

Cálculo de Espectros de Dicroísmo Circular de Nanotubos Quirales

Ariadna Sánchez-Castillo^{1,*}, Carlos E. Román-Velázquez², Cecilia Noguez², L. Meza-Montes¹

¹*Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, Puebla 72570, México,* ²*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 20-364, Distrito Federal 01000, México*

Resumen

Se estudió la respuesta óptica de nanotubos quirales de carbono mediante la aproximación del dipolo puntual. En este modelo, cada átomo de carbono representa una entidad polarizable. La polarización de cada átomo produce un dipolo inducido que es el resultado de la interacción de un campo externo más la interacción entre los átomos restantes. La polarizabilidad de los átomos de carbono es obtenida por medio de la relación de Claussius-Mossoti, usando la función dieléctrica del grafito. Aplicando este formalismo se calcularon los espectros de dicroísmo circular para nanotubos con diferentes radios y quiralidades. Los resultados muestran que la forma de los espectros es similar para nanotubos con diferente diámetro y quiralidad. Por otro lado, se observó, que para nanotubos metálicos, la intensidad de los espectros cambia en función del ángulo quiral.

Introducción

Los nanotubos de carbono constituyen una nueva clase de materiales fascinantes, con una variedad de aplicaciones potenciales. Desde su descubrimiento, en 1991 por Iijima [1], han sido muchos los progresos que se han realizado tanto en su producción como en la comprensión de sus propiedades, sin embargo, todavía hay muchos problemas que resolver al respecto. En la actualidad se han usado varios métodos tanto físicos como químicos para la síntesis de nanotubos de carbono, los más usados son: la evaporación por láser [2]; la evaporación por arco eléctrico, también llamada evaporación por arco catódico [3] y la deposición química de vapor. Para estudiar sus propiedades se han utilizado técnicas como microscopía por tunelamiento (STM), la cual permite investigar la estructura atómica y electrónica de los nanotubos así como la quiralidad de los mismos [4,5]. Para determinar los diámetros y distribución de diámetros se han utilizado técnicas como difracción de rayos X, difracción electrónica, dispersión Raman, espectroscopia de pérdida de energía de electrones de alta resolución combinada con absorción óptica [6] y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) [7].

Por otro lado, se ha demostrado tanto teórica como experimentalmente que las propiedades electrónicas y magnéticas dependen únicamente del radio, quiralidad y longitud del nanotubo. De ahí la importancia de medir y calcular las propiedades

estructurales como la quiralidad del nanotubo para que, una vez determinada, se puedan predecir las demás propiedades de interés. Una técnica empleada comúnmente en química orgánica para medir la quiralidad en moléculas es la espectroscopia de dicroísmo circular, el uso de esta técnica se ha extendido para determinar la quiralidad en superficies, clusters y otras nanoestructuras. En este trabajo se calculan los espectros de dicroísmo circular para medir la respuesta óptica de nanotubos de carbono con diversas quiralidades.

Método

Para obtener los espectros de dicroísmo circular se necesita conocer las posiciones atómicas de los diferentes nanotubos. Estas posiciones varían ligeramente dependiendo del radio y helicidad de los nanotubos. Como un primer paso, se encontraron las posiciones atómicas de los distintos nanotubos con diferente diámetro y quiralidad empleando Dinámica Molecular Cuántica con la ayuda del Código SIESTA[8]. Los espectros de dicroísmo circular se calcularon mediante la aproximación del dipolo puntual [9]. En este método la respuesta óptica del nanotubo a un campo eléctrico aplicado se determina calculando la respuesta óptica de un arreglo ordenado de entidades polarizables. Cada dipolo inducido está localizado en las coordenadas de los átomos de carbono en \mathbf{r}_i , con $i=1, 2, \dots, N$ y tiene una polarizabilidad $\theta_i(\theta)$ característica. El nanotubo es excitado por una onda circularmente polarizada de amplitud E_0 , frecuencia y vector de onda \mathbf{k} representada por:

$$\mathbf{E}_{i,inc}(\omega, \mathbf{k}) = E_0(\hat{\mathbf{x}} \pm \hat{\mathbf{y}})\exp^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-i\omega t} \quad (1)$$

Cada dipolo está sujeto a un campo eléctrico con dos contribuciones: a) el campo eléctrico incidente y b) el campo resultante de los dipolos inducidos restantes, es decir

$$\mathbf{E}_{i,loc} = \mathbf{E}_{i,inc} + \mathbf{E}_{i,dip} = \mathbf{E}_{i,inc} - \sum_{i \neq j} \mathbf{T}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j \quad , \quad (2)$$

donde \mathbf{p}_j es el momento dipolar del elemento i -ésimo, \mathbf{T}_{ij} con $i \neq j$ es una matriz de interacción de 3x3 tal que:

$$\mathbf{T}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j = \frac{e^{ikr_{ij}}}{r_{ij}^3} \left\{ \mathbf{k}^2 \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_j) + \frac{(1 - ikr_{ij})}{r_{ij}^2} [\mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{p}_j - 3\mathbf{r}_{ij}(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j)] \right\} \quad , \quad (3)$$

donde: $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$; $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ y el momento dipolar puede escribirse como: .

$$\mathbf{p}_i = \alpha_i \mathbf{E}_{i,loc} \quad .$$

Rescribiendo términos tenemos:

$$\sum_j \left[\frac{\delta_{ij}}{\alpha_j} + \mathbf{T}_{ij} (1 - \delta_{ij}) \right] \cdot \mathbf{p}_j = \mathbf{E}_{i,inc} \quad (4)$$

Este conjunto de ecuaciones se resuelve para obtener los momentos dipolares y calcular los coeficientes de absorción a la derecha y a la izquierda.

