

REVCUNI

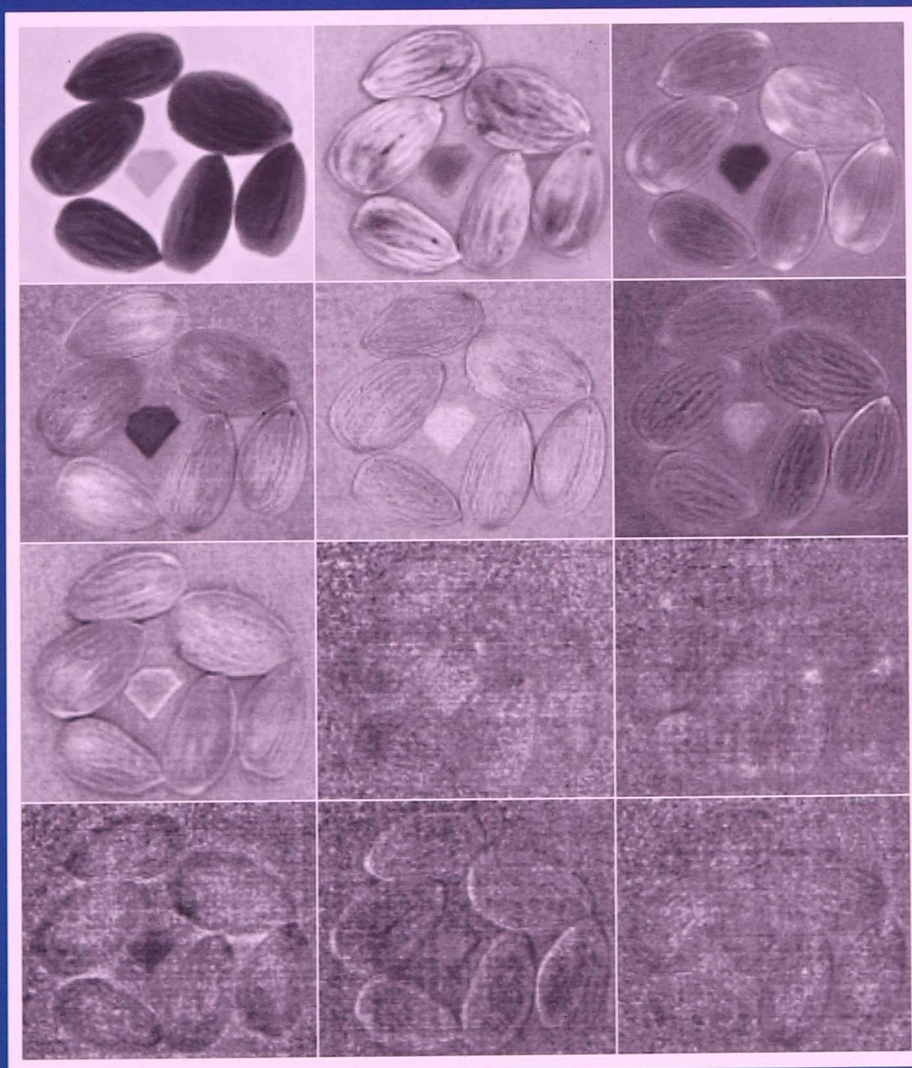
VOLUMEN 22

NÚMERO 1

ENERO-DICIEMBRE 2019

Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI - REVCUNI

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. Pedro Canales García

Carátula: *Se muestran las 12 primeras imágenes después de aplicar la transformada MNF a una imagen hiperespectral usando el método de análisis de regresión lineal aprovechando la correlación intra/inter-banda al estimar la matriz de covarianza del ruido.*

Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI – REVCIUNI

Volumen 22, Número 1, enero-diciembre 2019
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° 1999 - 3597
Revista indexada en el LATINDEX

Impreso en los Talleres Gráficos de
imprensa FABET eirl.
correo: fabeteirl@yahoo.com
móvil: 998 434 136

EDITORIAL

Es muy grato para nuestra Facultad hacer llegar a la comunidad científica y en general a toda nuestra sociedad el Volumen Nro. 22 de nuestra revista REVCUNI, en la cual nuestros investigadores tienen una oportunidad para hacer públicos los avances de sus investigaciones y así contribuir con la difusión del conocimiento, el cual debe estar decididamente orientado al servicio de la sociedad, y de este modo se pueda lograr el progreso de la nación. La tarea fundamental del quehacer universitario es la investigación, y en la Facultad de Ciencias tiene prioridad al igual que la enseñanza de calidad. Los trabajos que se presentan son en su mayoría producto del trabajo de tesis de nuestros alumnos así como de Proyectos de Investigación que se desarrollan en nuestra Facultad. Esperamos seguir contando con la entusiasta participación de los miembros de nuestra comunidad académica, lo cual permitirá seguir incrementando el número de artículos que se publican en nuestra revista.

Dr. Pedro Canales García
Decano
Facultad de Ciencias
Universidad Nacional de Ingeniería

Extensiones no ramificadas y ligeramente ramificadas

Ronald Mas Huamán[†]

Escuela Profesional de Matemática. Facultad de Ciencias.

Universidad Nacional de Ingeniería;

[†]rmash@uni.edu.pe

Recibido el 09 de Octubre del 2019; aceptado el 02 de Diciembre del 2019

En el presente artículo clasificamos las extensiones algebraicas de un cuerpo henseliano, es decir dado un cuerpo base K que es henseliano con respecto a una valuación no arquimediana v , cada extensión algebraica L/K puede ser clasificada a partir de su índice de ramificación (e) y su grado de clases residuales (f). Para mostrar el comportamiento de cada extensión algebraica clasificada, presentamos algunos ejemplos de extensiones algebraicas del cuerpo base \mathbb{Q}_p , que permiten analizar el comportamiento algebraico de cada una de ellas.

Palabras Claves: Cuerpos Henselianos, Extensiones algebraicas no ramificadas y ligeramente ramificadas, Extensiones algebraicas totalmente ramificadas y salvajemente ramificadas.

In this article we classify the algebraic extensions of a Henselian field, that is to say given a base field K that is henselian with respect to a non-archimedean valuation v , each algebraic extension L/K can be classified from its ramification index (e) and its degree of residual classes (f). To show the behavior of each classified algebraic extension, we present some examples of algebraic extensions of the base field \mathbb{Q}_p , which allow to analyze the algebraic behavior of each of them.

Keywords: Henselian field, unramified and tamely ramified extensions, totally and wildly ramified extensions.

1 Introducción

Es bien sabido, que cada extensión algebraica L/K con K un cuerpo henseliano proviene del cuerpo de descomposición de un polinomio y a la vez se tiene información del comportamiento algebraico de las raíces de dicho polinomio [1],[2].

La mayoría de los resultados en cuerpos valuados completos pueden ser derivados solo del lema de Hensel. Este lema es válido para un conjunto muy grande de cuerpos valuados no arquimedianos. Por ejemplo, sea (K, v) un cuerpo valuado no arquimediano y (\hat{K}, \hat{v}) su completación. Al considerar la clausura separable K_v de K en \hat{K} y el anillo de valuación $\mathcal{O}_v \subseteq K_v$ con ideal maximal ρ_v , que esta asociado a la restricción de \hat{v} en K_v ,

$$K \subseteq K_v \subseteq \hat{K}, \mathcal{O} \subseteq \mathcal{O}_v \subseteq \hat{\mathcal{O}}.$$

El lema de Hensel se cumple tanto en el anillo \mathcal{O} como en el anillo $\hat{\mathcal{O}}$ siempre que K_v no sea completa. Si K_v es algebraicamente cerrado en \hat{K} , por ejemplo si $\text{car}(K) = 0$ se tiene que:

$$\mathcal{O}/\rho = \mathcal{O}_v/\rho_v = \hat{\mathcal{O}}/\hat{\rho},$$

y si el polinomio primitivo $f(x) \in \mathcal{O}_v[x]$ se descompone sobre \mathcal{O}_v/ρ_v en factores primos relativos $\bar{g}(x), \bar{h}(x)$ entonces por el lema de Hensel se tiene una factorización en $\hat{\mathcal{O}}$

$$f(x) = g(x)h(x)$$

tal que $g \equiv \bar{g} \pmod{\hat{\rho}}, h \equiv \bar{h} \pmod{\hat{\rho}}, \deg(g) = \deg(\bar{g})$.

El cuerpo K_v es llamado la **henselización** del cuerpo K con respecto a v [3]. Este ofrece propiedades algebraicas relevantes de la completación \hat{K} .

En adelante K denota un cuerpo henseliano con respecto a una valuación no arquimediana v .

2 Extensiones no ramificadas

Una extensión L/K es **no ramificada** si la extensión l/k de cuerpos residuales es separable y $[L : K] = [l : k]$. En caso L/K sea una extensión infinita, esta es no ramificada si es unión de subextensiones finitas de K no ramificadas.

Se cumple que:

- i) Dados L/K y M/K con $L, M \subseteq \bar{K}$. Si L/K es no ramificada entonces LM/M es no ramificada.
- ii) La composición de dos extensiones no ramificadas de K es no ramificada.

Ejemplo 1: Sea $L = \mathbb{Q}_2(\sqrt{5})/\mathbb{Q}_2$, veamos que es no ramificada.

$$|a + b\sqrt{5}|_L = |N_{L/\mathbb{Q}_2}(a + b\sqrt{5})|_2^{1/2} = \max\{|a|_2, |b|_2\}.$$

Luego

$$\mathcal{O}_L = \{a + b\sqrt{5} : a, b \in \mathbb{Z}_2\} \text{ y } \rho_L = \{a + b\sqrt{5} : a, b \in 2\mathbb{Z}_2\}.$$

Entonces

$$\begin{aligned} l &= \{a + b\sqrt{5} + \rho_L : a, b \in \mathbb{Z}_2\} \\ &= \{[0], [1], [\sqrt{5}], [1 + \sqrt{5}]\} \\ &\cong F_4 \end{aligned}$$

Por tanto $\mathbb{Q}_2(\sqrt{5})$ es una extensión no ramificada de \mathbb{Q}_2 [4].

3 Extensiones ligeramente ramificadas

Sea L/K algebraica, la composición T/K de todas las subextensiones no ramificadas es llamada **subextensión máxima no ramificada** de L/K . Una extensión L/K

algebraica es **ligeramente ramificada** si L/K es separable y $([L : T], p) = 1$ con $p = \text{car}(k)$.

En caso L/K sea infinita, cada subextensión finita L/T debe ser coprimo con p .

Se cumple que:

- i) Dados L/K y M/K con $L, M \subset \bar{K}$. Si L/K es ligeramente ramificada entonces LM/M es ligeramente ramificada.
- ii) La composición de dos extensiones ligeramente ramificadas de K es ligeramente ramificada.

Caracterización:

Una extensión L/K es ligeramente ramificada si y sólo si L/T es generado por radicales. Es decir, $L = T(\sqrt[p_1]{a_1}, \sqrt[p_2]{a_2}, \dots, \sqrt[p_r]{a_r})$ tal que $(m_i, p) = 1$.

Ejemplo 2: Sea $L = \mathbb{Q}_3(\sqrt{3})/\mathbb{Q}_3$, veamos que es ligeramente ramificada.

$$w(\sqrt{3}) = \frac{1}{2} v_3(N_{L/\mathbb{Q}_3}(\sqrt{3})) = \frac{1}{2}.$$

Luego $e = (w(L^*) : v(K^*)) = 2$ y $f = 1$. Es decir $T = \mathbb{Q}_3$, por tanto $\mathbb{Q}_3(\sqrt{3})$ es una extensión ligeramente ramificada de \mathbb{Q}_3 [4].

4 Extensiones totalmente ramificadas y salvajemente ramificadas

Sea L/K algebraica, la composición V/K de todas las subextensiones ligeramente ramificadas es llamada **subextensión máxima ligeramente ramificada**.

Una extensión L/K algebraica es llamada **totalmente ramificada** si $T = K$ y **salvajemente ramificada** si no es ligeramente ramificada, es decir $V \neq L$ [5], [6].

Si ξ es raíz primitiva p^m -ésima de la unidad, se cumple que:

- i) $\mathbb{Q}_p(\xi)/\mathbb{Q}_p$ es totalmente ramificada de grado $\varphi(p^m)$.
- ii) $\text{Gal}(\mathbb{Q}_p(\xi)/\mathbb{Q}_p) \cong (\frac{\mathbb{Z}}{p^m\mathbb{Z}})^*$

Por otro lado, si $f(x) = x^2 - a \in \mathbb{Q}_2[x]$ con $a \not\equiv 0 \pmod{4}$. Entonces en \mathbb{Q}_2 el polinomio f tiene:

- iii) Ninguna solución si $a \equiv 0 \pmod{2}$; caso contrario
- iv) dos soluciones cuando a es congruente a 1 módulo 8 y ninguna si no lo es.

Ejemplo 3: Hay un hecho adicional que es imperativo resaltar. Si bien las extensiones $\mathbb{Q}_2(\sqrt{3})$ y $\mathbb{Q}_2(\sqrt{7})$ son por derecho propio totalmente ramificadas, ello no ocurre con $L = \mathbb{Q}_2(\sqrt{3}, \sqrt{7}) = \mathbb{Q}_2(\sqrt{3+\sqrt{7}})$, extensión de grado 4. En efecto, de $\sqrt{3}, \sqrt{7} \in L$ obtenemos $\sqrt{21} \in L$, lo cual a su vez implica $\mathbb{Q}_2(\sqrt{21}) \subset L$. Recordar que

$$\mathbb{Q}_p(\sqrt{d_1}) = \mathbb{Q}_p(\sqrt{d_2}) \text{ si y sólo si } \frac{d_1}{d_2} \in \frac{\mathbb{Q}_p^*}{\mathbb{Q}_p^{*2}}.$$

Luego, $\frac{5}{21} \sim 105$ y como $105 \equiv 1 \pmod{8}$ se tiene

$$\mathbb{Q}_2(\sqrt{5}) = \mathbb{Q}_2(\sqrt{21}) \subset L.$$

Esto muestra en particular que el cuerpo residual crece, es decir tenemos $f = f(L, \mathbb{Q}_2) > 1$. Por otro lado, un cálculo directo conduce a

$$|1 + \sqrt{3}| = |(1 + \sqrt{3})(1 - \sqrt{3})|^{1/2} = |1 - 3|^{1/2} = 2^{-1/2},$$

con lo cual aparece ramificación en L ; es decir, tenemos $e = e(L, \mathbb{Q}_2) > 1$. Como se debe tener $[L : \mathbb{Q}_2] = 4 = ef$, concluimos la igualdad $e = f = 2$, por tanto L es una extensión salvajemente ramificada de \mathbb{Q}_2 [4].

5 Conclusiones

- Si L/K es una extensión algebraica no ramificada entonces $L = T$. Por tanto, toda extensión algebraica no ramificada es ligeramente ramificada.
- Las extensiones algebraicas L/K se clasifican en extensiones ligeramente ramificadas y salvajemente ramificadas, por la conclusión anterior toda extensión no ramificada no es una extensión salvajemente ramificada.
- Las composición de extensiones no ramificadas (respectivamente extensiones ligeramente ramificadas) es una extensión no ramificada (respectivamente es una extensión ligeramente ramificada), ello no ocurre con la composición de extensiones totalmente ramificadas como muestra el Ejemplo 3.

Agradecimientos

Este trabajo muestra resultados de la tesis de Maestría realizada en la PUCP y estudios de Doctorado en el IMCA. Agradezco a la facultad de ciencias de la UNI por permitir presentar mi trabajo de investigación.

- Condori, Factorización de los polinomios sobre los número p -ádicos, Tesis de Maestría, Pontificia Universidad Católica del Perú (2001).
- Lang, Teoría de números algebraicos, Addison-Wesley (1970).
- Jürgen Neukirch, Algebraic Number Theory (1999).

- Ronald Mas, Raíces p -ádicas de la unidad, Tesis de Maestría, Pontificia Universidad Católica del Perú (2015).
- Darrin Doud, Wild ramification in number field extensions of prime degree, Brigham Young University (2005).
- Takeshi Saito, Wild ramification of schemes and sheaves, University of Tokyo (2010).

Simulación Numérica del problema de cavitación en cilindros rotativos

Irla Mantilla N.[†], Salomé Gonzáles, Christian Salazar, Joel Soto

Escuela Profesional de Matemática, Facultad de Ciencias

Universidad Nacional de Ingeniería

[†]*irlamn@uni.edu.pe*

Recibido el 10 de Setiembre del 2019; aceptado el 23 de Octubre del 2019

En el presente trabajo se propone un modelo matemático como alternativa para la simulación numérica de las cargas radiales a las que puede someterse un cojinete frente a un eje en forma de cilindro rotativo y un fluido lubricante que se desliza por su interior, en la finalidad que no ocurra un contacto entre ambos componentes sólidos, de lo contrario se producirá otro fenómeno por efecto de la diferencia de presiones denominado cavitación. El desplazamiento del fluido en el interior del sistema eje-cojinete conduce a un problema de contorno asociado a un sistema de Ecuaciones Diferenciales Parciales, el cual mediante su formulación variacional, genera una ecuación variacional del tipo Reynolds para un régimen estacionario, el cual buscamos resolverlo, para llevar a la simulación numérica del fluido deslizante en el sistema rotativo eje - cojinete, de este modo ver como se comporta. Para ello asumimos que el fluido deslizante es un flujo incompresible e isoviscoso, considerando dos grados de libertad en su desplazamiento con el eje de rotación. Supongamos que el sistema se encuentra sometido a ciertas cargas radiales, para la evaluación del problema, una variable influyente es la presión, la cual queda expresada en términos de la ecuación variacional. Para obtener las isóneas de presión del fluido se realiza la resolución numérica de las ecuaciones variacionales discretas y cuya existencia de solución depende del comportamiento del parámetro variable excentricidad. En su aproximación aplicamos el método de elementos finitos conformes. En los resultados computacionales se observa que para una determinada excentricidad, la variación de las isóneas de presión en la superficie no dependen de las dimensiones del cilindro, es decir que al aumentar o disminuir las dimensiones del mismo, la presión muestra el mismo comportamiento de distribución del fluido, mientras que al variar la excentricidad, cambia el mapa espectral de la presión. De ello se puede concluir que en el comportamiento del sistema eje-Cojinete del modelo matemático estudiado, la excentricidad es un parámetro influyente en la variación de la presión.

Palabras Claves: Ecuación diferencial parcial de Reynolds, cavitación, excentricidad.

In the present work, the numerical simulation of the radial loads to which a bearing in the form of a rotating cylinder and a sliding lubricant in it can be subjected, which supposedly means that no contact between its solid components occurs, otherwise the phenomenon of cavitation occurs. This phenomenon is formulated by means of a mathematical model conformed by a contour problem associated to a system of Partial Differential Equations, which is taken to its variational formulation generating a problem equivalent to the initial one and that by means of the approximation of the variational inequality of Reynolds associated in a stationary regimen is sought to solve numerically. For this we suppose that the lubricant is considered as an incompressible and isoviscous flow with two degrees of freedom in its displacement in the axis of rotation. The resulting behavior of the phenomenon is unknown once the system is burdened, this is the problem that is to be simulated, together with the determination of the pressure isolines in the lubricant. In its numerical resolution, the finite element method is applied, which is the main objective of this work. It is observed that for a certain eccentricity the distribution of the pressure on the surface is not dependent on the dimensions of the cylinder, that is to say that when increasing or decreasing the dimensions thereof, the pressure shows the same distribution, while changing the eccentricity, change the pressure map. From this it can be concluded that according to this studied model, eccentricity is the main factor that influences the dynamics of the system.

Keywords: Reynolds partial differential equation, cavitation, eccentricity.

1 Introducción

Cualquier máquina o mecanismo, ya sea simple o compleja, está constituida por elementos o piezas unidas entre

sí de forma fija o móvil. Según [1] pero asociadas unas a otras. Entre las partes móviles encontramos ejes y árboles, que necesariamente van apoyados y necesitan una superficie que les soporte. Al existir un movimiento

relativo entre el eje y la superficie de apoyo, se producen fuerzas de rozamiento o fricción que ocasionan pérdidas de energía. Existen dos formas de tratar de evitar el problema: la primera sería colocar un fluido lubricante [2] entre las superficies en contacto y la segunda utilizar cojinetes [3]. Los cojinetes se definen como elementos de máquinas que simultáneamente permiten a un eje girar libremente y soportar cargas [4]. Es decir, son puntos de apoyo de ejes y árboles para sostener su peso y guiarlos en sus movimientos reduciendo las pérdidas de energía por fricción y el desgaste entre las superficies en contacto con ese movimiento relativo. Existe una amplia gama de cojinetes y se clasifican en dos tipos, el primero donde su movimiento se ve facilitado por el deslizamiento [5] de una capa o película lubricante y otros en los que el movimiento se ve facilitado por una combinación entre el movimiento de rotación y la lubricación, los denominados cojinetes antifricción de rodamientos rotativos cilíndricos.

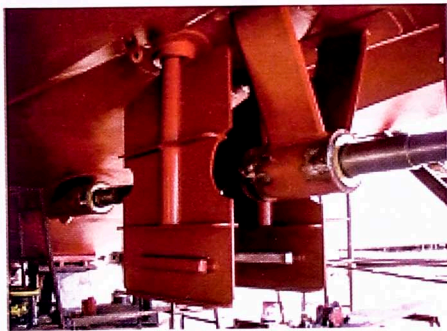


Figura 1: Sistema eje-cojinete en un motor de barco.

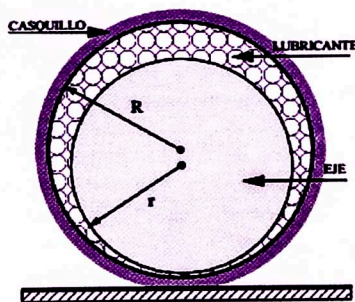


Figura 2: Componentes del cojinetes deslizante.

Según [6] un cojinete deslizante es un dispositivo de antifricción en el que un eje cilíndrico, al que se llama muñón, se apoya en una pieza estacionaria, a la que se llama cojinete. Se utilizan para llevar cargas radiales, por ejemplo, para soportar un eje giratorio. Un cojinete simple consta de dos cilindros rígidos. El cilindro exterior (cojinete) envuelve el muñón interno giratorio (eje). Normalmente, la posición del centro del muñón es excéntrica con el centro del rodamiento. Un lubricante llena el pequeño espacio anular u holgura entre el muñón y el rodamiento. El valor de excentricidad en la rotación está relacionada con la presión que se genera en el cojinete para equilibrar la carga radial.

2 Conceptos Preliminares

A continuación presentamos las definiciones y conceptos físicos usados a lo largo del presente trabajo.

2.1 Nociones de Lubricación en cilindros

El desgaste es la mayor causa de pérdida de materiales, por lo que cualquier reducción del mismo puede aportar grandes beneficios. La fricción o rozamiento es una de las principales causas de disipación de energía, por lo que su control puede traducirse en un importante ahorro energético. La lubricación es el modo más efectivo de reducir la fricción y controlar el desgaste [6]. El propósito de la lubricación o engrase es el interponer una película de un material fácilmente cizallable, de modo que el deslizamiento se realice en su seno, entre movimiento de máquinas con movimiento relativo y cargados.

2.2 Excentricidad

La excentricidad se define como la no coincidencia entre el eje de rotación y el eje de simetría. La excentricidad puede tener lugar en diferentes tipos de elementos mecánicos, como son las poleas, las ruedas dentadas y en el posicionamiento relativo entre dos piezas concéntricas, caso del rotor y el estátor de un motor. Matemáticamente se define por la ecuación de Euler [7], en particular consideramos un parámetro constante que consideramos más adelante en la obtención de los resultados.

2.3 Ecuación de Reynolds.

Las variaciones de la velocidad pueden concebirse como las desviaciones de la velocidad con respecto a su valor medio temporal; de tal manera que las variaciones de la velocidad se vean como una variable aleatoria de media nula. En tanto la presión, también, puede descomponerse en una forma similar, ecuación (1). Esta variable aleatoria es estacionaria, en amplio sentido, porque su media o esperanza matemática es constante, independiente de su parámetro índice, el tiempo; y la función de correlación depende sólo de las variaciones de este parámetro,

$$\partial v_i = \bar{v}_i - v_i, \quad \partial p_i = \bar{p}_i - p_i. \quad (1)$$

Por tanto, cuando la velocidad y la presión se descomponen en la media más las desviaciones, para luego expandir la ecuación de Navier-Stokes, y tamizarla con el promedio temporal sobre la base de la hipótesis ergódica, entonces se obtienen las ecuaciones de Reynolds,

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} \bar{v}_i + \frac{\partial}{\partial x_j} \langle \bar{v}_i \bar{v}_j \rangle \right) = - \frac{\partial}{\partial x_j} \bar{p} + \rho \nu \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \bar{v}_i - \rho \frac{\partial}{\partial x_j} \langle \partial v_i \partial v_j \rangle. \quad (2)$$

En la construcción del modelo se supone que la velocidad angular es constante, se desprecian los efectos de la tensión superficial y se asume que el aire se comporta

como un gas perfecto, en el sentido de que la densidad es proporcional a la presión localizada o estática, la misma que determina el grado de cohesión molecular del fluido en su desplazamiento a través de la superficie. Se considera que la anchura de la capa del fluido es muy pequeña comparada con las otras dimensiones. Además, se desprecian las fuerzas inerciales comparadas con las fuerzas debidas a la viscosidad.

2.4 Cavitación

La cavitación o aspiraciones en vacío es un efecto hidrodinámico que se produce cuando el agua o cualquier otro fluido en estado líquido pasa a gran velocidad por una arista afilada, produciendo una descompresión del fluido debido a la conservación de la constante de Bernoulli. Puede ocurrir que se alcance la presión de vapor del líquido de tal forma que las moléculas que lo componen cambian inmediatamente a estado de vapor, formándose burbujas o, más correctamente, cavidades. Las burbujas formadas viajan a zonas de mayor presión e implotan (el vapor regresa al estado líquido de manera súbita, “aplastándose” bruscamente las burbujas) produciendo una estela de gas y un arranque de metal de la superficie en la que origina este fenómeno. La implosión causa ondas de presión que viajan en el líquido. Estas pueden disiparse en la corriente del líquido o pueden chocar con una superficie. Si la zona donde chocan las ondas de presión es la misma, el material tiende a debilitarse metalúrgicamente y se inicia una erosión que, además de dañar la superficie, provoca que ésta se convierta en una zona de mayor pérdida de presión y por ende de mayor foco de formación de burbujas de vapor. Si las burbujas de vapor se encuentran cerca o en contacto con una pared sólida cuando implosionan, las fuerzas ejercidas por el líquido al aplastar la cavidad dejada por el vapor dan lugar a presiones localizadas muy altas, ocasionando picaduras sobre la superficie sólida. El fenómeno generalmente va acompañado de ruido y vibraciones, dando la impresión de que se trata de grava que golpea en las diferentes partes de la máquina.

3 Definición del Modelo Matemático

El objetivo principal de esta sección es estudiar y representar mediante un sistema de ecuaciones diferenciales la distribución de la presión producida por una película de lubricante ubicada en un cilindro en rotación con determinados parámetros físicos definidos (dimensiones del cilindro, viscosidad dinámica y grosor de la película del lubricante).

3.1 Modelo Físico

La presión en el lubricante (SAE 10 a 70°C.) se rige por la ecuación de Reynolds. Para un fluido incompresible

con condición de ausencia de deslizamiento, la ecuación de Reynolds estacionaria en el rango continuo está dada por:

$$\nabla_T \cdot \left(\frac{-\rho h^3}{12\eta} \nabla_T p + \frac{\rho h}{2} (v_a + v_b) \right) - \rho (\nabla_T b \cdot v_b - \nabla_T a \cdot v_a) = 0. \quad (3)$$

En esta ecuación, ρ es la densidad en $\frac{Kg}{m^3}$, h es el espesor de lubricante (m), η es la viscosidad ($Pa \cdot s$), p es la presión (Pa), a es la ubicación (m) de la base del canal, v_a es la velocidad tangencial ($\frac{m}{s}$) de la base del canal, b es la ubicación (m) de la pared sólida, y v_b es la velocidad tangencial ($\frac{m}{s}$) de la pared sólida. Aquí el muñon giratorio se considera que es la pared sólida. La figura siguiente se muestra la pared del cojinete y el muñon (eje) giratorio en el que se aplica la ecuación de Reynolds. Debido a que la presión localizada es constante a través del espesor de la película lubricante, si se utiliza la proyección tangencial del operador gradiente, el término $\rho (\nabla_T b \cdot v_b - \nabla_T a \cdot v_a)$ es igual a cero, esto hace que se simplifique la ecuación (1.1) la misma cual queda expresada por:

$$\nabla_T \cdot \left(\frac{-\rho h^3}{12\eta} \nabla_T p + \frac{\rho h}{2} (v_a + v_b) \right) = 0. \quad (4)$$

El espesor de lubricante, h , se define como:

$$h = c(1 + \varepsilon \cos \theta)$$

Donde $c \equiv R_B - R_J$ es la diferencia entre el radio del cojinete (rodamiento) y radio del muñon (eje), ε es la excentricidad, y θ es la coordenada polar angular de un punto sobre el lubricante.

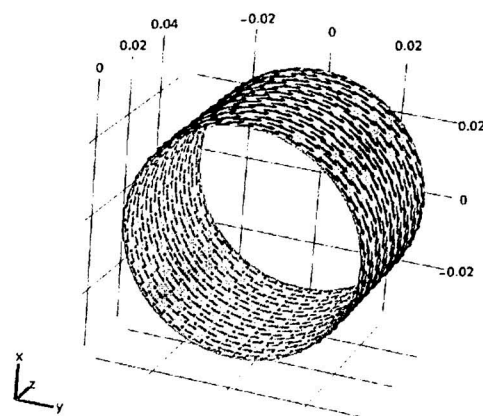


Figura 3: Geometría (muñon cilíndrico) que muestra la dirección de la velocidad (con flechas negras).

