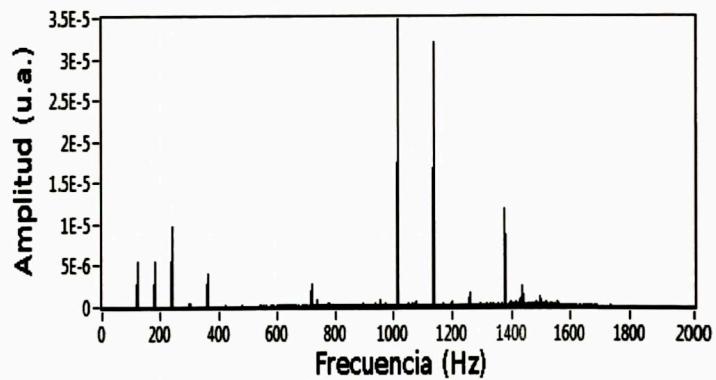


Figura 10. Espectro de Frecuencia del motor con la bobina 1 sin energizar, caso 1.

El resultado del análisis para el caso 1, se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Frecuencia y amplitud de las frecuencias con mayor amplitud para el caso 1.

Frecuencia (Hz)	Amplitud(u.a.) normalizada a 1 138 Hz
120,0	0,17
179,9	0,17
239,8	0,30
360,3	0,12
718,1	0,08
1 017,3	1,08
1 137,4	1,00
1 257,1	1,05
1 377,7	0,37
1 435,7	0,08
1 496,6	0,04

En el caso 1, se aprecia nueve picos de amplitudes claramente diferenciables. El pico de mayor amplitud se encuentra a 1 017,3 Hz cuya amplitud 108% de la amplitud del pico que se produce cerca de los 1 138 Hz, el cual se ha elegido para normalizar las amplitudes. El segundo pico de mayor amplitud se produce a 1 138 Hz, cuya amplitud unidad. El tercer pico de mayor amplitud aparece alrededor de los 1380 Hz con una amplitud del 37% del pico unidad. El cuarto pico aparece cerca de los 240 Hz, cuya amplitud es el 17% del pico de referencia. El quinto pico y el sexto pico son de igual amplitud aparecen en las frecuencias de 120 Hz y de 180 Hz, la amplitud de cada pico es del 17% de la amplitud del pico unidad. El séptimo pico se muestra en la frecuencia cercana a los 360 Hz, con una amplitud del 12% respecto al pico de referencia. Los picos octavo y noveno tienen una amplitud del 8% respecto al pico de referencia, aparece en las frecuencias cercanas a 720 Hz y de 1 436 Hz. La figura 11 muestra el espectro de frecuencia en el rango de 0 Hz a 1 500 Hz para un motor que tiene la bobina L2 sin alimentación, es decir el caso 2.

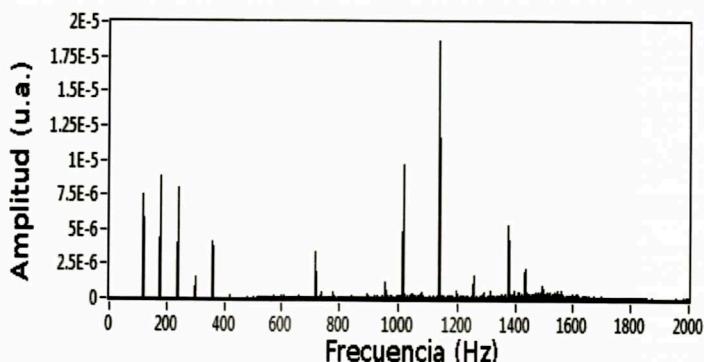


Figura 11. Espectro de Frecuencia del motor con la bobina 1 sin energizar, caso 2.

El resultado del análisis para el caso 2, se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Frecuencia y amplitud de las frecuencias con mayor amplitud para el caso 2.

Frecuencia (Hz)	Amplitud(u.a.) normalizada a 1 138 Hz
120,1	0,40
179,8	0,47
239,6	0,43
299,8	0,09
360,2	0,22
717,6	0,18
957,3	0,07
1 016,5	0,51
1 136,8	1,00
1 257,4	0,09
1 376,5	0,28
1 435,1	0,12

En el caso 2, se aprecia once picos de amplitud claramente diferenciables. El pico de mayor amplitud se encuentra a 1 138 Hz, la amplitud de este pico se toma como referencia para normalizar las demás amplitudes. El segundo pico de mayor amplitud se produce cercana a los 1 018 Hz, cuya amplitud es el 51% del mayor. El tercer pico de mayor amplitud aparece cercana a los 180 Hz con una amplitud del 47% del mayor. El cuarto pico aparece cercana a los 240 Hz, cuya amplitud es el 43% del mayor. El quinto pico aparece cercana a los 120 Hz, cuya amplitud es el 40% del mayor. El sexto pico aparece cercana a los 11 377 Hz, cuya amplitud es el 28% del mayor. El séptimo pico aparece cercana a los 360 Hz, cuya amplitud es el 22% del mayor. El octavo pico aparece cercana a los 720 Hz, cuya amplitud es el 18% del mayor. El noveno pico aparece cercana en los 1 435,1 Hz, cuya amplitud es el 12% del mayor. El décimo y undécimo pico aparecen cercana a los 300 Hz y en 1 257,1, con una amplitud del 9% del mayor.

La figura 12 muestra el espectro de frecuencia en el rango de 0 Hz a 1 500 Hz para un motor que tiene la bobina L3 sin alimentación, es decir el caso 3.

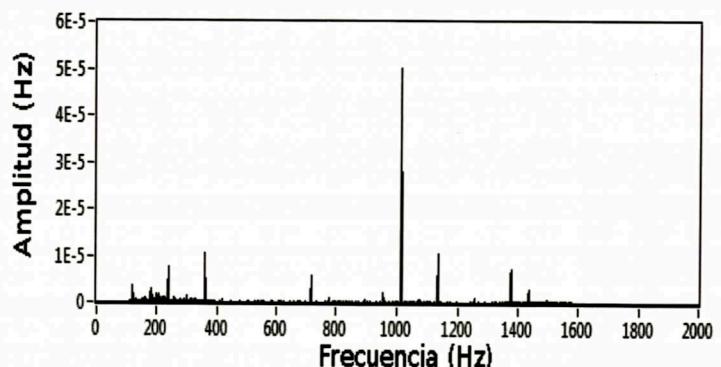


Figura 12. Espectro de Frecuencia del motor con la bobina 3 sin energizar, caso 3.

El resultado del análisis para el caso 3, se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Frecuencia y amplitud de las frecuencias con mayor amplitud para el caso 3.

Frecuencia (Hz)	Amplitud normalizada (u.a.)
119,8	0,35
239	0,72
359,9	0,99
717,8	0,54
957,1	0,22
1016,8	4,72
1136,7	1,00
1376,7	0,70
1435,7	0,26
0,35	1,00

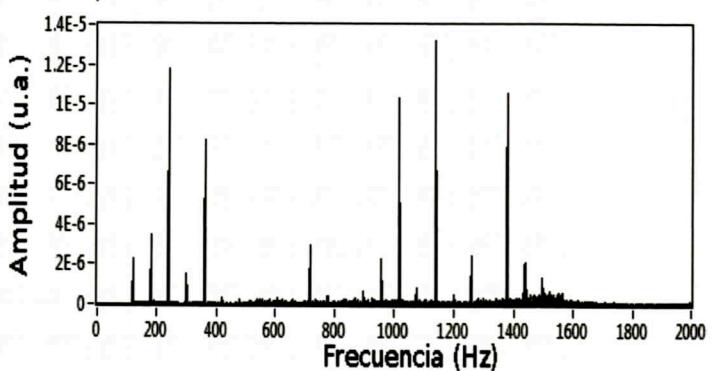


Figura 13. Espectro de Frecuencia del motor con la bobina 4 sin energizar, caso 4.

El resultado del análisis para el caso 4, se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Frecuencia y amplitud de las frecuencias con mayor amplitud para el caso 4.

Frecuencia (Hz)	Amplitud normalizada (u.a.)
119,9	0,17
179,9	0,26
239,8	0,89
299,5	0,12
360,1	0,62
718,5	0,22
958,1	0,17
1 017,7	0,78
1 137,8	1,00
1 258,1	0,19
1 377,9	0,80
1 436,9	0,16
1 496,6	0,10

En el caso 5, se aprecia trece picos de amplitud claramente diferenciables. El pico de mayor amplitud se encuentra cerca de los 1 138 Hz, el cual se toma como referencia para normalizar las amplitudes de los picos. El segundo pico de mayor amplitud se produce cerca de los 240 Hz, cuya amplitud es el 89% de la amplitud del pico de referencia. El tercer pico de mayor amplitud aparece a 1 377,9 Hz con una amplitud del 80% del pico de referencia. El cuarto pico aparece a 1 017,7 Hz, cuya amplitud es el 78% del pico de referencia.

El quinto pico aparece a 360,1 Hz, cuya amplitud es el 62% de la amplitud del pico de referencia. El sexto pico aparece cerca de los 180 Hz, cuya amplitud es el 26% de la amplitud del pico de referencia. El séptimo pico aparece en los 718,5 Hz, cuya amplitud es el 22% de la amplitud del pico de referencia. El octavo pico aparece en los 1 258,1 Hz, cuya amplitud es el 19% de la amplitud del pico de referencia. El noveno y décimo pico aparecen cerca a los 120 Hz y 960 Hz, con una amplitud que es el 17% de la amplitud del pico de referencia. El undécimo pico aparece a los 1 436,9 Hz, con una amplitud que es el 16% de la amplitud del pico de referencia. El duodécimo pico aparece cerca de los 300 Hz, cuya amplitud es el 12% de la amplitud del pico de referencia. El décimo tercero pico aparece a los 1 496,6 Hz, cuya amplitud es el 10% de la amplitud del pico de referencia.

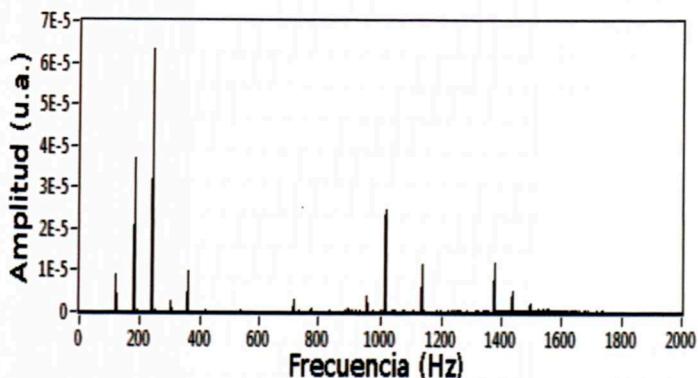


Figura 14. Espectro de Frecuencia del motor con la bobina 5 sin energizar, caso 5.

La figura 14 muestra el espectro de frecuencia en el rango de 0 Hz a 1 500 Hz para un motor que tiene la bobina L5 sin alimentación, es decir el caso 5.

El resultado del análisis para el caso 5, se muestra en la tabla 6.

Tabla 6. Frecuencia y amplitud de las frecuencias con mayor amplitud para el caso 5.