Finalmente se calcula el dicroísmo circular

$$\mathbf{CD} = \mathbf{C}_{abs,R} - \mathbf{C}_{abs,L} \quad (5)$$

donde $\mathbf{C}_{abs,R}$ y $\mathbf{C}_{abs,L}$ son los coeficientes de absorción a la derecha y a la izquierda, respectivamente.

Resultados y discusión

Se calcularon espectros de dicroísmo circular para los nanotubos de carbono con parámetros quirales n,m [10]: 20,5; 11,2; 13,1; 10,4; 20,10; 8,6 y 8,5. Estos nanotubos tienen diferentes radios y ángulo quiral. Los espectros obtenidos fueron ordenados para su análisis de acuerdo al ángulo quiral θ en dos grupos. En el primer grupo se colocaron los espectros de nanotubos con ángulo quiral $0^\circ < \theta < 15^\circ$, los espectros de este grupo se presentan en la Figura 1. En el segundo se agruparon los nanotubos con ángulos $15^\circ < \theta < 30^\circ$ cuyos espectros se presentan en la Figura 2. Se puede observar en ambas figuras que la forma de los espectros es similar para todos los nanotubos analizados y las posiciones de los picos presentes coinciden con las posiciones de los picos de la función dieléctrica del grafito[11] empleada en los cálculos. Por otro lado, la intensidad cambia con respecto al ángulo quiral. Para el primer grupo, la intensidad aumenta con el ángulo. En el segundo grupo puede observarse una dependencia inversa entre la intensidad y el ángulo, es decir la intensidad disminuye al aumentar el ángulo quiral. Por otro lado, recordemos que el fenómeno de dicroísmo circular se presenta sólo en nanotubos quirales, de tal forma que para los nanotubos no quirales zigzag ($\theta=0^\circ$) y armchair ($\theta=30^\circ$), el dicroísmo circular es cero para cualquier valor de la energía. De acuerdo a lo anterior, podemos afirmar que la intensidad de los picos en los espectros de dicroísmo circular es cero, para nanotubos con $\theta=0^\circ$ y va en aumento para nanotubos con ángulos mayores hasta llegar a lo 15° , donde la intensidad empieza a disminuir hasta llegar nuevamente a cero a $\theta=30^\circ$ (nanotubo zigzag)

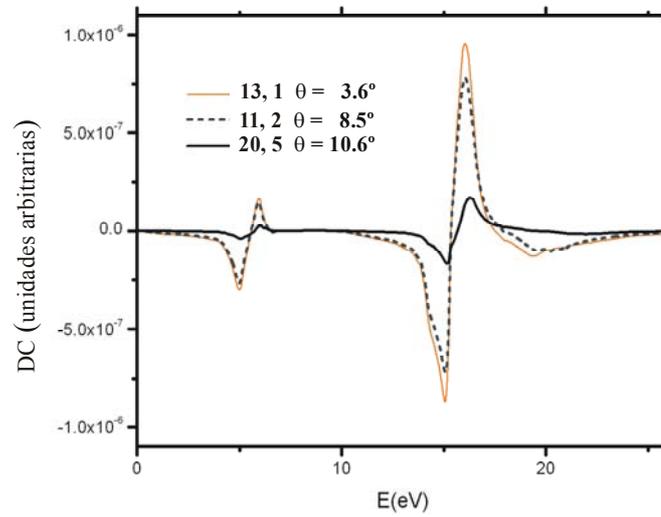


Figura 1.- Espectros de Dicroísmo Circular de nanotubos de Carbono con $0^\circ < \theta < 15^\circ$.

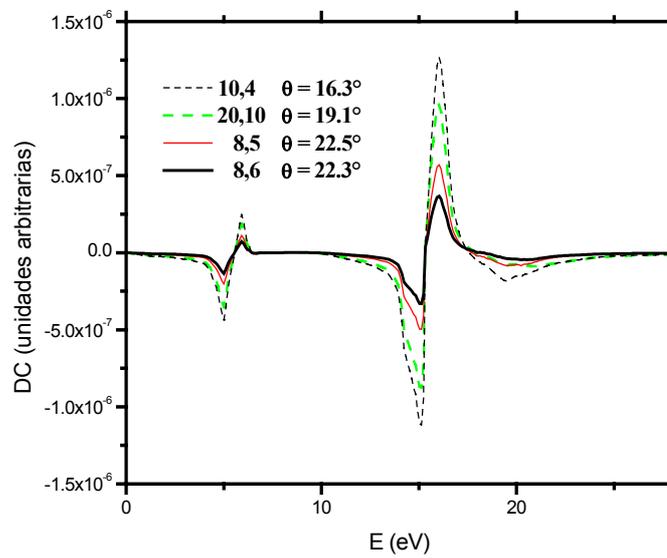


Figura 2.- Espectros de Dicroísmo Circular de nanotubos de Carbono con $15^\circ < \theta < 30^\circ$.

Conclusiones

Se calcularon espectros de dicroísmo circular de nanotubos con diversas quiralidades por medio de la aproximación del dipolo puntual. Los resultados muestran que la forma de los espectros es similar para nanotubos con diferente radio y diferente ángulo, las posiciones de los picos en los espectros están en relación con los picos de la función dieléctrica del grafito utilizado en los cálculos. Por otro lado, la intensidad de los picos depende del ángulo quiral y disminuye a medida que dicho ángulo se acerca a valores de los ángulos correspondientes a nanotubos no quirales.