Modelo Matemático

Las propiedades físicas, geometría del dominio y condiciones de frontera del problema definiremos a continuación:

Definición del Dominio y condiciones de frontera:

Consideremos un cilindro de altura H y radio R con su base centrada en el punto $(0,0,0)$, con una excentricidad de 0.3 mm , la cual variaremos en la experiencia computacional, para mostrar cuando existe un problema de cavitación y observar como influye la excentricidad, en los resultados y su importancia en la simulación numérica del problema. La presión en los extremos del muñón cilíndrico se asume que es similar a la presión del ambiente. Por lo tanto, las condiciones de frontera son:

$$p = 0 \quad \text{para} \quad z=0,L. \quad (5)$$

Donde L es la longitud del muñón cilíndrico. Así también se asume que éste gira a una velocidad angular de $50\pi \text{ rad/s}$.

Características del fluido: Consideremos un fluido incompresible con una viscosidad dinámica de $0.01 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ y una densidad de 860 Kg/m^3 .

4 Resolución Numérica del problema de cavitación

Para abordar la resolución numérica del problema con el Método de Elementos finitos, primeramente realizamos su formulación variacional, luego una discretización del problema variacional mediante el método de características combinado con elementos finitos y formulamos un esquema basado en algoritmos numéricos del Álgebra matricial y Optimización en la finalidad de obtener una aproximación eficiente de su solución.

4.1 Formulación Variacional

La formulación variacional del denominado problema de lubricación consiste en encontrar $p \in V_a$ tal que:

$$\int_{\Omega} (\gamma h^2 \nabla p + h^3 p \nabla p) \nabla \varphi + \eta \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial x} (ph) \varphi + 6\eta \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial y} (ph) \varphi = 0 \quad \forall \varphi \in V_a. \quad (6)$$

Donde $\Omega = (0, H) \times (0, H)$, representa el dominio rectangular bidimensional de nuestro problema y los espacios y conjuntos funcionales son:

$$V_a = \{\varphi \in H^1(\Omega) / \varphi = p_a \text{ en } \partial\Omega\}.$$

$$V = \{\varphi \in H^1(\Omega) / \varphi = 0 \text{ en } \partial\Omega\}.$$

Bajo ciertas hipótesis, se puede probar la existencia y unicidad de solución del problema hidrodinámico, así como la existencia de cotas de la misma [1]. En el presente trabajo tiene como objetivo aplicar el Método de Elementos Finitos en la construcción del esquema de resolución numérica de la ecuación variacional se puede ver en [7] y para la simulación numérica

del problema, donde se supone que las cargas radiales a las que puede someterse un cojinete deslizante por efecto de lubricación el cual No debe permitir un contacto directo entre sus componentes sólidos y en caso contrario se consideraría una posible ocurrencia del fenómeno de cavitación. El alcance de esta hipótesis se limita a un régimen estacionario y se contemplan únicamente dos grados de libertad en la función de holgura h . Respecto a la densidad con la presión en los lubricantes más usuales su variación es muy pequeña, se asume que se trata de un fluido incompresible ($\rho = \text{cte}$). Además, si se tratase de un lubricante isoviscoso, debido a la fina película de aceite que se supondría para estos dispositivos, al hacer esta suposición, es irrelevante y no considerable la pérdida en cuanto a la precisión de los resultados [2, pág. 25]. Así mismo se consideran que las superficies sólidas del cojinete deslizante están sin rugosidades así y con un régimen de lubricación hidrodinámica.

4.2 Resultados Numéricos

Veamos los resultados para los siguientes parámetros $R=0.03\text{m}$ y $H=0.05\text{m}$, utilizando esos parámetros y considerando el siguiente mallado sobre la superficie del cojinete de geometría cilíndrica:

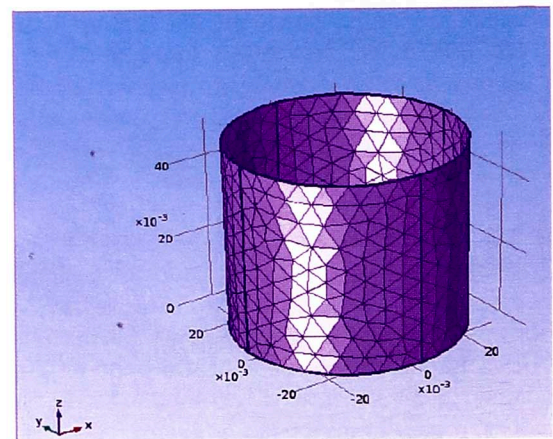


Figura 4: Mallado por elementos triangulos sobre el cojinete cilindrico.

A partir de aquel mallado mediante una aproximación con elementos finitos se obtiene:

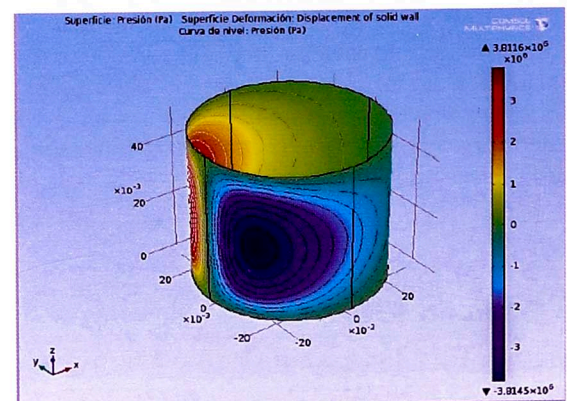


Figura 5: Comportamiento de la presión localizada sobre la superficie lateral del cojinete cilíndrico para un radio $R=0.03$, $h=0.05$, $\epsilon = 0.3$.

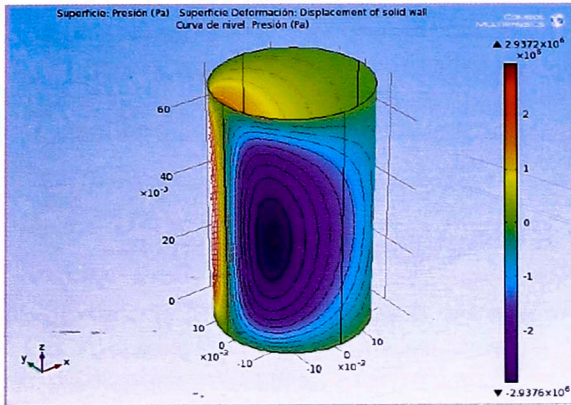


Figura 6: Comportamiento de la presión sobre la superficie lateral del cilindro para $R=0.02$, $h=0.07$, ($\epsilon = 0.3$).

Ahora si consideramos variar la altura del espesor de lubricante(h) y el radio(R) del cilindro observaremos que su comportamiento es similar al caso anterior, es decir, la distribución de la presión a lo largo de la superficie presenta el mismo patrón con dos regiones en lados adyacentes de máximo y mínima presión. Como se observa para $R=0.02$, $h=0.07$.

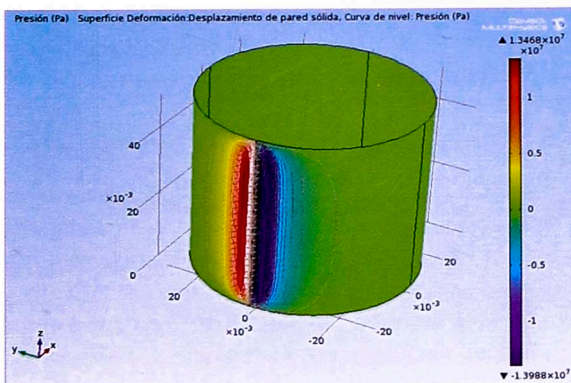


Figura 7: Comportamiento de la presión localizada sobre la superficie lateral del cilindro, $\epsilon = 0.99$.

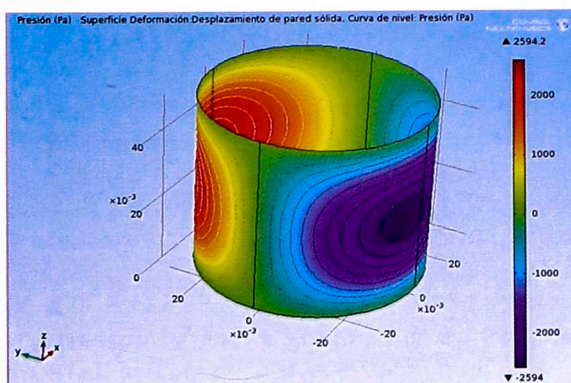


Figura 8: Comportamiento de la presión localizada sobre la superficie lateral del cilindro, $\epsilon = 0.3$.

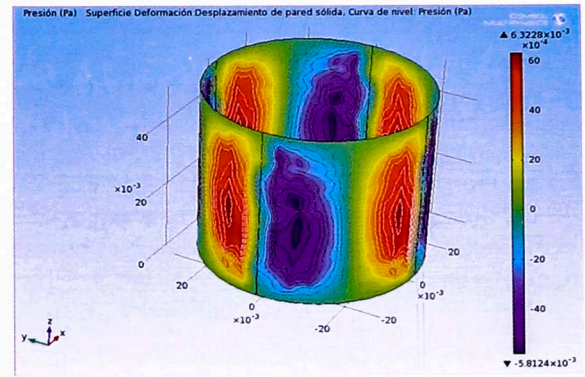


Figura 9: Comportamiento de la presión sobre la superficie lateral del cilindro, $\epsilon = 0.01$.

Claramente el comportamiento de la solución es el mismo en los dos cilindros solo que estos se expande o contrae según la dimensión del cilindro. Pero veremos que ese comportamiento difiere un poco si variamos el parámetro de excentricidad(ϵ) considerando como el caso original $R=0.03$, $h=0.05$ y para este caso ϵ variando desde 0 hasta 0.99 se observara como cambia el comportamiento de la presión a lo largo de la superficie del cilindro: Empecemos con una excentricidad de 0.99 y luego la iremos disminuyendo gradualmente hasta llegar a 0.

En la figura se muestra claramente que la distribución de la presión a lo largo de la superficie depende de la excentricidad del cojinete en deslizamiento y a su vez ésta delimita el espesor del grosor de la película del lubricante distribuido en el cilindro; produciendo este grosor una distribución en superficie similar a lo mostrado por la presión ejercida sobre el metal; como queda expresado en la siguiente figura.

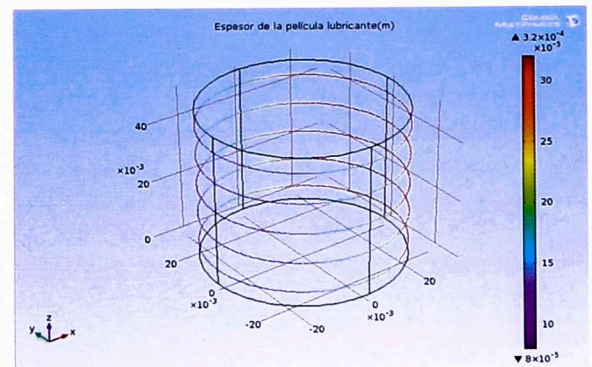


Figura 10: Espesor de la película del lubricante para $R=0.03$, $h=0.05$ y $\epsilon = 0.6$.

5 Conclusiones

1. El problema tratado se resuelve bajo las condiciones de una geometría cilíndrica con la condición de presión nula sobre la frontera de las bases del cilindro, considerando al lubricante como un fluido incompresible.

2. El problema que se aborda es un problema no lineal, lo cual se supera al pasar el sistema de ecuaciones diferenciales parciales a su formulación débil. La función h , el espesor de la película del lubricante, simplifica la formulación débil debido a la forma explícita discreta en cada elemento triangular del dominio mallado donde se encuentra definida la Ecuación en Derivadas Parciales y Variacionales respectivamente.
3. Se generó un mallado con 712 elementos triangulares, 100 elementos de aristas y 8 elementos de vértice.
4. La variable a calcular en la ecuación de Reynolds es p (presión) y ésta depende directamente del valor de la excentricidad ($\epsilon \in [0, 1 >)$).
5. El tipo de excentricidad que posee el problema es dinámica debido a que el centro de giro del motor no concuerda con el centro geométrico.
6. Como la presión inicial sobre la superficie del cilindro es nula, la solución hallada representa la presión

generada solamente por el movimiento del sistema y como se ve, está influenciada por la presencia de la película lubricante al momento de disminuir el desgaste.

7. Los valores de presión disminuyen gradualmente en intensidad cuando los valores de ϵ tienden a cero, esto implica que a medida que el eje de rotación coincide con el eje de simetría la presión estática generada sobre la superficie del cilindro tiende a ser menor.

Agradecimientos

Este trabajo fue desarrollado en el Laboratorio de Simulación e Investigación Numérica, LABOSIN-FC-UNI y se realizó como Proyecto de Investigación 2019. Agradecemos al Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias, por el apoyo brindado para la ejecución de esta investigación en la Universidad Nacional de Ingeniería, de Lima, Perú.

-
- | | |
|---|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Hassán Lombero Rodríguez, Simulación Numérica de un Cojinete Deslizante Radial con Desplazamiento Desconocido, Servicio de Publicaciones. Universidad de Huelva, España, 2001. 2. Hannukainen, Petri, Non-linear journal bearing model for analysis of superharmonic vibrations of rotor systems, Tesis doctoral, University of Technology, Lappeen-ranta, Finland, 2008. 3. Andrei D. Polyanin, Handbook of Linear Partial Differential Equations for Engineers and Scientists, Chapman & Hall/CRC, 2002. | <ol style="list-style-type: none"> 4. Dowson, D., Higginson, G. R, Elasto-Hydrodynamic Lubrication, pp. 409-430 Printed in Great Britain, 1983. 5. Pinkus, O., Sternlicht, B., Theory of Hydrodynamic Lubrication, McGraw Hill Book Company, pp. 41 -46-New York, 1961. 6. Lawrence C. Evans, Partial Differential Equations, American Mathematical Society, Providence, Rhode Island, 1997. 7. Irla Mantilla, Salomé Gonzáles, Simulación numérica de la cavitación en cojinetes mediante elementos finitos y el algoritmo de Uzawa, UPGC- España, 2010. |
|---|---|

Formulación entera para el problema de programación horaria docente en una institución académica

Luis E. Flores Luyo[†], Miguel A. López Esquivel, [‡] Ronald J. Mas Huamán, [†] Rósulo H. Perez Cupe[‡]
Escuela Profesional de Matemática. Facultad de Ciencias.

Universidad Nacional de Ingeniería;

[†]lflores@imca.edu.pe, [‡]mlopeze@uni.edu.pe, [†]rmash@uni.edu.pe, [‡]rperezcu@uni.edu.pe

Recibido el 4 de Noviembre del 2019; aceptado el 17 de Diciembre del 2019

En este trabajo proponemos dos modelos matemáticos para el problema de programación horaria de una plana docente de un determinado curso en una institución académica teniendo como informaciones las calificaciones de los docentes que obtuvieron en el ciclo anterior y las disponibilidades horarias de cada uno de ellos para el presente ciclo. El número de aulas y las cantidades de turnos son informaciones que también se requieren. Como ejemplo, aplicaremos los modelos desarrollados a una institución preuniversitaria CEPRE-UNI (Centro Pre-universitario de la Universidad Nacional de Ingeniería).

Palabras claves: Programación entera, Programación de horarios, Heurísticas, Infactibilidad.

In the current article, two mathematical models are being proposed for the issue of teaching staff scheduling shifts in a specific subject in an academic institution, having both the information regarding the teachers' qualifications that they obtained in the past semester and the schedule availability of each teacher for the current semester. Moreover, the information about the number of classrooms and shifts are required as well. To set an example, the developed models will be applied to the academic institution CEPREUNI ("Centro Pre-universitario" of "Universidad Nacional de Ingeniería").

Keywords: Integer Programming, Timetabling, Heuristics, Infeasibility.

1 Introducción

Una gran variedad de modelos matemáticos de programación horaria, aplicados a entidades educativas, han sido descritos en la literatura de investigación de operaciones (Operation Research) [1], [2], desde el horario semanal de una escuela, hasta la programación de cursos o exámenes en una universidad. Por lo general, para la elaboración de las cargas académicas se toman en cuenta la disponibilidad horaria del docente para el nuevo ciclo y la calificaciones que obtuvieron en el ciclo precedente. Esta labor es encomendada por lo general a los coordinadores, quienes aplican criterios que demandan mucho tiempo de dedicación.

2 Planteamiento del problema

El problema consiste en elaborar la carga académica de un determinado curso mediante la asignación de aulas a una plana docente de una institución académica tomando en cuenta la calificación que cada docente obtuvo en el ciclo precedente y la disponibilidad horaria que cada docente cuenta para el nuevo ciclo. Básicamente la calificación del docente es el promedio de las notas de la encuesta (realizada por los alumnos) y del cumplimiento de las tareas asignadas por el coordinador del curso u otras personas asignadas por la dirección. Otro hecho que se toma en cuenta para la asignación de las cargas es el número de aulas en los turnos respectivos.

Algunas restricciones adicionales son tomadas en cuenta en ciertas instituciones tales como i) a los docentes con las mejores calificaciones se les asigna la mayor cantidad de aulas siempre y cuando dispongan de tiempo para asumirlas y ii) a cada docente se le asigna al menos una cierta cantidad de aulas.

El objetivo de este trabajo consiste en la distribución de las aulas en diferentes turnos (secciones) de un determinado curso entre los docentes de una plana, formulándolo como un problema de optimización de manera que en el modelo inicial se busca maximizar la suma de las calificaciones de los docente asignados en cada sección y luego, en otro modelo, se adiciona al primero la minimización de la varianza de las secciones asignadas a cada docente.

3 Modelo matemático

En este trabajo proponemos dos modelos matemáticos, el primero es un modelo de programación lineal entera, con algunas variables binarias [3], [4] y [5], y el segundo es un modelo matemático de tipo cuadrático, donde la función objetivo es cuadrática y las restricciones lineales.

3.1 Conjuntos de índices, parámetros y variables

A continuación definimos el conjunto de índices, los parámetros y las variables que vamos a necesitar para

formular los modelos matemáticos.

Índices:

- $I = \{1, 2, \dots, N\}$ índice de docentes.
- $I_0 \subset I$ índice de docentes “premiados”.
- $J = \{1, 2, \dots, P\}$ índice de los turnos.
- $K = \{1, 2, \dots, M\}$ índice de las aulas.

Parámetros:

- a_i : Denota la calificación que obtuvo el docente i (en el ciclo precedente)
- $b_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{si el docente } i \text{ está disponible en el turno } j. \\ 0, & \text{en caso contrario.} \end{cases}$
- $c_{jk} = \begin{cases} 1, & \text{si en el presente ciclo se apertura el aula } k, \text{ turno } j \text{ (o sección } jk). \\ 0, & \text{en caso contrario.} \end{cases}$
- Q : Denota la cantidad mínima de secciones asignadas a un docente.

Variables:

- $x_{ijk} = \begin{cases} 1, & \text{si al docente } i \text{ se le asigna en el turno } j \text{ el aula } k \\ 0, & \text{en caso contrario.} \end{cases}$
- u_i = Número de secciones asignadas al docente i en el nuevo ciclo.

3.2 Modelo matemático

El primer modelo que consideraremos es un problema de programación lineal con variables enteras conocido como IP (Integer Programming)

$$\max \sum_{i \in I} a_i u_i \quad (1)$$

s.a

$$\sum_{k \in K} x_{ijk} \leq b_{ij}, \quad \forall i \in I, \forall j \in J. \quad (2)$$

$$\sum_{i \in N} x_{ijk} = c_{jk}, \quad \forall j \in J, \forall k \in K. \quad (3)$$

$$\sum_{j \in J} \sum_{k \in K} x_{ijk} = u_i, \quad \forall i \in I \quad (4)$$

$$u_i = |J| (= P), \quad \forall i \in I_0, \quad (5)$$

$$u_i \geq Q, \quad \forall i \in I, \quad (6)$$

$$x_{ijk} \in \{0, 1\} \quad \forall i \in I, \forall j \in J, \forall k \in K \quad (7)$$

$$u_i \in \mathbb{Z}^+ \quad (8)$$

La función objetivo (1) busca maximizar la suma total (sobre todos los docentes) de las calificaciones por

la cantidad de secciones asignadas a cada docente; la restricción (2) asegura que, para que un docente sea asignado a cierto turno, debe tener disponibilidad para tal turno; la ecuación (3) nos dice que, cada sección abierta debe ser cubierta por un único docente; la ecuación (4) nos da la relación entre las variables binarias y enteras; la ecuación (5) asegura que los docentes premiados (generalmente los dos primeros puestos) van a dictar el máximo número de secciones; la restricción (6) garantiza que cada docente de esa plana dicte al menos una cantidad Q de secciones y las restricciones (7) y (8) nos dan la naturaleza de las variables.

3.3 Factibilidad del modelo

El modelo es infactible cuando la cantidad de docentes para cubrir las aulas en ciertos turnos no es suficiente. Para evitar la infactibilidad del modelo relajamos la restricción (3):

$$\sum_{i \in N} x_{ijk} \leq c_{jk}, \quad \forall j \in J, \forall k \in K. \quad (9)$$

En este caso algunas aulas podrían no estar cubiertas en cierto turno, pero por la naturaleza de la función objetivo tratará de cubrir el máximo número de secciones posibles y en un posproceso nos dirá cuántas aulas y en qué turno faltarían cubrir, el cual ayudará en la toma de decisiones para la contratación de nuevos docentes.

3.4 Mejoramiento (Multiobjetivo)

El objetivo del modelo anterior trata de dar la mayor cantidad de secciones a los docentes con mayor calificación, sin embargo, podríamos tener docentes con buenas calificaciones, pero con pocas secciones debido a que no se encuentran en un buen ranking. Con el fin de mejorar este problema podríamos considerar también minimizar la varianza del número de secciones asignadas a cada docente, es decir:

$$\min \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N u_i^2 - \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N u_i \right)^2 \right\} \quad (10)$$

donde $N = |I|$ indica también la cantidad de docentes. Se cumple que $\sum_{i=1}^N u_i =: T$ donde T es el número de secciones abiertas para ser impartido el curso considerado, entonces el problema anterior es equivalente, simplemente a resolver

$$\min \sum_{i=1}^N u_i^2 \quad (11)$$

Combinando la función objetivo (1) y la función objetivo (11) obtenemos una función multiobjetivo que considera esos dos aspectos:

$$\max \sum_{i=1}^N a_i u_i - \alpha \sum_{i=1}^N u_i^2 \quad (12)$$

Donde $\alpha \geq 0$ representa la importancia que se le quiere dar a la regularidad del número de secciones asignadas a cada docente.

Observemos que el modelo dejaría de ser lineal [6], se convertiría en un problema cuadrático con restricciones lineales y de variables enteras.

Note que para todo $\alpha \geq 0$ la función objetivo es cóncava, pues el Hessiano es semidefinida negativa ($-2\alpha\mathbb{I}_N$).

4 Resultados numéricos

Los dos modelos considerados en este trabajo fueron aplicados al curso de aritmética brindados en el CEPRE-UNI. En esta institución se brindan cuatro turnos por día, dos por la mañana (M_1 y M_2) y dos por la tarde (T_1 y T_2); por día se brindan dos cursos y, cada curso, se brinda dos veces por semana.

En la tabla 1 tenemos las calificaciones y la disponibilidad de 20 docentes, por ejemplo, el docente E que ocupa el quinto lugar en el ranking de calificaciones realizada el ciclo anterior, obtuvo una nota de 18.239 y está disponible para este nuevo ciclo solo en los dos turnos de la tarde T_1, T_2 (Los turnos de la mañana serán denotados como M_1 y M_2).

En este ejemplo hemos considerado el curso de aritmética donde $N = 20$ docentes, $P = 4$ turnos, $M = 38$ aulas y $T = 58$ secciones aperturadas para el curso de aritmética (mañana y tarde), además consideraremos $Q = 2$ es el número mínimo de aulas que un docente debe brindar y $I_0 = \{1, 2\}$ es el conjunto de índices correspondientes a los docentes “premiados” por sus calificaciones.

Table 1. Calificación y disponibilidad docente.

Ranking	Docente	Calificación	M_1	M_2	T_1	T_2
1	A	19.292	■	■	■	■
2	B	18.925	■	■	■	■
3	C	18.699	■	■	■	■
4	D	18.529	■	■	□	□
5	E	18.239	□	□	■	■
6	F	18.086	■	■	■	■
7	G	17.823	■	■	■	■
8	H	17.787	■	■	■	■
9	I	17.714	■	■	■	□
10	J	17.701	■	■	□	□
11	K	17.606	■	■	■	■
12	L	17.431	□	□	■	■
13	M	17.133	■	■	■	■
14	N	17.007	■	■	■	■
15	O	16.912	■	■	□	□
16	P	16.875	■	■	□	□
17	Q	15.941	■	■	■	□
18	R	15.890	■	■	■	■
19	S	15.768	□	□	■	□
20	T	15.324	■	■	□	□

■: Disponible □: No Disponible

En la primera columna de la tabla 1 aparece el ranking de las calificaciones de los docentes del ciclo anterior, en la tercera columna aparece las calificaciones de los docentes, los cuales han sido obtenidos como promedio de las encuestas de los alumnos, cumplimiento de tarea, puntualidad, asistencia a las reuniones de plana. Con estas notas se obtiene el vector a cuyas coordenadas son los a_i .

Por otro lado esta calificación permite al docente estimar el número de secciones que podría tentar en el siguiente ciclo, este sería uno de los motivos por el cual no brinde su disponibilidad completa. Por ejemplo los docentes S y T, obtuvieron las menores calificaciones, por lo que podrían esperar que para el siguiente ciclo solo tengan dos aulas.

En las columnas 4–7 de la tabla 1 aparece la disponibilidad de los docentes en los diferentes turnos. Con estas columnas se obtiene la matriz $B = \{b_{ij}\}$.

Table 2. Disponibilidad de cada sección para el curso.

Aula	M_1	M_2	T_1	T_2
A1	✓	X	✓	X
A2	✓	X	✓	X
A3	✓	X	✓	X
A4	✓	X	✓	X
A5	✓	X	✓	X
A6	✓	X	✓	X
A7	✓	X	✓	X
A8	✓	X	✓	X
A9	✓	X	✓	X
A10	✓	X	✓	X
A11	✓	X	✓	X
A12	✓	X	O	O
A13	✓	X	O	O
A14	✓	X	O	O
A15	✓	X	O	O
A16	✓	X	O	O
A17	✓	X	O	O
A18	✓	X	O	O
A19	✓	X	O	O
A20	X	✓	X	✓
A21	X	✓	X	✓
A22	X	✓	X	✓
A23	X	✓	X	✓
A24	X	✓	X	✓
A25	X	✓	X	✓
A26	X	✓	X	✓
A27	X	✓	X	✓
A28	X	✓	X	✓
A29	X	✓	O	O
A30	X	✓	O	O
A31	X	✓	O	O
A32	X	✓	O	O
A33	X	✓	O	O
A34	X	✓	O	O
A35	X	✓	O	O
A36	X	✓	O	O
A37	X	✓	O	O
A38	X	✓	O	O
T=58	19	19	11	9

✓: Sección asignada al curso de aritmética

X: Sección asignada para otro curso

O: No se aperturó la sección (aula no utilizada)

En la primera columna de la tabla 2 podemos apreciar las aulas existentes ($M = 38$), y en las columnas 2–5 las

secciones asignadas para el curso de aritmética, con esto podemos obtener la matriz $C = \{c_{jk}\}$, el cual tomará el valor 1 únicamente cuando la sección jk sea aperturada para el curso de aritmética.

En la última fila de la tabla 2 podemos apreciar que, en total se asignaron 58 secciones para dicho curso.

Con estos datos implementamos los modelos matemáticos utilizando un solver, nosotros utilizamos el IBM ILOG CPLEX Optimization Studio Versión: 12.6.1.0, con el cual obtenemos que el modelo es infactible debido a que no hay suficiente docentes para cubrir las aulas en ciertos horarios, entonces utilizamos lo visto en (3.3), es decir, cambiamos la restricción (3) por la restricción (9) con el cual el modelo se vuelve factible y el resultado es mostrado en la tabla 3.

Table 3. Carga académica del curso.

Docente	Nº secciones	M_1	M_2	T_1	T_2
A	4	A13	A25	A9	A27
B	4	A14	A30	A2	A21
C	4	A12	A21	A4	A23
D	2	A17	A37	—	—
E	2	—	—	A11	A22
F	4	A9	A31	A1	A24
G	4	A7	A36	A6	A25
H	4	A19	A24	A7	A26
I	3	A11	A22	A8	—
J	2	A18	A34	—	—
K	3	A4	A23	A10	—
L	2	—	—	A3	A20
M	2	A6	A33	—	—
N	2	A10	A28	—	—
O	2	A3	A35	—	—
P	2	A8	A29	—	—
Q	2	A16	A20	—	—
R	2	A1	A32	—	—
S	2	—	—	A5	A28
T	2	A5	A27	—	—
20	54	17	17	11	9
Secciones programadas		19	19	11	9
Secciones no asignadas		2	2	0	0

En la última fila de la tabla 3 podemos observar que no se cubrieron todas las secciones, solo se han cubierto 54 de las 58 secciones, faltan cubrir dos aulas del turno M_1 y dos aulas del turno M_2 , es por ello que es necesario contratar dos nuevos docentes los cuales tienen que tener necesariamente disponibilidad en el turno mañana, y para poder ejecutar nuevamente el programa es necesario además de incluir su disponibilidad, agregarle una calificación base, la cual será 14.

Table 4. Nueva disponibilidad.