Frecuencia (Hz)	Amplitud (u.a.) normalizada a 1 138 Hz
120,0	0,17
179,9	0,17
239,8	0,30
360,3	0,12
718,1	0,08
1 017,3	1,08
1 137,4	1,00
1 257,1	1,05
1 377,7	0,37
1 435,7	0,08
1 496,6	0,04

En el caso 5, se aprecia doce picos de mayor amplitud. El pico de mayor amplitud se encuentra a 239,8 Hz con una amplitud de 5,52 veces la amplitud del pico de referencia. El segundo pico de mayor amplitud se producen los 179,9 Hz con una amplitud que es 3,21 veces la amplitud de referencia. El tercer pico de mayor amplitud aparece cerca a los 1 018 Hz, cuya amplitud es 2,17 veces la amplitud de referencia. El cuarto pico aparece a 1 376,9 Hz, cuya amplitud es de una amplitud similar al pico de referencia. El quinto pico es el que se toma como referencia y aparece a 1 137 Hz. El sexto pico aparece cerca a los 360 Hz, cuya amplitud es el 86% del pico de referencia. El séptimo pico aparece cerca a los 120 Hz, cuya amplitud es el 80% del pico de referencia. El octavo pico de mayor amplitud aparece en los 1435,6 Hz, cuya amplitud es el 44% del pico de referencia. El noveno pico aparece cerca a los 960 Hz, cuya amplitud es el 32% del pico de referencia. El décimo pico aparece cerca a los 720 Hz, cuya amplitud es el 27% del pico de referencia. El décimo primero pico aparece cerca a los 300 Hz, cuya amplitud es el 21% del pico de referencia. El décimo segundo pico aparece cerca a los 1 495,3 Hz, cuya amplitud es el 18% del pico de referencia.

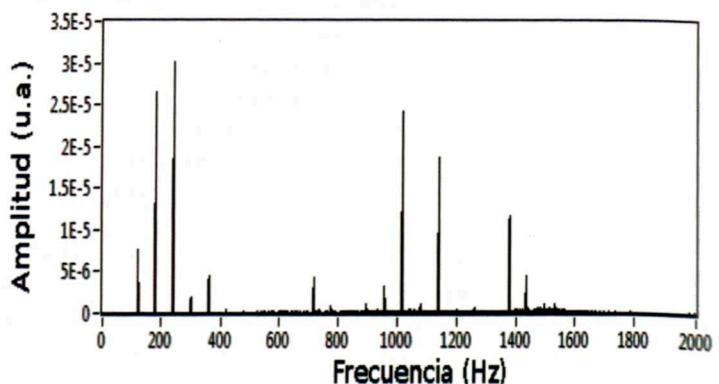


Figura 15. Espectro de Frecuencia del motor con la bobina 6 sin energizar, caso 6.

La figura 15 muestra el espectro de frecuencia en el rango de 0 Hz a 1 500 Hz para un motor que tiene la bobina L6 sin alimentación, es decir el caso 6.

El resultado del análisis para el caso 6, se muestra en la tabla 7.

Tabla 7. Frecuencia y amplitud de las frecuencias con mayor amplitud para el caso 6.

Frecuencia (Hz)	Amplitud normalizada (u.a.)
119,9	0,41
179,9	1,42
239,7	1,61
299,6	0,10
360,0	0,23
718,0	0,22
957,3	0,16
1017,0	1,29
1137,1	1,00
1377,0	0,63
1436,0	0,24

En el caso 6, se aprecia once picos de mayor amplitud. El pico de mayor amplitud se encuentra a 239,7 Hz que tienen una amplitud 1,61 veces la amplitud del pico de referencia. El segundo pico de mayor amplitud se produce cerca a los 180 Hz, cuya amplitud es 1.42 veces la amplitud del pico de referencia. El tercer pico de mayor amplitud aparece cerca a los 1 017 Hz con una amplitud que es 1,29 veces que el pico de referencia. El cuarto pico aparece cerca de los 1 377 Hz, cuya amplitud se toma como referencia. El quinto pico aparece a 1 137,3 Hz, cuya amplitud es el 63% del pico de referencia. El sexto pico aparece cerca a los 120 Hz, cuya amplitud es el 41% del pico de referencia. El séptimo pico aparece a 1 436 Hz, cuya amplitud es el 24% del pico de referencia. El octavo pico aparece a 360 Hz, cuya amplitud es el 23% del pico de referencia. El noveno pico aparece a 718 Hz, cuya amplitud es el 22% del pico de referencia. El décimo pico aparece a 957,3 Hz, cuya amplitud es el 16% del pico de referencia. El décimo primer pico aparece a 1 137,3 Hz, cuya amplitud es el 10% del pico de referencia.

De las tablas 1 al 7, se puede verificar que el orden de amplitudes máximas varía, como también varía la razón de amplitudes entre ellas; para analizar si existe relación entre dos señales discretas, se utiliza el coeficiente de correlación de Pearson (r_{12}). El coeficiente de Pearson, geométricamente determina el coseno del ángulo entre los vectores n dimensionales desplazados respectos a sus centro de masas, Utilizando el coeficiente de correlación de Pearson obtenemos los resultados que se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Coeficiente de Pearson comparando la señal de estado regular con cada uno de los estados de falla para el caso 5.

Frecuencia (Hz)	Amplitud normalizada (u.a.)
1	0,3067
2	0,457
3	0,37235
4	0,41982
5	0,41038
6	0,57364

4 Conclusiones

En general es posible utilizar la técnica propuesta para diagnosticar fallas en los embobinados de los motores eléctricos, utilizando el espectro de frecuencia del ruido acústico, porque las diferencias son notables entre el espectro del motor sano y los demás casos de fallas provocadas. De la tabla 1 se tienen las siguientes conclusiones:

El espectro de frecuencia del motor sano, caso 0, presenta nueve picos claramente diferenciados.

El espectro del motor sano, se diferencia del espectro del caso 1, en que la razón entre las amplitudes de los picos a las frecuencias de 1 018 Hz y 1 138 Hz se invierten.

El espectro del motor sano, se diferencia del espectro del caso 2, en que la razón entre las amplitudes de los picos a las frecuencias de 180 Hz y 240 Hz se invierten.

El espectro del motor sano, se diferencia del espectro del caso 3, en que la razón entre las amplitudes de los picos a las frecuencias de 1 017 Hz y 1 138 Hz se invierten.

El espectro del motor sano, se diferencia del espectro del caso 4, en que la amplitud del pico que corresponde a 240 Hz pasa de una altura de 46% al 89% respecto a la amplitud del pico de referencia.

El espectro del motor sano, se diferencia del espectro del caso 5, en que las amplitudes de los picos a las frecuencias de 180 Hz, 240 Hz y 1 018 Hz superan en más del doble que la amplitud del pico de referencia. El espectro del motor sano, se diferencia del espectro del caso 6, en que las amplitudes de los picos a las frecuencias de 180 Hz, 240 Hz y 1 018 Hz superan en más del 30% que la amplitud del pico de referencia.

De los coeficientes de Pearson, podemos afirmar que para un valor menor a 0,57634, se puede afirmar que se ha producido una falla en uno de los devanados.

Agradecimientos

El presente trabajo se hizo posible gracias a la subvención de la Facultad de Ingeniería Eléctrica y Electrónica de la Universidad Nacional de Ingeniería, a la fábrica DELCROSA quienes proporcionaron el motor a costo rebajado, al señor Fernando Vidal técnico de motores eléctricos, al Ing. Ubaldo Rosado Aguirre, quien desinteresadamente facilitó el uso las instalaciones del laboratorio de Ingeniería Eléctrica FIEE UNI.

1. Frajedas Ordax, Alvaro, Aplicación de la técnica de estimación espectral MUSIC y de la Transformada de Park para la detección de fallos en motores de inducción. Tesis para obtener el grado de Ingeniero Electricista. Escuela de Ingenierías Industriales. Universidad de Valladolid. Valladolid. Julio 2016.
2. Joshua E. Siegel, Rahul Bhattacharyya, Sumeet Kumar, Sanjay E. Sarma, Engineering Applications of Artificial Intelligence. 66 (2017) 104?112
3. Medrano-Hurtado Zulma Yadira, Ingeniería Investigación y Tecnología, volumen XVII (número 1), enero-marzo 2016: 73-85 ISSN 1405-7743 FI-UNAM
4. Palomino Marín, Evelio, La medición y el análisis de vibraciones en el diagnóstico de máquinas rotatorias. Centro de Estudios Innovación y mantenimiento. 1997. Cuba.
5. Delgadillo Olivera, Luis Antonio, Diagnóstico del mantenimiento a motores de Jaula de ardilla aplicando tecnología de termografía infrarroja. Tesis para obtener el título de Ingeniero Electricista. Instituto politécnico nacional. México. Mayo 2013.
6. Pérez Jorge, Ramos Oscar, Urquiza Alan y otros, Centro de investigación y transferencia en acústica. Mecánica computacional. Vol XXXI. Págs 4029-4045. 2012. Argentina
7. Paz Alejandro, Oslinger José, Palacios Jairo, Ing. Universidad Bogotá. Colombia. 18(1): 141-158, enero-junio de 2014. ISSN 0123-2126.
8. A. Glowacz., Measurement Science Review, Volume 14, No. 5, 2014
9. A. Glowacz., Archives of electrical engineering. Vol 65(4), pp. 733-744 (2016)
10. Damian María, García Arturo, Detección de falla de desbalance mecánico en motores de inducción por medio de sonido. Revista de divulgación científica Jóvenes en la Ciencia. Vol. 2 no 1. Verano de la Investigación Científica, 2016.
11. Iorgulescu M., International Journal on Technical and Physical problems of Engineering. December 2010. Issue 5. Volume 2. Number 4. Pages 69-73.
12. Klever Fabián Juca Vivar, Identificación de espectros acústicos en motores de combustión interna a través del análisis en tiempos cortos. Tesis para obtener el grado de Ingeniero Mecánico Automotriz. Cuenca, Febrero 2015. Universidad Politécnica Salesiana.
13. M. Iorgulescu, International Journal on Technical and Physical Problems of Engineering, December 2010 Issue 5. Volume 2. Number 4 Pages 69-73. ISSN 2077-3528
14. Pramod Sharma y Neelam Saraswat, Journal of Innovative research in electrical, electronics, instrumentation and control engineering. Vol. 3, Issue 5, May 2015.

Películas delgadas a base de Carbono Amorfo dopadas con Boro crecidas mediante RF Magnetron sputtering

J. L. Ampuero[†], M. A. Acevedo, N. Z. Calderon, S. Ponce, A. La Rosa Toro y B. R. Pujada

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima, Perú.

[†]jampuerotorres@gmail.com

Recibido el 3 de Noviembre del 2017; aceptado el 30 de Noviembre del 2017

Películas delgadas de carbón tipo diamante dopadas con boro (B-DLC) fueron depositadas usando la técnica RF magnetron sputtering sobre substratos de vidrio y silicio en una atmósfera combinada de argón y acetileno (C_2H_2). Se estudió la influencia de la variación del flujo de acetileno (C_2H_2) y de la potencia de la fuente RF. Las técnicas usadas para el análisis de las muestras fueron espectroscopía Raman, espectrofotometría UV-visible y difracción de rayos X, a partir de lo cual se concluyó que todas las muestras tienen una estructura amorfa. Además, la disminución de la concentración de acetileno provoca una reducción en la relación I_D/I_G , lo que incrementa los enlaces sp^3 en la películas delgadas de B-DLC. De la medida de transmitancia se obtuvo los band gap ópticos de las tres muestras, los cuales son 3,48, 3,25 y 3,16 eV, respectivamente, los índices de refracción (n) obtenidos son 1,14, 1,34 y 1,57. Finalmente los espesores de las películas delgadas de B-DLC son 267, 251 y 303 nm.