Agradecimientos. Financiado parcialmente por los proyectos DGAPA-UNAM NO. IN104201 y CONACYT 36651-E
*Becaria CONACYT No. 122479

Referencias

- [1] S Iijima, Nature, **354** (1991) 56.
- [2] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. h. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, And R. E. Smalley, Science **273** (1996) 483.
- [3] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J. E. Fisher, Nature **386** (1997) 756.
- [4] L. C. Venema, V. Meunier, Ph. Lambin, C. Dekker, Phys. Rev. B, 61 (2000) 2291
- [5] Philip Kim, Teri W. Odom, Jin-Lin Huang, and Charles M. Lieber Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 1225.
- [6] X. Liu, T. Pichler, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, H. Kataura, and Y. Achiba, Phys. Rev. B, 66 (2002) 045411.
- [7] Chen Qin and L.-M. Peng Phys. Rev. B, **65** (2002) 155431.
- [8] José M. Soler, Emilio Artacho, Julian D. Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón and Daniel Sánchez-Portal, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 2745 (2002).
- [9] Carlos E. Román-Velázquez, Cecilia Noguez and Ignacio L. Garzón, J Phys. Ch em. B, **107** (2003) 12035.
- [10] R. Saito, G. Dresselhaus y M.S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial Collage Press, (1998)
- [11] D. L. Greenaway, G. Harbeke, F. Bassani y E Tosatti, Phys. Rev. **178** (1969) 1340

Propiedades de películas delgadas de nitruro de carbono depositadas por ablación láser

A. Arrieta^{1,2}, L. Escobar-Alarcón², E. Camps², S. Romero², R. Sosa¹

¹ Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa Apdo. Postal 55-534, México D. F. 09340, México.

² Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apartado postal 18-1027, México DF 11801, México

Resumen

Películas delgadas de nitruro de carbono fueron sintetizadas por la técnica de ablación láser sobre sustratos de silicio y vidrio. El plasma se produjo utilizando la línea fundamental de un láser Nd:YAG, enfocado sobre un blanco de grafito de alta pureza en atmósfera de nitrógeno. La fluencia del láser fue variada entre 6.1 y 39.6 J/cm². Todos los depósitos se realizaron a una presión de 7.5×10^{-2} Torr y una distancia sustrato-blanco de 5 cm. Se realizó la caracterización de la composición (EDS), las propiedades ópticas por absorción óptica UV-VIS y FTIR. La caracterización de la composición muestra la presencia de carbono, nitrógeno y oxígeno en las películas depositadas; el contenido de nitrógeno aumenta conforme aumenta la fluencia del láser alcanzando un valor máximo de aproximadamente 30% en concentración atómica a partir de los 16 J/cm². El estudio de las propiedades ópticas mostró que la brecha óptica aumenta a medida que aumenta la fluencia del láser, a pesar de que se incorpora más nitrógeno en la película. Los espectros infrarrojos muestran cuatro bandas características, que cambian de intensidad y/o forma a medida que aumenta el contenido de nitrógeno, mostrando un cambio en la concentración de cada tipo de enlace presentes.

Introducción

En años recientes se ha generado un enorme interés por sintetizar películas delgadas de CN_x debido a sus aplicaciones como: recubrimientos duros, antireflectores para celdas solares, protectores de ventanas contra radiación infrarroja y sensores de gas, por mencionar algunas. Se han empleado diversas técnicas de depósito, en las cuales se ha concluido que las propiedades físicas de las películas dependen fuertemente de los parámetros de depósito de cada técnica particular [1]. Por esta razón es fundamental realizar estudios que permitan establecer una correlación entre los parámetros de depósito y las propiedades de las películas depositadas. Esto serviría como un medio de control para obtener materiales con las propiedades deseadas y de buena calidad. En este trabajo se presenta el estudio de algunas propiedades físicas de las películas de CN_x depositadas por ablación láser en función de la fluencia del láser utilizada en la síntesis de las películas delgadas. La técnica de ablación láser para la síntesis de materiales en forma de película delgada, ha tenido un desarrollo muy rápido en los últimos años debido a la limpieza de la

técnica, a que permite conservar en la película la estequiometría del blanco, que se pueden obtener las películas a partir de un blanco sólido y una atmósfera reactiva, etc. Esta técnica se basa en la interacción radiación-materia que se presenta cuando la radiación láser de alta potencia incide de manera pulsada sobre un blanco sólido, dando lugar a la emisión de material en forma de plasma excitado, que tiene una expansión altamente direccional perpendicular a la superficie del blanco, donde se coloca un sustrato sobre el que se deposita el material emitido [2].

Experimento

El sistema de ablación utilizado consta de tres partes principales: la cámara de ablación, el sistema de vacío y el láser.

a) La cámara de ablación es una cámara de vacío de acero inoxidable que cuenta con diversos accesorios: porta-blanco montado sobre un motor que se mantiene girando durante el depósito, con el propósito de irradiar un área mayor y evitar la degradación del blanco; porta-sustrato que se encuentra ubicado frente al blanco de manera paralela a este y que puede moverse para variar la distancia al blanco, entrada para gases que permite trabajar con diferentes atmósferas controladas; varias ventanas que permiten la entrada de la luz láser y el monitoreo del crecimiento por diversas técnicas.

b) El sistema de vacío lo constituye una bomba difusora apoyada por una bomba mecánica que permite alcanzar vacíos del orden de 10^{-6} torr; las presiones de la cámara se miden utilizando un sensor tipo *pirani* y un sensor tipo *cátodo frío*.

c) El láser es un Nd:YAG pulsado, con emisión solo en la línea fundamental de 1064 nm y duración de pulso de 28 ns, que puede trabajar a diferentes frecuencias desde 2 hasta 20 Hz. La energía del haz láser se puede variar desde 30 mJ hasta 130 mJ.