Mérito	Docente	Nota	M_1	M_2	T_1	T_2
1	A	19.292	■	■	■	■
2	B	18.925	■	■	■	■
3	C	18.699	■	■	■	■
4	D	18.529	■	■	□	□
5	E	18.239	□	□	■	■
6	F	18.086	■	■	■	■
7	G	17.823	■	■	■	■
8	H	17.787	■	■	■	■
9	I	17.714	■	■	■	□
10	J	17.701	■	■	□	□
11	K	17.606	■	■	■	■
12	L	17.431	□	□	■	■
13	M	17.133	■	■	■	■
14	N	17.007	■	■	■	■
15	O	16.912	■	■	□	□
16	P	16.875	■	■	□	□
17	Q	15.941	■	■	■	□
18	R	15.890	■	■	■	□
19	S	15.768	□	□	■	■
20	T	15.324	■	■	□	□
21	U	14.000	■	■	□	□
22	V	14.000	■	■	□	□

La tabla 4 muestra la disponibilidad incluyendo a los dos nuevos docentes U y V, los cuales necesariamente deben tener disponibilidad en el turno mañana. Luego, nuevamente ejecutamos el programa y los resultados lo podemos ver en la tabla 5 en donde observamos que, si bien es cierto la cantidad de secciones no ha variado para los veinte docentes iniciales, la carga académica sufrió una permutación ya que eso no influye en la función ob-

jetivo. La función objetivo del primer modelo, $\sum_{i=1}^N a_i u_i$

alcanza un valor de 1009.908.

En la tabla 5 podemos observar que existen varios docentes con 4 y 2 secciones, analizaremos el caso de los docentes M y N, que pese a que no ocuparon una buena posición en el ranking, pero su calificación está por encima de 17, solo han conseguido dos secciones cada uno, incluso dando disponibilidad completa, esto debido a que el primer modelo no considera la varianza ($\sigma_{u_i}^2$) la cual resulta ser 0.78 (Tabla 10).

Es por ello que vamos a aplicar lo visto en (3.4) para minimizar la varianza del número de secciones asignadas a cada docente.

Con el fin de reducir el valor de la varianza del número de secciones asignadas a cada docente, consideramos la función objetivo $\sum_{i=1}^N a_i u_i - \alpha \sum_{i=1}^N u_i^2$, con $\alpha = 1$, en la tabla

6 se muestra los resultados, donde podemos apreciar que los docentes M y N, que anteriormente contaban con solo dos secciones, ahora se les asigna tres secciones a cada uno de ellos.

Table 5. Nueva carga académica.

Docente	Nº secciones	M_1	M_2	T_1	T_2
A	4	A13	A27	A4	A20
B	4	A15	A29	A9	A24
C	4	A6	A36	A2	A26
D	2	A3	A21	—	—
E	2	—	—	A1	A28
F	4	A5	A35	A11	A21
G	4	A2	A34	A3	A23
H	4	A16	A28	A6	A27
I	3	A9	A25	A8	—
J	2	A1	A20	—	—
K	3	A11	A37	A10	—
L	2	—	—	A5	A22
M	2	A4	A26	—	—
N	2	A18	A32	—	—
O	2	A7	A22	—	—
P	2	A8	A31	—	—
Q	2	A14	A38	—	—
R	2	A19	A30	—	—
S	2	—	—	A7	A25
T	2	A17	A33	—	—
U	2	A12	A23	—	—
V	2	A10	A24	—	—
22	58	19	19	11	9
Secciones programadas		19	19	11	9
Secciones no asignadas		0	0	0	0

Table 6. Modelo mejorado $\alpha = 1$.

Docente	Nº secciones	M_1	M_2	T_1	T_2
A	4	A2	A25	A4	A22
B	4	A4	A22	A10	A26
C	4	A5	A24	A5	A20
D	2	A16	A28	—	—
E	2	—	—	A11	A28
F	4	A14	A30	A8	A23
G	3	A13	A23	A2	—
H	3	A6	A27	A1	—
I	3	A3	A20	A7	—
J	2	A19	A38	—	—
K	3	A9	A29	—	A25
L	2	—	—	A3	A24
M	3	A10	A26	A9	—
N	3	A7	A35	—	A27
O	2	A17	A31	—	—
P	2	A12	A32	—	—
Q	2	A8	A33	—	—
R	2	A15	A34	—	—
S	2	—	—	A6	A21
T	2	A1	A21	—	—
U	2	A11	A36	—	—
V	2	A18	A37	—	—
22	58	19	19	11	9

Observamos en la tabla 6 que el número de docentes con cuatro secciones ha disminuido mientras que el número de docentes con tres secciones ha aumentado, esto debido a que la varianza se ha reducido a $\sigma_{u_i}^2 = 0.60$.

sin embargo $\sum_{i=1}^N a_i u_i$ a disminuido a 1008.438.

Table 7. Modelo mejorado $\alpha = 2$.

Docente	Nº secciones	M_1	M_2	T_1	T_2
A	4	A17	A27	A4	A25
B	4	A18	A25	A9	A24
C	3	A9	A38	—	A27
D	2	A8	A38	—	—
E	2	—	—	A5	A26
F	3	A12	A32	—	A28
G	3	A1	A26	—	A23
H	3	A6	A37	—	A20
I	3	A16	A24	A2	—
J	2	A19	A23	—	—
K	3	A5	A21	A3	—
L	2	—	—	A7	A22
M	3	A4	A20	A1	—
N	3	A15	A36	A11	—
O	2	A11	A30	—	—
P	2	A10	A28	—	—
Q	3	A13	A33	A10	—
R	3	A14	A22	A8	—
S	2	—	—	A6	A21
T	2	A2	A35	—	—
U	2	A3	A29	—	—
V	2	A7	A31	—	—
22	58	19	19	11	9

A continuación resolvemos el problema considerando el segundo modelo con $\alpha = 2$, los resultados se muestran en la tabla 7 en donde se obtiene que $\sum_{i=1}^N a_i u_i$ ahora alcanza un valor de 1003.484 y la varianza del número de secciones asignadas a cada docente, es reducida a $\sigma_{(u_i)}^2 = 0.41$ (Tabla 10).

Al otorgar mayor relevancia a la reducción de la varianza y menor importancia a la calificación de los docentes, encontramos en la tabla 7 que a los docentes Q y R, se le han asignado tres secciones a cada uno, pese a no tener buenas calificaciones (por debajo de 16), y esto podría ocasionar disconformidad en algunos docentes de la plana, con lo cual observamos que se obtiene una mejor distribución de secciones con $\alpha = 1$.

A continuación explicaremos cuales son las directivas que usan los coordinadores actualmente (Heurística) para elaborar la carga académica de los docentes en el CEPRE-UNI.

5 Heurística

En base a la información dada en la tabla 1 y 2 y siguiendo los criterios generales establecidos por la coordinación general, los cuales son:

- Los dos primeros lugares con mayor calificación docente tienen cuatro aulas cada uno.
- La heurística comienza asignando al resto de docente dos secciones.
- A continuación se va completando con tres secciones, luego se establece horarios consecutivos; ambos casos por estricto orden de mérito.
- Si aún hubiera secciones sin asignar se completará con cuatro secciones, siempre y cuando haya docentes disponibles en ese horario.

Table 8. Carga asignada según criterios de coordinación.

Docente	Nº secciones	M_1	M_2	T_1	T_2
A	4	A1	A20	A1	A20
B	4	A2	A21	A2	A21
C	3	A3	A22	A3	—
D	2	A4	A23	—	—
E	2	—	—	A4	A22
F	3	A5	A24	A5	—
G	3	A6	A25	A6	—
H	3	A7	A26	—	A23
I	3	A8	A27	A7	—
J	2	A9	A28	—	—
K	3	A10	A29	—	A24
L	2	—	—	A8	A25
M	3	A11	A30	—	A26
N	3	A12	A31	—	A27
O	2	A13	A32	—	—
P	2	A14	A33	—	—
Q	3	A15	A34	A9	—
R	3	A16	A35	A10	—
S	2	—	—	A11	A28
T	2	A17	A36	—	—
U	2	A18	A37	—	—
V	2	A19	A38	—	—
22	58	19	19	11	9
Secciones programadas		19	19	11	9

En la tabla 8 podemos observar los resultados obtenidos siguiendo las directivas del CEPRE-UNI y podemos observar que el número de secciones correspondientes a cada docente coincide al obtenido con el segundo modelo considerando $\alpha = 2$.

Con el fin de analizar la varianza del número de secciones asignadas a cada docente (u_i), en la tabla 9 se muestra la frecuencia del número de secciones asignada a cada docente para diferentes valores de α ($\alpha = 0$ primer modelo) y la obtenida por la heurística.

Table 9. Tabla de frecuencias de la variable u_i según modelo.

u_i	Modelo matemático			
	$\alpha = 0$	$\alpha = 1$	$\alpha = 2$	Heurística
2	14	12	10	10
3	2	6	10	10
4	6	4	2	2

- u_i : número de secciones asignadas a cada docente

Table 10. Estadísticos de la variable u_i .

	Modelo matemático			
	$\alpha = 0$	$\alpha = 1$	$\alpha = 2$	Heurística
\bar{u}_i	2.64	2.64	2.64	2.64
$\sigma_{u_i}^2$	0.78	0.6	0.41	0.41

- \bar{u}_i : Media de la variable u_i .
- $\sigma_{u_i}^2$: Varianza de la variable u_i .

En la tabla 9 y 10 tenemos que la menor cantidad posible de secciones asignadas a un docente presentaría la mayor frecuencia. El modelo matemático que presenta la mayor varianza es para $\alpha = 0$ eso significaría que este modelo presenta el mayor grado de dispersión, mientras que la varianza para el modelo $\alpha = 2$ que coincide con la heurística realizada, presentan el menor grado de dispersión, es decir hay una mayor concentración del comportamiento de la variable.

Las frecuencias de la variable u_i para los modelos matemáticos lineal entero ($\alpha = 0$) y cuadráticos ($\alpha > 0$), tienen un comportamiento que se muestra en el gráfico siguiente:

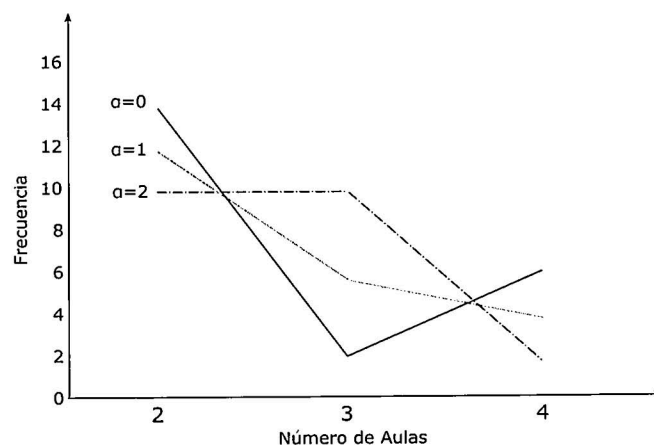


Figure 1. Gráfico de líneas del número de secciones según los modelos matemáticos.

6 Conclusiones

1. Para asignar la carga académica de los docentes del centro pre-universitario CEPRE-UNI, formulamos dos modelos matemáticos uno lineal entero ($\alpha = 0$) y el otro cuadrático ($\alpha > 0$), dichos modelos fueron comparados según la suma de calificaciones de los docente en las aulas y su varianza, llegando a la conclusión que el mejor modelo es el cuadrático para $\alpha = 1$, además vimos que siguiendo los lineamientos estipulados del CEPRE-UNI, se obtenía una heurística que en este caso coincide con el modelo cuadrático para $\alpha = 2$ en la cantidad de secciones para cada docente.
2. El modelo matemático permitirá reducir el tiempo para elaborar la carga académica docente de un curso, que por lo general tomaba a un coordinador de plana de 5 a 7 horas, a un tiempo menor a un minuto, una vez ingresado los datos necesarios. Además ayudará a decidir si fuera necesario la apertura de un proceso de contratación de nuevos docentes.
3. Este trabajo es desarrollado para la plana docente de un curso, pero se puede extender a la elaboración de la carga académica de toda la plana docente de

la institución con la restricción que cada docente dicta a lo más en una plana y esto hace que el problema sea separable.

4. Este trabajo propone un modelo que permite elaborar cargas académicas, pero somos conscientes que el modelo matemático puede ser mejorado, considerando algunas restricciones adicionales, como por ejemplo dictado en diferentes locales, dictados en turnos contiguos, docentes que dictan varios cursos, etc.

Agradecimientos

Esta publicación se realizó gracias al proyecto de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería "Algoritmo de descomposición aplicados a problemas de descomposición mixta", de igual manera un agradecimiento especial a Rosa Figueiredo, Bruno Ferreira, Agostinho Agra y a Cyntia Ccahuancama Trujillo por su colaboración en el trabajo.

-
- | | |
|--|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Saldaña, Oliva y Pradenas. Modelos de programación entera para un problema de programación de horarios para universidades. Revista chilena de ingeniería, vol. 15 Nro 3, 2007, pp. 245-259, 2007. 2. Werra. An introduction to timetabling. European Journal of Operational Research. Volume 19, Issue 2, pp. 151-162, 1985. | <ol style="list-style-type: none"> 3. Krumke, Integer programming: Polyhedra and algorithms. Course notes, p. 23, 2006. 4. Sierksma, Gerard, and Zwols. Linear and integer optimization: theory and practice. CRC Press, 2015. 5. Wolsey, Integer programming. Wiley, 1998. 6. Izmailov, Alexey. Otimização. Impa, 2007. |
|--|--|

Cálculo del tiempo de vida media de electrones excitados en metales y metales de transición a partir de primeros principios.

Jesús Esteban Amoretti Vidal[†] y Héctor Loro

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

[†] jamorettiv@uni.edu.pe

Recibido el 2 de Julio del 2019; aceptado el 8 de Agosto del 2019

Los electrones excitados (cuya energía es mayor al nivel de Fermi) son dispersados inelásticamente por electrones debajo del nivel de Fermi. El tiempo de vida media de estos electrones dispersados fue calculado a partir de primeros principios con las funciones de onda proporcionadas por el programa QUANTUM ESPRESSO. En el caso de los metales de transición, la inclusión del potencial de Hubbard mejora significativamente estos cálculos. Los resultados obtenidos fueron comparados con los valores experimentales.

Palabras Claves: Tiempo de vida media de electrones excitados, Quantum Espresso, potencial de Hubbard.

Hot electrons (whose energy is greater than the Fermi level) are inelastically dispersed by electrons below the Fermi level. Hot electrons lifetime was calculated from first principles with the wave functions provided by the QUANTUM ESPRESSO. In the case of transition metals, inclusion of the Hubbard potential significantly improves these calculations. The results obtained were compared with the experimental values.

Keywords: Hot electrons lifetime, Quantum Espresso, Hubbard potential.

1 Introducción

El estudio de la dinámica de portadores excitados (electrones y huecos) son de importancia para la descripción de muchos fenómenos que ocurren en las superficies que unen diferentes materiales incluso con aplicaciones en electrónica [1][2][3][4][5][6][7]. Esto ha sido posible con la aparición de láseres que pueden emitir pulsos, con una duración del orden de femtosegundos, que es el orden característico de los tiempos de relajación de estos portadores excitados. En los metales, la excitación de los pares electrón - hueco (e-h) produce un electrón excitado (hot electron) con energía por encima del nivel de Fermi ε_F y un hueco excitado con energía por debajo del nivel de Fermi ε_F .

La energía de relajación de estos electrones se atribuye, en casi en todos los casos, a la dispersión inelástica con electrones fríos debajo del nivel de Fermi (dispersión $e - e$). Asumiendo que el exceso de energía del portador excitado es mucho mayor que la energía térmica $k_B T$, la rapidez de la dispersión e-e no dependerá de la temperatura. Por lo tanto, para las energías de excitación mayores que 1 eV, el tiempo de vida media está determinado por la dispersión $e - e$ [8][9].

Tomando un sistema de Fermi con N electrones inter-actantes a temperatura cero Kelvin, y considerando un electrón externo excitado interactuando con el sistema de Fermi. La figura 1 describe esquemáticamente un proceso de dispersión inelástica para el electrón excitado. El electrón excitado está en un estado inicial $\phi_i(r)$ de energía $\varepsilon_i > \varepsilon_F$ y es dispersado al estado final $\phi_f(r)$

de energía ε_f ($\varepsilon_F < \varepsilon_f < \varepsilon_i$) al excitar el sistema de Fermi de muchas partículas desde su estado fundamental de energía E_0 hacia algún estado excitado de energía E_n . Usando la Regla de oro de Fermi en la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo y manteniendo sólo los términos de menor orden en la interacción Coulombiana $v(r, r')$ entre el electrón excitado y el gas de Fermi, la probabilidad $P_{i \rightarrow f}$ por unidad de tiempo para la ocurrencia de este proceso viene dado, en unidades atómicas, por [10]

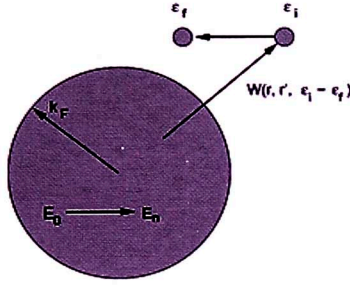
$$p_{i \rightarrow f} = -2 \int d^3r \int d^3r' \phi_i^*(r) \phi_f^*(r') \text{Im} W(r, r', \varepsilon_i - \varepsilon_f) \times \phi_i(r') \phi_f(r) \quad (1)$$

donde $W(r, r', \omega)$ es la denominada interacción de apantallamiento siendo $\omega = [\varepsilon_i - \varepsilon_f]/\hbar$.

La tasa de decaimiento total o la inversa del tiempo de vida media del electrón externo excitado en el estado inicial $\phi_i(r)$ de energía ε_i es simplemente la suma de todas las probabilidades $P_{i \rightarrow f}$ sobre todos los estados finales disponibles $\phi_f(r)$ con energías ε_f , es decir:

$$\tau_i^{-1} = \sum_f P_{i \rightarrow f} \quad (2)$$

donde los estados finales están sujetos a la condición $\varepsilon_F < \varepsilon_f < \varepsilon_i$. Las funciones de onda para partículas individuales $\phi_{i,f}(r)$ y de energías $\varepsilon_{i,f}$ introducidas en la ecuación (1) pueden ser elegidas para ser autofunciones y autovalores en un Hamiltoniano efectivo de Hartree, de Kohn-Sham o de cuasi-



partícula.

Figura 1. Dispersión de un electrón externo excitado con un sistema de Fermi de N electrones interactuantes a $T = 0K$. El electrón externo cuya energía en el estado inicial es $\epsilon_i > \epsilon_F$ es dispersado hacia otro estado cuya energía es ϵ_f ($\epsilon_F < \epsilon_f < \epsilon_i$) por la excitación del sistema de Fermi desde su estado fundamental cuya energía es E_0 hacia algún estado excitado cuya energía es E_n ($E_n - E_0 = \epsilon_i - \epsilon_f$) [11]

2 Metodología

2.1 Cálculos a partir de primeros principios en una red periódica

Los cálculos por primeros principios de la tasa de dispersión de electrones excitados en sólidos periódicos fueron realizados por primera vez por Campillo [12]. Las inversas de los tiempos de vida media son obtenidos con la auto-energía de los electrones on-shell de la teoría de muchos cuerpos, denominada aproximación G^0W la cual da los mismos resultados de las ecuaciones (1) y (2).

Para cristales periódicos, las funciones de onda para partículas individuales introducidas en la ecuación (1) son funciones de Bloch $\phi_{k,i}(r)$ y $\phi_{k-q,f}$ con energías $\epsilon_{k,i}$ y $\epsilon_{k-q,f}$, donde i y f representan los índices de banda. Por lo tanto, al introducir esto en las ecuaciones (1) y (2) y realizando la transformada de Fourier uno obtiene que la inversa del tiempo de vida media, en unidades atómicas viene dada por:

$$\tau_{k,i}^{-1} = -2 \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \sum_{G,G'} B_{i,f}^*(q+G) \times B_{i,f}(q+G') \times ImW_{G,G'}(q,\omega) \quad (3)$$

donde $\omega = \epsilon_{k,i} - \epsilon_{k-q,f}$ está sujeta a la condición $0 < \omega < \epsilon_{k,i} - \epsilon_F$, la integración es sobre la primera zona de Brillouin (BZ), los vectores G, G' son vectores de la red recíproca, $B_{i,f}$ son elementos de matriz de la forma:

$$B_{i,f}(q+G) = \int d^3r \phi_{k,i}^*(r) e^{i(q+G) \cdot r} \phi_{k-q,f}(r) \quad (4)$$

y $W_{G,G'}(q,\omega)$ son los coeficientes de la transformada Fourier de la interacción de apantallamiento $W(r, r', \omega)$. En el caso de gas de electrones libres, los coeficientes $W_{G,G'}(q,\omega)$ son expresados usualmente en términos de la matriz dieléctrica inversa:

$$W_{G,G'}(q,\omega) = v(q+G) \epsilon_{G,G'}^{-1}(q,\omega) \quad (5)$$

donde $v(q)$ es la transformada Fourier de la interacción de Coulomb $v(r, r')$. El acoplamiento del vector de onda $q+G$ con los vectores de onda $q+G'$ con $G \neq G'$ aparece como consecuencia de la existencia de variaciones de la densidad de electrones en el sólido. Si estos términos se consideran insignificantes, uno puede reescribir la ecuación (3) como:

$$\tau_{k,i}^{-1} = \frac{1}{\pi^2} \sum_f' \int d^3q \sum_G \frac{|B_{i,f}(q+G)|^2}{|q+G|^2} \frac{Im\epsilon_{G,G'}(q,\omega)}{|\epsilon_{G,G'}(q,\omega)|^2} \quad (6)$$

donde la parte imaginaria de la matriz dieléctrica inversa esta dada por:

$$Im\epsilon_{G,G} = \frac{8\pi^2}{|q+G|^2} \int_{BZ} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \sum_{n,n'} \left\{ \delta(\omega - \epsilon_{k+q,n'} + \epsilon_{k,n}) \times |\langle \phi_{k,n} | e^{-i(q+G) \cdot r} | \phi_{k+q,n'} \rangle|^2 \times [\theta(\epsilon_F - \epsilon_{k,n}) - \theta(\epsilon_F - \epsilon_{k+q,n'})] \right\} \quad (7)$$

donde $\theta(x)$ es la función de Heaviside. Las integrales que contienen a los elementos de matriz $B_{i,f}(q+G)$ y $\epsilon_{G,G}(q,\omega)$ pueden reducirse a sumatorias, si las funciones de onda ϕ se expanden en una base de ondas planas:

$$\phi_{k,i}(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G u_{k,i}(G) e^{i(q+G) \cdot r} \quad (8)$$

Siendo Ω el volumen de normalización. Podemos transformar las integrales en los elementos de matriz a sumatorias a través de la siguiente expresión $\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int f(k) d^3k \rightarrow \sum_k f(k)$ obteniendo:

$$B_{i,f}(q+G) = \sum_{G'} u_{k,i}^*(G) u_{k-q,f}(G'-G) \quad (9)$$

$$\langle \phi_{k,n} | e^{-i(q+G) \cdot r} | \phi_{k+q,n'} \rangle = \sum_{G'} u_{k,n}^*(G) u_{k+q,n'}(G'+G) \quad (10)$$

Dada la energía de un electrón excitado ϵ , hay muchos vectores de onda y bandas con la misma energía, por ello uno puede definir la inversa del tiempo de vida media dependiente de la energía tomando el promedio sobre los vectores de onda y bandas. Por lo tanto, uno puede escribir:

$$\tau^{-1}(\epsilon) = \frac{\sum_n \sum_k^{IBZ} m_{k,n} \tau_{k,n}^{-1}}{\sum_n \sum_k^{IBZ} m_{k,n}} \quad (11)$$

2.2 Potencial de Hubbard en metales de transición

Hubbard [13] propuso un modelo altamente simplificado que intenta enfrentar las interacciones entre electrones, que contiene el mínimo de características necesarias para producir un comportamiento localizado y en forma de banda en los límites adecuados. En un sólido donde los electrones pueden moverse, los electrones están bajo una interacción de Coulomb apantallada. La interacción

más intensa será entre los electrones de un mismo átomo, de modo que las interacciones se modelan mediante un término que es cero si el átomo está vacío de electrones o tiene un solo electrón, pero tiene un valor U si el átomo tiene dos electrones. Se considera insignificante la interacción entre los electrones en diferentes sitios. La energía cinética corresponde a los electrones de un átomo que se mueven cerca a los átomos vecinos. La escala de energía t que gobierna este "salto" se determinará por la superposición de dos funciones de onda para dicho par de electrones en ese átomo. Dado que las funciones de onda se decaen de manera exponencial, podemos comenzar permitiendo saltos sólo entre los átomos más cercanos en nuestra red [14]. En la aproximación tight binding y siguiendo el formalismo de segunda cuantización, el hamiltoniano de Hubbard para un electrón contiene tanto la energía cinética, la cual está asociada con los saltos, como la repulsión entre los electrones de un mismo átomo [15].

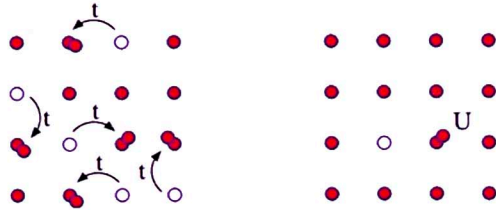


Figura 2. Representación pictórica de los términos en el Hamiltoniano de Hubbard. Izquierda: La energía cinética t . Derecha: La repulsión U entre los sitios de red.[15]

2.3 Detalles Computacionales

Para el cálculo del tiempo de vida media primero debe seleccionarse un elemento y un pseudopotencial con el cual QUANTUM ESPRESSO [16], a partir de ahora QE, resuelve la ecuación de Schrödinger. Así mismo debe seleccionarse el número de divisiones para cada eje de la red recíproca.

En el caso de los metales de transición, adicionalmente, debe seleccionarse el potencial de Hubbard. Con QE se calcula la densidad de estados, que de no considerarse el potencial de Hubbard difiere con la experimental, como se muestra en la figura 3

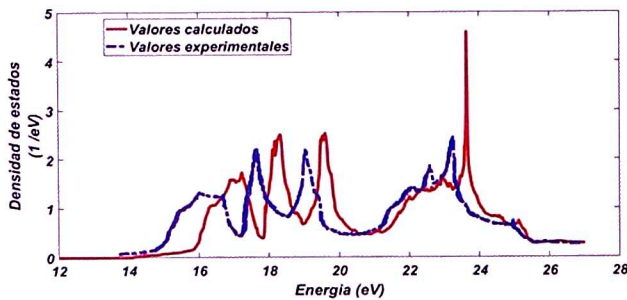


Figura 3. Comparación entre la densidad de estados experimental para el Molibdeno con la calculada por QE.[17]

Estas discrepancias entre las densidades de estados ocurren al no considerarse la interacción entre los spins

de los electrones de valencia en este tipo de metales. Se debe introducir el potencial de Hubbard y buscar el valor adecuado, de modo que la nueva densidad de estados calculada difiera lo menos posible de la experimental, como se muestra en la figura 4

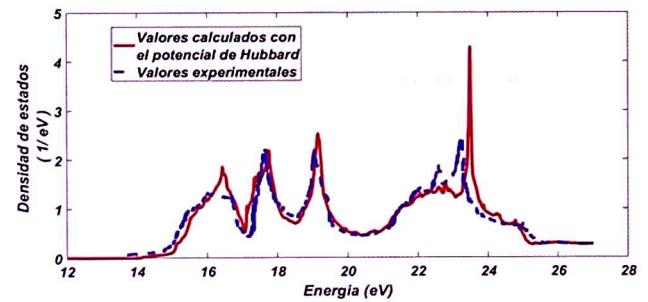


Figura 4. Comparación entre la densidad de estados experimental para el Molibdeno con la calculada por QE considerando un potencial de Hubbard $U = 3$ eV [17]

En la ecuación (8) al expandir las funciones ϕ en base de onda planas, se introdujeron los coeficientes $u_{k,i}(G)$ donde k representa el vector de onda del electrón, i representa el índice de banda de dicho electrón y G un vector de la red recíproca. Estos coeficientes fueron calculados con QE. Los cálculos de los elementos de matriz, que dependen de estos coeficientes, fueron realizados por el programa y lenguaje de programación GNU OCTAVE [18]. Los pasos a seguir para calcular el tiempo de vida media, se muestran en el siguiente diagrama de flujo:

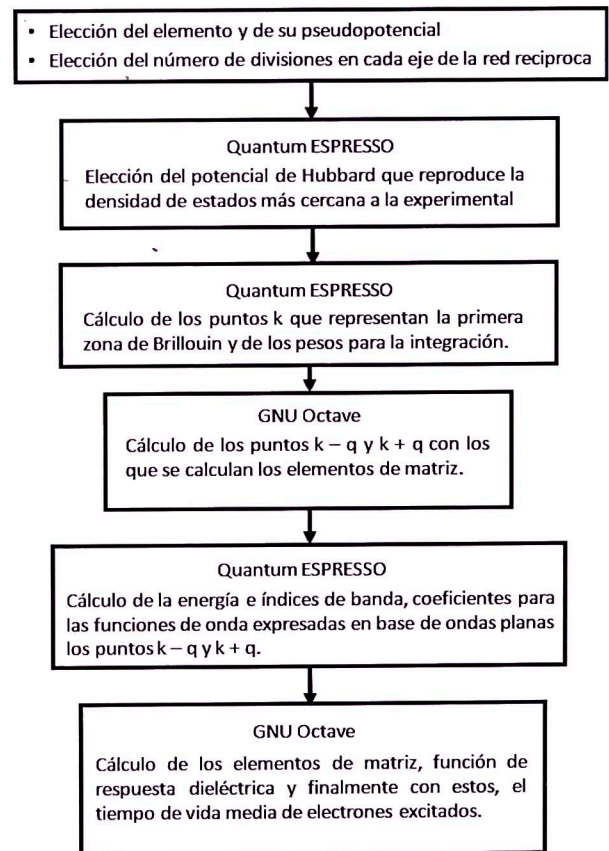


Figura 5. Esquema de los pasos a seguir para el cálculo del tiempo de vida media de electrones excitados en metales, mostrando el uso de los programas empleados.