Palabras Claves: Diamond like carbon, Películas Delgadas, Pulverización Catódica.

Boron-doped diamond like carbon thin films were deposited using RF magnetron sputtering on glass and silicon substrates, using an atmosphere of argon and acetylene (C_2H_2). We study the influence of the variation flow of acetylene (C_2H_2) and the power of RF source power. All the samples were characterized by Raman spectroscopy, UV-Visible spectroscopy and X-ray diffraction. X-ray diffraction analysis says that all the samples were amorphous, and with Raman spectroscopy it was obtained that the decrease of acetylene concentration causes a reduction in I_D/I_G ratio, which increases the sp^3 bonds in the thin films of B-DLC. From transmittance measurements the following results were obtained, the optical band gap of the three samples are 3,48, 3,25 and 3,16 eV, respectively, then the refractive indices (n) are 1,14, 1,34 and 1,57, and finally the thicknesses of the B-DLC thin films are 267, 251 and 303 nm.

Keywords: Diamond like carbon, Thin films, RF magnetron sputtering.

1 Introducción

Películas delgadas de diamond-like carbon (DLC) están siendo investigadas debido a su aplicación como recubrimientos protectores debido a sus propiedades tribológicas, tales como alta dureza, resistencia al desgaste y la corrosión, ópticamente transparente en la región del visible y el infrarrojo [1-4]. Dichas propiedades dependerán del método y de las condiciones a las cuales se realizó el recubrimiento. Las técnicas usuales para obtener DLC son PECVD (Plasma enhanced chemical vapor deposition), DCMS (direct current magnetron sputtering), RFMS (radio frequency magnetron sputtering), CAD (cathodic arc deposition), MSIBD (mass-selected ion beam deposition), pulsed laser deposition. Cada una de las técnicas tienen sus ventajas y desventajas como en la razón de crecimiento, calidad de la película y uniformidad. Además, como el DLC es amorfo se puede incorporar otros elementos fácilmente, para mejorar sus propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas, como por ejemplo, nitrógeno, boro, fósforo, yodo, flúor y elementos metálicos. Al incorporar Ti, Cr, W en la matriz de DLC [5-7], el estrés disminuye, por lo

que mejora la adherencia al sustrato y el coeficiente de desgaste abrasivo disminuye. El DLC posee alta resistividad, por lo que adicionando boro conduce a un aumento en la conductividad eléctrica, la cual se puede usar en aplicaciones electrónicas [10, 11].

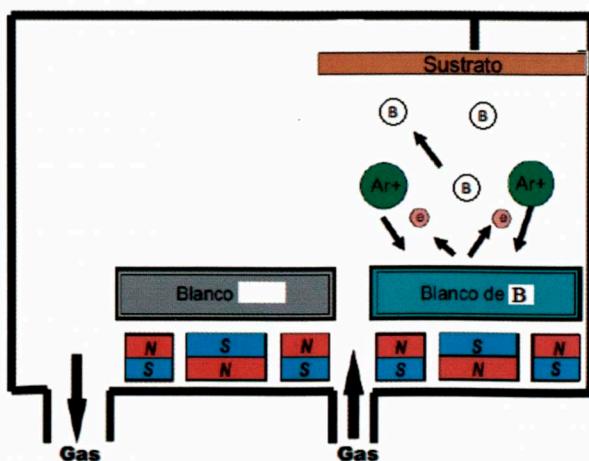
2 Procedimiento Experimental

Las películas delgadas de DLC dopadas con boro fueron crecidas mediante la técnica RF magnetron sputtering en un ambiente combinado de argón y acetileno sobre substratos de vidrio y silicio en la orientación (100). Las películas delgadas de DLC se obtiene a partir de disociar el acetileno y el dopaje con boro se realiza pulverizando un blanco de boro con una pureza del 99,99 %. La limpieza de los substratos de vidrio y silicio se hizo por ultrasonido a los cuales se les sumergió en alcohol durante un tiempo de 6 minutos. En la tabla 1 se muestran los parámetros de crecimiento de las películas delgadas de DLC dopadas con boro.

Tabla 1. Parámetros de sputtering

Muestra	1	2	3
Potencia (W)	70	70	70
Flujo de C_2H_2 (sccm)	0,9	0,7	0,5
Flujo de Ar (sccm)	6,0	6,0	6,0
Tiempo (min)	25	25	25

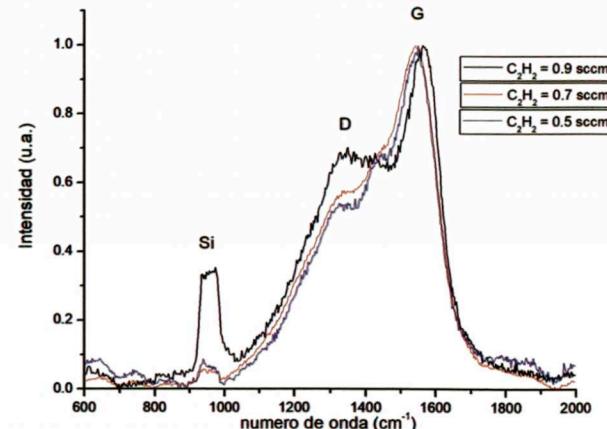
Las muestras de DLC dopadas con boro fueron analizadas mediante difracción de rayos X usando un difractómetro Brucker con un radiación monocromática $CuK\alpha$ de $\lambda = 0,154060$ nm y una geometría Bragg-Brentano para obtener las fases y verificar si la muestra es cristalina o amorfa. También se realiza la espectroscopía Raman para identificar los picos característicos del carbono con la cual podemos conocer si las películas son del tipo DLC. La espectofotometría UV-visible se realiza mediante un espectrofotómetro UV-visible de la marca Shimadzu en un rango de longitud de onda de 190 a 1100 nm para obtener el espesor y el band gap óptico.

**Figura 1.** Disposición del sustrato y el blanco de Boro.

3 Resultados

El estudio que se realizó en las películas delgadas de B-DLC fue observar el efecto de variar el flujo de acetileno (C_2H_2) a una potencia RF constante de 70W, manteniendo constante el flujo de Argón (6 sccm) y con un tiempo de crecimiento de 25 min. Todos los espectros tienen una banda ancha que va desde 600 a 2000 cm^{-1} que se presenta con un pico G alrededor de 1556 cm^{-1} y un pico D alrededor de 1391 cm^{-1} (ver Figura 2). Los picos D y G son muy amplios, lo que es típico de las estructuras de carbón amorfó para las muestras de 0,5 y 0,7 sccm. Mientras que para la muestra de 0,9 sccm el pico D empieza a separarse del pico G, lo que indicaría que el carbono empieza a tener una estructura de grafito, además que el pico G se desplaza hacia mayor frecuencia. De acuerdo con Tamor, el desplazamiento de la posición del pico G desde la alta frecuencia Raman hasta la baja frecuencia Raman corresponde a un aumento del contenido de enlaces de carbono sp^3 [9]. Según la Figura 2 no hay una variación considerable en el espectro Raman para la muestra 2 y 3, lo que sugiere que el aumento

en acetileno no modifica significativamente los modos de vibración del carbono. Investigaciones previas [8] informaron que la relación del área integral en los picos D y G, I_D/I_G , está estrechamente relacionado con la relación sp^2/sp^3 en la películas de DLC, que es un factor muy importante para determinar las propiedades de las películas basadas en DLC. El espectro Raman puede deconvolucionarse en una banda G y banda D mediante una simulación de línea gaussiana donde la línea ajustada concuerda bien con los datos experimentales. Los valores de I_D/I_G obtenidos a partir de las simulaciones de líneas gaussianas para todas las muestras se enumeran en la Tabla 2. Como se muestra en la Tabla 2, la película de la muestra 1 tiene una relación I_D/I_G más alta que las muestras 2 y 3, la relación I_D/I_G se reduce con la disminución del flujo de acetileno, lo que indicaría que a menor I_D/I_G , mayor es la concentración de sp^3 en relación al de sp^2 , lo que concuerda con otros autores en los espectros Raman, por lo que la disminución de acetileno induce un aumento de carbono tipo sp^3 en las películas B-DLC.

**Figura 2.** Espectros Raman de B-DLC variando el flujo de C_2H_2 .**Tabla 2.** Relación entre los picos D y G variando C_2H_2 .

Flujo de C_2H_2 (sccm)	I_D/I_G
0,9	3,73
0,7	2,95
0,5	1,07

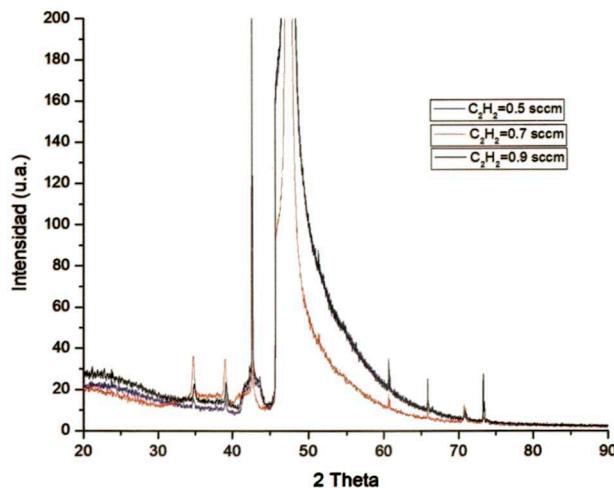


Figura 3. Difracción de rayos X de B-DLC variando el flujo de C_2H_2 .

Los difractogramas mostrados en la Figura 3 muestran que no hay picos correspondientes a la muestra, lo que indicaría que las muestras de B-DLC tienen una estructura amorfa. Sólo se muestran picos correspondientes al sustrato. Además, no se muestran picos anchos correspondientes a la estructura amorfa, lo que indicaría que las muestras tienen poco espesor. Cheng reportó que no hay picos de difracción para películas obtenidas mediante ion beam sputtering de un target de B_4C para temperaturas del sustrato menores a $100^\circ C$ [15].

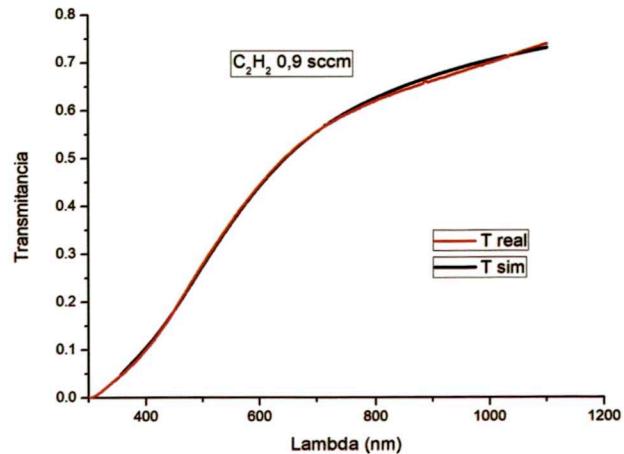


Figura 5. Comparación de la transmitancia real y simulada de C_2H_2 a 0,9 sccm.