Condiciones experimentales

El plasma se produjo enfocado el haz láser sobre un blanco de grafito de alta pureza (99.99 %), trabajando a una frecuencia de 20 Hz. El crecimiento de las películas se realizó en atmósfera de nitrógeno a una presión de 7.5×10^{-2} Torr. La fluencia del láser fue variada de 6.1 a 39.6 J/cm². Los depósitos se realizaron manteniendo la distancia blanco-sustrato en 5 cm, con los sustratos a temperatura ambiente, el tiempo de depósito fue de 45 min. Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio y silicio (100), previamente limpiados con alcohol etílico, acetona y agua destilada en baño ultrasónico.

Caracterización de las películas delgadas

La caracterización de las propiedades físicas de las películas obtenidas se realizó utilizando las siguientes técnicas: espectrometría por dispersión de energía

(EDS) utilizando un microscopio electrónico Phillips XL-30 para estudiar la composición, a partir de mediciones de absorbancia obtenidos por espectrofotometría UV-vis (UV-VIS spectrometer Phillips PU8710) se determinó la brecha óptica por el método Tauc, por espectrofotometría en el infrarrojo (Nicolet 500) se estudiaron los enlaces químicos y utilizando un perfilómetro (Sloan Dektak II) se midió el espesor.

Resultados y discusión

Se han obtenido películas delgadas de carbono nitrurado con espesores del orden de centenas de nm. Las capas depositadas están compuestas por carbono, nitrógeno y oxígeno. La figura 1 muestra el comportamiento del contenido de nitrógeno en función de la fluencia del láser. En general, los resultados de composición muestran que el contenido de nitrógeno en las películas aumenta al aumentar la fluencia adquiriendo un valor máximo de aproximadamente 30 % a partir de una fluencia de aproximadamente 17 J/cm² y presentando saturación para este contenido. Los resultados presentados sugieren que se puede controlar el contenido de nitrógeno incorporado en capas delgadas de CN_x controlando la fluencia. La incorporación de oxígeno en las capas parece ser independiente de la fluencia del láser indicando que éste elemento probablemente se incorpora a las capas cuando se exponen al medio ambiente [3].

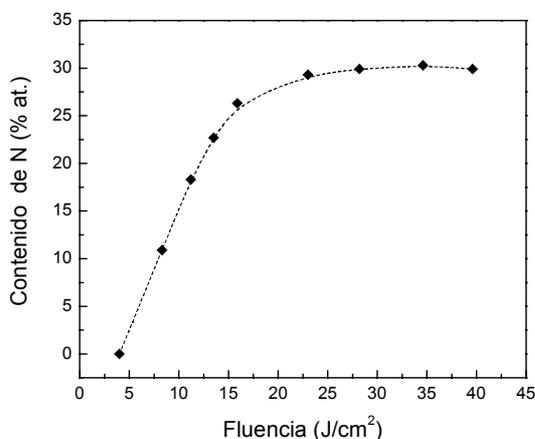


Figura 1. Concentración de nitrógeno en función de la fluencia

Como se puede observar en la figura 2, el comportamiento de la brecha óptica muestra un crecimiento como función de la fluencia, alcanzando un valor máximo de 1.5 eV, vale la pena señalar que el comportamiento de la brecha es similar al

observado para el contenido de nitrógeno. El comportamiento observado, de un incremento en los valores del gap conforme aumenta la incorporación de nitrógeno, ha sido reportado anteriormente [4] y existe la tendencia de atribuirlo a la porosidad de las películas aunque no es claro el mecanismo responsable de este comportamiento.

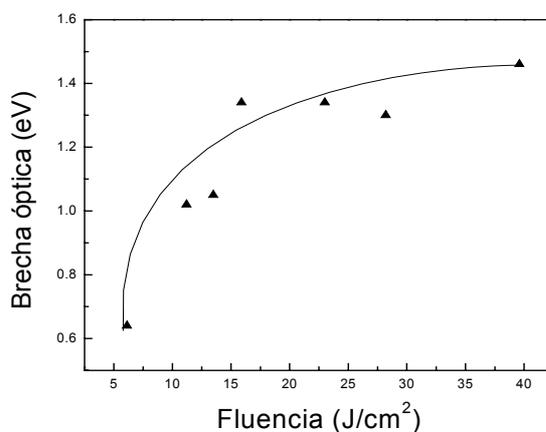


Figura 2. Brecha óptica en función de la fluencia del láser

Los espectros de infrarrojo muestran cuatro bandas de absorción características del CN. La primera banda (I) en el intervalo de 3000-3600 cm^{-1} corresponde a enlaces de los grupos funcionales O-H y N-H; la segunda banda (II) localizada en 2830-2990 cm^{-1} corresponde a enlaces C-H; la tercera banda (III) alrededor de 2200 cm^{-1} se asocia a la presencia de triple enlace CN, y finalmente la cuarta banda (IV) 950-1850 cm^{-1} proviene de la convolución de los enlaces C=O, C=C, C=N del tipo sp^2 , C-N, C-C, C-H y N-H. El estudio de las bandas de IR en función del contenido de nitrógeno en las películas mostró que las bandas II y III prácticamente no cambian con el contenido de nitrógeno, a diferencia de las bandas I y IV que muestran un cambio en intensidad, adicionalmente la banda IV cambia en forma como se puede observar en la figura 3. La banda IV para películas con diferentes contenidos de nitrógeno aumenta la intensidad normalizada y se tiene adicionalmente un cambio de forma, que sugiere un cambio en el tipo de enlaces presentes.