3 Resultados y discusiones

3.1 Influencia de la sucesión de funciones elegida para representar la función delta de Dirac

En la ecuación (7), es necesario expresar la función delta de Dirac como una sucesión de funciones. La elección de esta sucesión cambia significativamente los cálculos obtenidos. Se muestran los resultados del cálculo del tiempo de vida media de electrones para el aluminio junto con los resultados experimentales.

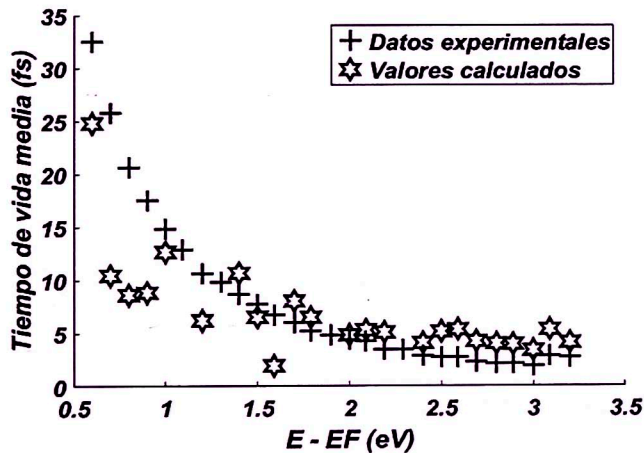


Figura 6. Cálculos del tiempo de vida media para los electrones excitados en el Aluminio usando como sucesión para $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y $n=10$, los cuales se comparan con los valores experimentales[19]. Los tiempos de vida media calculados para electrones con energías mayores a 1,5 eV por encima del nivel de Fermi son cercanos a los valores experimentales.

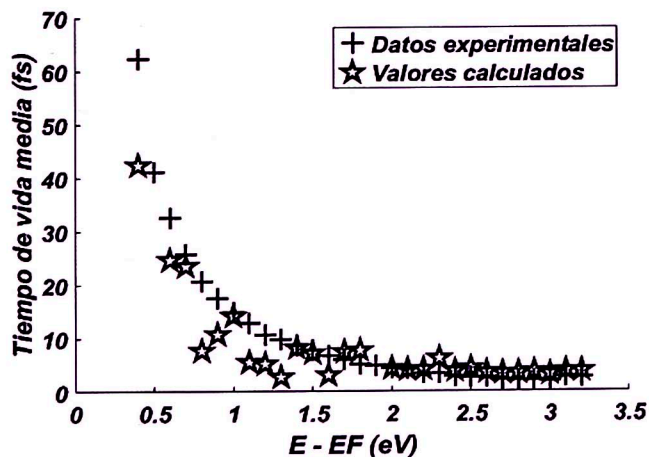


Figura 7. Cálculos del tiempo de vida media para los electrones excitados en el Aluminio usando como sucesión para $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y $n=100$, los cuales se comparan con los valores experimentales.[19]. Vemos pues que muchos de los tiempos de vida media calculados para electrones con energías mayores a 1,3 eV por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales que para los cálculos del caso anterior.

Se observa que el cambio del parámetro n acercó considerablemente los valores calculados a los experimentales. Cambiar la sucesión de funciones también influye en los cálculos del tiempo de vida media. A continuación se muestran los resultados del cálculo del tiempo de vida media de electrones para el molibdeno junto con los resultados experimentales.

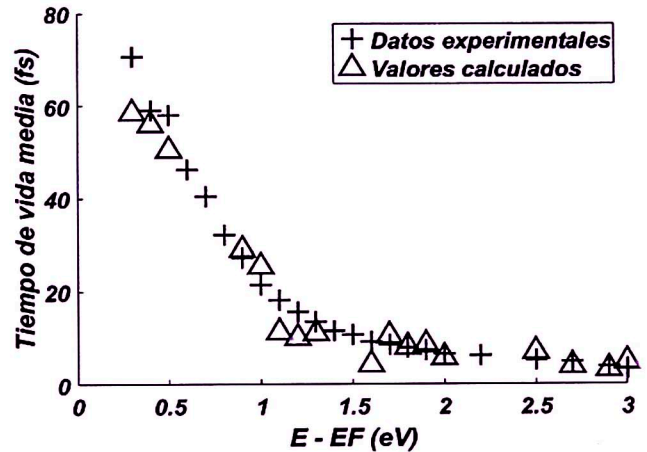


Figura 8. Cálculos del tiempo de vida media para los electrones excitados en el Molibdeno usando como sucesión para $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y $n=1000$, los cuales se comparan con los valores experimentales[20]. Los tiempos de vida media calculados para electrones por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales.

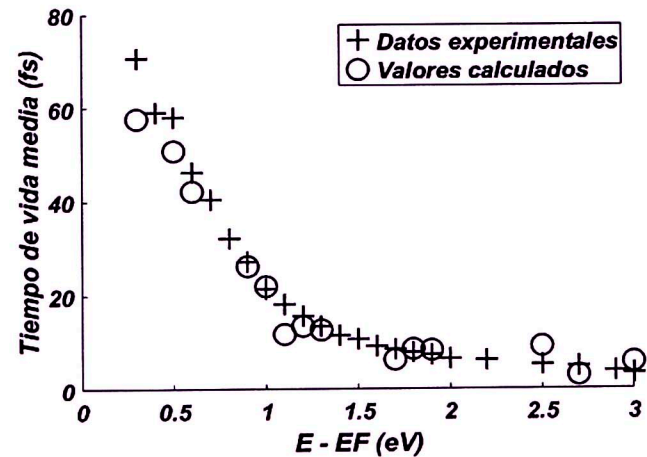


Figura 9. Cálculos del tiempo de vida media para los electrones excitados en el Molibdeno usando como sucesión para $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen } nx}{\pi x}$ y $n=1000$, los cuales se comparan con los valores experimentales[20]. Los tiempos de vida media calculados para electrones por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales.

Se observa que al cambiar la sucesión de funciones de $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ a $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen } nx}{\pi x}$ los tiempos de vida media calculados en el Molibdeno mejoran

para electrones cuya energía está entre 0,8 y 2 eV por encima del nivel de Fermi.

3.2 Influencia del potencial de Hubbard en los cálculos del tiempo de vida media de los electrones en los metales de transición

El potencial de Hubbard juega un papel importante en el cálculo del tiempo de vida media de electrones en metales de transición.

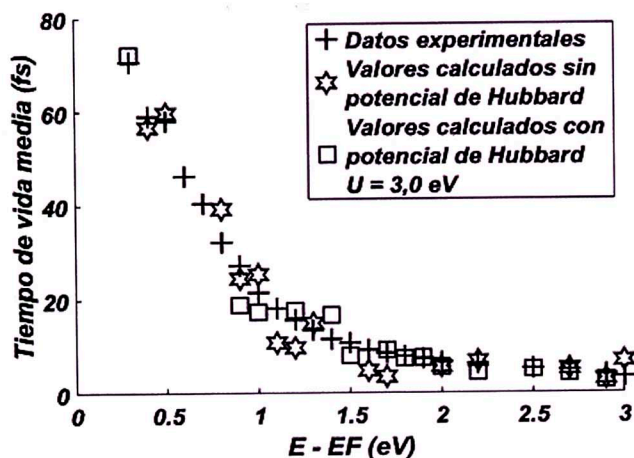


Figura 10. Cálculos del tiempo de vida media para los electrones excitados en el Molibdeno comparados con los valores experimentales[20]. Los tiempos de vida media calculados para cuyas energías son mayores que 1,0 eV por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los calculos sin considerarlo.

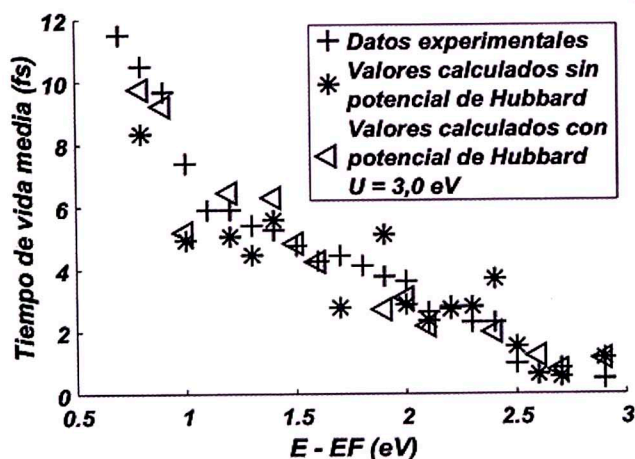


Figura 11. Cálculos del tiempo de vida media para los electrones excitados en el Tantalio comparados con los valores experimentales[21]. Los tiempos de vida media

calculados para cuyas energías son mayores que 1,0 eV por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los calculos sin considerarlo.

Se muestran los resultados del cálculo del tiempo de vida media de electrones para el Molibdeno y para el Tantalio con los resultados experimentales. Es importante indicar que se usaron exactamente la misma sucesión para representar la delta de Dirac al momento de realizar los cálculos.

Se observa que al no considerar esta interacción, parte de la energía de estos electrones no es tomada en cuenta al momento de realizar los cálculos y los tiempos de vida media calculados difieren más de los valores experimentales que los calculados tomando en cuenta dicho potencial.

4 Conclusiones

- A partir de primeros principios y a pesar de la gran cantidad de cálculos involucrados, se ha podido calcular el tiempo de vida media para electrones excitados (hot electrons) con energía por encima al nivel de Fermi, en concordancia con los resultados experimentales reportados en la literatura.
- Los valores calculados del tiempo de vida media de los electrones son similares a los valores obtenidos experimentalmente. Además, el comportamiento experimental del tiempo de la vida media al variar la energía de los electrones asociados a los puntos k por encima del nivel de Fermi reportados en la literatura es reproducido con los cálculos obtenidos.
- Los cálculos en los metales de transición como son el Molibdeno y el Tantalio requieren del potencial de Hubbard, el cual toma en cuenta la interacción entre los spines de los electrones de valencia, para obtener resultados más cercanos a los experimentales.
- Los tiempos de vida media para electrones con energías entre 0,5 y 1,0 eV experimentalmente son los más altos, pero el tiempo de vida media se estima como la inversa de la rapidez de probabilidad, entonces esta probabilidad es pequeña. Por ello nuestro cálculo reproduce los casos más probables, donde el tiempo de vida media es más pequeño.

Agradecimientos

Los autortres agradecen a REVCUNI y a la Facultad de Ciencias de la UNI por la publicación de este trabajo.

- [1] Tunable Nonthermal Distribution of Hot Electrons in a Semiconductor Injected from a Plasmonic Gold Nanostructure. Scott Kevin Cushing, Chih-Jung Chen, Chung Li Dong, Xiang-Tian Kong, Alexander O. Govorov, Ru-Shi Liu, and Nianqiang Wu ACS Nano, 12 (7), pp 7117–7126, 2018.
- [2] Hot Plasma Effects on the Cyclotron-Resonant Pitch-Angle Scattering Rates of Radiation Belt Electrons Due to EMIC Waves Binbin Ni, Xing Cao, Yuri Y. Shprits, Danny Summers, Xudong Gu, Song Fu, Yuequn Lou, December 2017.
- [3] Hot-Hole Cooling Controls the Initial Ultrafast Relaxation in Methylammonium Lead Iodide Perovskite, Gordon J. Hedley, Claudio Quarti, Jonathon Harwell, Oleg V. Prezhdo, David Beljonne & Ifor D. W. Samuel Scientific Reports volume 8, Article number: 8115, 2018.
- [4] Hot carrier dynamics in plasmonic transition metal nitrides, Adela Habib, Fred Florio, and Ravishankar Sundararaman, Journal of Optics, Volume 20, Number 6, May 2018.
- [5] Towards femtosecond on-chip electronics based on plasmonic hot electron nano-emitters, Christoph Karnetzky, Philipp Zimmermann, Christopher Trummer, Carolina Duque Sierra, Martin Wörle, Reinhard Kienberger & Alexander Holleitner Nature Communications volume 9, article number: 2471, 2018.
- [6] Dependence of hot electron transfer on surface coverage and adsorbate species at semiconductor–molecule interfaces, Lesheng Li and Yosuke Kanai, Phys. Chem. Chem. Phys., 20, 12986-12991, 2018.
- [7] Coherent Electron Transfer at the Ag/Graphite Heterojunction Interface Shijing Tan, Yanan Dai, Shengmin Zhang, Liming Liu, Jin Zhao, and Hrvoje Petek, Phys. Rev. Lett. 120, 126801, March 2018.
- [8] G. Grimvall, in: E. P. Wohlfarth (Ed.), The Electron-Phonon Interaction in Metals, Selected Topics in Solid State Physics, Vol. 16, North-Holland, Amsterdam, 1981.
- [9] A. Eiguren, B. Hellsing, G. Nicolay, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, S. Hüfner, P. M. Echenique, Phys. Rev. Lett., 88, 66805, 2002.
- [10] J. M. Pitarke, I. Campillo, Nucl. Instrum. Methods B, 164, 147, 2000.
- [11] Pitarke, J. M., Zhukov, V. P., Keyling, R., Chulkov, E. V., & Echenique, P. M., Ultrafast Electron Dynamics in Metals. ChemPhysChem, 5(9), 1284-1300, 2004.
- [12] I. Campillo, J. M. Pitarke, A. Rubio, E. Zarate, P. M. Echenique, Phys. Rev. Lett., 83, 2230 Heidelberg. pp. 155–178, 1999.
- [13] The Hubbard model for the transition metals and the anomalies in their specific heat and magnetic susceptibility Yu. P. Irkhin 1974, Institute of Metal Physics, Ural Scientific Center, USSR Academy of Sciences, 1974.
- [14] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin Solid State Physics [1 ed.] 1976 pg 685, 1976.
- [15] E. Pavarini, E. Koch, J. van den Brink, and G. Sawatzky (eds.) Quantum Materials: Experiments and Theory Modeling and Simulation Vol. 6, Forschungszentrum Jülich, 2016.
- [16] <https://www.quantum-espresso.org/>, 2018.
- [17] Hot electron lifetimes in metals probed by time-resolved two-photon photoemission M. Bauer, A. Marienfeld, M. Aeschlimann, 2015.
- [18] <https://web.archive.org/web/20070822084507/http://www.gnu.org/software/octave/octave.html>, 2018.
- [19] M. Bauer and M. Aeschlimann, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 124, 225, 2002.
- [20] A. Mönnich, J. Lange, M. Bauer, M. Aeschlimann, I.A. Nechaev, V.P. Zhukov, P.M. Echenique, E.V. Chulkov, Experimental time-resolved photoemission and ab initio study of lifetimes of excited electrons in Mo and Rh, Phys. Rev. B 74, 2006.
- [21] Zhukov, V. P., Andreyev, O., Hoffmann, D., Bauer, M., Aeschlimann, M., Chulkov, E. V., & Echenique, P. M., Lifetimes of excited electrons in Ta: Experimental time-resolved photoemission data and first-principles GW+Ttheory. Physical Review B, 70(23), 2004.

Nanopartículas de $BiFeO_3$ y su posible aplicación en baterías recargables

Carlos Cuba Jara¹, Diego Quezada Sandoval², António Lazo Jara^{3†}

¹Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería

²Instituto Ciencias Químicas Aplicadas, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Chile

³FIGMM, Universidad Nacional de Ingeniería

†alazo@uni.edu.pe

Recibido 2 de Octubre, 2019; aceptado 7 de Noviembre, 2019

La presente investigación se basó en el desarrollo de un posible sustituto de electrodos en baterías de ion-litio. Con la finalidad de encontrar un compuesto químico con mejor performance, durabilidad, fácil fabricación y de buenas propiedades, este proyecto estuvo enmarcado en la elaboración y pruebas electroquímicas de la Ortoferrita de Bismuto como posible sustituto de electrodos en baterías recargables. Para la elaboración de este material se usó el método de combustión usando como compuestos precursores principales al nitrato de bismuto pentahidratado y al Nitrato de hierro nonahidratado. Este material nano particulado es primero sometido a una voltametría cíclica, observándose la existencia de picos para $-0,5V$ y $-0,75V$ lo cual es un indicador de la disociación que sufre el material. Asimismo se observaron dos picos para $-0,5V$ y $-0,3V$ en la curva de carga, indicadores de las oxidaciones del Bismuto y Hierro. Luego de la primera descarga, la estructura perovskita es destruida, para luego comportarse como un material disociado de Bi y Fe . Para la evaluación de este material en baterías recargables, se fabricó un electrodo a base de Ortoferrita de bismuto y se usó en las baterías de ion-litio. Se realizaron pruebas con esta batería usando una densidad de corriente de $50mA/g$, lográndose una eficiencia en el primer ciclo de carga descarga del 97%. Sin embargo el material tiene una rápida disminución de capacidad en los 10 primeros ciclos manteniéndose luego sin cambios.

Keywords: $BiFeO_3$, baterías de ion-Litio.

The present investigation was based on the development of a possible substitute for electrodes in lithium ion batteries. In order to find a chemical compound with better performance, durability, easy manufacture and good properties, this project was framed in the development and electrochemical tests of Bismuth Ortoferrite as a possible substitute for electrodes in rechargeable batteries. For the preparation of this material, the combustion method was used, using as main precursor compounds bismuth nitrate pentahydrate and iron nitrate nonahydrate. This nanoparticulate material is first subjected to a cyclical voltammetry, observing the existence of peaks at $-0,5V$ and $-0,75V$, which is the indicator of the dissociation suffered by the material, and the peaks of $-0,5$ and $-0,3$ on the loading curve are indicators of Bismuth and Iron oxidations. After the first discharge, the perovskite structure is destroyed, and then behaves as a dissociated material of Bi and Fe . Then for the evaluation of this material in rechargeable batteries, an electrode based on bismuth Ortoferrite was manufactured, which was used in lithium-ion batteries, and tests were carried out on it at a current density of 50 mA/g , achieving an efficiency in the first load unload of 86%. However, it is also observed that the material has a rapid capacity decrease in the first 10 cycles, remaining unchanged after this.

Keywords: $BiFeO_3$, ion-Lithium batteries.

1 Introduccion

En los últimos años, la creciente demanda de baterías recargables, ha motivado una búsqueda científica y tecnológica dedicada a mejorar el proceso de las baterías recargables, a desarrollar nuevas reacciones y aplicar nuevos materiales. Una de las más usadas son las baterías de Litio (Li-ion) que han sido usadas en una gran variedad de equipos electrónicos como celulares, Laptops, equipos portátiles, y hasta baterías de autos eléctricos (EVs) por su gran eficiencia. Pero debido a la gran escasez de recursos naturales de Litio se está en una constante búsqueda de nuevos elementos que puedan sustituirlo. [1] Anteriormente también se han investigado

gran cantidad de Óxidos metálicos como Co_3O_4 , NiO , Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , $MoO_3Sb_2O_3$, Sb_2O_4 , etc. [2] [3] [4]. La alta demanda de las baterías recargables nos lleva a buscar nuevas formas y materiales que mejoren los procesos de almacenamiento de energía. La Ortoferrita de bismuto ($BiFeO_3$) es uno de los materiales que se investigan hoy en día, debido a sus excelentes propiedades electroquímicas, por lo que cada día se está investigando más sobre ella. Una de las aplicaciones de este material es en el campo de las baterías, ya que puede emplearse como un prometedor sustituto de electrodos en las baterías de litio, debido a su buena performance, y buena retención de su capacidad de carga. Este material ha sido ampliamente investigado también en otros tipos de baterías, como en baterías de sodio, etc. y

también sintetizado por varios métodos, para conocer y analizar más a profundidad este material que es bastante prometedor. Lignesh Durai, en conjunto con otros investigadores analizaron las propiedades electroquímicas de las nanopartículas de BiFeO_3 como material anódico en baterías de Sodio, llegando a obtener una capacidad de 650 mAh/g. [1] Pengfei Yuan y otros investigadores analizaron el comportamiento del BiFeO_3 en baterías recargables, concluyendo que, aunque presentan un gran desvanecimiento de la capacidad debido a la formación de Fe_2O_3 , estas presentan una alta capacidad y buena estabilidad de ciclado debido a la formación de Bi_2O_3 . [5] El 2009, Hui Xia y equipo sintetizaron la Ortoferita de bismuto en capas delgadas por deposición por laser pulsado, y lo aplicaron como electrodo anódico para baterías de ión-litio, demostrando que pueden ser usadas como una buena propuesta para baterías de alta capacidad. [6]. En el 2011, Luo Shihai, Gao Mei, Chen Jun y equipo, lograron construir una batería usando la Ortoferita de bismuto BiFeO_3 , y evaluaron sus propiedades electroquímicas como pruebas de carga/descarga comparándola con baterías de Litio [7]. El estudio de del BiFeO_3 debido es entonces un tema de actual interés que nos permitirá entender mejor sus propiedades para sus futuras aplicaciones[8]. En este artículo presentamos el proceso seguido para sintetizar el BiFeO_3 así como su evaluación como componente de baterías recargables.

2 Proceso de síntesis

Entre los caminos para la preparación de la Ortoferita de Bismuto están por estado sólido, método mecano-químico, método químico suave, deposición de solución química y el método de combustión en solución entre otros. Debido a la simplicidad y bajo costo de la síntesis, es que en el proceso de síntesis del BiFeO_3 se usó el método de combustión en solución.[9][10][11]

Los reactivos usados en este trabajo son Nitrato de Bismuto Pentahidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Nitrato de Hierro Nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Ácido Nítrico HNO_3 , Urea y Glicina. El proceso seguido fue el siguiente:

1. Proporciones estequiométricas de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en 35ml y 10 ml respectivamente de agua ultra pura.
2. Se disolvió en $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bajo agitación durante 45 minutos, hasta alcanzar una solución cristalina y se agregaron 3,5 ml de Ácido Nítrico.
3. Se le agrego la solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y luego la Urea y la Glicina, tornándose una solución de coloración marrón.
4. Esta solución se lleva a calentamiento hasta 350°C para secar el compuesto y terminar de reaccionar para formar las nanopartículas de BiFeO_3 .
5. La muestra resultante fue llevada al horno para hacer un tratamiento térmico hasta 500°C durante 1 hora para formar las nanopartículas de BiFeO_3 .

3 Caracterización por DRX

La Ortoferita de Bismuto (BiFeO_3), es una perovskita de tipo rombohédrica distorsionada, perteneciente al grupo espacial $R3c$, con parámetros de red $a = b = 5,59724\text{\AA}$ y $c = 13.91557\text{\AA}$ [12].

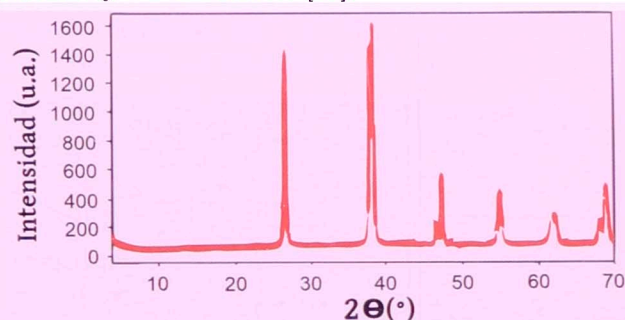


Figura 1: Espectro de difracción de rayos X del BiFeO_3 obtenido por el método de combustión en solución.

Para registrar su espectro de difracción por rayos X, se uso el equipo Bruker D8 Advance usando radiación $\text{Cu K}\alpha$. Los datos de la difracción fueron obtenidos desde 2θ 5° a 80° a una velocidad de $2^\circ/\text{min}$. El espectro obtenido está en concordancia con lo reportado en la literatura para el BiFeO_3 .

3.1 Construcción de Baterías recargables con BiFeO_3 como electrodo

El proceso seguido hasta la obtención final de la batería se muestra en la figura 2.

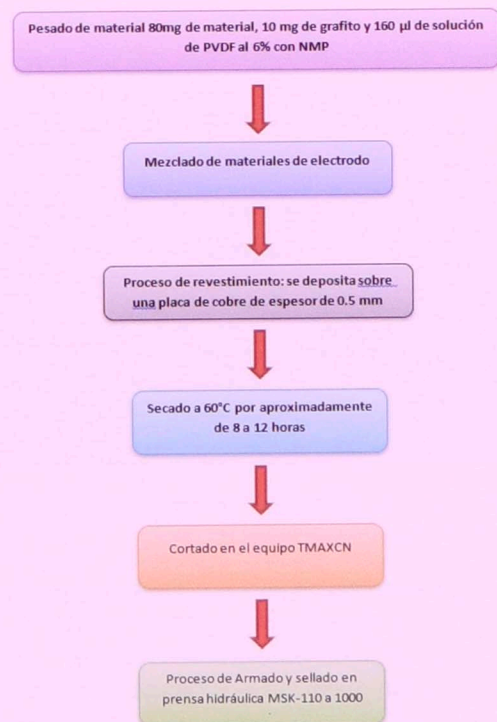


Figura 2: Diagrama de flujo de desde la preparación de los electrodos de la batería hasta el armado final.

Para la obtención del electrodo del BiFeO_3 , se usó 80 mg del material, 10mg de grafito y $160 \mu\text{l}$ de solución de PVDF (Polifluoruro de Vinilideno) al 6% con NMP (N-2-Metil-Pirrolidona). Este material se deposita sobre unas placas de cobre, con aproximadamente un espesor de 0,5 mm, para luego secarlo a 60°C por aproximadamente 8-12 horas. Se pesa el electrodo y se calcula y anota el peso de material depositado. Los electrodos cortados antes del armado de la batería se muestran en la figura 3.



Figura 3: Electrodos cortados antes del armado de la batería.

Para la preparación y manipulación de los compuestos de la batería, se hace uso de una cámara en atmósfera de Nitrógeno, como la mostrada en la figura 4.

La secuencia de componentes de la batería se ensambla de la siguiente forma:

Se preparan trozos Litio previamente cortados.

Se coloca sobre el lugar de preparación el encapsulado negativo, y sobre este se colocan primero un resorte o spring para poder asegurar el contacto entre componentes internos de la batería.



Figura 4: Lugar de trabajo para el armado de las baterías de Litio dentro de la cámara de vacío.

Luego se coloca un espaciador que hará contacto entre el resorte y el ánodo. Sobre este se coloca el Litio metálico, sobre el cual se echa la solución electrolítica.

El siguiente componente es el separador bañado en solución electrolítica, que cumplirá la función de transporte de electrones. Encima de este se coloca el electrodo de cobre donde ha sido previamente depositado el material en estudio y bañado con solución electrolítica.

Antes de terminar el armado de la batería, se coloca un espaciador, y sobre este el resorte y se finaliza colocando el encapsulado positivo.

3.2 Voltametría cíclica

Se realizaron medidas de voltametría cíclica para el BiFeO_3 , Bi_2O_3 y Fe_2O_3 , usando un potenciostato Chemical Workstation CHI440 de 3 terminales, conectado a una computadora que lo controla. La velocidad de barrido fue de 1mV/s , el rango de barrido fue de $-1,0\text{V}$ a $0,2\text{V}$ y la dirección de barrido fue Negativa. El electrodo de trabajo contenía el material en estudio, unido a grafito conductor y a propilenglicol usados como aditivos. Como electrodo de referencia se usó Ag/AgCl y como contraelectrodo se usó Platino. La solución electrolítica fue KOH a 6M. La figura 5 muestra la voltametría cíclica para la Ortoferrita de Bismuto (BiFeO_3) donde se observa que tanto la oxidación como la reducción se da en dos pasos, lo que indica que en el proceso se producen dos reacciones en cada proceso, esto se confirma por trabajos anteriores [6]. En la figura se observa que en la curva de Oxidación que va desde $-1,0$ a $0,2\text{V}$ se tienen dos picos, uno en $-0,474\text{V}$ y otro en $-0,768\text{V}$. En la curva de reducción se tienen también dos picos, uno en $-0,482\text{V}$ y otro en $-0,272\text{V}$ formándose una curva típica reversible. La gráfica voltamétrica obtenida para la Ortoferrita de Bismuto esta en concordancia con la curva de voltametría para este material en otro trabajo [6], el cual se muestra insertada en la figura 5, en donde se sintetizó el material por el método de deposición de laser pulsado y se usó otro electrodo de referencia, lo que se refleja en el diferente rango de voltage.

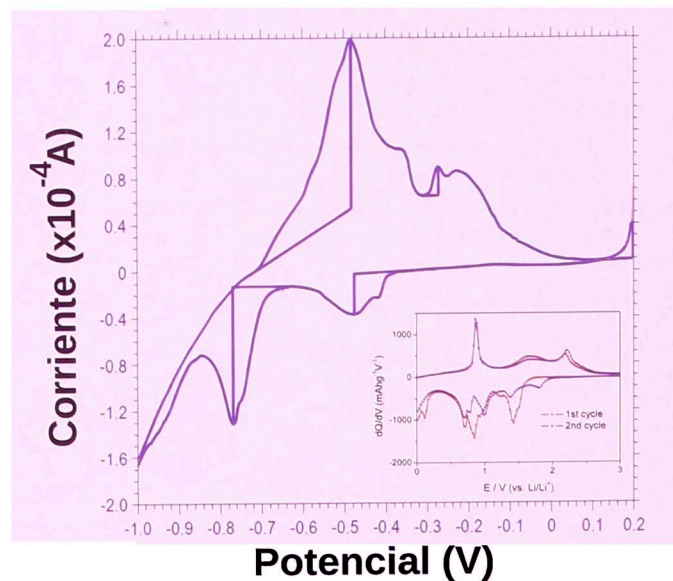


Figura 5: Voltamograma de Ortoferrita de Bismuto de $-1,0$ a $0,2\text{V}$ (velocidad de barrido: 1mV , inicio de barrido: $0,2\text{V}$, composición: $0,7\text{mg BiFeO}_3$; $0,2\text{mg}$ grafito; Propilenglicol: $2 - 3\mu\text{l}$).