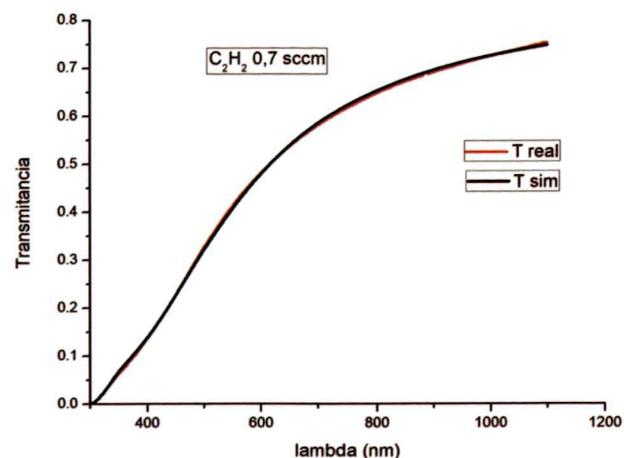


Figura 6. Comparación de la transmitancia real y simulada de C_2H_2 a 0,7 sccm.

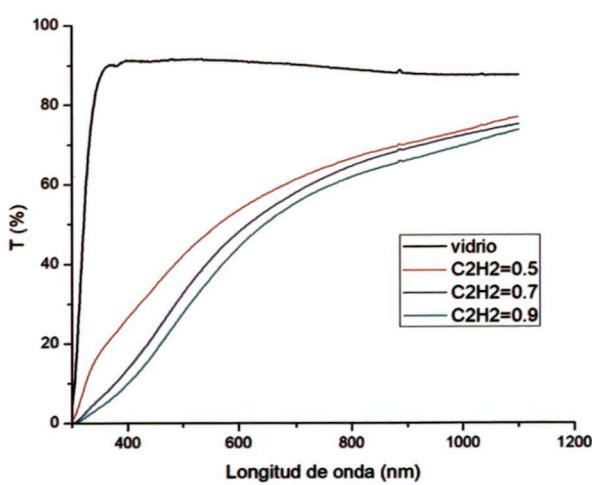


Figura 4. Transmitancia de las muestras 1, 2 y 3.

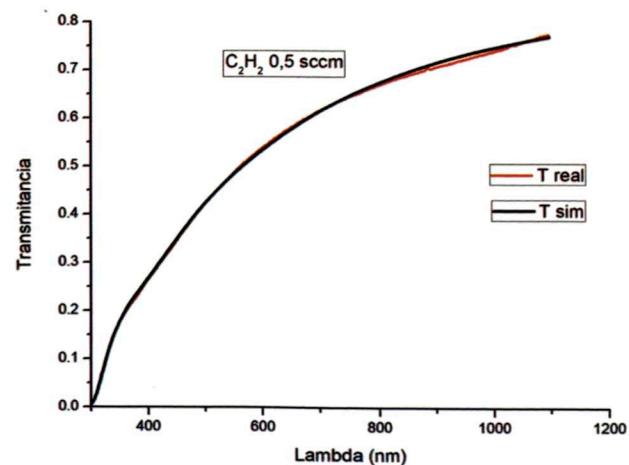


Figura 7. Comparación de la transmitancia real y simulada de C_2H_2 a 0,5 sccm.

Los espectros de transmitancia se muestran en la Figura 4, a las cuales se las a sustraído la transmitancia del sustrato de vidrio. Todas las muestras de B-DLC muestran una alta transparencia en la región visible e infrarrojo cercano. De la Figura 4 también se aprecia que el vidrio posee una gran absorción para un rango menor de 400 nm, en comparación con las películas delgadas que poseen una absorción más en el rango de 400 a 750 nm. Comparando las películas delgadas se observa que al aumentar la concentración de acetileno de 0,5 a 0,7 sccm, la absorción también aumenta de manera muy notoria, mientras que en la variación de acetileno de 0,7 a 0,9 sccm la absorción presenta un mínimo aumento.

Mediante el uso de los espectros de transmitancia se estimaron el espesor y el band gap para las películas delgadas, los resultados se muestran en la Tabla 3. El band gap óptico se estimó usando la relación conocida como Tauc plot:

$$(\alpha h\nu)^{0,5} = A(h\nu - Eg)$$

De esta gráfica al hacer que $(\alpha h\nu)^{0,5} = 0$ se obtiene $Eg = h\nu$, el band gap. De la Tabla 3 se observa que al aumentar el flujo de acetileno de 0,5 sccm a 0,7 sccm el espesor disminuye, mientras que para el flujo de acetileno 0,7 sccm a 0,9 sccm la variación del espesor de las películas delgadas no es considerable. Por lo que se obtiene que todas las películas presentan espesores entre 200 - 300 nm, lo cual es coherente con el difractograma. Además, al aumentar el flujo de acetileno de 0,5 sccm a 0,7 sccm el band gap disminuye considerablemente, mientras que de 0,7 sccm a 0,9 sccm el band gap tiene una ligera disminución.

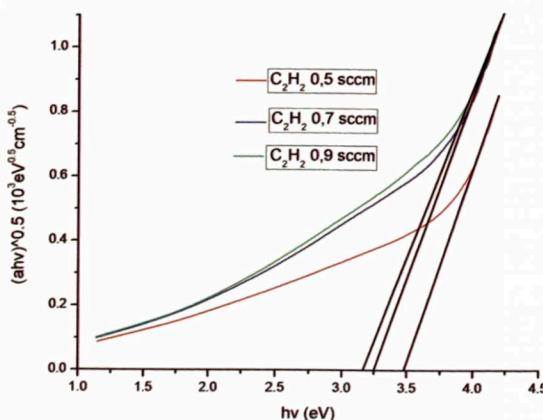


Figura 8. Grafica Tauc de las tres muestras de la cual se obtiene el band gap óptico.

Tabla 3. Valores estimados del espesor y el band gap óptico.

	muestra 1	muestra 2	muestra 3
d (nm)	267	251	303
E_g (eV)	3,16	3,25	3,48

4 Discusiones

De acuerdo con He et al., [12], y Ahmad y Alsaad [13], la incorporación de boro en bajas concentraciones en el DLC promueve la formación de enlaces sp^3 . Sin embargo, Pu et al., reporto que la incorporación del boro con una concentración mayor a 26,9% en películas delgadas de DLC libres de hidrógeno crecidas mediante rf magnetron sputtering disminuye los enlaces sp^3 , en la cual los átomos de boro facilitan la formación de enlaces sp^2 , por lo que es necesario una mayor investigación para aclarar el efecto de la incorporación del boro en el DLC [14] y la influencia de variar el flujo de acetileno.

5 Conclusiones

Las películas delgadas DLC dopadas con boro se depositaron utilizando la técnica RF magnetron sputtering en la cual se varió el flujo de acetileno (C_2H_2). La estructura y propiedades de las películas B-DLC se obtuvieron mediante espectroscopía Raman y caracterización óptica. De la espectroscopía Raman se concluye que la disminución de la concentración de acetileno provoca una reducción en la relación I_D/I_G , lo que significa un incremento de los enlaces sp^3 en la películas delgadas haciéndolas más cercanas a la estructura del diamante. Mediante caracterización óptica de las películas delgadas de B-DLC se estimó el band gap de energía. La disminución de la concentración de acetileno genera un aumento en el gap de energía fomentando un comportamiento semiconductor en la película delgada. Además, todas las películas tienen un espesor entre 200 - 300 nm.

Agradecimientos

N. Z. Calderón y S. Ponce agradecen por la beca de Maestría dentro del convenio Nro.167-2015 FONDECYT-UNI.

1. J. Robertson, Progress in Solid State Chemistry, vol. 21, p. 199, 1991.
2. G. Capote, L. Jacobsohn, M. Michel, C. Lepienski, A. Vieira and D. Franceschini, Diamond and Related Materials, vol. 16, p. 616, 2007.
3. H. X. Li, T. Xu, J. M. Chen, H. D. Zhou, and H. W. Liu, Applied Surface Science, vol. 227, p. 364, 2004.
4. J. Angus and C. Hayman, Science, vol. 241, p. 913, 1988.
5. K. Bewilogua, R. Wittorf, H. Thomsen, and M. Weber, Thin Solid Films 447, 142 (2004).
6. J. Cui, L. Qiang, B. Zhang, X. Ling, T. Yang, and J. Zhang, Appl. Surf. Sci. 258, 5025 (2012).
7. Q. Wang, F. Zhou, Z. Zhou, Y. Yang, C. Yan, C. Wang, W. Zhang, L. K. Y. Li, I. Bello, and S. T. Lee, Diam.

- Relat. Mater. 25, 163 (2012).
8. J. Robertson, Materials Science and Engineering R 37:129-281 (2002).
9. M.A. Tamor , W.C. Vassell, Journal of Applied Physics (1994).
10. A. Sikora, O. Bourgeois, J.C. Sanchez-Lopez, J.-N. Rouzaud, T.C. Rojas, A.-S. Loir, J.-L. Garden, F. Garrelie, C. Donnet, Thin solid films 518: 1470-1474.
11. C. Ronning, U. Griesmeier, M. Gross, H.C. Hofsäss, R.G. Downing, G.P. Lamaze, Diamond and Related Materials 4: 666-672
12. X.M. He, K.C. Walter, M. Nastasi, Journal of physics. Matter 12: L183-L189.
13. A.A. Ahmad, A.M. Alsaad, Bull. Mater, Sci 30: 301-308.
14. J.C. Pu, S.F. Wang, C.L. Lin, J.C. Sung, Thin Solid Films 519: 521-526.
15. H.Y. Cheng, J. Wang, H. Yang, W.Z. Li, H.D. Li, Surface and Coatings Technology 128-129: 329-333.

Implementación y calibración de un sistema para la adquisición y análisis de imágenes hiperespectrales

Ronald Barrientos, Leonardo Chevez, Héctor Loro[†]

¹Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú

[†]hloro@uni.edu.pe

Recibido el 4 de Diciembre del 2017; aceptado el 20 de Diciembre del 2017

El estudio de materiales requiere del uso de diversas técnicas que permitan comparar resultados. En particular se buscan técnicas que nos permitan caracterizar un objeto de estudio de forma rápida, menos costosa, simple y que abarquen áreas extensas generando la menor cantidad de daño posible a la muestra en estudio. En este trabajo se muestra la implementación y el uso de una cámara hiperespectral para la caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos, montados sobre una plataforma en movimiento con velocidad controlada por computadora, usando su reflectancia en el infrarrojo cercano. El trabajo incluye la calibración de la cámara hiperespectral, la implementación de un sistema mecánico que permite el registro de las imágenes hiperespectrales así como su aplicación al estudio de hojas frescas y secas, un durazno en descomposición y también tierra con y sin petróleo. Estos ejemplos se muestran con la finalidad de iniciar futuros temas de investigación en diferentes áreas que van desde la agricultura, estudio de materiales inorgánicos así como la contaminación ambiental. Los resultados obtenidos muestran un prometedor campo de investigación que permitirá abrir nuevas líneas de investigación.

Palabras claves: Imágenes hiperespectrales, reflectancia, espectroscopía.

The study of materials requires the use of various techniques that allow results to be compared. In particular, we look for techniques that allow us to characterize an object of study in a fast, less expensive, simple way and that encompasses large areas, generating as little damage as possible to the sample under study. In this paper we show the implementation and use of an hyperspectral camera for the characterization of organic and inorganic materials, using its reflectance in the near infrared range, in a motion system with speed controlled by computer. The work includes calibration of a hyperspectral camera, the implementation of a mechanical system that allows the recording of hyperspectral imaging and their application to the study of fresh and dried leaves, a decomposed peach as well as earth with and without oil. These examples are shown in order to initiate future research topics in different areas ranging from agriculture, study of inorganic materials as well as environmental pollution. The results obtained show a promising field of research that will open new lines of research.

Keywords: Hyperspectral imaging, reflectance, spectroscopy.