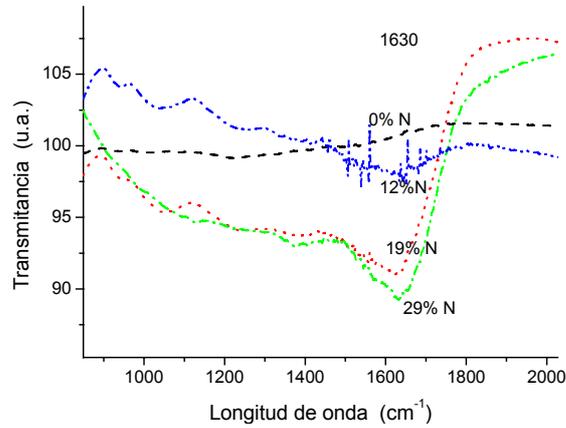


Figura 3. Evolución de la Banda IV en las películas con diferentes contenidos de nitrógeno

La figura 4 muestra la banda I para películas con diferentes contenidos de nitrógeno, observándose que la intensidad normalizada aumenta con el contenido de nitrógeno, pero no hay cambio aparente en la forma, lo cual puede indicar que los enlaces no cambian. Hasta el momento no se ha realizado un estudio muy detallado de los enlaces, pero, el cambio en los enlaces pudiera estar relacionado con el aumento de la brecha óptica.

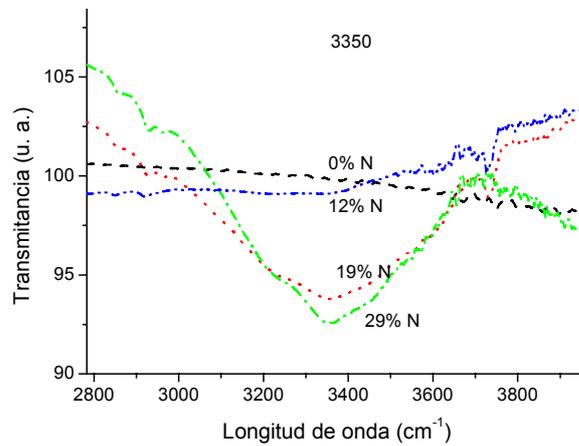


Figura 4. Evolución de la Banda I en las películas con diferentes contenidos de nitrógeno.

Conclusiones

Los resultados de este trabajo muestran que las propiedades estudiadas de las películas delgadas de CN_x preparadas por ablación láser tienen una fuerte dependencia con la fluencia láser utilizada para depósito. Puesto que, la incorporación de nitrógeno en películas aumenta con el aumento de la fluencia utilizada, alcanzando un máximo de incorporación de nitrógeno de aproximadamente 30 % a partir de 17 J/cm^2 . Los resultados de brecha óptica muestran que ésta aumenta conforme aumentan la fluencia y el contenido de nitrógeno. Los resultados de IR muestran que algunos enlaces no se alteran y en el caso de los enlaces de las bandas I y IV su intensidad aumenta o cambian con el cambio en la concentración de nitrógeno, directamente relacionado con la fluencia.

Referencias

- [1] Muhl S., Méndez J. M., *Diamond and Related Materials*, **8**, 1809 (1999).
- [2] J. T. Cheung, en *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (Ed. D. B. Chrisey y G. K. Hubler, John Wiley and Sons. Inc. New York (1994).
- [3] Escobar-Alarcón, E. Camps, S. Romero, O. Olea-Mejía, S. Muhl, A. Arrieta, E. Haro-Poniatowski, *Appl. Phys. A*. en prensa (2004).
- [4] S. E. Rodil, S. Muhl, S. Maca, A. C. Ferrari, *Thin Solid Films*, **433**, 119 (2003)

Estudio del esfuerzo ideal de Al y $Al_{(1-x)}E_x$ (E= Si, Ca, Ti, Cu, Ni) bajo deformación triaxial mediante primeros principios.

A. Bautista Hernández¹, J. F. Rivas Silva^{1,2}

¹*Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas", Apdo. Postal J-48, C. P. 72570, Puebla, México, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla*

²*INAOE, Coordinación de Óptica, Apdo. Postal 51 y 216, Puebla, Pue., México. C. P. 72000*

Resumen

Las aleaciones basadas en Al tienen fuertes aplicaciones en la industria automotriz. Una familia de estas aleaciones denominadas LM (Light metals) tienen como principales componentes a varios metales de transición. En este tipo de materiales se buscan 2 características principales: a) que sean de baja densidad para aplicaciones automotrices y b) que su resistencia mecánica sea de nivel medio. Por lo tanto, se utiliza al Al como principal componente de estas aleaciones y se impurifica con pequeñas cantidades de elementos de transición para mejorar la resistencia mecánica del Al. En este trabajo calculamos el esfuerzo ideal máximo del Al y modelamos su impurificación con Si, Ca, Ti, Cu y Ni mediante primeros principios (libre de parámetros experimentales). Para ello usamos el método de pseudopotenciales en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Para modelar las impurificaciones (del 3 %) utilizamos el método del Cristal Virtual evitándonos así el utilizar superceldas enormes que llevarían gran cantidad de tiempo computacional. El efecto de las impurificaciones en el Al sobre el esfuerzo máximo es discutido a lo largo del trabajo.