3.3 Análisis de eficiencia por ciclo

Para las pruebas de carga/descarga de las baterías construidas con BiFeO_3 , se utilizó un equipo Neware BTS-4000. Esto permite registrar la carga/descarga de la batería en cada ciclo.

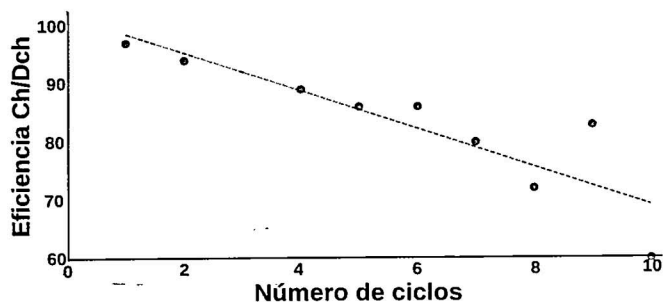


Figura 6: Curva de eficiencia de carga y descarga hasta ciclo 10 (cantidad de material activo: 17,42 mg, rango de voltaje (0,1-3,0), corriente: 0,8710 mA).

En la figura 6 se muestra el decaimiento de la eficiencia del proceso de carga y descarga según se van realizando los ciclos, llegando hasta una eficiencia de 60% en el décimo ciclo. Asimismo se registró que en el primer ciclo de carga se alcanzó una capacidad de 2,8mAh y a partir del 10mo ciclo, esta disminuye considerablemente hasta alcanzar 0,2 mAh, es decir aproximadamente un 7% de su capacidad inicial.

4 Conclusiones

Se sintetizó con éxito el BiFeO_3 , presentándose con igual pureza que en otros métodos, y sin complicaciones en la elaboración.

Se pudo construir una batería recargable usando como electrodo al BiFeO_3 sin complicaciones y siguiendo métodos convencionales.

En la curva de carga/descarga se presentan una gran cantidad de mesetas, esto es debido a las diferentes reacciones redox durante la extracción e inserción de Li en la estructura, confirmando lo reportado en la literatura.

Se comprobó que el BiFeO_3 puede ser usado como electrodo en baterías recargables, sin embargo se necesita de más estudio para optimizar la eficiencia y capacidad de esta.

Se observó que la batería de BiFeO_3 obtuvo una buena eficiencia de aproximadamente un 60% hasta el 10mo ciclo, sin embargo la capacidad se redujo desde 2,8mAh hasta 0,2 mAh.

Se observó que en las pruebas de carga y descarga, la etapa de descarga es más violenta que la etapa de carga.

Agradecimientos

Carlos Cuba agradece por la beca de Maestría dentro del convenio Nro 167 FONDECYT-UNI.

1. Lignesh Durai, Brindha Moorthy, Collin Issac Thomas, Do Kyung Kim, and K. Kamala Bharathi. Materials Science in Semiconductor Processing, 68:165-171, sep 2017.
2. Fangyi Cheng, Jing Liang, Zhanliang Tao, and Jun Chen. Advanced Materials, 23(15):1695-1715, mar 2011.
3. Sung-Wook Kim, Dong-Hwa Seo, Xiaohua Ma, Gerbrand Ceder, and Kisuk Kang. Advanced Energy Materials, 2(7):710-721, may 2012.
4. Y. Oumellal, A. Rougier, G. A. Nazri, J-M. Tarascon, and L. Aymard. Nature Materials, 7(11):916-921, oct 2008.
5. Pengfei Yuan and. International Journal of Electrochemical Science, pages 3686-3696, may 2017.
6. Hui Xia, Feng Yan, Man On Lai, Li Lu, and Wendong Song. Functional Materials Letters, 02(04):163-167, dec 2009.
7. Luo Shihai, Gao Mei, Chen Jun, Xing Xianran, Li Zhong, Zhou Xingtai, Wen Wen, et al. Journal of New Materials for Electro- chemical Systems, 2011.
8. Peñalva Sanchez Jhon Jhonathan. Master's thesis. Universidad Nacional de Ingeniería, 2018.
9. Gurmeet Singh Lotey and N. K. Verma. Journal of Nanoparticle Research, 14(3), feb 2012.
10. J. Silva, A. Reyes, H. Esparza, H. Camacho, and L. Fuentes. Integrated Ferroelectrics, 126(1):47-59, jan 2011.
11. Adhish Jaiswal, Raja Das, K. Vivekanand, Priya Mary Abraham, Suguna Adyanthaya, and Pankaj Poddar. The Journal of Physical Chemistry C, 114(5):2108-2115, jan 2010.
12. M Escobar Castillo, V V Shvartsman, D Gobeljic, Y Gao, J Landers, H Wende, and D C Lupascu. Nanotechnology, 24(35):355701, aug 2013.

Comparación de distintas técnicas en la estimación de la matriz de covarianza del ruido en imágenes hiperespectrales y su aplicación en la transformada MNF

Hebbert A. Apaza[†], Héctor Loro

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería

[†]*hebbert.apaza.m@uni.pe*

Recibido el 4 de Noviembre del 2019; aceptado el 6 de Diciembre del 2019

Con el fin de realizar la reducción de dimensionalidad y facilitar el cálculo computacional en imágenes hiperespectrales (HSI) se usa la transformación MNF y actualmente se encuentra implementado en herramientas de análisis de imágenes en softwares convencionales. En este artículo se analiza como se implementa la transformada MNF y se verifica que para obtener un óptimo rendimiento es necesario una buena estimación de la matriz de covarianza del ruido presente en la imagen. Para esto se implementan tres procedimientos para estimar esta matriz: el método de diferencia de vecinos más cercanos, el método de análisis de residuos aprovechando la correlación intrabanda y el método de análisis de regresión lineal aprovechando la correlación intra/inter-banda. Luego de realizar los experimentos numéricos se observa que el tercer método es el que da los mejores resultados.

Palabras claves: HSI, MNF, matriz de covarianza.

In order to carry out dimensionality reduction and facilitate computational calculation in hyperspectral images (HSI) the MNF transform is used and it is currently implemented in tools for imaging analysis in conventional softwares. This article analyzes how the MNF transform is implemented and it is verified that for its good performance a good estimate of the covariance matrix of the noise present in the image is necessary. For this, three procedures are implemented to estimate this matrix: the nearest neighbor difference method, the residual analysis method taking advantage of intraband correlation and linear regression analysis method taking advantage of intra / inter-band correlation. After carrying out the numerical experiments, it is observed that the third method is the one that gives the best results.

Keywords: HSI, MNF, covariance matrix.

1 Introduction

La transformada MNF fue propuesta en [1] y es usada ampliamente para la reducción de la dimensionalidad, compresión de datos de imágenes multiespectrales e hiperespectrales con el fin de facilitar el cálculo computacional de otros algoritmos [2][3][4][5][6]. La transformada MNF se encuentra disponible en softwares que realizan análisis de imágenes geoespaciales tales como ENVI, TNTmips y SpectrononPro. Dado que se dispone del uso del software SpectrononPro, se ha podido comparar la aplicación de la transformada MNF por parte de éste software con otras transformaciones MNF y muestra malos resultados sobre las imágenes que adquirimos con una cámara hiperespectral resonon Pika NIR-320, otro inconveniente es que el software no permite obtener información de la relación Señal-Ruido después de haber aplicado la transformada MNF. Para abordar éste problema nos proponemos estudiar la transformada MNF los parámetros más importantes en su implementación. El artículo está organizado de la siguiente manera: en la Sección 2 se define la transformada MNF en la forma original presentada en [1], adicionalmente se da una de-

ducción de esta transformada y se identifica que para el éxito de la aplicación de la transformada MNF se debe estimar la matriz de covarianza de ruido. La Sección 3 presenta tres métodos para estimar la matriz de covarianza de ruido. En la sección 4 se presenta y se discute los resultados experimentales obtenidos por cada método. Finalmente, en la Sección 5 se presenta las conclusiones.

2 La transformada de máxima fracción de ruido (the MNF transform)

Sea $\mathbf{Z}(x) = [Z_1(x), Z_2(x), \dots, Z_D(x)]^T$, la cual representa a una imagen hiperespectral cualquiera de D bandas, donde $Z_i(x)$ es la imagen en la banda i , además $i = 1, 2, \dots, D$, y x la ubicación de un pixel en la imagen. Asumiendo un modelo lineal de ruido aditivo tenemos [1]:

$$\mathbf{Z}(x) = \mathbf{S}(x) + \mathbf{N}(x) \quad (1)$$

donde $\mathbf{S}(x)$ es la componente de señal y $\mathbf{N}(x)$ es la componente de ruido de \mathbf{Z} respectivamente. Asumiendo que

$\mathbf{S}(x)$ y $\mathbf{N}(x)$ están descorrelacionadas entonces se tiene:

$$\text{Cov}\{\mathbf{Z}(x)\} = \Sigma = \Sigma_{\mathbf{S}} + \Sigma_{\mathbf{N}} \quad (2)$$

donde $\Sigma_{\mathbf{S}}$ y $\Sigma_{\mathbf{N}}$ son las matrices de covarianza de señal y de ruido respectivamente.

Ahora se define la fracción de ruido de la i -ésima banda como:

$$\text{Fr}\{Z_i(x)\} = \frac{\text{Var}\{N_i(x)\}}{\text{Var}\{Z_i(x)\}} \quad (3)$$

esto es la relación entre la varianza de ruido y la varianza total para esa banda. Luego la transformada MNF es una transformación lineal de la imagen original:

$$-Y_i(x) = \mathbf{a}_i^T \mathbf{Z}(x), \quad i = 1, 2, \dots, D. \quad (4)$$

que consiste encontrar un nuevo conjunto de D bandas o componentes descorrelacionadas tal que a fracción de ruido para estas nuevas bandas sea ordenada de manera decreciente, es decir $\text{Fr}\{Y_1(x)\} \geq \text{Fr}\{Y_2(x)\} \geq \dots \geq \text{Fr}\{Y_D(x)\}$.

2.1 Cálculo de las componentes de la transformada MNF

El objetivo es encontrar \mathbf{a}_1 tal que la fracción de ruido para Y_1 sujeta a la restricción $\mathbf{a}_1^T \Sigma \mathbf{a}_1 = 1$ sea máxima, es decir debemos maximizar:

$$\text{Fr}\{Y_1\} = \frac{\text{Var}\{\mathbf{a}_1^T \Sigma_{\mathbf{N}}\}}{\text{Var}\{Y_1\}} = \mathbf{a}_1^T \Sigma_{\mathbf{N}} \mathbf{a}_1 \quad \text{sujeta a} \quad \mathbf{a}_1^T \Sigma \mathbf{a}_1 = 1 \quad (5)$$

Usando multiplicadores de Lagrange tenemos

$$\mathcal{L}(\mathbf{a}_1, \lambda_1) = \mathbf{a}_1^T \Sigma_{\mathbf{N}} \mathbf{a}_1 + \lambda_1(1 - \mathbf{a}_1^T \Sigma \mathbf{a}_1) \quad (6)$$

calculando la derivada con respecto a \mathbf{a}_1 e igualando a cero tenemos:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{a}_1} = 2\Sigma_{\mathbf{N}} \mathbf{a}_1 - 2\lambda_1 \Sigma \mathbf{a}_1 = 0 \quad (7)$$

luego,

$$\Sigma^{-1} \Sigma_{\mathbf{N}} \mathbf{a}_1 = \lambda_1 \mathbf{a}_1 \quad \text{con} \quad \lambda_1 = \mathbf{a}_1^T \Sigma_{\mathbf{N}} \mathbf{a}_1 \quad (8)$$

De la ecuación (8) se observa que el vector \mathbf{a}_1 que maximiza la fracción de ruido correspondiente a Y_1 es un vector propio de $\Sigma^{-1} \Sigma_{\mathbf{N}}$ y λ_1 su correspondiente valor propio la cual mide la máxima fracción de ruido.

Se calcula \mathbf{a}_2 tal que maximice la fracción de ruido para Y_2 sujeta a las restricciones $\mathbf{a}_2^T \Sigma \mathbf{a}_2 = 1$ y $\mathbf{a}_2^T \Sigma \mathbf{a}_1 = 0$, aplicando multiplicadores de Lagrange:

$$\mathcal{L}(\mathbf{a}_2, \lambda_2, \beta_1) = \mathbf{a}_2^T \Sigma_{\mathbf{N}} \mathbf{a}_2 + \lambda_2(1 - \mathbf{a}_2^T \Sigma \mathbf{a}_2) + \beta_1(0 - \mathbf{a}_2^T \Sigma \mathbf{a}_1) \quad (9)$$

derivando (9) con respecto a \mathbf{a}_2 tenemos:

$$2\Sigma_{\mathbf{N}} \mathbf{a}_2 = 2\lambda_2 \Sigma \mathbf{a}_2 + \beta_1 \Sigma \mathbf{a}_1 \quad (10)$$

multiplicando a (10) por \mathbf{a}_1^T por la parte izquierda y usando (8) junto con las restricciones $\mathbf{a}_2^T \Sigma \mathbf{a}_1 = 0$ y

$\mathbf{a}_1^T \Sigma \mathbf{a}_1 = 1$ se obtiene $\beta_1 = 0$, luego reemplazando en (10) obtenemos:

$$\Sigma^{-1} \Sigma_{\mathbf{N}} \mathbf{a}_2 = \lambda_2 \mathbf{a}_2 \quad \text{con} \quad \lambda_2 = \mathbf{a}_2^T \Sigma_{\mathbf{N}} \mathbf{a}_2 \quad (11)$$

Entonces de manera similar se puede definir la tercera, cuarta, hasta la D -ésima fracción de ruido y probar que se cumple que:

$$\Sigma^{-1} \Sigma_{\mathbf{N}} \mathbf{a}_i = \lambda_i \mathbf{a}_i, \quad \lambda_i = \mathbf{a}_i^T \Sigma_{\mathbf{N}} \mathbf{a}_i \quad \text{para} \quad i = 1, \dots, D. \quad (12)$$

Luego mientras $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_D$ disminuye, se producirá un incremento en la calidad de la imagen.

De manera similar a como se define la fracción de ruido para cada banda, definimos la relación Señal-Ruido para cada banda, como la varianza de señal entre la varianza de ruido, entonces para las nuevas bandas obtenemos:

$$\text{SR}\{Y_i(x)\} = \frac{\text{Var}(\mathbf{a}_i \mathbf{S})}{\text{Var}(\mathbf{a}_i \mathbf{N})} = \frac{\mathbf{a}_i^T \Sigma_{\mathbf{S}} \mathbf{a}_i}{\mathbf{a}_i^T \Sigma_{\mathbf{N}} \mathbf{a}_i} \quad (13)$$

Esto conduce a $\text{Fr} = 1/(\text{SR} + 1)$ o $\text{SR} = 1/\text{Fr} - 1$, es decir, al maximizar la SR minimizamos Fr .

Para obtener la transformada MNF, necesitamos conocer tanto Σ como $\Sigma_{\mathbf{N}}$. En muchas situaciones prácticas, estas matrices de covarianza se desconocen y deben estimarse. Por lo general, Σ se estima directamente utilizando la matriz de covarianza muestral de $\mathbf{Z}(x)$; pero para $\Sigma_{\mathbf{N}}$ no sucede así, en la sección III se describirán tres métodos indirectos que estiman la matriz de covarianza de ruido.

3 Métodos de estimación de la matriz de covarianza de ruido

3.1 Método 1: diferencia de vecinos más cercanos

Switzer y Green [7] desarrollaron un procedimiento conocido como factores de autocorrelación mínimo / máximo (MAF), para estimar $\Sigma_{\mathbf{N}}$. El método procede como sigue [1],

$$\Sigma_{\mathbf{N}} = \frac{\Sigma_{\Delta}}{2} = \frac{1}{2} \text{Cov}(\mathbf{Z}(x) - \mathbf{Z}(x + \delta)) \quad (14)$$

donde δ es un cambio de orientación espacial vertical o horizontal en los píxeles.

3.2 Método 2: análisis de residuos aprovechando la correlación intra-banda

Este método es propuesto en [8], establece que la matriz de covarianza de ruido se estima como sigue [9]:

1. Se estima primero la matriz covarianza de la imagen, Σ , luego se calcula su inversa, Σ^{-1} .
2. Se extrae la diagonal de Σ^{-1} , donde $\{\zeta_l^2\}_{l=1}^D$ son los elementos de la diagonal, luego se calcula los recíprocos de la diagonal, $\{1/\zeta_l^2\}_{l=1}^D$.

3. Finalmente la matriz de covarianza de ruido puede ser estimada mediante $\Sigma_N = \text{diag}\{(1/\zeta_1^2), \dots, (1/\zeta_D^2)\}$.

3.3 Método 3: análisis de regresión lineal aprovechando la correlación intra/inter-banda

Este método fue propuesto por Liu en el 2008 [10] y para aplicarlo se procede de la siguiente manera:

1. Se debe estimar el valor de $\hat{x}_{i,j,k}$, la cual corresponde a la parte de señal del pixel original $x_{i,j,k}$, para el cual se plantea el siguiente modelo:

$$\begin{aligned} \hat{x}_{i,j,k} &= ax_{i,j,k+1} + bx_{i,j,k-1} \\ &\quad + cx_{p,k} + d, \quad k = 1 \\ \hat{x}_{i,j,k} &= ax_{i,j,k-1} + bx_{i,j,k+1} \\ &\quad + cx_{p,k} + d, \quad 1 < k < D \\ \hat{x}_{i,j,k} &= ax_{i,j,k-1} + bx_{i,j,k+1} \\ &\quad + cx_{p,k} + d, \quad k = 1 \end{aligned} \quad (15)$$

con:

$$x_{p,k} = \begin{cases} x_{i-1,j,k} & i > 1 \\ x_{i+1,j,k} & i = 1 \end{cases}$$

donde $1 \leq i \leq X$, $1 \leq j \leq Y$. i, j corresponden a las coordenadas espaciales en imagen y k al número de banda. X, Y son el ancho y alto de la imagen y D es el número total de bandas.

2. Estimado $\hat{x}_{i,j,k}$, el valor residual $r = x - \hat{x}$ es tomado como valor del ruido de cada pixel. Entonces para obtener una óptima estimación de \hat{x} , se debe minimizar $\sum r^2$ para cada banda (es decir fijando el valor de k) con el fin de obtener los coeficientes $[a \ b \ c \ d]^T$ (vector columna), esto lleva a resolver un problema de regresión lineal para cada banda en la cual hay $X \times Y$ ecuaciones que participan en la regresión lineal. Luego usando el método de mínimos cuadrados obtenemos:

$$[a \ b \ c \ d]^T = (W_k^T W_k)^{-1} W_k^T Z_k \quad (16)$$

donde Z_k es un vector columna de pixeles correspondiente a la banda k , W_k es la matriz cuyos valores por fila son $[x_{i,j,\pm k}, x_{i,j,\pm k}, x_{p,k}, 1]$.

3. Obtenido los coeficientes $[a \ b \ c \ d]^T$ por cada banda, se calcula la imagen residual, $R = Z - \hat{Z}$, y con ello la matriz de covarianza de ruido $\Sigma_N = \text{Cov}(R)$.

4 Experimentos y Resultados

Para nuestro estudio, una imagen hiperespectral fue adquirida con la cámara Pika NIR-320, la cual trabaja en el rango de 900-1700 nm la cual corresponde a una parte del infrarrojo cercano. Las dimensiones del cubo de datos son $X = 123$, $Y = 123$ correspondientes a la dimensión espacial y $D = 168$ correspondiente a la dimensión espectral. La imagen contiene tres elementos: almendras, plástico y fondo.

Para realizar las pruebas experimentales numéricas se utilizó el software R versión 3.5, en el cual se implementó la transformada MNF, y los métodos 1, 2 y 3 para estimar Σ_N .

Al calcular λ_i los valores propios o fracciones de ruido de $\Sigma^{-1}\Sigma_N$, estos son obtenidos de manera decreciente, donde para λ_1 corresponde a la máxima fracción de ruido (la mínima relación señal ruido, menor calidad de la imagen) y λ_D corresponde a la mínima fracción de ruido (máxima relación señal ruido, mejor calidad de la imagen). Luego estos valores propios fueron ordenados de manera creciente y se calculó la relación señal ruido para estas nuevas bandas donde SR_1 corresponde a la mayor relación señal ruido y SR_D a la menor relación señal ruido.

Tabla 1. Primeros valores de la relación señal ruido para los tres métodos

	Método 1 ($\times 10^0$)	Método 2 ($\times 10^1$)	Método 3 ($\times 10^4$)
SR_1	118,120	159293,5	31276,36
SR_2	41,447	594,160	272,117
SR_3	16,600	53,325	41,124
SR_4	14,422	19,175	11,591
SR_5	9,208	7,967	8,222
SR_6	4,658	6,691	2,928

En la tabla 1 se muestra los seis primeros resultados de máxima relación señal ruido que los tres métodos producen sobre la transformada MNF. De la tabla 1 se puede leer que el método 3 tiene los mayores valores de relación señal ruido por cada banda sobre los otros dos métodos, también se lee que el método 2 es superior al método 1. La figura 1 nos permite visualizar estos resultados, el cual muestra solo el gráfico del logaritmo en base 10 de las primeras 19 relaciones señal ruido obtenidos de los tres métodos, los valores restantes de la relación señal ruido obtenidos por método 1 ya son visibles en la escala logarítmica.

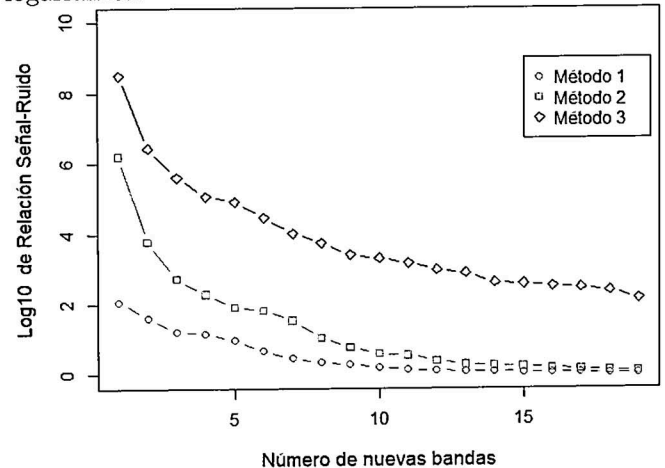


Figura 1: Logaritmo de base 10 de cada relación Señal-Ruido obtenido por cada método que estima Σ_N .

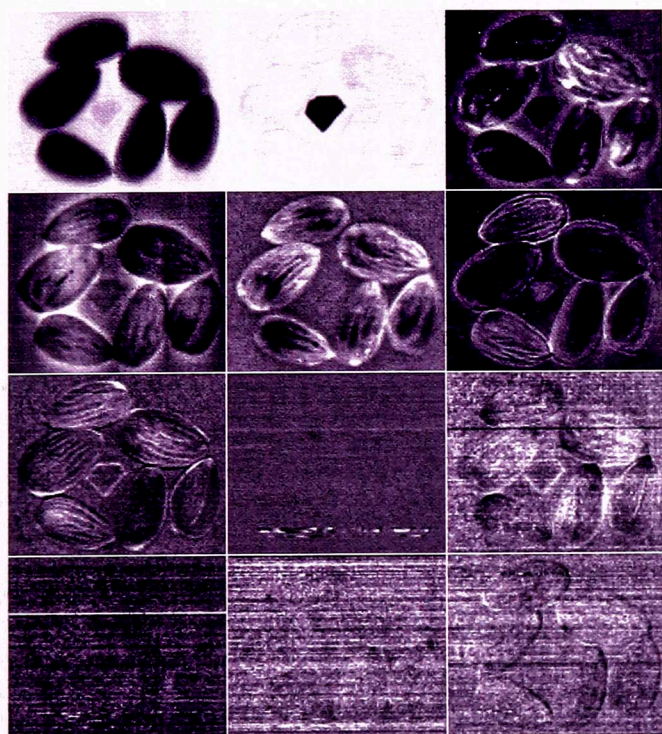


Figura 2: Doce primeras imágenes obtenidas por el método 1.

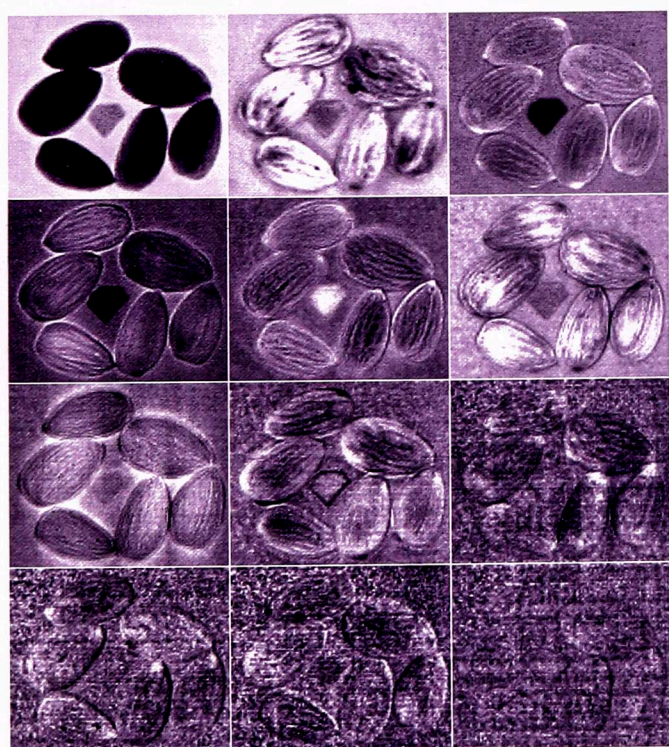


Figura 3: Doce primeras imágenes obtenidas por el método 2.

Las figuras 2, 3 y 4 muestran las 12 primeras imágenes después de aplicar la transformada MNF correspondiente a cada método de estimación de Σ_N . Donde la primera imagen, que corresponde a la máxima relación señal ruido SR_1 que cada método produce, está ubicada en la esquina superior izquierda. Luego al costado derecho de la misma se encuentra la segunda imagen correspondi-

ente a la segunda máxima SR_2 , así sucesivamente.

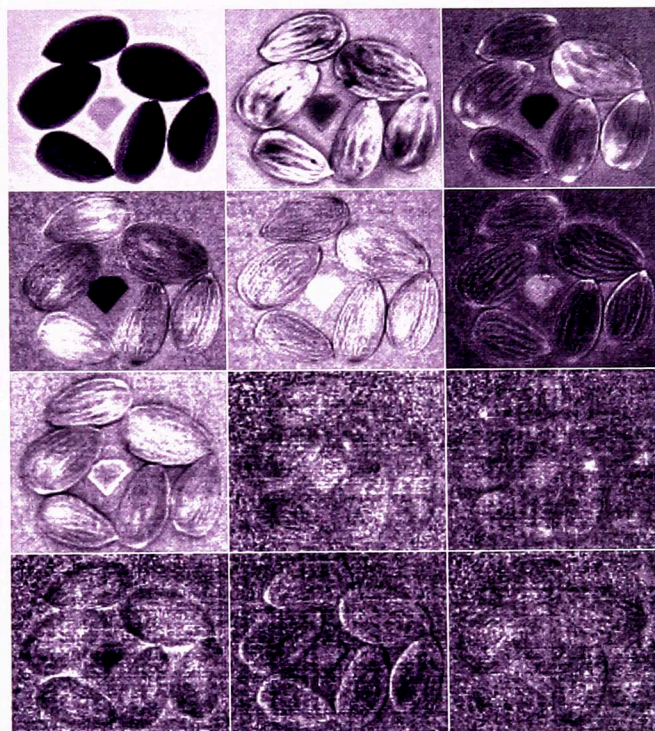


Figura 4: Doce primeras imágenes obtenidas por el método 3.

Analizando la figura 2 se observa que el método 1 produce malos resultados al estimar Σ_N , corroborando lo que dice la literatura [10][11] sobre los métodos basados en vecinos más cercanos. Ahora haciendo un análisis comparativo entre las figuras 3 y 4 notamos que las imágenes resultantes del método 3 tienen una ligera superioridad sobre el método 2 hasta la séptima imagen (columna 1, fila 3), a partir de la octava la imagen se empieza a manifestar el ruido de una manera resaltante, en la cual la diferencias entre los objetos se hace difícil. A cerca del tiempo de ejecución que consume cada método tenemos, la transformada MNF con el método 1 tardó 0,76 s, con el método 2 demoró 0,83 s, con el método 3 demoró 98,92 s, notándose que el método tres consume más tiempo de cálculo esto es debido a que tiene resolver un sistema de $X \times Y$ ecuaciones para cada banda.

5 Conclusiones

En este artículo se analiza la dependencia de la transformada MNF con distintos métodos de estimación de la matriz de covarianza del ruido de una imagen hiperespectral. Se ha estimado la matriz del ruido usando tres distintos métodos. La matriz de ruido construida usando los vecinos más cercanos es menos eficiente. Se comprobó que los métodos de análisis de residuos aprovechando la correlación intrabanda (método 2) y el método de análisis de regresión lineal aprovechando la correlación intra/inter-banda (método 3) muestran mejores resultados al estimar la matriz de covarianza del ruido pero el tercer método consume más tiempo de cálculo, entonces dependiendo la tarea a realizar se debe optar por uno u

otro método, para propósitos prácticos de reducción de dimensionalidad el método dos es una buena opción como lo demostró al comparar su desempeño en el análisis de imágenes, mostrando una gran superioridad sobre el software SpectrononPro.

Agradecimientos

Herbert Apaza agradece por la beca Maestria dentro del convenio Nro 167 FONDECYT-UNI.