1 Introducción

Las imágenes hiperespectrales son espectros de reflexión de un cuerpo las cuales se pueden utilizar para caracterizar compuestos complejos. En particular las imágenes en el infrarrojo cercano (NIR) son una fuente de información que puede ser usada para la caracterización tanto de sustancias orgánicas como inorgánicas susceptibles en el rango infrarrojo cercano [1][2][3][4]. Este tipo de curvas son conocidas como firmas espectrales y son la huella digital del elemento en estudio. Reconocer un agente contaminante, encontrar algún tipo de mineral valioso, diferenciar tipos de alimentos y saber su estado de descomposición, diferenciar vegetación fresca, sana y su abundancia, diferenciar tipos de vegetación, entre otros son algunos casos donde se puede usar la técnica de imágenes hiperespectrales.

Caracterizar una muestra es frecuentemente un

trabajo muy complejo, ya que requiere de la aplicación de muchas técnicas físicas, químicas, computacionales, etc., que necesitan varias horas de trabajo, mucho dinero y mano de obra calificada especialmente cuando se requieren analizar grandes muestras que involucran un área extensa de territorio. Otro problema es que a menudo la caracterización puede dañar completa o parcialmente nuestro objeto de estudio. Por lo tanto es de suma importancia tener herramientas que nos permitan caracterizar un objeto de estudio de forma rápida, menos costosa, simple y que abarque áreas cada vez mayores generando la menor cantidad de daño posible sobre esta última.

Dentro de las técnicas de caracterización de materiales se ha reportado recientemente en la literatura científica se observa un fuerte interés en la técnica de caracterización usando imágenes hiperespectrales [1]. Esta técnica consiste en la adquisición de información espacial y espectral de la radiación que regresa de

una superficie para su posterior procesamiento. La información espacial está relacionada con el tamaño de los pixeles y su posición. La información espectral está relacionada con el número de bandas o longitudes de onda de la radiación que es captada. Esta técnica tiene aplicaciones en la agricultura, forestal, monitoreo de océanos, geología, medio ambiente, asuntos militares, etc.[2].

En nuestro país se han reportado trabajos de imágenes hiperespectrales en el rango visible y no se han encontrado trabajos usando cámaras hiperespectrales en el NIR. Las imágenes hiperespectrales en el infrarrojo dan una abundante información que permite caracterizar una gran variedad de muestras orgánicas e inorgánicas. En particular en nuestro país existe un fuerte interés por estudiar plantas y minerales lo que convierte a las cámaras hiperespectrales en herramientas de valioso apoyo en el estudio de estos materiales.

En este trabajo se muestra la implementación de una cámara hiperespectral para lo cual se ha construido un sistema de desplazamiento controlado por computadora de las muestras a analizar. También se incluye la etapa de calibración de una cámara hiperespectral marca RESONON modelo PIKA NIR 320. Las imágenes que se registran en esta cámara requieren una normalización con el fin de tener una cuantización de la reflectancia de las muestras estudiadas. Esto se realiza usando una superficie de Teflón de reflectancia conocida. La información obtenida consiste en 168 bandas cada una asociada a una longitud de onda entre 900 nm y 1700 nm que registran la intensidad de la reflectancia de la superficie en estudio. Estos datos son analizados con softwares que manejan datos multivariados, donde nuestro elemento base es un pixel con 168 componentes o variables. Se muestran unas primeras aplicaciones del uso de la cámara. En primer lugar se muestran imágenes en el infrarrojo cercano de una hoja fresca y una hoja seca, un durazno en descomposición, así como de tierra con y sin petróleo.

2 Imágenes Hiperespectrales. Dimensión espacial y espectral

Las imágenes hiperespectrales consisten de una gran colección de imágenes de un mismo objeto en estudio, cada una asociada a una longitud de onda que se refleja de un objeto de estudio y que es captada por un sensor. Las longitudes de onda son muy próximas, obteniendo así una curva casi continua de reflexión de radiación y longitud de onda. Esta colección de imágenes puede representarse como un arreglo numérico de 3 dimensiones (x, y, λ) donde las fila x , y columna y se relacionan con las coordenadas espaciales, y λ con la longitud de onda de la radiación como se observa en la figura 1 [5]. Por la forma tridimensional de los datos de la imagen hiperespectral, también se le llama comúnmente

hipercubo [6][7][8][9][10].

Cada elemento de este hipercubo (pixel) guarda la firma espectral de una pequeña área ubicadas en (x, y) . En general las imágenes hiperespectrales tienen más de cien bandas y la posibilidad de expresar a un pixel como un espectro de análisis.

Este trabajo se desarrolla en base a imágenes en el rango infrarrojo (NIR) cercano.

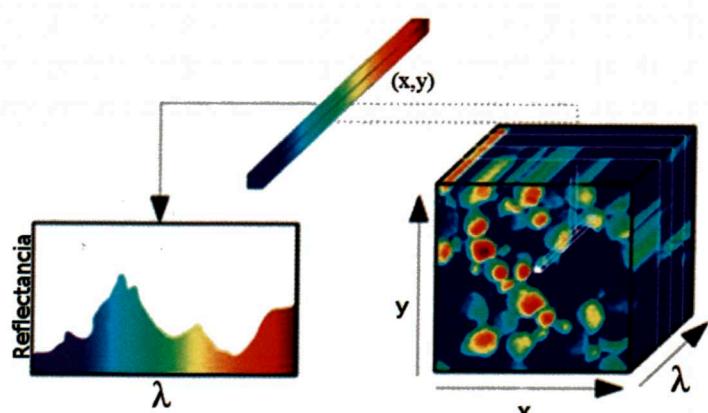


Figura 1: Una imagen hiperespectral representada como un cubo 3D. El espectro de un punto en el cubo espectral se ilustra como una localización espacial (x, y) .

El sensor usado es generalmente un semiconductor fotovoltaico CCD(charge coupled device). Los materiales semiconductores más comunes son el silicio (Si), el germanio (Ge) y el arseniuro de galio Indio (InGaAs). Los sensores de silicio son mas sensibles a la radiación en el rango 400nm-1000nm. Los sensores de antimonio de indio (InSb), telururo de cadmio y mercurio (HgCdTe), el arseniuro de galio (InGaAs) son mas sensibles a la radiación dentro de los 1000nm-5000nm [6].

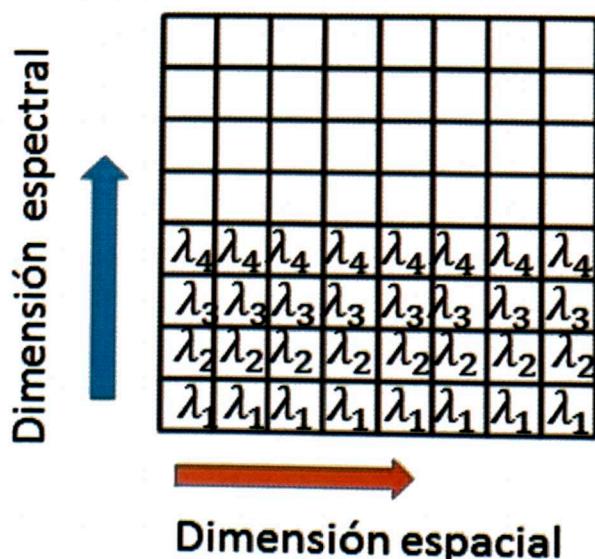


Figura 2: Posicionamiento de sensores en un arreglo 2D. A lo largo de una línea se tiene un mismo tipo de sensor. A lo largo de una columna se tienen diferentes tipos de sensores.

Una vía alterna para obtener más bandas en una imagen, es la Cámara de Escaneo Lineal (Line Scan Cámera). Esta cámara se encuentra fija y realiza un escaneo lineal sobre una plataforma móvil, que se encuentra iluminada por una fuente de luz, para formar las imágenes como un conjunto de líneas contiguas.

Este tipo de cámaras usa un sistema de dispositivos para la fijación de la luz reflejada, una rejilla de difracción o un prisma que separa las radiaciones en distintas bandas y un arreglo en 2 dimensiones de sensores para la captación de la radiación en las distintas bandas. La siguiente figura muestra el proceso de formación de una imagen.[6]

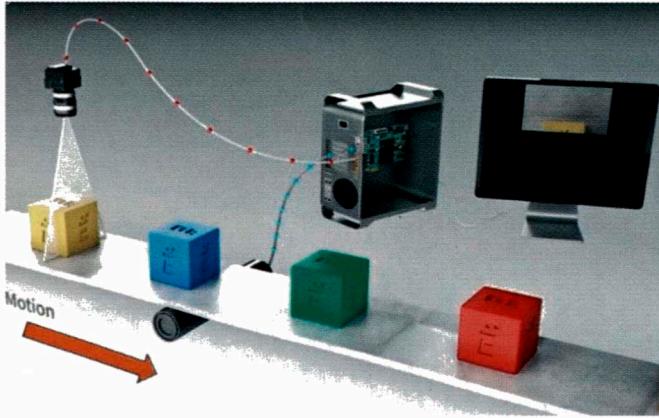


Figura 3: Proceso de escaneo. Las imágenes se forman mientras el escáner lineal hace un barrido sobre una muestra [6].

3 Sistema para el registro de imágenes hiperespectrales

La cámara hiperespectral usada en este trabajo es la cámara RESONON Modelo PIKA NIR 320, la cual trabaja en el rango espectral de 900nm-1700nm, con una resolución espectral de 4,9nm. Cuenta con 168 canales o longitudes de onda de trabajo y 320 canales espaciales. El rango de trabajo (en el infrarrojo cercano) la hace ideal para el estudio de materiales orgánicos así como para el estudio de minerales y elementos que contengan enlaces C-H [11].

La cámara es controlada por el Software SpectrononPro creado por la empresa Resonon y está orientado al registro y procesamiento de imágenes hiperespectrales obtenidas con las cámaras hiperespectrales de la misma empresa [12].

Para que la cámara opere con normalidad y genere imágenes hiperespectrales de forma adecuada necesitamos construir una serie de partes estructurales y electro-mecánicas. A su vez es necesario tener en cuenta algunas consideraciones técnicas para reducir el ruido y la distorsión de las imágenes.

El sistema completo de registro de imágenes en el

laboratorio se muestra en la figura 4 y está formado por:

1.- Soporte de aluminio y sistema mecánico, el cual consta de un sistema mecánico móvil donde van las muestras. Esta montada sobre una base pesada de metal. También sobre la base se ubica un tubo rectangular de aluminio que sirve de soporte para la cámara hiperespectral y el sistema de luces.

2.- Cámara hiperespectral, pieza fundamental del equipo, se encuentra montado sobre el soporte de aluminio a unos 30 centímetros de la parte superior del sistema mecánico. La cámara hiperespectral es controlada mediante el software SpectrononPro desde una PC.

3.- Sistema de Luces, usado como fuente luminosa para las muestras de análisis. Formado por 4 luces dicroicas que van sobre unas rieles en forma rectangular.

4.- Sistema de control electrónico del motor a pasos el cual consta principalmente de un driver de motor a pasos y un hardware Arduino programable.