Introducción

El esfuerzo ideal se define como el esfuerzo máximo soportado por un cristal libre de defectos y a $T=0$ K, bajo un tipo particular de deformación. Este esfuerzo se presenta en el punto de inflexión de la curva energía vs deformación y su importancia radica en que es un límite superior de la resistencia mecánica de un cristal. En el caso de las deformaciones triaxiales éstas se presentan en la vecindad de algunos tipos de defectos en la microestructura de algunos sólidos cristalinos, por ejemplo grietas, poros, etc. Para entender la estructura y el comportamiento de dichos defectos es necesario el conocimiento de las constantes elásticas y del esfuerzo ideal [1]. Por ejemplo, el conocimiento del esfuerzo triaxial y del esfuerzo ideal de corte permiten establecer la respuesta dúctil/frágil y la estabilidad de las grietas en sólidos [2]. En la industria automotriz, las aleaciones basadas en Fe han sido usadas tradicionalmente para contruir los monoblocks. Esto es debido a varias de sus características físicas y

químicas tales como: resistencia mecánica razonable, buena resistencia a la corrosión y buena costabilidad. Sin embargo, debido a que su densidad es alta (haciendo pesado el monoblock), hace impráctica su utilización en nuestros días. Para solucionar este último punto, se han estado utilizando aleaciones basadas en aluminio con resultados suficientemente aceptables para aplicaciones prácticas. Si bien es cierto que la resistencia mecánica de estas aleaciones es menor a la de las aleaciones basadas en Fe, su valor es suficiente para la mayoría de sus aplicaciones. Una familia de estas aleaciones basadas en aluminio (LM), se compone principalmente de Si y en menor grado de varios metales de transición. Dentro de sus principales características tenemos que tienen buena resistencia a la corrosión, razonable resistencia mecánica y baja densidad [3]. En este trabajo, calculamos el esfuerzo ideal máximo del Al y lo impurificamos teóricamente al 3% con Si y diferentes metales de transición para estudiar el efecto que causa el impurificante en el esfuerzo máximo, teniendo como nivel de referencia el valor del esfuerzo máximo del Al en su estructura fcc. Para ello utilizamos la Teoría de Pseudopotenciales en el marco de la Teoría DFT, sin la necesidad de incluir información experimental. Para validar nuestras aproximaciones con respecto a las impurificaciones (Aproximación del Cristal Virtual [4]) y debido a la falta de información experimental al respecto, calculamos la variación de los parámetros de red (a y c) de un material bien conocido, del MgB_2 impurificado con Al, obteniendo buena concordancia con el experimento (Figura 1). Dicho cálculo se realizó a nivel de la Aproximación Local de Densidad (LDA), usando una malla de $10 \times 10 \times 8$ de puntos k en la primera zona de Brillouin. En la Figura 1 podemos observar una pequeña desviación (del 3 %) del valor calculado para a , sin embargo, nuestro cálculo reproduce el valor promedio para los dos valores de c reportados [5], hecho suficiente para validar nuestras aproximaciones con respecto a la metodología seguida con las impurificaciones.

Detalles computacionales

Existen tres formas para calcular el esfuerzo para cada deformación. En la primera el esfuerzo puede ser encontrado a partir del cambio en la energía total U con respecto a los incrementos de la deformación:

$$\sigma(n) = \frac{1}{V(n)} \left[\frac{\Delta U(n)}{\Delta \varepsilon(n)} \right],$$

donde $V(n)$ es el volumen actual del cristal en el n -ésimo paso de deformación. Sin embargo, esta definición es muy sensible a errores en U . Como en la mayoría de los casos U varía suave y continuamente con la deformación, diferenciando la U con respecto a la deformación, uno puede reducir errores en el esfuerzo calculado en cada punto, con

$$\sigma = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} \right]$$

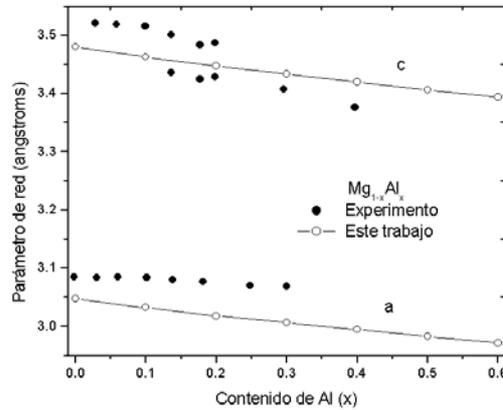


Figura 1. Variación de los parámetros de red a y c del MgB_2 como función del contenido de impurificación de Al.

La ecuación anterior ofrece una de las formas más precisas para calcular el esfuerzo con la condición de que los incrementos en la deformación sean pequeños. La tercera forma de calcular el esfuerzo es a partir del teorema de Hellman-Feynman [6]. La principal ventaja de este teorema es que el valor del esfuerzo calculado no depende del tamaño de deformación aplicada y por ello decidimos utilizar aquí este último método. Como se acaba de mencionar, en este trabajo el esfuerzo es calculado mediante el teorema de Hellman-Feynman usando la aproximación local de densidad (LDA) de Perdew y Zunger [7] en el marco de la Teoría DFT [8]. Para la interacción electrón-ión usamos la teoría de Pseudopotenciales [9]. Los pseudopotenciales usados en este trabajo son los generados en el esquema de Troullier-Martins [10] y la configuración electrónica para cada uno de ellos es: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$ para el Al, $[\text{Ar}] 4s^2$ para el Ca, $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$ para el Ti, $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$ para el Si, $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ para el Ni y $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ para el Cu. En esta notación, los corchetes representan a los electrones del *core* (los electrones más ligados al núcleo) y los restantes a los electrones de valencia. La energía de corte para la pseudofunción de onda fue de 650 eV en promedio para todos los cálculos. Esta energía de corte permite que los cambios en la energía total sean menores a 5 meV/átomo, garantizando con esto una buena convergencia. El muestreo de la zona de Brillouin fue en promedio de $14 \times 14 \times 14$ para todos los

compuestos, en el esquema de Monkhorst-Pack [11]. La energía y el esfuerzo fueron calculados como función de la deformación.