1. Andrew A Green, Mark Berman, Paul Switzer, and Maurice D Craig, IEEE Transactions on geoscience and remote sensing, 26(1):65-74, 1988.
2. Farzeen Chaudhry, Sumit Chakravarty, Antonio Plaza, and Chein-I Chang, "Design of fast algorithms for pixel purity index for endmember extraction in hyperspectral imagery". In ASPRS 2005 Annual Conference Geospatial Goes Global: From Your Neighborhood to the Whole Planet, Baltimore, Maryland, 2005.
3. Farzeen Chaudhry, Chao-Cheng Wu, Weimin Liu, Chein-I Chang, and Antonio Plaza, Recent advances in hyperspectral signal and image processing, 37(2):29-62, 2006.
4. Mahinaz M Shawky, Reda A El-Arafy, Mohamed A El Zaky, and Taha Elarif, Recent advances in hyperspectral signal and image processing, 37(2):29-62, 2006.
5. Nanjun He, Mercedes E Paoletti, Juan Mario Haut, Leyuan Fang, Shutao Li, Antonio Plaza, and Javier Plaza, IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 57(2):755-769, 2018.
6. Leyuan Fang, Nanjun He, Shutao Li, Antonio J Plaza, and Javier Plaza, IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 56(6):3534-3546, 2018.
7. P Switzer and A Green, *Min/max autocorrelation factors for multivariate spatial imagery: Dept. of statistics*. Technical report, Stanford University, Tech. Rep. 6, 1984.
8. RE Roger, International journal of remote sensing, 17(14):2719-2727, 1996.
9. Chein-I Chang and Qian Du, IEEE Transactions on geoscience and remote sensing, 42(3):608-619, 2004.
10. Xiang Liu, Lianru Gao, Bing Zhang, Xia Zhang, and Wenfei Luo, In 2008 Congress on Image and Signal Processing, volume 3, pages 479-483. IEEE, 2008.
11. Chien-I Chang and Qian Du, IEEE transactions on geoscience and remotesensing, 37(5):2387-2396, 1999.

Síntesis, caracterización óptica, morfológica y estructural de Nanopartículas de $KLu_3F_{10} : Er^{3+}, Yb^{3+}$ para upconversion

L. E. Segura¹, Ruben Puga¹, José Manuel Hernández², Hector Loro^{1†}

¹Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú

²Instituto de Física, UNAM, México

[†]hloro@uni.edu.pe

Recibido 6 de Agosto, 2019; aceptado 18 de Septiembre, 2019

Se presenta el proceso seguido para sintetizar nanopartículas luminiscentes de KLu_3F_{10} dopadas con concentraciones de iones de Erblio (Er^{3+} , 1,5 % y 2%) e Yterbio (Yb^{3+} , 18% y 18,5%) mediante el método solvotermal sin tratamiento térmico, usando polietilenimina. Las nanopartículas sintetizadas muestran ser luminiscentes por upconversion cuando son excitadas con un diodo láser de 980 nm. Los espectros de absorción muestran la incorporación de iones Er^{3+} en la red.

Palabras clave: Nanopartículas, upconversion.

The process followed to synthesize luminiscent nanoparticles of KLu_3F_{10} doped with Erbium (Er^{3+} , 1,5% and 2%) and Ytterbium (Yb^{3+} , 18% y 18,5%) ions by the solvothermal method without heat treatment, using polyethyleneimine is presented. The synthesized nanoparticles are shown to be luminescent by upconversion when they are excited with a 980 nm laser diode. The absorption spectra shows the incorporation the Er^{3+} ions into the lattice.

Keywords: Nanoparticles, upconversion.

1 Introducción

Los materiales luminiscentes por upconversion (UC) son muy importantes para aplicaciones prácticas tales como las fotovoltaicas y bioimágenes debido a su excelente performance óptica, transformando la radiación del infrarrojo cercano en radiación visible y otras con mayores energías[1-4]. Dentro de ellas las nanopartículas fluorescentes por upconversion basadas en fluoruros han sido extensamente investigadas debido a su relativa baja energía de fonón y sus atractivas características químicas y ópticas[5-7] tales como sus agudas líneas de absorción y emisión, desplazamientos de Stokes grandes, baja toxicidad y gran fotoestabilidad. Dentro de ellos se encuentran aquellos que tienen como matriz anfitriona el β - $NaYF_4$ [5]; sin embargo, se continúa la búsqueda de otras opciones a este material. Actualmente se tienen otras alternativas como matrices anfitrionas, tales como $NaGdF_4$ [8], $NaLuF_4$ [9] y $KGdF_4$ [10]. Asimismo se ha reportado una cantidad menor de trabajos relacionados con la síntesis de nanopartículas dopadas con iones de tierras raras tales como la familia de los $KREF$ y dentro de ellos el KRE_3F_{10} . Dentro de estos trabajos está el de Liu y colaboradores quienes sintetizaron nanopartículas ortorrómbicas de KYb_2F_7 [11]. Asimismo Capobianco y colaboradores reportaron el primer ejemplo de síntesis de nanopartículas de KY_3F_{10} [12] mientras que Lin y colaboradores reportaron la síntesis de KRE_3F_{10} [13]. Recientemente, se ha encontrado que KYb_2F_7 en fase ortorrómbica es una excelente matriz anfitriona para luminiscencia por upconversion debido a la baja pérdida

de energía del infrarrojo cercano cuando viaja a lo largo de la red cristalina[11].

Sin embargo hay pocos reportes de relacionados con las propiedades ópticas y cristalográficas de nanopartículas del tipo $KLuF$. Dentro de ellos está la síntesis de KLu_3F_{10} cúbico como matriz cristalina para upconversion[14-15], sin embargo existen todavía pocos trabajos acerca de este material. En este trabajo se reporta la síntesis de la fase pura cúbica de KLu_3F_{10} dopado con Er e Yb usando el método solvotermal, utilizando polietilenimina como quelante. Asimismo se confirma su comportamiento emisor por upconversion.

2 Detalles experimentales

2.1 Síntesis de nanopartículas de KLu_3F_{10}

Siguiendo el proceso de síntesis reportado por Qi y colaboradores [16], en un primer vaso se colocaron 0,015 mmol de $ErCl_3 \cdot 6H_2O$, 0,185 mmol de $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ y 0,8 mmol de $LuCl_3 \cdot 6H_2O$. En un segundo vaso se colocó 0,3241 g de polietilenimina y 20 ml de etilenglicol. En un tercer vaso se colocó 2,5 mmol de KOH y 4 mmol de NH_4F . La mezcla se colocó en un autoclave y se llevó al horno por 12 horas a $200^\circ C$.

La solución así obtenida fue lavada usando agua destilada y etanol, centrifugando y retirando parte de la

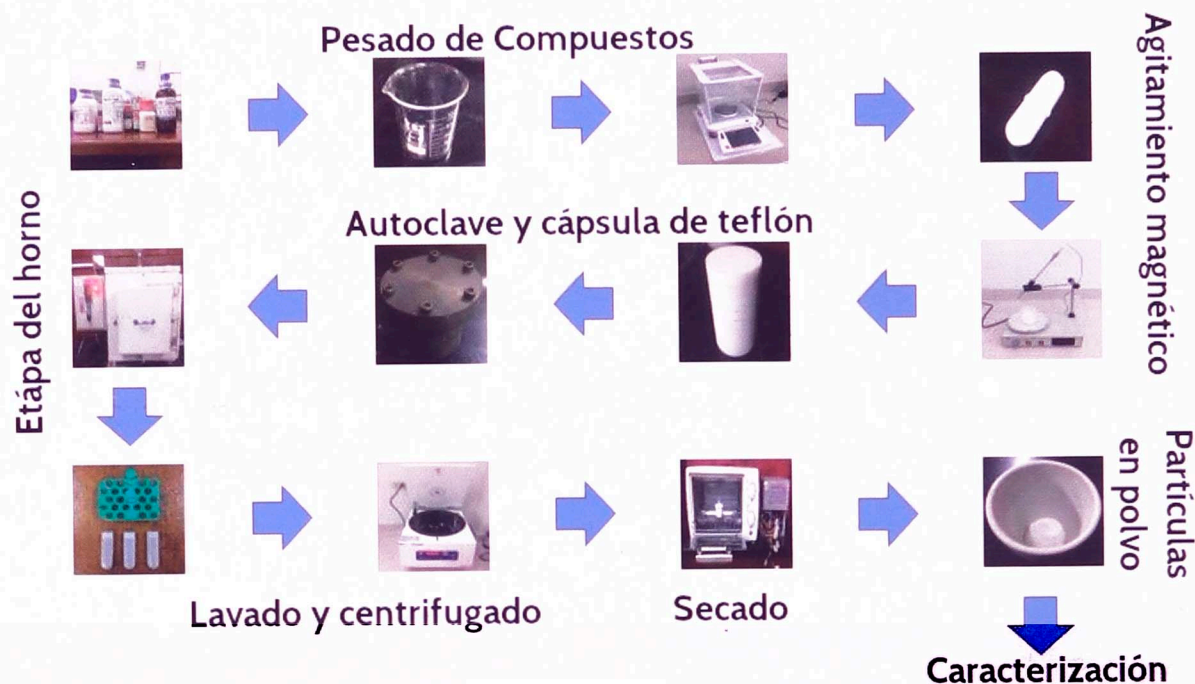


Figura 1: Proceso seguido en la síntesis de nanopartículas de $KLu_3F_{10} : Er^{3+}, Yb^{3+}$ por el método solvotermal.

solución acuosa luego de centrifugar. Ésto se repitió varias veces. La muestra húmeda obtenida fue secada a $65^\circ C$. Una vez terminada la centrifugación, se pasó la muestra a un crisol y se iba picando con una cuchilla limpia antes del secado. Luego, se dejó el material en un horno eléctrico a $65^\circ C$ por 5 horas.

Al finalizar, la muestra se mostraba como un polvillo que no se adhería al recipiente. El proceso seguido se muestra en la figura 1.

2.2 Caracterización óptica

Con el fin de verificar la incorporación de los iones de Er^{3+} en la matriz cristalina, se tomó un espectro de absorción a la muestra obtenida. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro marca VARIAN modelo CARY-5000 UV-Vis-NIR con un rango de trabajo entre 175 nm y 3300 nm y está equipado con un detector PbSmart para rango fotométrico extendido, un conjunto de accesorios para el estudio de materiales que incluye reflectancia espectral y difusa, anchos de endidura variables y una esfera integradora para la facilidad de medición de luz en muestras sólidas en modo de reflectividad difusa. Las operaciones del equipo están controladas por el software WinUV versión 3.0. Las muestras en polvo fueron empastilladas con una prensa hidráulica para pasar luego a un portamuestras cilíndrico, el cual se colocó en el interior de la esfera integradora DRA 2500 del espectrofotómetro. Al ser la superficie interior de la esfera totalmente reflectante, las reflexiones múltiples de la muestra en pastilla se concentraban para finalmente pasar al detector y registrar el espectro de reflexión. Usando el software Cary WinUV, se transformaron los espectros de reflectancia en absorbancia. Los espectros de ab-

sorción para las dos muestras sintetizadas con diferentes concentraciones de Er - Yb , Er^{3+} (1, 5%), Yb^{3+} (18, 5%), y Er^{3+} (2%), Yb^{3+} (18%), se muestran en la figura 2.

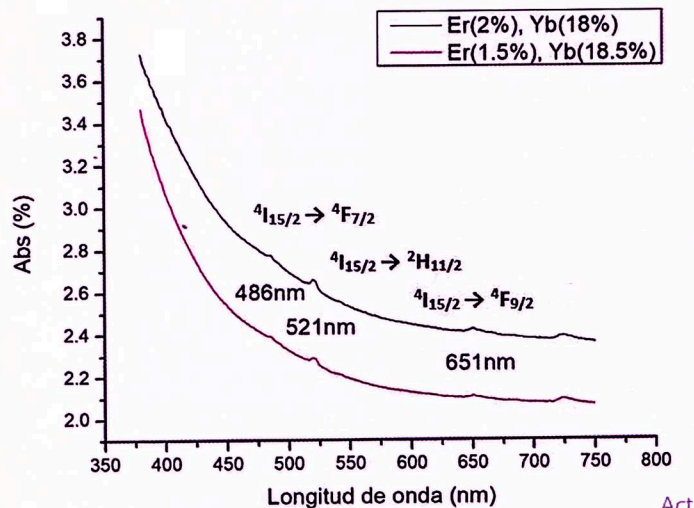


Figura 2: Espectros de absorción del ion Er^{3+} (rango visible: 380-750nm), obtenido al transformar el espectro de reflectancia difusa de la muestra.

En la figura 2 se muestran las longitudes de onda de absorción del ion Er^{3+} en el rango visible, acompañadas de sus correspondientes transiciones: $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{7/2}$ (486 nm), $4I_{15/2} \rightarrow 2H_{11/2}$ (521 nm) y $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{9/2}$ (651 nm), respectivamente.

Asimismo, con el fin de identificar la presencia del ion Yb^{3+} , se obtuvo un espectro de absorción de las muestras en polvo, a partir de un espectro de reflectancia difusa, en el rango de 800 a 1200 nm. El espectro obtenido se

muestra en la figura 3 y en ella se observa la transición característica del ión Yb^{3+} , $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$.

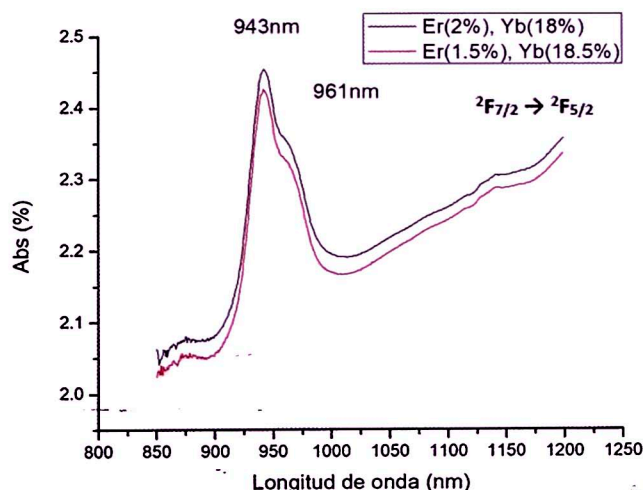


Figura 3: Espectros de absorción del ion Yb^{3+} (rango infrarrojo cercano: 800-1200 nm) obtenido al transformar el correspondiente espectro en modo de reflectancia difusa.

Para comprobar la emisión por upconversion del material, se excitaron las muestras empastilladas con un diodo láser de 980 nm y potencia variable. La luz emitida por la muestra via el fenómeno de upconversion fue analizada mediante monocromadores integrados en un espectrómetro de luminiscencia de la marca EDINBURGH, modelo FLS980. Los datos son registrados por la computadora para su posterior análisis. Se obtuvieron espectros para las dos muestras analizadas, la primera con concentraciones de $Er(2\%)$, $Yb(18\%)$, y la segunda de $Er(1,5\%)$, $Yb(18,5\%)$. Los espectros de emisión así obtenidos en el rango de 400-700 nm para distintas potencias de excitación del diodo láser se muestran en las figuras 4 y 5.

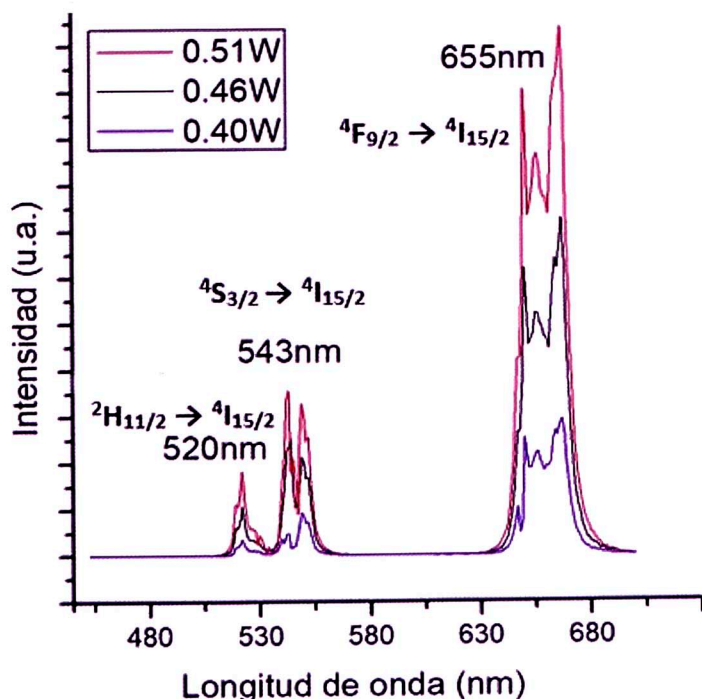


Figura 4: Espectro óptico de emisión del $KLu_3F_{10} : Er^{3+}, Yb^{3+}$ por upconversion de la muestra con $Er(2\%)$, $Yb(18\%)$. Longitud de onda de excitación: 980 nm.

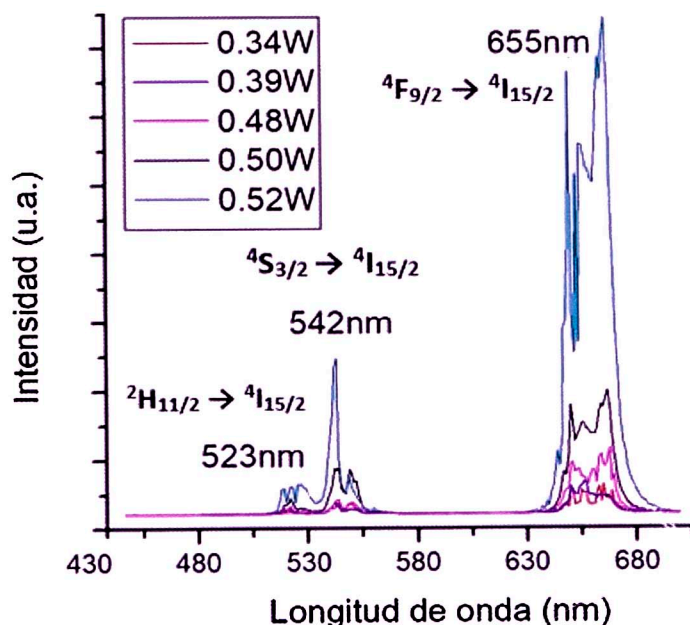


Figura 5: Espectro óptico de emisión del $KLu_3F_{10} : Er^{3+}, Yb^{3+}$ por upconversion de la muestra con $Er(1,5\%)$, $Yb(18,5\%)$. Longitud de onda de excitación : 980 nm.

Los espectros obtenidos muestran las emisiones en verde y rojo típicas del upconversion correspondientes a las transiciones energéticas $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ y $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ del ion Er^{3+} . Para la muestra $KLu_3F_{10} : Er^{3+}(2\%), Yb^{3+}(18\%)$, las longitudes de onda de emisión por upconversion del material son de 520 nm, 543 nm y 655 nm, y se observa que las intensidades del espectro aumentan con el incremento de la potencia de excitación del diodo láser. Las potencias de excitación usadas fueron de 0,40W, 0,46W y 0,51W. Por otro lado los espectros de emisión por upconversion para la muestra $KLu_3F_{10} : Er^{3+}(1,5\%), Yb^{3+}(18,5\%)$, usando potencias de excitación de 0,34W, 0,39W, 0,48W, 0,50W y 0,52W muestran emisiones centradas en 523 nm, 542 nm, y 655 nm.

2.3 Difracción de Rayos X

El espectro de DRX se obtuvo usando un difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D8 Discover con fuente de radiación $Cu-K\alpha$ con $\lambda = 1,54\text{\AA}$. La muestra en polvo se colocó usando un accesorio polimérico para evitar la contaminación. El espectro obtenido se muestra en la figura 6a) correspondiente a $KLu_3F_{10} : Er^{3+}(2\%), Yb^{3+}(18\%)$, la cual fue analizada con el software Match. En la figura insertada 6b) se presenta el espectro de DRX obtenido de [17]. Se observa una muy buena coincidencia entre ambos espectros.

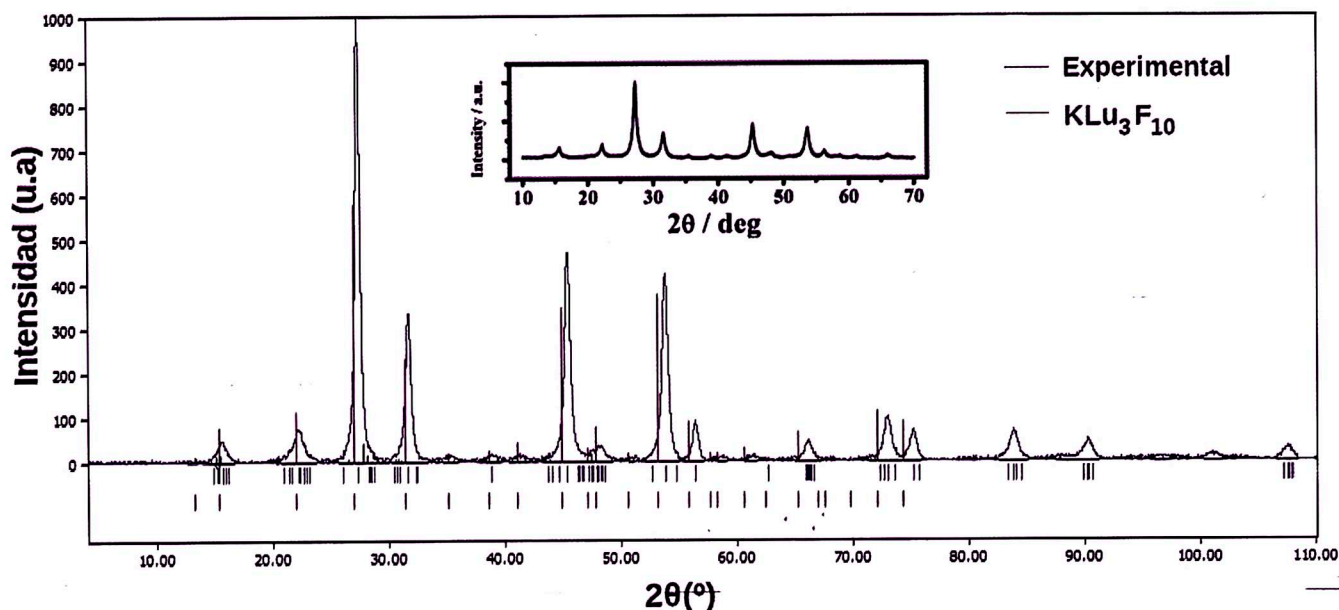


Figura 6: Espectro de DRX de $KLu_3F_{10}:Er^{3+}, Yb^{3+}$. Se muestran también las posiciones de los picos representativos. En la figura insertada se muestra el espectro de DRX del KLu_3F_{10} obtenido de la referencia [17].

2.4 Microscopía electrónica

Para las imágenes por microscopía electrónica se utilizó un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM 2010FEG con escaneo TEM convencional. El equipo tiene una resolución de $1,4\text{\AA}$ para la red y $1,94\text{\AA}$ punto a punto, con un voltaje de aceleración desde 80kV hasta 200kV y un sistema de refrigeración con nitrógeno líquido. Para el registro de las imágenes se dispersó la muestra en alcohol etílico (etanol) como solvente, usando ultrasonido. Dos de las imágenes obtenidas se muestran en las figuras 7 y 8, la primera corresponde a concentraciones Er^{3+} (2%), Yb^{3+} (18%), y la segunda a concentraciones Er^{3+} (1,5%), Yb^{3+} (18,5%).

Si bien es cierto no se observa una mayor diferencia entre ambas imágenes, en ellas se pueden identificar partículas de aproximadamente 30 nm.

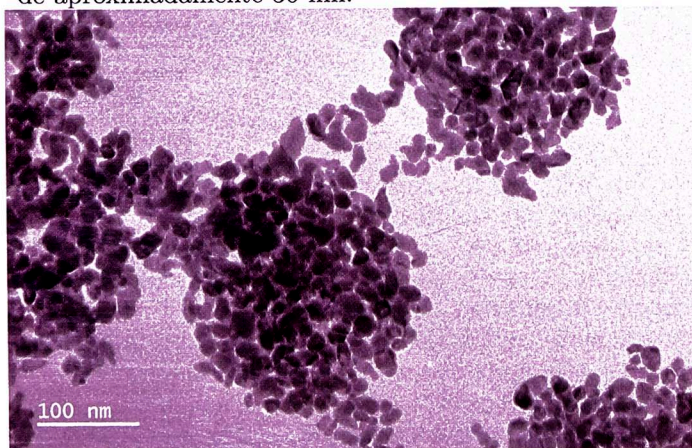


Figura 7: Imágen de microscopía electrónica de $KLu_3F_{10}:Er^{3+}$ (2%), Yb^{3+} (18%). La escala es de 100 nm.

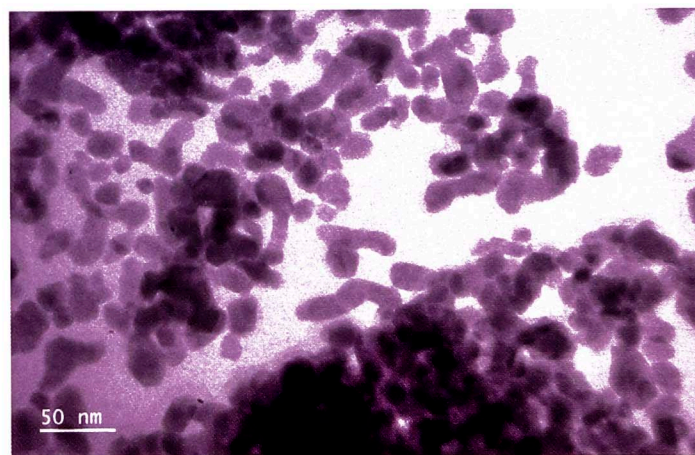


Figura 8: Imágen de microscopía electrónica de $KLu_3F_{10}:Er^{3+}$ (1,5%), Yb^{3+} (18,5%). La escala es de 50 nm.

En la imagen de mayor resolución (de escala 50 nm) se puede identificar la presencia de ángulos obtusos.

3 Conclusiones

Se ha logrado sintetizar con éxito nanopartículas de $KLu_3F_{10}:Er^{3+}, Yb^{3+}$ usando el método solvotermal y polietilenimina como quelante. El espectro de DRX de la muestra sintetizada presenta la fase cúbica del KLu_3F_{10} . Así también, a partir de las imágenes de microscopía electrónica se concluye que las nanopartículas sintetizadas tienen un tamaño promedio de 30 nm. La espectroscopía óptica de las nanopartículas sintetizadas muestran las transiciones energéticas del ion erbio: $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ (486 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ (521 nm) y $^4I_{15/2}$

$\rightarrow {}^4F_{9/2}$ (651 nm), así como la transición del ion iterbio ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ (943 nm y 961 nm), confirmando así la incorporación de ambos iones en la muestra. Asimismo, se verificó el fenómeno de upconversion por espectroscopía de emisión con picos de intensidad centrados en 520(523) nm, 543(542) nm y 655 nm, correspondientes respectivamente a las emisiones ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ y ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ del ion Er^{3+} . La luminiscencia de nuestro

material aún no es la deseada.

Agradecimientos

Luis Segura agradece a CONCYTEC y FONDECYT por la beca de Maestría, dentro del convenio Nro. 167, FONDECYT-UNI, FC.

1. F. Auzel, Chemical Reviews, 139, 2004.
2. M. Haase and H. Schefer, Angewandte Chemie International Edition, 5808, 2011.
3. F. Wang and X. Liu, Journal of the American Chemical Society, 5642, 2008.
4. L. Xiong, Z. Chèn, M. Yu, F. Li, C. Liu and C. Huang, Biomaterials, 5592, 2009.
5. K. W. Krämer, D. Biner, G. Frei, H. U. Güdel, M. P. Hehlen and S. R. Lüthi, Chem. Mater., 16, 1244, 2004.
6. R. Abdul Jalil and Y. Zhang, Biomaterials, 29, 4122, 2008.
7. Q. Liu, Y. Sun, T. Yang, W. Feng, C. Li and F. Li, J. Am. Chem. Soc., 133, 17122, 2011.
8. F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen and X. Liu, Nature Materials 10, 968, 2011.
9. F. Shi, J. Wang, X. Zhai, D. Zhao and W. Qin, CrystEngComm 13, 3782, 2011.
10. L. Yang, Y. Zhang, J. Li, Y. Li, J. Zhong and P. Chu, Nanoscale 2, 2805, 2010.
11. J. Wang, R. Deng, M. A. MacDonald, B. Chen, J. Yuan, F. Wang, D. Chi, T. S. Hor, P. Zhang, G. Liu, Y. Han and X. Liu, Nat. Mater., 13, 157, 2014.
12. V. Mahalingam, F. Vetrone, R. Naccache, A. Speghini and J. A. Capobianco, J. Mater. Chem., 19, 3149, 2009.
13. C. Li, Z. Xu, D. Yang, Z. Cheng, Z. Hou, P. a. Ma, H. Lian and J. Lin, CrystEngComm, 2012, 14, 670, 2012..
14. Xia Xu, Zhuo Wang, Pengpeng Lei, Xiuling Liu, Yue Su, Lile Dong, Shuang Yao, Liang Zhou, Shuyan Song, Jing Feng and Hongjie Zhang, Dalton Trans., 44, 17286-17292, 2015.
15. Wenjuan Bian, Ting Wang, Yanmei Guo, Xue Yu, Xuhui Xu, and Jianbei Qiu, CrystEngComm, 17, 7332-7338, 2015.
16. Y. Qi, S. Li, Q. Min, W. Lu, X. Xu, D. Zhou, J. Qiu, L. Wang, y X. Yu, vol. 742, pp. 497 â 503, 2018.
17. Dekang Xu, Lu Yao, Hao Lin, Shenghong Yang, Yueli Zhang, Journal of Crystal Growth Volume 490, 15, Pages 41-45, 2018.