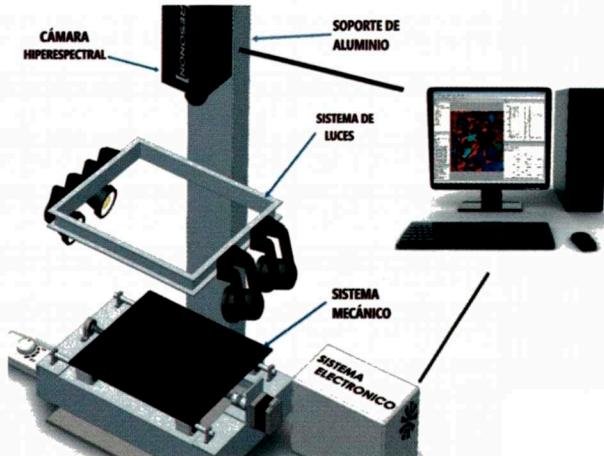


Figura 4: Sistema hiperespectral de laboratorio. Este sistema es el encargado de tomar las imágenes hiperespectrales.

La Figura 5 muestra la conexión del sistema electrónico, las conexiones del driver drv8825, del Arduino UNO, del motor a pasos y del switch de 3 tiempos[13][14] .

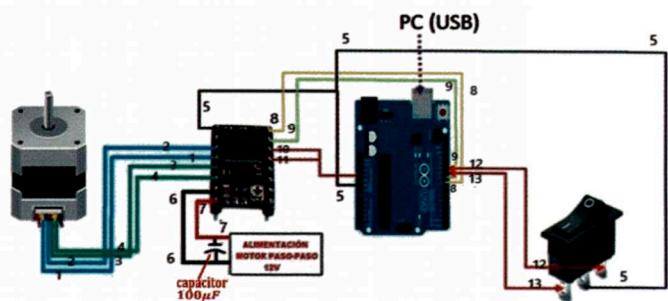


Figura 5: Conexión del sistema electrónico que se encarga de suministrar la energía al motor a pasos y controlar su velocidad.

4 Calibración del sistema

Conectada la alimentación de la cámara, se conecta el cable de transmisión de datos entre la cámara y la PC. Luego se ejecuta el programa SpectrononPro y se espera el reconocimiento de la cámara hiperespectral. Una vez verificado que el sistema electrónico se encuentre conectada a la PC se ejecuta el programa diseñado en el software Arduino. La figura 6 muestra la serie de pasos a seguir para tener el sistema calibrado [12].



Figura 6: Esquema de calibración que describe los pasos a seguir antes del registro de las imágenes.

4.1 Calibración de los sistemas mecánico y electrónico

Las piezas mecánicas y estructurales sobre la plataforma de manera que el escaneo lineal sea perpendicular. Se debe verificar que las imágenes no sean distorsionadas por las vibraciones.

El sistema electrónico controla la corriente suministrada al motor (drv 8825) y su velocidad de revolución. Si el suministro de energía no es óptima o la velocidad de revolución no es la adecuada el motor empieza a vibrar. Esta vibración produce distorsión en las imágenes. La calibración del driver drv 8825 se mantiene encendido el sistema electrónico, luego se ajusta el tornillo regulador del driver, hasta que el voltaje entre tierra y el tornillo sea de 0.7V [13][14][15].

Para controlar la rapidez de la plataforma se usa el software Arduino en la PC. donde se regula el tiempo entre cada giro (delay) para que la mesa se mueva aproximadamente a 2,5 cm/seg [12].

4.2 Calibración de la cámara

la calibración de la cámara radica principalmente en el enfoque del objetivo de la lente. Para conseguir un enfoque óptimo se coloca primero sobre la plataforma la hoja de calibración (figura 7a) y a continuación se hace click en el botón “F” de la interfaz de Spectronon Pro mostrado en la figura 7 b.

Luego se gira el anillo de enfoque del objetivo de la cámara hasta que se visualiza en la pantalla de la PC unas franjas grises verticales paralelas bastante definidas como se observa en la figura 7c [12].

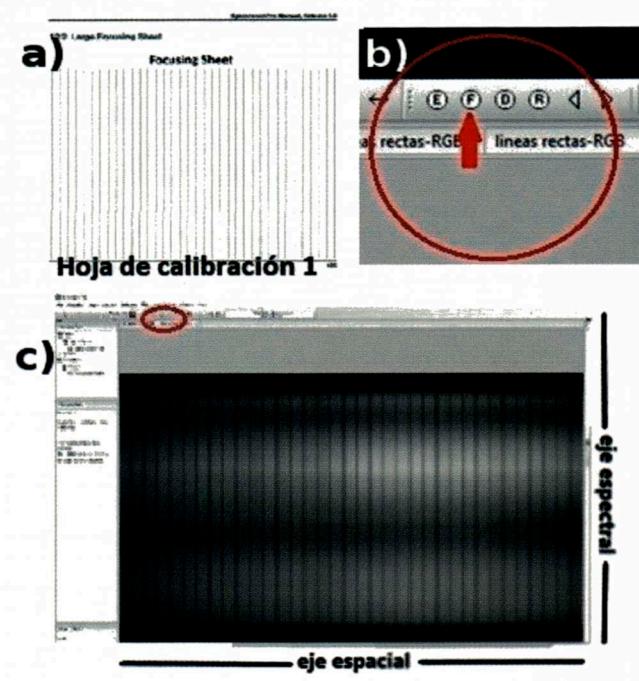


Figura 7: Elementos usados en la calibración del objetivo de las lentes. a) Hoja de calibración. b) Botón “F”. c) Enfoque de la cámara sobre la hoja de calibración.

4.3 Calibración del sistema de luces

Las luces deben regularse para evitar la saturación de las imágenes hiperespectrales lo cual se presenta debido a la saturación de los sensores de la cámara.

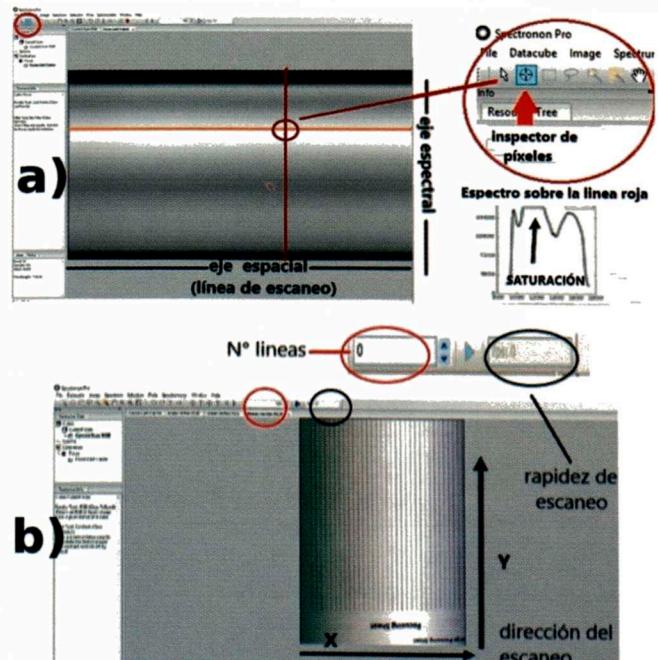


Figura 8: Algunas herramientas del SpectrononPro usadas para la regulación de la luz. El inspector de pixeles se ubica en el punto de interés. El espectro muestra una región saturada.

Esta saturación produce un brillo excesivo que se mostrara como una zona de brillo constante y de maximo valor. Para empezar, nuevamente hacemos click sobre el botón “F”, seguidamente ponemos una plancha de teflón sobre la plataforma, luego con el inspector de pixeles, figura 8, se hace un barrido sobre la imagen visualizada y se observan los espectros generados. La luz se ajusta hasta los espectros no aparezcan cortados como en la figura 8.

4.4 Consideraciones geométricas

El tamaño de la imagen está definida por sus dimensiones en x e y, la cual es fija en x con 320 pixeles, con una resolución espacial que depende de la altura a la cual se ubica la cámara.

El tamaño espacial de la imagen queda definida por el número de líneas o pixeles a lo largo del eje y que se asignen en el software SpectrononPro y se tiene la misma resolución que para el eje x. Por ejemplo para 500 líneas se genera una imagen hiperespectral de 320x500x168 pixeles. La Figura 9a muestra el parámetro número de líneas dentro del software SpectrononPro [12].

Asimismo se debe hacer un ajuste de la rapidez de escaneo con el fin de evitar las deformaciones en las imágenes registradas. La Figura 9b muestra el parámetro rapidez de escaneo dentro del software SpectrononPro. En esta figura también se muestra en la parte inferior algunas figuras deformadas.

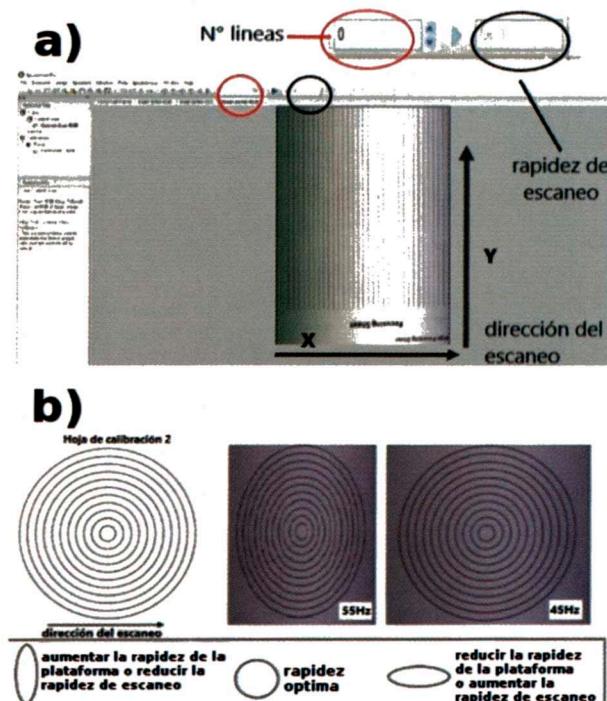


Figura 9: a) Asignación del número de líneas en SpectrononPro. b) Asignación de la velocidad de escaneo en SpectrononPro. En la parte inferior se presentan algunas consideraciones a tener en cuenta para conseguir la rapidez óptima[12].

4.5 Correcciones fundamentales del brillo antes de tomar una imagen

Para eliminar algunas señales que producen ruido o alteran los espectros de reflexión se deben hacer algunas mediciones previas cada vez que se enciende el sistema hiperepectral y se dispone a tomar imágenes de alguna muestra.

La primera medición es la corriente oscura (I_{oscura}). Esta corriente fluye en el detector cuando no hay fotones que inciden con los sensores fotosensibles de la cámara. Idealmente esta corriente debería ser cero. La corriente oscura contribuye con el ruido de la imagen.

Para medirla debemos de cubrir la lente de la cámara con su cobertor de seguridad y hacer click sobre el botón “D” del SpectrononPro como se muestra en la figura 10[12].

Asimismo debe medirse la referencia blanca (I_{blanca}) para ello se utiliza una superficie que sea muy reflectante en el rango electromagnético en que trabajamos. Usamos como superficie reflectante una plancha de teflón que ubicamos sobre la plataforma móvil y sin encender la plataforma hacemos click sobre el botón “R” como se muestra en la figura 10 [12].

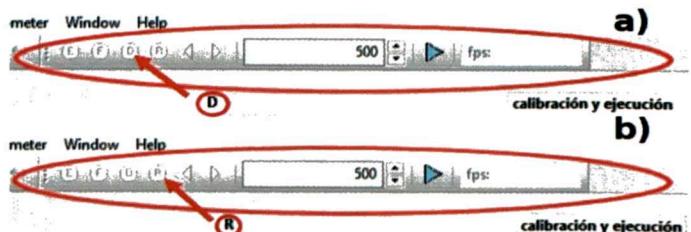


Figura 10: a) Botón para medir la respuesta a la oscuridad. b) Botón para medir la respuesta a la plataforma blanca.