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestra un concentrado de nuestros resultados. Para el Al, obtenemos un error para la constante de red del 1.63 %, con respecto al valor experimental, obteniendo un buen acuerdo entre experimento y teoría.

	Radio atómico (Å)	Constante de red (Å)	σ_{\max} (GPa)
Al	1.43	3.983	12.77
Al:Ca	1.97	4.065	11.36
Al:Ti	1.47	4.040	12.15
Al:Si	1.32	3.974	12.86
Al:Cu	1.28	3.810	15.70
Al:Ni	1.24	3.871	14.71

Tabla 1. Concentrado de resultados de parámetros de red, esfuerzo y deformación ideal máxima. La segunda columna se refiere al radio atómico del Al y cada uno de los impurificantes.

Por otro lado, podemos ver que existe una relación directa entre el radio atómico de los impurificantes con la constante de red obtenida teóricamente. A medida que disminuimos/aumentamos el valor del radio atómico del impurificante, disminuye/aumenta el valor de la constante de red de la celda unitaria del Al, debido a una contracción/expansión del volumen de dicha celda unitaria. Esta tendencia se sigue para la mayoría de los impurificantes excepto para el caso del Ni, debido seguramente a que no se tomó en cuenta el carácter magnético de este elemento. En lo que respecta a los valores de los esfuerzos máximos estos coinciden con la tendencia observada con los parámetros de red. Como el esfuerzo es inversamente proporcional al volumen de la celda unitaria, éste aumenta con la disminución del parámetro de red. En este sentido, tenemos un valor máximo para el esfuerzo en el caso de impurificar con Cu, y un valor mínimo cuando impurificamos con Ca, los cuales tienen los parámetros de red más grande y más pequeño, respectivamente. Esto concuerda con los valores de los radios atómicos de estos elementos (Tabla 1).

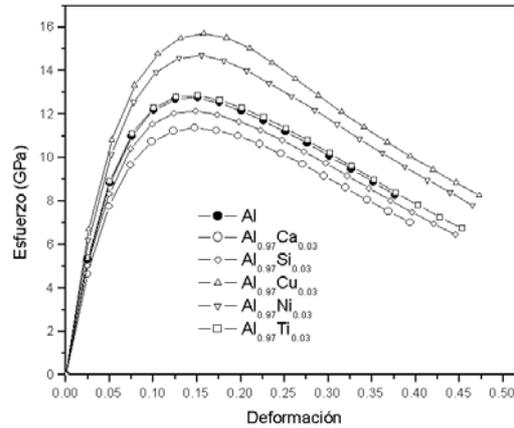


Figura 2. Curvas de esfuerzo-deformación para cada uno de los materiales estudiados.

Conclusiones

Se realizó un estudio de primeros principios del esfuerzo ideal máximo del Al en su estructura fcc e impuriéndolo con Si y varios metales. El valor del esfuerzo máximo depende del radio atómico del impurificante, debido a que éste provoca una expansión (contracción) del volumen de la celda unitaria, cuando es más grande (pequeño) que el radio atómico del Al. Un trabajo futuro será el de impurificar al Al con más de un elemento para poder estudiar casos más reales como el de las aleaciones LM.

Referencias

- [1] M. Cerny, J. Pokluda, M. Sob, M. Friák, P. Sandera, Phys. Rev. B **67** (2003) 035116.
- [2] J. Pokluda and P. Sandera, Phys. Stat. Solidi B **167** (1991) 543.
- [3] <http://www.staff.ncl.ac.uk/s.j.bull/mmm314/matauto/sld001.htm>
- [4] N. J. Ramer and A. M. Rappe, J. Phys. Chem. Solids **61** (2000) 315.
- [5] J. S. Slusky, N. Rogado, K. A. Regan, Nature (London) **410** (2001) 343.
- [6] O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett. **28** (1983) 697; Phys. Rev. B **32** (1985) 3780; Phys. Rev. B **32** (1985) 3792.
- [7] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23** (1981) 5048.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136** (1964) B864; W. Kohn and L. Sham, Phys. Rev. **140** (1965) A1133.
- [9] M. L. Cohen, Phys. Scr. **T1** (1982) 5.
- [10] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43** (1991) 1993.
- [11] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **8** (1973) 5747.

Efecto de la activación mecánica en la síntesis del silicato dicálcico

A. B. Cabrera-Fuentes y M.E. Mendoza

Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, Puebla 72570, México.

Resumen

La fisico-química de silicatos es un campo de estudio muy amplio dentro de la ciencia de materiales, debido a diversas razones, una de ellas es su destacada importancia dentro del campo industrial. El silicato dicálcico es uno de los principales componentes del cemento Pórtland. En este trabajo reportamos los resultados de los estudios de un nuevo método de síntesis del silicato dicálcico Ca_2SiO_4 vía la activación mecánica de mezclas estequiométricas de CaCO_3 y SiO_2 , provenientes de materiales naturales: rocas calizas y arena respectivamente, haciendo énfasis en el proceso de molido o trituración previa al calentamiento como un medio de modificación de la reactividad.