Síntesis, caracterización óptica y estructural de nanopartículas de $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ luminiscentes por upconversion

Tommy Merino Alama¹, Ruben Puga¹, Jose Manuel Hernández² Hector Loro^{1,†}

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

²Instituto de Física de la UNAM, México

[†]hloro@uni.edu.pe

Recibido 15 de Julio, 2019; aceptado el 5 de agosto, 2019

Se ha sintetizado nanopartículas de $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ usando el método solvotermal usando polietilenimina. NaGdF_4 fue dopado con iones Yb^{3+} y Er^{3+} los cuales reemplazan a los iones Gd^{3+} en la red cristalina. Las nanopartículas emisoras por upconversion fueron caracterizadas usando espectroscopía óptica, XRD y TEM. Los resultados de XRD indican la formación de $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ preferentemente en su fase hexagonal β con respecto a su fase α . Usando TEM se encontró que las nanopartículas de $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ tienen un tamaño aproximado de 50 nm y simetría hexagonal.

Palabras claves: Nanopartículas, upconversion, XRD, TEM, HRTEM.

Upconversion luminescent $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanoparticles were synthesized by solvothermal method using polyethyleneimine. NaGdF_4 was doped with Yb^{3+} and Er^{3+} ions which replace Gd^{3+} ions in the lattice. Upconversion nanoparticles were characterized using Optical Spectroscopy XRD and TEM. The XRD results indicate the majority presence of $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ β phase with respect to its α phase. Using TEM it was found that $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanoparticles have an approximate size of 50 nm and hexagonal symmetry.

Keywords: Nanoparticles, upconversion, XRD, TEM, HRTEM.

1 Introducción

Las nanopartículas luminiscentes por upconversion (UCNP) dopadas con iones de tierras raras han sido estudiadas intensamente como posibles marcadores biológicos aplicaciones en dispositivos electrónicos, celdas solares entre otros debido a sus atractivas propiedades de luminiscencia, tales como picos de emisión nítidos, fotoestabilidad, ausencia de ruido de fondo y gran penetración tisular [1-3]. En la mayoría de los casos, las UCNP también deben tener un tamaño pequeño (por debajo de 50 nm) y una superficie hidrófila para cumplir con la funcionalización posbiológica [4,5]. Entre los numerosos materiales de UC, la fase hexagonal del NaGdF_4 se considera un candidato ideal debido a su eficiente luminiscencia por UC. Dentro de los varios métodos empleados en la síntesis de estas nanopartículas solubles en agua de tamaño pequeño [6,7], se encuentra el método solvotermal empleado polivinilpirrolidona (PVP) o polietilenimina (PEI). Estos nanocristales generalmente son de fase cúbica por lo que exhiben menos eficiencia que sus contrapartes de fase hexagonal para la luminiscencia UC. En este trabajo se presenta el método de síntesis seguido para obtener $\beta - \text{NaGdF}_4$, con una alta eficiencia en UC.

2 Detalles experimentales

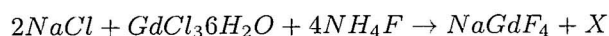
Se detalla el procedimiento seguido para la síntesis de las nanopartículas usando el método solvotermal. La caracterización óptica de las nanopartículas se realizó por espectroscopía de emisión, absorción y excitación. Para la espectroscopía de emisión se utilizó un espectrofotómetro Science Surplus equipado con un sensor CCD lineal excitando con 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, en el rango UV-Visible e infrarojo cercano. Para los espectros de fluorescencia se utilizó un Fluorímetro Perkin Elmer. Los espectros de difracción de Rayos X se obtuvieron usando un Difractómetro marca BRUKER modelo D8 Discover. Para la caracterización por microscopía electrónica HR-TEM, se usó el microscopio electrónico E1 JEOL 2010 FEG-TEM.

2.1 Síntesis de las nanopartículas de $\text{NaGdF}_4 : \text{Er}, \text{Yb}$

Las nanopartículas de $\text{NaGdF}_4 : \text{Er}, \text{Yb}$ fueron sintetizadas usando el método solvotermal. En este proceso de síntesis se usó cloruro de sodio (NaCl), cloruro hexahidratado de Galodinio ($\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloruro hex-

ahidratado de Yterbio ($\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y fluoruro de amonio (NH_4F). Los materiales fueron comprados de Sigma Aldrich.

La síntesis se realizó teniendo como referencia la ecuación estequiométrica:



donde X representa otro compuesto adicional producido tras la reacción química.

Se disolvió 2,25 mmol de NaCl , 0,78 mmol de $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,02 mmol de $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,2 mmol de $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5 mmol de NH_4F en etilenglicol y polietilénimina con ayuda de un agitador magnético. Cuando la mezcla se volvió homogénea se calentó en un autoclave a una temperatura de 180°C por 12 y 24 horas. Las nanopartículas obtenidas fueron separadas usando una centrifuga. Luego fueron lavadas con agua destilada y etanol y nuevamente separadas por centrifugación y finalmente depositadas en un crisol para ser secadas en un horno. La muestra obtenida es un polvo de color blanquecino.

2.2 Caracterización óptica

La caracterización óptica de las nanopartículas se realizó usando espectroscopía de absorción, emisión y excitación. Para esto primero se preparó una pastilla a partir de la muestra en polvo. La pastilla obtenida finalmente se usó para la caracterización óptica del material.

2.2.1 Espectroscopía de absorción

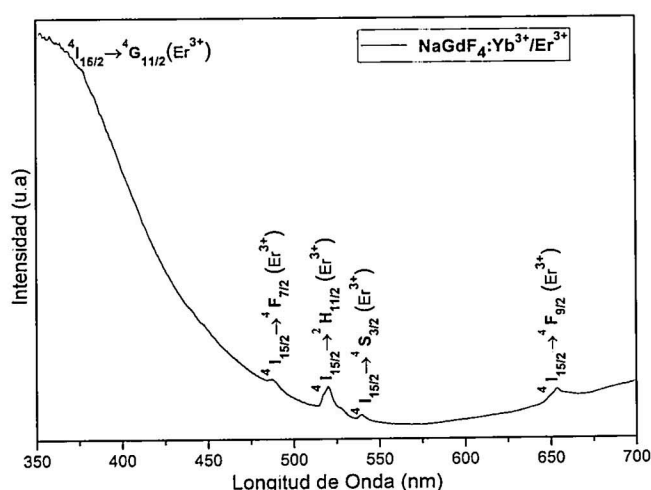


Figura 1: Espectro de absorción de nanopartículas de $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ en el rango de 400-700 nm, indicando las transiciones $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ y $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ en el Erbio y $^2S_{7/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ en el Galodinio.

Para la obtención de los espectros de absorción de la pastilla, tanto en el infrarrojo cercano como en el visible se empleó un espectrofotómetro UV-Vis- NIR Cary serie 5000 equipado con una esfera integradora. Este accesorio del espectrofotómetro permite registrar el espectro de

reflectancia de la muestra y a partir del mismo encontrar su espectro de absorción.

El espectro obtenido en el rango de 400 a 900 nm se muestra en la figura 1. En esta figura se etiquetan las transiciones $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ y $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ en el Erbio y $^2S_{7/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ en el Galodinio.

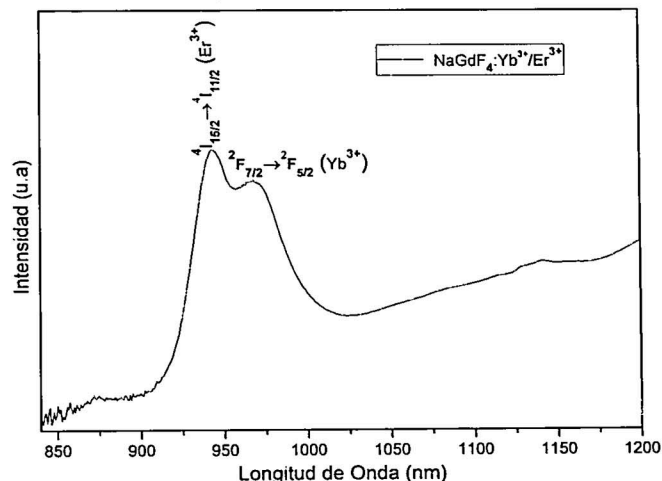


Figura 2: Espectro de absorción de nanopartículas de $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ obtenidas en rango 850-1200 nm. Se señalan las transiciones $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ en el Erbio y $^4F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ en el Yb.

Asimismo se obtuvo el espectro de absorción en el rango de 850-1200 nm correspondiente al infrarrojo cercano. Este espectro se muestra en la figura 2 y registra las transiciones ópticas $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ en el Erbio y $^4F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ en el Yterbio.

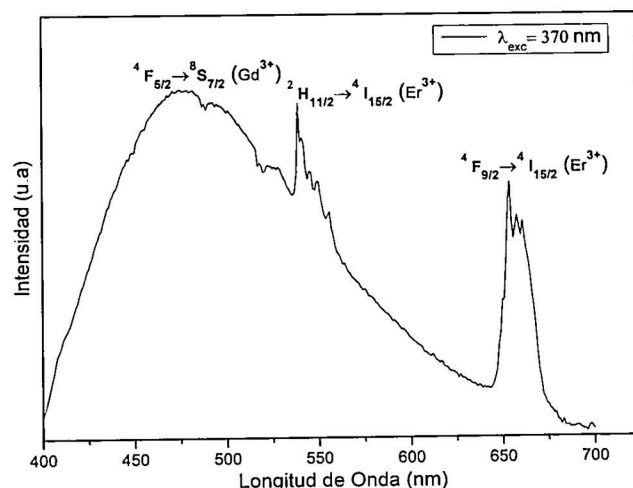


Figura 3: Espectro de emisión del $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, donde se incluyen las etiquetas de las transiciones $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ del Erbio y $^4F_{5/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$ del Galodinio.

2.2.2 Espectroscopía de fluorescencia

Con el fin de identificar las bandas de emisión características del Er y Gd se registró un espectro de fluorescencia de las nanopartículas entre 400 y 750

nm. Para los espectros de emisión se utilizó también la pastilla hecha del material en polvo sintetizado. El espectrómetro de fluorescencia usado fue un espectrómetro EDINBURGH FLS980 con capacidad de escaneo en el UV-VIS-NIR. A partir de los resultados obtenidos se lograron identificar hasta 3 bandas producto de transiciones en el *Er* y *Gd*. Las transiciones observadas fueron: en el Erblio $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ y en el Galodinio $^4F_{5/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$. El espectro obtenido se muestra en la figura 3

2.2.3 Espectroscopía de emisión por Upconversion

Para las mediciones de los espectros de emisión por up-conversion se utilizó un espectrofotómetro Science Surplus equipado con un sensor CCD lineal para medir las emisiones producidas al incidir la radiación de un diodo laser de 980 nm y 400 mW de potencia. El espectro de emisión registrado está en el rango de 500 a 700 nm. Las transiciones observadas fueron $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ y $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. El espectro obtenido se muestra en la figura 4

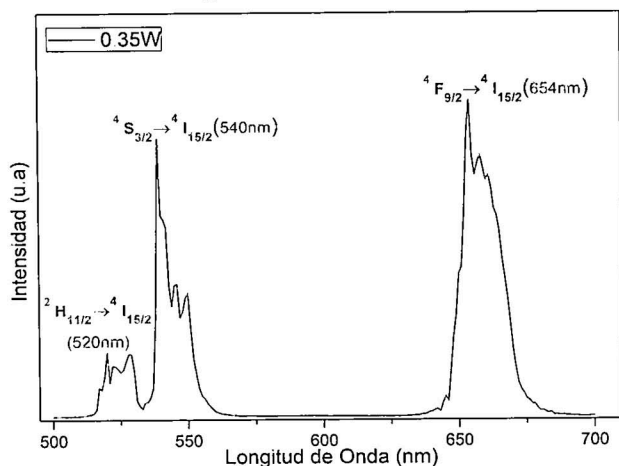


Figura 4: Espectro de emisión por upconversion del $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. Se observan las transiciones $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ y $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ del Erblio.

2.2.4 Espectroscopía de excitación

Para los espectros de excitación también se usó el espectrómetro EDINBURGH FLS980. El espectro de excitación registrado fue entre 200 y 430 nm. Las longitud de onda de emisión usadas en estos espectros fueron 477 nm, 539 nm y 654 nm correspondientes a las transiciones $^4F_{5/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ del Galodinio y $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ del Erblio. Las emisiones en 654 nm fueron las definieron mejor las transiciones observadas. En este espectro se observan las transiciones $^8S_{7/2} \rightarrow ^4I_{7/2}$, $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ del Galodinio y $^4I_{15/2} \rightarrow ^2K_{15/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2K_{9/2}$ del Erblio. El espectro de excitación obtenido se muestra en la figura 5.

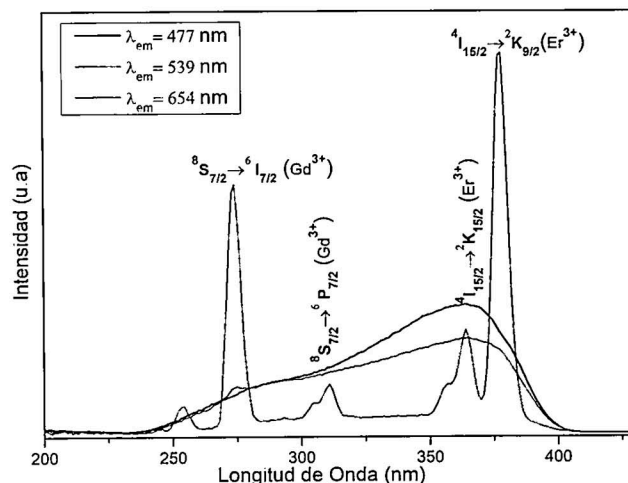


Figura 5: Espectro de excitación del $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. Las longitud de onda de emisión usadas en estos espectros fueron 477 nm, 539 nm y 654 nm correspondiente a las transiciones $^8S_{7/2} \rightarrow ^4I_{7/2}$, $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ del Galodinio y $^4I_{15/2} \rightarrow ^2K_{15/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2K_{9/2}$ del Erblio. Se observan las transiciones $^8S_{7/2} \rightarrow ^4I_{7/2}$, $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ del Galodinio y $^4I_{15/2} \rightarrow ^2K_{15/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2K_{9/2}$ del Erblio.

2.2.5 Difracción de Rayos X

Con el fin de identificar la fase de NaGdF_4 presente en las nanopartículas obtenidas se registró un espectro de difracción de rayos X en el rango 2θ de 10-110°. Para esto se utilizó un difractómetro marca BRUKER modelo D8 Discover, con fuente de radiación $\text{Cu} - K\alpha$ con $\lambda = 1,54\text{\AA}$. El espectro obtenido se muestra en la figura 6. En este espectro se observa un grupo de picos muy agudos para ángulos 2θ menores que 70° y otro grupo de picos ancho para ángulos mayores a 70°.

El espectro muestra una buena correspondencia con la estructura $\beta - \text{NaGdF}_4$ registrado en la base de datos JCPDS 00-27-0699 [referencia].

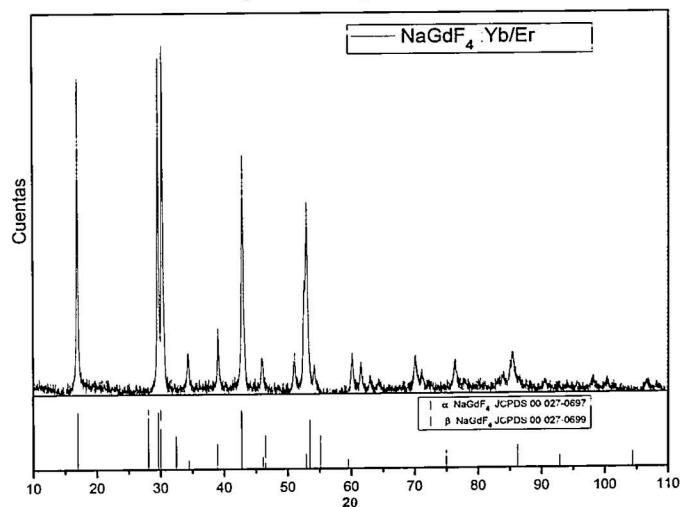


Figura 6: Espectro de difracción de Rayos X de $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. Se compara con los picos obtenidos de la base de datos JCPDS, observándose preferentemente la presencia de la fase β del NaGdF_4

2.2.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

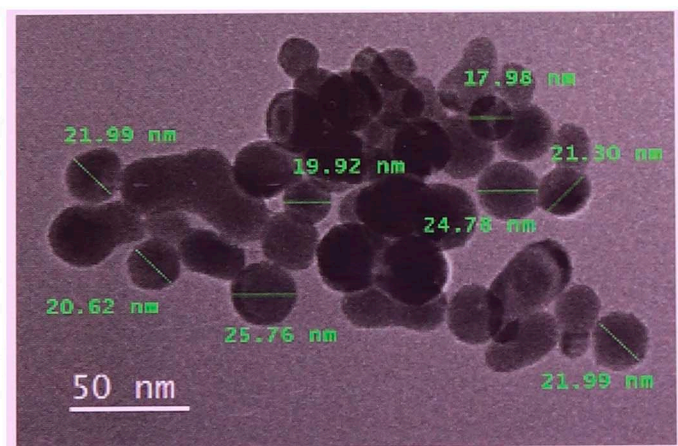


Figura 7: Micrografía por TEM de nanopartículas de $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$.

Se tomaron imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución con el fin de observar la morfología de las muestras obtenidas y estimar su tamaño.

Las imágenes por microscopía electrónica HR-TEM, fueron medidos con un equipo E1 JEOL 2010 FEG-TEM.

La figura 7 y 8 muestran dos de las imágenes obtenidas.

En la figura 7 se observan las nanopartículas obtenidas, las cuales muestran un tamaño homogéneo distinguiéndose que algunas de ellas se han aglomerado. De esta figura se puede identificar que el tamaño aproximado de las nanopartículas es de 20 nm, observándose que algunas de estas nanopartículas presentan coalescencia.

En la figura 8 se muestra una imagen HRTEM de las nanopartículas de $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. En esta figura se observan los planos cristalinos de la muestra. De acuerdo a lo registrado se observan planos cristalinos con una separación aproximada de 0,52 nm.

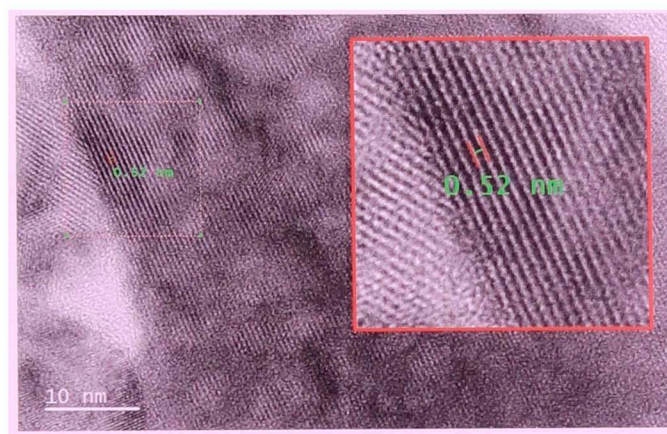


Figura 8: Imagen HRTEM de nanopartículas de $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ donde se observan planos de las nanopartículas sintetizadas mostrando su carácter cristalino.

3 Conclusiones

Se han sintetizado nanopartículas de NaGdF_4 dopadas con Yb^{3+} y Er^{3+} usando el método solvotermal con polietilenimina como agente quelante en la síntesis del material. Los resultados de su caracterización por DRX muestran la presencia de la fase β del NaYF_4 observándose la incorporación en la matriz cristalina del Er e Yb . Esto se confirma al observar la caracterización óptica del material los cuales muestran bandas de absorción en 377nm, 487nm, 52nm, 540nm, 655nm y 940nm pertenecientes al ion Er^{3+} y bandas de absorción en 960nm correspondiente al ion Yb^{3+} . Asimismo se observó también la emisión por upconversion a 520nm and 540nm en estas nanopartículas al ser excitadas con un diodo laser de 980nm. Las imágenes de microscopía electrónica muestran el carácter cristalino del material observándose una simetría hexagonal en los patrones de difracción de electrones.

Agradecimientos

Tommy Merino agradece por la beca Maestría dentro del convenio Nro 167 FONDECYT-UNI gracias a lo cual se realizó este trabajo. Los espectros de absorción, fluorescencia, imágenes de TEM, HRTEM y la imagen por difracción de electrones se obtuvieron gracias a la colaboración con el IFUNAM de México.

1. Auzel F., Chem Rev 104:139â174, 2004.
2. Wang L, Yan R, Huo Z, Wang L, Zeng J, Bao J, Wang X, Peng Q, Li Y, Angew Chem Int Ed 44:6054â6057, 2005.
3. Pollnau M, Gamelin DR, Lüthi SR, Güdel HU, Hehlen MP, Phys Rev B 61:3337â3346, 2000
4. Li Z, Zhang Y, Jiang S, Adv Mater 20:4765â4769, 2008.
5. Wang X, Liu Q, Bu Y, Liu C-S, Liu T, Yan X, RSC Adv 5:86219â86236, 2015.
6. Mikalauskaitė I and Pleckaitytė G and Skapas M and Zarkov A and Katelnikovas A and Beganskiene A, Elsevier, Journal of Luminescence 213, 2019.
7. Li Na and Zhao Yue and Cheng Chao and Yang Yuxiang and Yuan Hongming and Carlini Riccardo, Elsevier, Materials Letters 227, 2018.

Obtención de nanopartículas de $\beta - NaYF_4 : Ho^{3+}Yb^{3+}$ mediante el método solvotermal variando la cantidad de flúor.

Wilfredo Rondan[†], Rubén Puga, Carmen Eyzaguirre
Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú
[†]rondanwrh@gmail.com

Recibido 7 de octubre, 2019; aceptado el 18 de noviembre, 2019

Mediante el método solvotermal se ha conseguido sintetizar nanopartículas de $\beta - NaYF_4$ (hexagonal) dopadas con iones trivalentes de holmio (Ho) e Yterbio (Yb) los cuales ocupan sitios del Ytrio (Y) dentro de la red cristalina. Estas nanopartículas fueron sintetizadas variando la proporción de itrio (Y) y flúor (F) en 1:4, 1:12 y 1:20, siendo la proporción de 1:20 la que presenta una fase cristalina β . Se presentan los espectros de difracción de rayos X (DRX) de las muestras obtenidas de las distintas proporciones de Ytrio con respecto al flúor.

Palabras claves: Método solvotermal, Nanopartículas, Upconversion.

Using the solvothermal method, it has been possible to synthesize nanoparts of $\beta - NaYF_4$ (phase β) doped with trivalent ions of holmium (Ho) and Ytterbium (Yb) which occupy some sites Yttrium (Y) within the crystal lattice. These nanoparticles were synthesized by varying the proportion of yttrium (Y) with respect to the amount of fluorine (F) in 1:4, 1:12 and 1:20, being the proportion 'on of 1:20 which presents a crystalline phase β . The X-ray diffraction spectra (XRD) of the samples obtained from the different proportions of Yttrium with respect to fluorine are presented.

Keywords: Solvothermal method, Nanoparticles, upconversion.

1 Introducción

Las nanopartículas dopadas con tierras raras trivalentes y divalentes tienen potenciales aplicaciones en el campo de la biomedicina, seguridad, energía, entre otras, debido a los procesos de absorción y emisión suceden en su nivel interno $4f$ apantalladas por las capas externas $5s$ y $5p$, como consecuencia se obtiene bandas de emisión muy estrechas con un mínimo efecto del campo cristalino [1]. En la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, se ha venido sintetizando esta clase de nanopartículas por su capacidad de absorber excitaciones de baja energía con una longitud de onda en el infrarrojo cercano y luego de un proceso de transferencia de energía (figura 1), emiten con una mayor energía (longitudes de onda más cortas), este proceso es conocido como upconversion [2,3]. Esta propiedad única de las tierras raras las hace que sean potenciales candidatos para poder remplazar a los colorantes orgánicos y a los quantum dots (QD) en las aplicaciones biológicas ya que al ser excitadas en el infrarrojo cercano aprovechando la ventana biología y por ende tiene una mayor penetración en los tejidos, además, tienen una baja auto fluorescencia, son resistentes al foto blanqueo y tienen una baja citotoxicidad [4-6]. Entre las distintas matrices sintetizadas está el $\beta - NaYF_4$ que luego de ser dopada con tierras raras para poder remplazar posiciones del Ytrio (Y) son efectivas para el proceso de upconversion ya que

son altamente luminiscentes por upconversion [7]. Por estas razones se ha sintetizado nanopartículas altamente luminiscentes de $\beta - NaYF_4 : Ho^{3+}Yb^{3+}$ a través del método solvotermal y en este trabajo se presenta el procedimiento seguido para poder obtener nanopartículas de $NaYF_4$ en fase hexagonal sin recurrir a un tratamiento térmico. Adicionalmente, se presenta los espectros de rayos X (DRX) para poder ver la transición de la fase α a la fase β .

2 Detalles experimentales

Tabla 1. Cantidad de mmol usados en la síntesis. Se muestra el cambio en la relación $F - Y$.

Compuesto Químico	1era sínt. Y:F=1:4 (mmol)	2da sínt. Y:F=1:12 (mmol)	3era sínt. Y:F=1:20 (mmol)
$NaCl$	2,5	2,5	2,5
$YCl_3.6H_2O$	0,78	0,78	0,78
$YbCl_3.6H_2O$	0,2	0,2	0,2
$HoCl_3.6H_2O$	0,02	0,02	0,2
NH_4F	3,12	9,36	15,6

La relación entre los dopantes Yb/Ho se mantuvo en 20% y 2% y sintetizó mediante el método solvoter-

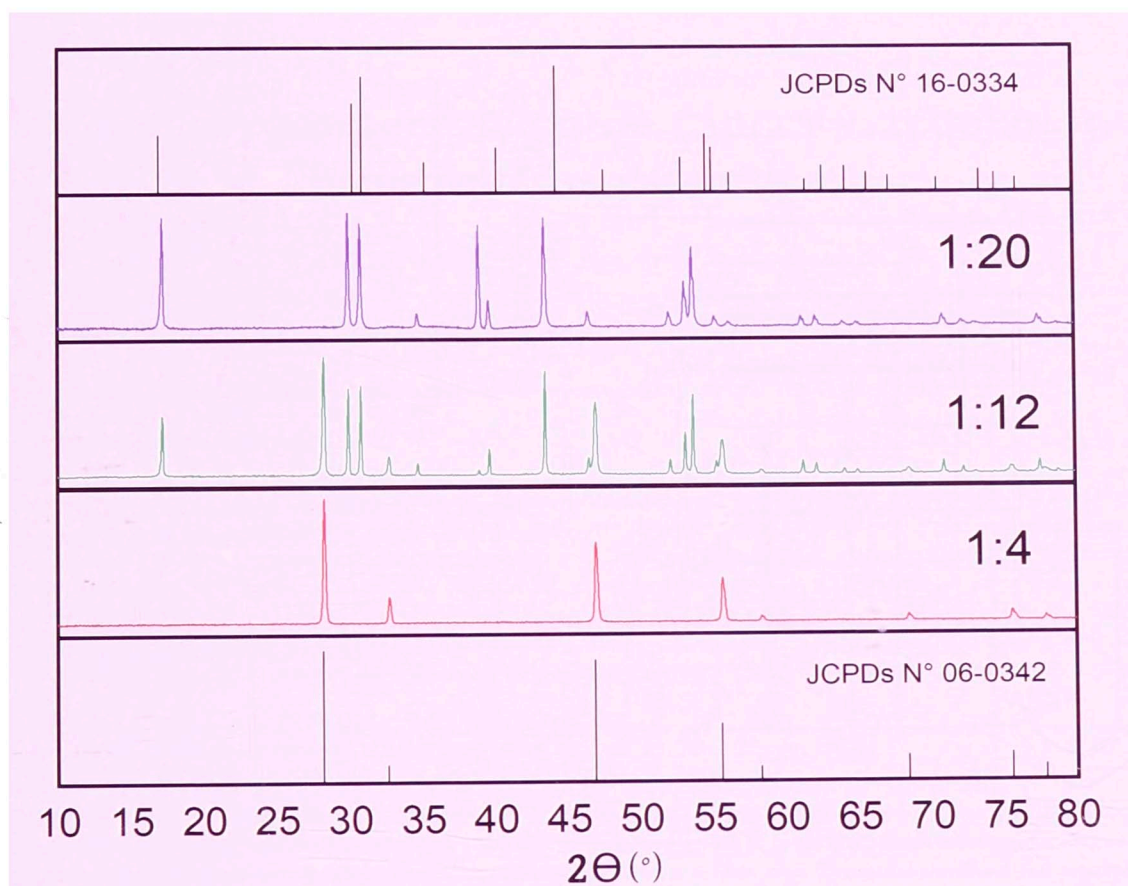


Figura 1: Espectros de difracción de rayos X (DRX) de las tres muestras sintetizadas variando las proporciones de itrio (Y) con respecto al flúor (F) en 1:4, 1:12 y 1:20.

mal. Se utilizó cloruros de tierras raras hexahidratadas, $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ ($Ln = Y, Yb$ y Ho), NH_4F , $NaCl$, etilenglicol y polietiliminina, con una pureza de 99.9% (Sigma-Aldrich). Inicialmente, las cantidades de 0,78 mmol de $YCl_3 \cdot 6H_2O$, 0,20 mmol de $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ y 0,02 mmol de $HoCl_3 \cdot 6H_2O$ son disueltos en 30 ml de etilenglicol, posteriormente se agitó utilizando un agitador magnético hasta conseguir una solución transparente. Independientemente, en un segundo vaso, se disuelven 6 mg de polietiliminina en 30 ml de etilenglicol y esta se mezcló hasta ver una solución homogénea. Seguidamente, se mezcló las dos soluciones en un solo vaso y se agitó por 10 minutos. Luego se agregó lentamente 2,5 mmol de $NaCl$ y NH_4F en las cantidades de 3, 12, 9, 36 y 15,6 moles para la primera, segunda y tercera síntesis respectivamente, esta solución se agitó por 60 minutos. Finalmente, la solución se transfirió a una capsula de teflón y ésta fue colocada dentro de un autoclave a un horno mufla y fue calentado a una temperatura de $200^\circ C$ por 8 horas. Las nanopartículas fueron precipitadas por centrifugación y lavadas a 9000 RPM usando una mezcla de agua y etanol varias veces. El material resultante se seco a $80^\circ C$ por 6 horas y finalmente se obtuvo un polvo blanco el cual se analizó utilizando un difractómetro de rayos X (DRX) para determinar la estructura cristalina de las tres muestras.