Los datos de Intensidad de referencia que se registran son el resultado de la señal corregida teniendo en cuenta la referencia blanca (I_{blanca}) y la referencia oscura (I_{oscura}). La Intensidad de referencia (I_{ref}) se calcula de la siguiente forma[12] :

$$I_{ref} = \frac{I - I_{oscura}}{I_{blanca} - I_{oscura}}$$

5 Aplicaciones

Se registraron algunas imágenes hiperespectrales de algunos vegetales, compuestos inorgánicos así como hidrocarburos. Las muestras a estudiar se colocaron sobre la plataforma móvil del equipo. La plataforma móvil se desplazó a 2,5 cm/s para todas las muestras. Las lámparas de iluminación usadas fueron lámparas halógenas de 50 W de potencia y se colocaron a 20 cm de la plataforma. La potencia final de uso de las lámparas se ajustó para lograr imágenes que no estén saturadas.

El sistema de registro fue monitoreado por el Software SpectrononPro[12].

5.1 Registro de imágenes de una hoja fresca y seca

Se registraron imágenes hiperespectrales de una hoja fresca y una hoja seca con el fin de comparar la diferencia entre sus espectros hiperespectrales. La figura 11 muestra en primer lugar la imagen de las flores en falso color.

Para la presentación de la imagen en falso color se usaron las bandas R= banda 123, G=banda 83, B=banda 43. El registro en falso color de las reflectancias es una herramienta útil que permite diferenciar los objetos analizados. Las reflectancias registradas corresponden al rango NIR es decir no visible.

Las imágenes NIR muestran un marcado contraste entre la imagen de la hoja fresca y la hoja seca, es decir que a partir de las imágenes en NIR se puede distinguir entre vegetación fresca y vegetación seca lo cual puede resultar de utilidad al analizar grandes extensiones de terreno.



Figura 11: a) Hoja fresca. Parte superior, imagen convencional. Parte inferior imagen en el NIR en falso color. b) Hoja seca. Parte superior, imagen convencional. Parte inferior imagen en el NIR en falso color. Las imágenes en falso color corresponden a R= banda 123, G=banda 83, B=banda 43.

Las imágenes hiperespectrales también traen información de las reflectancias de las hojas estudiadas. En la figura 12 se muestran los espectros de relectancia (en u.a.) de una hoja fresca y una hoja seca se observa que sobre los 1440nm, la reflectancia de una hoja seca es más de 2 veces la reflectancia de una hoja fresca.

Esta longitud de onda puede ser un buen punto de referencia para identificar este tipo de vegetación en un

rastreo automatizado.

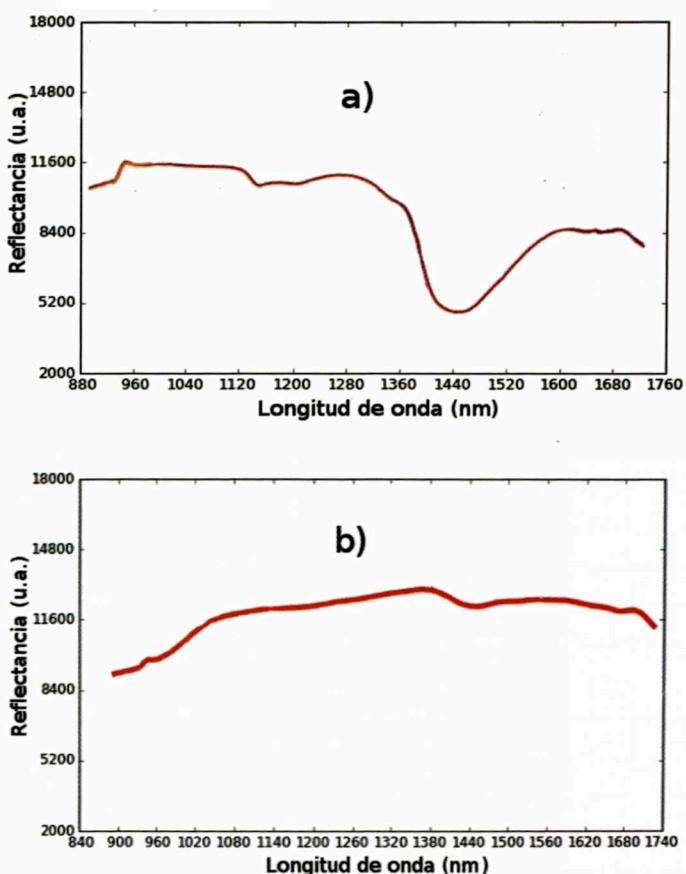


Figura 12: a) Espectro de reflectancia (en u.a.) de una hoja fresca. b) Espectro de reflectancia de una hoja seca.

Los espectros de reflectancia mostrados en la figura 12 corresponden a un pixel de la imagen hiperespectral de una hoja seca y una hoja fresca y muestran una marcada diferencia, observándose un valle en el espectro de hoja fresca que corresponde al agua, no presente en hoja seca.

5.2 Imágenes Hiperespectrales de un Durazno en descomposición.

En esta parte se estudian las imágenes hiperespectrales de un durazno en descomposición. El objetivo es identificar las diferencias entre los espectros de reflexión de un durazno descompuesto y otro no descompuesto.

La descomposición de un durazno trae consigo la aparición de nuevos elementos en el durazno descompuesto por lo que es de esperarse un cambio en sus imágenes hiperespectrales. La figura muestra la imagen convencional de un durazno al primer dia de ser cortado por la mitad (figura 13a) al séptimo día de ser expuesto al aire libre (figura 13b).

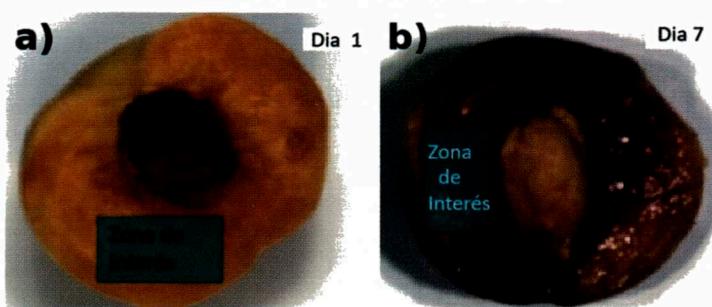


Figura 13: Imágenes de la mitad de un durazno a) al primer luego de ser expuesto al aire libre y b) al séptimo día de ser expuesto al aire libre. Los rectángulos señalan las zonas de interés analizadas

De estas imágenes de seleccionó una zona de interés para cada una. Para el día 1 la zona de interés contiene 550 pixeles y para el día 7 la zona de interés contiene 400 pixeles. Para cada pixel se tiene 168 Intensidades de reflectancia que corresponden a 168 longitudes de onda entre 900 nm y 1700 nm por lo que para el día 1 se tiene 550 espectros de reflectancia y para el día 7 se tienen 400 espectros de reflectancia.

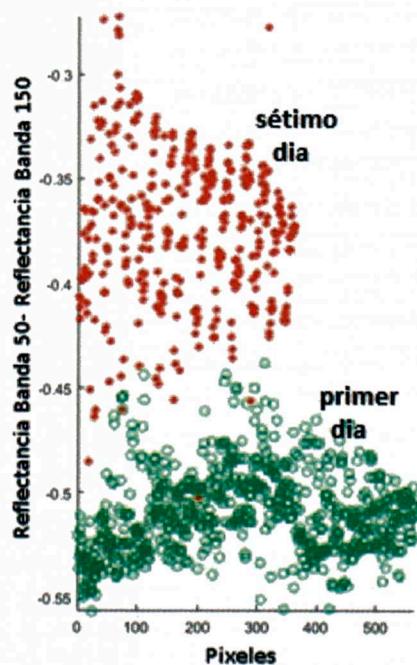


Figura 14: Diferencia entre las intensidades de la Banda 50 y la Banda 150 para la imagen obtenida en el primer día y la misma diferencia para la imagen obtenida el séptimo día para los distintos pixeles de la imagen.

En la figura 14 se presenta la diferencia entre las intensidades de la Banda 50 y la Banda 150 para la imagen obtenida en el primer día y la misma diferencia para la imagen obtenida el séptimo día. Se observa como los puntos se agrupan en dos zonas bien marcadas, la primera cercana a cero (puntos de color rojo) y otra zona más alejada (puntos de color verde).

La separación de estos puntos indica que es posible identificar a través de la diferencia entre la diferencia

de dos bandas de las imágenes hiperespectrales si la imagen corresponde a un durazno descompuesto o no. Asimismo, la distancia promedio de estos puntos a cero puede usarse como un medio de cuantificación del grado de descomposición del durazno.

5.3 Registro de imágenes hiperespectrales de muestras de tierra con petróleo

Se analizan muestras de tierra de cultivo mezcladas con petróleo comercial (para vehículos), tratando de hacer una aproximación al caso de petróleo crudo sobre la tierra. Para este propósito usamos 3 recipientes con tierra de cultivo del mismo tipo, con lo cual generamos 3 muestras: tierra, tierra con agua y tierra con petróleo. La figura 15 muestra una imagen convencional de estas muestras.



Figura 15: Muestras evaluadas: muestra de tierra (y piedra), muestra de tierra con agua, y muestra de tierra con petróleo.

La figura 16 muestra los espectros de reflectancia de un pixel de las muestras estudiadas.

Los espectros de reflectancia registrados muestran las siguientes características:

- 1.- En general se observa una marcada diferencia entre los espectros de reflectancia de las muestras estudiadas.
- 2.- El espectro de la muestra de tierra con petróleo resulta ser la que tiene la menor intensidad de reflectancia.
- 3.- La muestra de tierra con agua presenta una disminución en el espectro de reflectancia para una longitud de onda de 1440 nm.
- 4.- Además de una disminución en la intensidad de la reflectancia, la muestra de tierra con petróleo no muestra la estructura observada para la tierra sola sobre los 1480 nm.

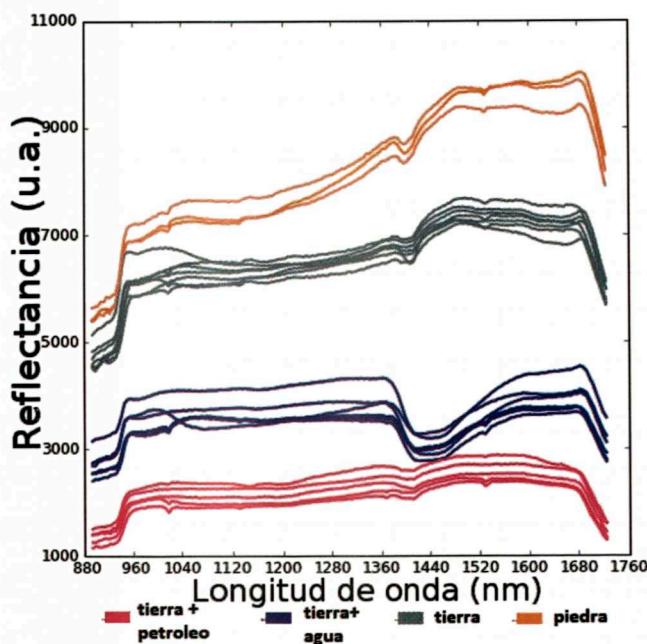


Figura 16: Espectros de reflectancia para tierra con petróleo, tierra con agua, solo tierra y una piedra.

De lo anteriormente mencionado se concluye que los espectros de reflectancia en el rango NIR permiten distinguir entre una muestra de tierra con petróleo y una muestra de tierra sin petróleo. Como puede observarse en la figura 15 es muy difícil distinguir entre una muestra de tierra con agua y una muestra de tierra con petróleo. Sin embargo los espectros de reflectancia en el NIR resultan muy útiles para hacer esta distinción.

6 Conclusiones

Ha sido posible implementar y calibrar un sistema mecánico controlado por computadora para el desplazamiento de muestras con el fin de obtener sus imágenes hiperespectrales en el rango de longitudes de onda de 900 nm a 1700 nm. Este sistema muestra ser muy

fiable y permite obtener imágenes que pueden aplicarse al estudio de materiales de diferentes características que van desde materiales orgánicos hasta inorgánicos.

Se ha demostrado que esta técnica puede usarse para distinguir entre vegetación seca y no seca. Se observa que la reflectancia de una hoja seca es más de dos veces la reflectancia de una hoja fresca.

Usando los datos obtenidos a partir de imágenes hiperespectrales en el NIR ha sido posible distinguir entre imágenes de frutos sanos y frutos descompuestos, observándose un marcada diferencia entre estas imágenes.

La técnica de imágenes hiperespectrales en el NIR muestra ser una herramienta que permite distinguir entre tierra contaminada con petróleo y tierra no contaminada, lo cual no puede distinguirse a simple vista. La reflectancia de la tierra contaminada con petróleo disminuye con respecto a tierra no contaminada. Esto convierte a esta técnica en un poderoso aliado al abordar problemas del medio ambiente que tengan que ver con el petróleo.

Los problemas que se han abordado han sido tomando imágenes en el laboratorio. Sin embargo con el uso de drones esta técnica puede ampliarse al estudio de grandes extensiones de terreno lo que permitiría estudiar la vegetación de una zona agrícola así como abordar problemas medioambientales de grandes extensiones de terreno. Se espera abordar este tipo de problemas en el futuro.

7 Agradecimientos

Ronald Barrientos agradece por la beca Maestria dentro del convenio Nro 167-2015 FONDECYT-UNI y Leonardo Chevez agradece por la beca de Doctorado dentro del convenio Nro 168-2015 FONDECYT-UNI gracias a lo cual se realizó este trabajo. la cámara hiperespectral usada en este trabajo fue adquirida dentro del convenio Nro 168 FONDECYT-UNI.

1. Sajjad Bagheri Baba Ahmadi, Yaser Ahangari Nanehkaran, Sina Layazali (2013). International Journal of Scientific & Engineering Research, Volume 4, Nro 5 (253-257).
2. Ligou Wang y Chunhui Zhao Hiperespectral Image Processing .Springer.2015.
3. Hans F. Grahn , Paul Geladi. Techniques and Applications of Hyperspectral Image Analysis. Wiley.2007.
4. G. McL. Dryden .Near Infrared Reflectance Spectroscopy: Applications in Deer Nutrition. Rural Industries Research and Development Corporation. 2003
5. Muhammad Jaleed Khan, Hamid Saeed Khan, Adeel Yousaf, Khurram Khurshid, Asad Abbas, DOI: 10.1109/ACCESS.2018.2812999 (2018)
6. Ed. Da-Wen Sun. Hyperespectral Imaging for food Quality Analisis. Elsvier .2010
7. Mayank Goel, Eric Whitmire, Alex Mariakakis, T. Scott Saponas, Neel Joshi, Dan Morris, Brian Guenter, Marcel Gavriliu, Gaetano Borriello, Shwetak N. Patel, HyperCam: Hyperspectral Imaging for Ubiquitous Computing Applications, University of Washington (2015)
8. Di Wu, Da-Wen Sun. Innovative Food Science and Emerging Technologies, Advanced applications of hyperspectral imaging technology for food quality and safety analysis and assessment: A review - Part II: Application .Elsevier (2013)
9. Christian Nansen , Keshav Singh , Ajmal Mian , Brittany J. Allison, Christopher W. Simmons, Journal of Food Engineering 190 (2016) 34-39

10. Vidal, P. Talens, J. M. Prats-Montalbán,S. CuberoF. AlbertJ. Blasco, Food and Bioprocess Technology December 2013, Volume 6, Issue 12, pp 3412â3419
11. https://www.resonon.com/Products/imagers-pika_nir.html
12. SpectrononPro Manual, Release 5.1, http://docs.resonon.com/spectronon/pika_manual/SpectrononProManual.pdf
13. [https://photoscs.wordpress.com/2014/03/20/arduino-stepper-code-basic/amp/](https://photoscs.wordpress.com/2014/03/20/arduino-stepper-code-basic/)
14. <https://hetpro-store.com/TUTORIALES/controlador-de-motor-pasos-drv8825en-construccion/>
15. Datasheet del driver drv 8825 <http://www.alldatasheet.com/view.jsp?Searchword=Drv8825> ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing 131 (2017) 121-133. Rick L. Lawrence, Steven C. Jay , John L. Carlsten, International Journal of Greenhouse Gas Control 3 (2009) 626-632.

Reglas para la Preparación de Artículos para la Revista REVCIUNI

En la revista REVCIUNI se publican artículos de investigación actual y de divulgación científica, básica o aplicada, en las áreas de Física, Matemática, Química, Ciencia de la Computación, y afines. Los artículos se reciben en la Unidad de Investigación de la Facultad de Ciencias de la UNI.

Los artículos deben de ser originales, inéditos, que no se hayan publicado previamente ni se encuentren bajo consideración para ser publicados en otras revistas. Los artículos no deben presentar conclusiones conocidas, triviales, obvias y/o sin fundamento.

Los artículos serán recibidos por el Comité Científico el cual los enviará a uno o más árbitros para su revisión. El Comité Científico comunicará a los autores que sometieron el artículo la decisión de publicación así como las observaciones de los árbitros. Todos los artículos serán tratados de forma confidencial hasta su publicación.

Los artículos deben de ser escritos preferentemente en LaTex. La redacción y el formato del artículo deben seguir las siguientes indicaciones:

- El tipo de letra es normal Roman o equivalentes.
- Los márgenes son: de los lados derecho e izquierdo 1,5 cm y de arriba y abajo 2 cm.
- El título debe de estar centrado y escrito con letra normal de tamaño 14pt y en negrita.
- Debajo del título deben de ir los nombres completos de los autores con letra normal de tamaño 10pt. Después del nombre de cada autor, deben indicarse el lugar de trabajo y el correo electrónico de correspondencia (de uno de los autores) con letra cursiva y tamaño 10pt.
- El resumen debe escribirse en inglés y/o español, con letra normal tamaño 9pt. con un ancho del texto de 16,2 cm. debe contener entre 50 y 150 palabras e indicar 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 10pt. En dos columnas separadas en 0,7 cm. Y debe ser dividido en secciones numeradas con números arábigos. El nombre de las secciones debe ser escrita en negrita tamaño 12pt. y centradas. Las subsecciones con letra negrita y centradas. Se recomienda que los artículos contengan las siguientes secciones: Introducción, Conclusiones y Agradecimientos (esta última no se numera).
- Al final 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 fórmulas deben ser numeradas con números arábigos entre paréntesis en la margen derecha. La referencia de las fórmulas en el texto se hace colocando el número correspondiente de la fórmula entre paréntesis.
- Toda letra latina que se utiliza en las fórmulas debe estar escrita en cursiva.
- Las funciones seno, coseno, logaritmo natural, y otras en esta categoría, se escriben sen, cos, ln, etc.
- Las tablas y figuras se enumeran con números arábigos. En la parte inferior de la figura (superior para tabla), se colocará: Figura (Tabla), seguido del número correspondiente y un punto con letra negrita. La leyenda debe escribirse con letra cursiva, tamaño 10pt.
- Las citaciones del texto se hacen colocando el número correspondiente de la lista de referencias entre corchetes.
- Lista de referencias
 - Las referencias que se citan en el artículo se etiquetan con números arábigos, en el orden de citación y va al final del artículo debajo de una línea horizontal, en dos columnas separadas en 0,7 cm. El tamaño de las letras es de 9pt.
 - Cada entrada en la lista de referencias debe estar citada en el texto.
 - Las comunicaciones personales se citan en el texto, pero no se incluyen en la lista de referencias.
 - Apellidos primero, seguidos de las iniciales del nombre.
 - Se utiliza el signo & antes del último autor. En español, se acepta la *y* en vez de &. En inglés, se acepta la *and* en vez de &.
 - En el caso de que la obra no tenga un autor, se coloca primero el título de la obra y luego la fecha.
 - Después de los nombres de los autores se coloca el nombre de la revista o libro con indicación al volumen, páginas y año entre paréntesis.
Frittelli S., Kozameh C. and Newman E. T., J Matth. Phys. 36, 4975 (1995).
 - Cuando la referencia es a un capítulo de un libro editado, se escribe el nombre del editor, precedido por la abreviatura Ed.
Arnold V. I., Mathematical Methods of Classical Mechanics, Ed. Springer, Berlín (1980).

Los artículos serán presentados previamente para su revisión en formato Portable Document Format (PDF) al e-mail: postgradofc@uni.edu.pe.

Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI - REVCIUNI

Volumen 20, Número 1, enero-diciembre 2017

ISSN: 1813-3894

Publicada por la Unidad de Investigación de la Facultad de Ciencias
de la Universidad Nacional de Ingeniería

CONTENIDO

- Reactividad molecular por transferencia protónica en hidroxibenzofenonas: Afinidad protónica en fase gas 1 - 5
Luis Carlos Ochoa, Héctor Loro y Juan Z. Dávalos
- Caracterización de isómeros orgánicos: Mecanismos de fragmentación CID en hidroxibenzofenonas protonadas 6 - 10
Luis Carlos Ochoa, Héctor Loro y Juan Z. Dávalos
- Nanopartículas fluorescentes de LaF_3 : Er^{3+}, Yb^{3+} sintetizadas por el método wet chemistry y su caracterización usando espectroscopía óptica, DRX y microscopía electrónica 11 - 16
Luis Acosta, Ruben Puga, Karla Santacruz Gomez, Jose Manuel Hernández, Héctor Loro
- Nanopartículas de $NaYF_4$: Yb^{3+}, Tm^{3+} para emisión por upconversion, síntesis y caracterización óptica, por DRX y microscopía eletrónica 17 - 25
Ruben Mallqui, Rubén Puga, Dwight Acosta, José Manuel Hernández, Héctor Loro
- Construcción de un equipo electro-mecánico automatizado para adelgazamiento de fibras ópticas, modelamiento y evaluación de primeros resultados 26-32
Andy William Muñoz Vasquez y Carmen Rosa Eyzaguirre Gorvenia
- When performance met energy consumption. Broyden's method: Case study 33 - 38
Jesús Lovón-Melgarejo, Enrique Arias Antúnez and Manuel Castillo-Cara
- Diagnóstico de un motor eléctrico usando el espectro de frecuencia de su ruido acústico 39 - 46
W. A. Huallpa Gutierrez, Héctor Loro
- Películas delgadas a base de Carbono Amorfo dopadas con Boro crecidas mediante RF Magnetron sputtering 47 - 51
Jose Luis Ampuero, Miguel Acevedo, Noelly Calderon, Shirley Ponce, Adolfo la Rosa Toro y Braulio Pujada
- Implementación y calibración de un sistema para la adquisición y análisis de imágenes hiperespectrales 52 - 60
Ronald Barrientos, Héctor Loro