2.1 Resultados Obtenidos

2.1.1 Difracción de rayos X

Las muestras en polvo fueron caracterizadas mediante un análisis DRX utilizando un difractómetro Malvern Panalytical Aeris Research con radiación $Cu K_\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) operado a 40 kV y 8 mA.

En la figura 1, se observa los difractogramas obtenidos. Para la proporción 1:4 de Ytrio (Y) con respecto al flúor (F) los picos de los espectros son similares a la fase según a la base de datos de referencia de la Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) N° 06-0342. Para la segunda síntesis se incrementó la cantidad flúor en 12 veces la cantidad de Ytrio (F:Y = 12:1), el difractograma de rayos X muestra que algunos picos coinciden con las de la fase cubica y las restantes con las de la fase hexagonal, según a los JCPDS N° 06-0342 y JCPDS N° 16-0334. Finalmente, la tercera síntesis en donde la proporción Ytrio con respecto al flúor es de 1:20, se observa que los picos de difracción pertenecen a la fase hexagonal, según al JCPDS N° 16-0334.

2.1.2 Emisión por upconversion

La muestra sintetizada presenta una muy eficiente emisión por upconversion.

El proceso de transferencia de energía entre los niveles de energéticos del Yb^{3+} y el Ho^{3+} se describe en la Figura 2.

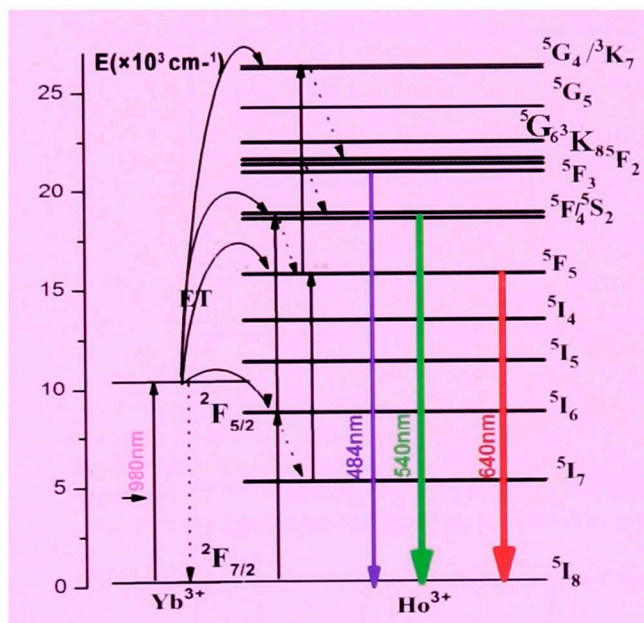


Figura 2: Niveles de energía que se involucran en el proceso de transferencia de energía entre el Yb^{3+} y el Ho^{3+} para una emisión por upconversion [7].

Para comprobar las decaimientos de la Figura 2, se incidió la muestra con una relación de $Y:F = 1:20$ con un diodo láser de 980 nm. El espectro de emisión resultante se muestra en la Figura 3, en donde se observa las emisiones con picos centrados aproximadamente en 490 nm (azul), 549 nm (verde) y 648 nm (rojo) que corresponden a decaimientos de los niveles energéticos $⁵F_{2,3}$, $⁵F_4/⁵S_2$ y $⁵F_5$ respectivamente.

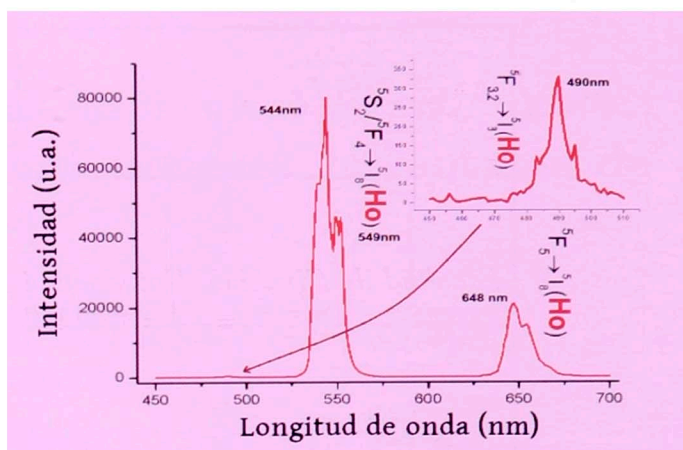


Figura 3: Espectro de emisión de la muestra con proporción de $Y:F = 1:20$. Se observa emisión en azul (490 nm), verde (549 nm) y rojo (648 nm).

3 Conclusiones

Se sintetizó $\beta - NaYF_4 : Ho^{3+}Yb^{3+}$ por el método solvotermal de manera exitosa llegando a conseguir una fase β con la variación de la proporción de Ytrio:flúor. Los espectros de DRX, muestran que el incremento de flúor fue favorable para la obtención de una fase pura y no se observa contaminantes propios de tratamientos térmicos, de esta manera se logro nanopartículas altamente luminiscente por upconversion.

Agradecimientos

Este trabajo se realizó gracias al convenio Nro 167 FONDECYT-UNI.

1. J. Solé, L. Bausa, y D. Jaque, An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids. John Wiley & Sons, 2005.
2. R. Puga, E. Palacios, M. Velasco, J. M. Hernández, y H. Loro, REVCUNI, 17, 1, 2014.
3. M. De, P. S. Ghosh, y V. M. Rotello, Advanced Materials, vol. 20, no. 22, pp. 4225-4241, 2008.
4. M. González-Béjar, L. Francés-Soriano, y J. Pérez-Prieto, Front Bioeng Biotechnol. Jun 13;4:47. doi: 10.3389/fbioe.2016.00047. eCollection, 2016.
5. X. Wang y Y. Li, Chem. Commun., pp. 2901-2910, 2007.
6. H. Li, L. Xu, y G. Chen, Molecules (Basel, Switzerland), vol. 22, no. 12, p. 2113, Dec 2017.
7. J. Dong, Y. Liu, J. Yang, H. Wu, C. Yang, y S. Gan, Journal of Luminescence, vol. 207, pp. 397-407, 2019.

Fabricación y caracterización de tapers y acopladores de fibras ópticas especiales

J.F. Sosa Flores, C.R. Eyzaguirre Gorvenia[†]

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

[†]*ceyza001@yahoo.com.br*

Recibido 12 de noviembre del 2019; aceptado el 21 de diciembre del 2019

En este trabajo se desarrolla la fabricación de fibras ópticas adelgazadas o tapers, como también se les conoce, para su aplicación como acopladores biconicos. El objetivo de este trabajo es la caracterización de los tapers mediante parámetros bien definidos, de manera que permita obtener tapers que sean confiables y utilizados como acopladores biconicos en diferentes sensores. Para ello se realizó un estudio teórico, luego se modela la estructura de los tapers mediante el sistema electro-mecánico donde se utilizó un láser de 633nm como fuente de luz. De igual forma para la obtención de los acopladores, los cuales fueron obtenidos exitosamente debido a que presentan pérdidas por inserción menor a los 3,5dB; los cuales son competitivos con los que se encuentran en el mercado.

Palabras claves: Fibra Óptica, Tapers, Acopladores Biconicos.

This work develops the manufacture of thinned optical fibers or tapers, as they are also known, for their application as biconical couplers. The objective of this work is the characterization of the tapers by means of well-defined parameters, in such a way that it allows obtaining tapers that are reliable and used in different sensors. For This was carried out a theoretical study, then the structure of the tapers is modeled by means of the electro-mechanical system where a 633nm laser was used as a light source. In the same way, to obtain the couplers, which were obtained successfully due to the fact that they present insertion losses less than 3,5dB; which are competitive with those found in the market.

Keywords: Optical Fiber, Tapers, Biconical Couplers.

1 Introducción

Las fibras ópticas adelgazadas o tapers que presentan dimensiones micrométricas son finos hilos que han sido diseñados para el transporte de haces de luz cuya propagación se da en el interior de estas. Para la fabricación de los tapers existen varios métodos de los cuales en este trabajo se eligió la técnica de tracción de fibra (fusión y estiramiento). Se colaboró con la optimización del sistema automatizado para el proceso de fabricación de mejor precisión consiguiendo reducir su tamaño y sus pérdidas de inserción[1]. La fabricación de los tapers son la base para la manipulación de haces de luz, y para tal deben de ser caracterizados con el fin de conocer su comportamiento antes, durante y después de ser adelgazadas. Solo así teniendo tapers adecuados y precisos se puede dar inicio a la fabricación de sensores sensibles multivariables. Una de las aplicaciones más exitosas y que se ha mantenido con un significativo interés es el acoplador biconico, el cual ha sido extensamente analizado bajo diferentes aproximaciones[1]. El acoplador biconico presenta varias aplicaciones más complejas que la simple división de haces; de tal manera que una manipulación adecuada del proceso de fabricación permiten que operen en una extensa gama de aplicaciones como divisores de polarización[2,3], filtros[4,5], sensores de fibra óptica[6-8] y componentes de multiplexado de longitudes

de onda[9,10]. El presente artículo tiene como objetivo la fabricación de los tapers y su aplicación como acopladores biconicos. La técnica de fabricación nos permite controlar los parámetros necesarios para la obtención de fibras y acopladores óptimos como la fuente de calor, movimiento de la flama y la longitud de estirado de la fibra. Los diferentes resultados finales muestran bajas pérdidas por inserción (2,8 dB, 3dB, 2,4 dB) menores a 3,5dB, y confirma que los acopladores fabricados son competitivos y confiables.

2 Fibras adelgazantes o tapers

Los llamados tapers son las modificación del radio en cierta longitud de la fibra[11], por ende permiten una mayor concentración de haces de luz, favoreciendo la generación de armónicos y supercontinuos[12-14]. Los tapers en el área de la óptica aplicada presentan diferentes aplicaciones, siendo los principales como acopladores, multiplexores en longitud de onda, concentradores de haz, dispositivos acusto-ópticos o sensores[15-19]. Los tapers presentan una estructura de guiado compuesta por cinco regiones diferentes, los cuales se muestran en la figura 1.

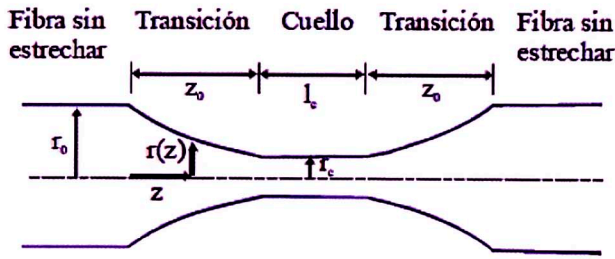


Figura 1: Esquema del perfil de un taper.

El radio en el cuello del tapers en función de la longitud inicial de la zona caliente (L_0) viene dado por[20]:

$$r_c(x) = r_0 e^{-x/2L_0}$$

Donde r_0 es el diámetro inicial de la fibra.

Para relacionar el radio de la cintura final con el radio inicial de la fibra, se define el parámetro R llamado relación de conicidad[21] como:

$$R = \frac{r_c}{r_0}$$

3 Acopladores de fibras ópticas

Los acopladores de fibra óptica son dispositivos que por su fabricación disponen de 4 puertos (2 de entrada y 2 de salida). Para el diseño y fabricación de estos dispositivos, se emplea una técnica estándar por fusión y estiramiento[22]. El análisis teórico de los acopladores se puede realizar considerando las distintas regiones mostradas en la figura 2.

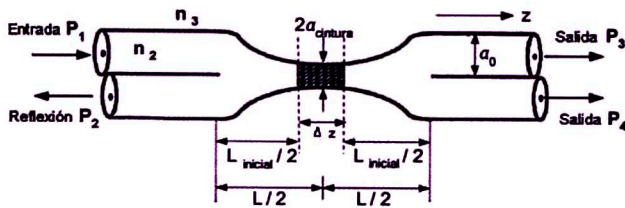


Figura 2: Esquema de un acoplador de fibra óptica indicando las características empleadas para analizar el acoplamiento de luz entre ambas fibras ópticas.

Los parámetros que se consideran para el estudio del acoplamiento de luz entre ambas fibras son:

- n_2 , índice de reflexión del revestimiento.
- n_3 , índice de reflexión del medio.
- Δz , región de barrido de la antorcha.
- L , longitud de elongación del acoplador.

- $L_{inicial}$, longitud inicial de la región de acoplamiento.
- a_0 , diámetro original de la fibra óptica.
- $a_{cintura}$, diámetro de la región de acoplamiento[29].

La caracterización típica del acoplador, se obtiene al medir las pérdidas por inserción, exceso de pérdidas y directividad. Para ello es necesario medir la potencia en los puntos P_2 , P_3 , y P_4 . Usando las siguientes ecuaciones:

$$\text{Razón de acoplamiento } R(\%) = \frac{P_4}{P_3 + P_4} \times 100$$

$$\text{Exceso de pérdidas (dB)} = 10 \log \frac{P_1}{P_3 + P_4}$$

$$\text{Pérdidas por inserción (dB)} = 10 \log \frac{P_1}{P_4}$$

$$\text{Directividad (dB)} = 10 \log \frac{P_1}{P_2}$$

Los acopladores fabricados bajo esta técnica presentan pérdidas por inserción 3,5dB para poder ser considerados competitivos frente a los acopladores que se encuentran en el mercado[23].

4 Sistema de adelgazamiento

Para el presente trabajo se utilizó la técnica de tracción (fusión y estiramiento) que se utiliza con mayor frecuencia para la elaboración de los tapers como de los acopladores. El sistema electro-mecánico cuenta con dos motores de micro pasos, uno de ellas se encuentra unida mediante una correa en el extremo de la varilla de 80 cm que soportan a las mesas de alargamiento y el otro motor unido igualmente de una correa a la varilla del movimiento del soplete por donde viaja la flama oscilante.



Figura 3: Sistema electro-mecánico del Laboratorio de fotónica.

El sistema electro-mecánico permitió elaborar tapers y acopladores con fibras monomodo SMF-28 de la empresa SIECOR, que presenta un diámetro de revestimiento de $125\mu m$ con $n_{co} = 1,4675$ y un diámetro de núcleo de

$8\mu m$, el cual posee un $n_{cl} = 1,4681$. A continuación, se detallan los parámetros generales para la elaboración de los tapers y acopladores.

- Ancho de la flama: $1,5mm-2mm$.
- Velocidad de estirado: $4mm/min$.
- Temperatura de la flama: $847^{\circ}C-850^{\circ}C$.
- Velocidad de la fuente de calentamiento: $5,95mm/s$.

5 Resultados experimentales

5.1 Resultados de los Tapers

Se monitoreo la propagación de la luz en pleno adelgazamiento de la fibra óptica. Para esto se hizo incidir luz mediante un láser de $633nm$ en un extremo de la fibra, con un foto detector medimos dicha propagación para luego obtener la propagación en milivoltios con ayuda de un multímetro digital.

Tabla 1. Parámetros para el taper con pérdidas del 5%.

Parámetros	Valor
Zona de calentamiento L_0	$3mm$
Diámetro de cintura D_c	$20\mu m$
Tiempo	$131s$
Voltaje de entrada	$3,7mV$
Voltaje de salida	$3,5mV$

En la figura 4 se muestra el comportamiento del taper cuya evolución de pérdida de voltaje presenta algo de distorsión y la diferencia entre sus máximos y mínimos es de $1.1mV$.

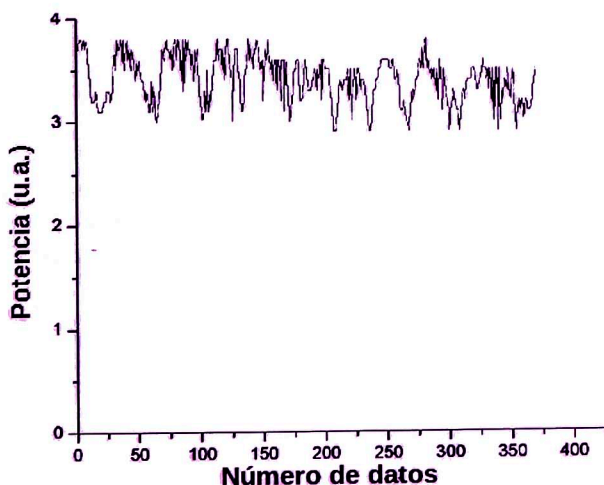


Figura 4: Pérdidas de voltaje del taper, con diámetro de cintura de $20\mu m$.

Tabla 2. Parámetros para el taper con pérdidas del 7%.

Parámetros	Valor
Zona de calentamiento L_0	$3mm$
Diámetro de cintura D_c	$15\mu m$
Tiempo	$152s$
Voltaje de entrada	$2,8mV$
Voltaje de salida	$2,6mV$

En la figura 5 se muestra el comportamiento cuya evolución de pérdida de voltaje presenta algo de distorsión y la diferencia entre sus máximos y mínimos es de $0,9mV$ aproximadamente.

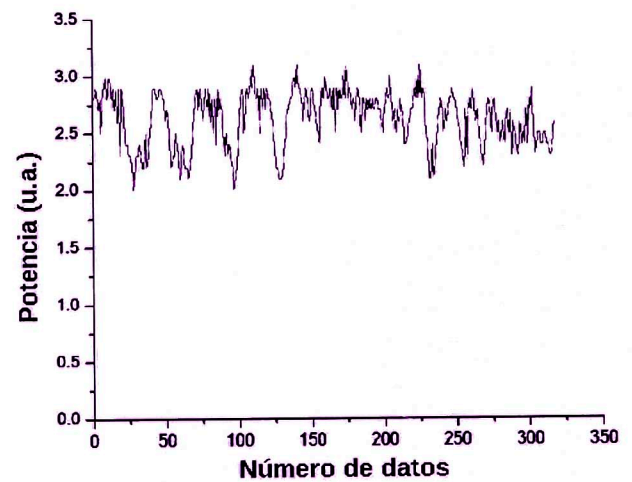


Figura 5: Pérdidas de voltaje del taper, con diámetro de cintura de $15\mu m$.

El resultado de la fabricación de los tapers arrojo una optimización en la diferencia de los máximos y mínimos de los espectros, dando lugar a que dichos tapers pueden ser considerados buenos para su uso como sensores.

5.2 Resultados de los acopladores

Tabla 3. Parámetros del acoplador con pérdidas del $2,8dB$.

Parámetros	Valor
Zona de calentamiento L_0	$3mm$
Diámetro de cintura D_c	$20\mu m$
Tiempo	$154s$
Voltaje de entrada	$8,1mV$
Voltaje de salida	$3,9mV$

En la figura 6 se muestra la transmisión de potencia del acoplador, el cual nos arroja una razón de acoplamiento de $52/48$ y una pérdida por inserción de $2.8dB$. Estos valores se obtuvieron utilizando la ec. 3 y la ec. 5.

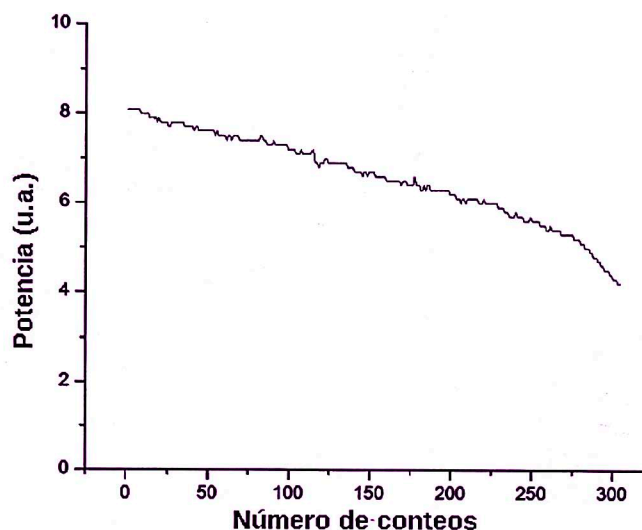


Figura 6: Transmisión de potencia del acoplador con un diámetro de cintura 35μm.

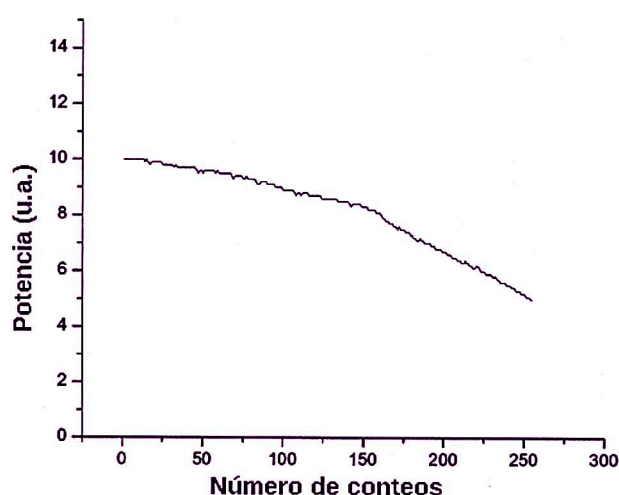


Figura 7: Transmisión de potencia del acoplador con un diámetro de cintura 35μm.

Los acopladores fabricados presentan pérdidas por inserción, debido a que durante la fabricación y posterior medición de los acopladores, se tuvo la precaución de realizar exactamente el procedimiento de igual forma en cada caso, obteniendo como resultado acopladores competitivos con los que actualmente se encuentran en el mercado, entonces sus resultados se consideran confiables.

6 Conclusiones

El diseño de la metodología fue la más adecuada para la fabricación tanto de los tapers como de los acopladores. Los resultados obtenidos reflejan el buen manejo y precisión, y la detección de errores para futuros trabajos. Debido al método confiable utilizado se puede diseñar los tapers con los parámetros que uno desea para su aplicación como acopladores biconicos que se obtuvieron con pérdidas de inserción menor a los 3.5dB, lo cual coincide con la bibliografía consultada.

Agradecimientos

Jesus Sosa agradece a FONDECYT por la beca otorga mediante el convenio Nro 167 FONDECYT-UNI.

1. J. Solé, L. Bausa, y D. Jaque, An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids. John Wiley & Sons, 2005.
2. Hernández-Arriaga, M. V., Bello-Jiménez, M., Ibarra-Escamilla, B., Loredo-Trejo, A., Durán-Sánchez, M., Santiago-Hernández, H., & Kuzin, E. A., Revista mexicana de física, 64(1), 55-60, 2018.
3. Morishita, K., & Takashima, K., J. Lightwave Technol, 9, 1503, 1991.
4. Wu, C. W., & Chang, H., IEEE Photonic, 7, 786, 1995.
5. Yataki, M. S., Payne, D. N., & Varnham, M. P., Electron Lett, Volume 21, 6, 1985.
6. Fan, X., Zhou, W., Wang, S., Liu, X., Y, W., & Shen, D., Appl. Opt., 55, 3319, 2016.
7. Chen, Y., Semenova, Y., Farrell, G., Xu, F., & Lu, Y.-Q., IEEE Photon Technol, 27, 2579, 2015.
8. Hernandez-Arriaga, M. V., Bello-Jiménez, M., Rodríguez-Cobos, A., & Andrés, M. V., IEEE Sens, 16, 132, 2016.
9. Hernández-Arriaga, M. V., Bello-Jiménez, M., Rodríguez-Cobos, A., López-Estopier, R., & Andrés, M. V., IEEE Sens, 17, 333, 2017.
10. Eisenmann, M., & Weidel, E., J. Lightwave Technol, 6, 113, 1998.
11. Mc Landrich, M. N., Orazi, R. J., & Marlin, H. R., J. Lightwave Technol, 9, 442, 1991.
12. Brambilla, G., Xu, F., Horak, P., Jung, Y., Koizumi, F., Sessions, N. P., Richardson, D. J., Optical fiber nanowires and microwires: fabrication and applications. Advances in Optics and Photonics, 1(1), 107, 2009. <https://doi.org/10.1364/AOP.1.000107>.
13. Gattass, R. R., Svacha, G. T., Tong, L., & Mazur, E., Supercontinuum generation in submicrometer diameter silica fibers. Optics Express, 14(20), 9408, 2006. <https://doi.org/10.1364/OE.14.009408>.
14. Leon-Saval, S. G., Birks, T. A., Wadsworth, W. J., Russell, P. S. J., & Mason, M. W., Supercontinuum generation in submicron fibre waveguides. Optics Express, 12(13), 2864, 2004. <https://doi.org/10.1364/OPEX.12.002864>.
15. Senior, J. M., Optical Fiber Communications Principles and Practice. (Pearson Education Limited, Ed.), Online Information Review (3.a ed.), 2009. <https://doi.org/10.1108/14684520710747257>.

16. Barriain, C., Matias, I. R., Arregui, F. J., & Lopez-Amo, M., Experimental results toward development of humidity sensors by using a hygroscopic material on biconically tapered optical fiber. *Photonics China* 98, 3555, 95-105, 1998. <https://doi.org/10.1117/12.318195>.
17. Arregui, F. J., Matías, I. R., & López-Amo, M., Optical fiber strain gauge based on a tapered single-mode fiber. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 79(2), 90-96, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(99\)00272-1](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(99)00272-1).
18. Arregui, F. J., Matias, I. R., Barriain, C., & Lopez-Amo, M., Experimental design rules for implementing biconically tapered single mode optical fibre displacement sensors. *European Workshop on Optical Fibre Sensors - SPIE Proceedings*, 3483, 164-168, 1998. <https://doi.org/10.1117/12.309665>.
19. C.Bobb, L., & Shankar, P. M., Tapered optical fiber components and sensors, *Microwave Journal*, Vol. 35, Issue 5, 1992.
20. Lacroix, S., Black, R. J., Veilleux, C., & Lapierre, J., Tapered single-mode fibers: External refractive-index dependence. *Applied Optics*, 25(15), 2468-2469, 1986. <https://doi.org/10.1364/AO.25.002468>.
21. Crano, J. C., & Guglielmetti, R. J., *Organic Photochromic and Thermochemical Compounds*, Editores: Crano, John C., Guglielmetti, Robert J., 2002. <https://doi.org/10.1007/b115590>.
22. Gravina, R., Testa, G., & Bernini, R., Perfluorinated plastic optical fiber tapers for evanescent wave sensing. *Sensors*, 9(12), 10423-10433, 2009. <https://doi.org/10.3390/s91210423>.
23. Kawasaki, B. S., Hill, K. O., & Lamont, R. G., Biconical-taper single-mode fiber coupler. *Optics Letters*, 6(7), 327, 1981. <https://doi.org/10.1364/OL.6.000327>.
24. Marcuse, D., The coupling of degenerate modes in two parallel dielectric waveguides, 1971.

Reglas para la Preparación de Artículos para la Revista REVCUNI

En la revista REVCUNI se publican artículos de investigación actual y divulgación científica, básica o aplicada, en las áreas de Física, Matemática, Química, Ciencia de la Computación, y afines. Los artículos se reciben en el Instituto 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 debe de haberse colocado entre paréntesis su número correspondiente.
- 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 tabla (figura), se colocará: Tabla (Figura) seguido del número correspondiente y un punto con letra negrita. La leyenda debe escribirse con letra cursiva, tamaño 10pt.
- Las citas 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 es con número 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.

CONTENIDO

- **Extensiones no ramificadas y ligeramente ramificadas** 1 - 2
Ronald Mas Huamán
- **Simulación Numérica del problema de cavitación en cilindros rotativos** 3 - 8
Irla Mantilla N., Salomé Gonzáles, Christian Salazar, Joel Soto
- **Formulación entera para el problema de programación horaria docente en una institución académica** 9 - 15
Luis E. Flores Luyo, Miguel A. López Esquivel, Ronald J. Mas Huamán, Rósulo H. Perez Cupe
- **Cálculo del tiempo de vida media de electrones excitados en metales y metales de transición a partir de primeros principios** 16 - 21
Jesús Esteban Amoretti Vidal, Héctor Loro
- **Nanopartículas de $BiFeO_3$ y su posible aplicación en baterías recargables** 22 - 25
Carlos Cuba Jara, António Lazo Jara
- **Comparación de distintas técnicas en la estimación de la matriz de covarianza del ruido en imágenes hiperespectrales y su aplicación en la transformada MNF** 26 - 30
Hebbert A. Apaza, Héctor Loro
- **Síntesis, caracterización óptica, morfológica y estructural de Nanopartículas de $KLu_3F_{10} : Er^{3+}, Yb^{3+}$ para upconversion** 31 - 35
L. E. Segura, Ruben Puga, José Manuel Hernández, Hector Loro
- **Síntesis, caracterización óptica y estructural de nanopartículas de $NaGdF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ luminiscentes por upconversion** 36 - 39
Tommy Merino Alama, Ruben Puga, Jose Manuel Hernández, Hector Loro
- **Obtención de nanopartículas de $\beta-NaYF_4 : Ho^{3+}Yb^{3+}$ mediante el método solvothermal variando la cantidad de flúor** 40 - 42
Wilfredo Rondan, Rubén Puga, Carmen Eyzaguirre
- **Fabricación y caracterización de tapers y acopladores de fibras ópticas especiales** 43 - 47
J.F. Sosa Flores, C.R. Eyzaguirre Gorvenia