Introducción

Probablemente el método más usado en la preparación de sólidos policristalinos (polvos) es la reacción directa, en estado sólido.

Los sólidos usualmente no reaccionan en condiciones ambientales, es necesario calentarlos a altas temperaturas para que la reacción ocurra a una velocidad apreciable.

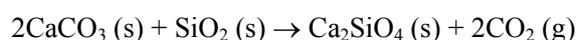
Se ha comprobado también que la rapidez de una reacción en estado sólido se incrementa apreciablemente cuando se aumenta la superficie de contacto entre reactantes, la cual a su vez crece dramáticamente al disminuir el tamaño de partícula¹.

El *molido*, una técnica empleada comúnmente para la reducción del tamaño de partícula también ha sido utilizado desde hace casi treinta años como un efectivo método de síntesis de aleaciones metálicas².

Desde hace relativamente poco tiempo se ha utilizado para el procesamiento de otro tipo de materiales, ya sea modificando la reactividad de los mismos (activación mecánica), incrementando las velocidades de reacción, bajando las temperaturas de inicio de reacción o induciendo reacciones químicas durante el proceso (mecanosíntesis)³.

Experimento

Fueron utilizados materiales naturales, roca caliza y arena como fuentes de CaCO_3 y SiO_2 respectivamente. Para estudiar el efecto de la reducción del tamaño de partícula, fueron molidos en forma individual la arena y la roca caliza hasta obtener muestras de 105 y 53 μm . Posteriormente, la mezcla estequiométrica de los dos materiales según la reacción:



fue sometida a un tratamiento mecánico de 29 y 50 h. previo al calentamiento, en un molino rotatorio (U.S. Stoneware de cerámica) cuyo medio de trituración fueron cilindros de circonia. Después del tratamiento mecánico estas mezclas fueron calentadas utilizando un módulo de termogravimetría y análisis diferencial térmico, TGA/DTA (TA Instruments, SDT 2960 simultaneous DTA-TGA) a razón de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ a partir de la temperatura ambiente hasta una temperatura de 1000°C .

Los patrones de difracción de rayos X de las mezclas antes y después del calentamiento fueron obtenidos por medio de un difractor de rayos X (Siemens D5000) usando la radiación K_α del Cu ($\lambda=1.541 \text{ nm}$), la intensidad y posición de los picos observados fueron comparados con los valores dados en las fichas de la JCPDS⁴ para diferentes fases.

Resultados y discusión

La pérdida en peso para todas las calizas y todas las rampas de calentamiento es prácticamente la misma: 45-46%. La temperatura de inicio de la descomposición, T_i y la temperatura final de descomposición, T_f sufren una variación entre las diferentes muestras, la Dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, cuya presencia en cada una de las muestras es variable, afecta la temperatura de descomposición para cada muestra. Esto se debe posiblemente a su baja temperatura de descomposición respecto a la Calcita: $577\text{-}667^\circ\text{C}$ y $661\text{-}740^\circ\text{C}$ respectivamente⁵ (Tabla 1).

La temperatura requerida en la industria del cemento para la formación de los silicatos de calcio es aproximadamente de 1450°C . La figura 1 muestra una comparación entre las gráficas de descomposición de las cuatro mezclas de caliza y arena estudiadas. En ellas se aprecia que a medida que se reduce el tamaño de partícula y aumenta el tiempo de tratamiento mecánico, la temperatura de inicio de la descomposición se reduce desde 649°C hasta 607°C .

Posteriormente estas cuatro muestras fueron comparadas con los valores dados en las fichas PDF correspondientes a la Larnita sintética *Archivo* 29-371, $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ *Archivo* 36-642 y $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ *Archivo* 20-237; determinándose la presencia

de la fase buscada C_2S en los picos correspondientes a las posiciones $2\theta = 32.460^\circ$, 32.569° , 33.228° , 34.222° , 34.330° , 41.088° , 41.206° , 41.265° , 53.658° , 53.989° , 54.010° . También se encontró la fase CaO producto de la descomposición del $CaCO_3$ presente al comparar el patrón con el *Archivo 5-586* en las posiciones $2\theta = 32.200^\circ$, 37.360° , así como algunos picos que indican aún la presencia del $CaCO_3$ en las posiciones $2\theta = 29.405^\circ$ y 39.401° .

RESULTADOS TG/DTA						
Muestra		Características	T G A		D T A	
Nombre	[°C/min]		Pérdida en peso	Ti (descomposición)	Tonset	Área
			[%]	[°C]	[°C]	[°C*min]
$CaCO_3$	5	Carbonato de Calcio de grado reactivo, 99.99 % de pureza.	45.0	643.2	626.2	44.0
	10		45.5	654.3	627.6	29.1
	15		45.5	680.0	671.6	21.2
Caliza 1	5	La más oscura, muy dura, color grisáceo.	45.5	607.7	615.8	49.8
	15		45.5	635.1	634.4	24.3
Caliza 2	5	La más blanca, con brillos translúcidos.	45.5	649.4	627.9	27.9
	10		45.5	674.9	645.8	27.6
	15		46.0	674.9	642.6	23.4
Caliza 3	5	Similar a la caliza 2 y gris claro uniforme, con algunos puntos negros muy dispersos.	46.0	650.7	609.4	48.0
	15		46.0	688.0	655.4	26.3
Caliza 4	5	De coloración rojiza, tiene algunas regiones blancas translúcidas.	45.5	661.7	622.5	45.8
	10		46.0	697.1	662.0	29.1
	15		45.5	697.1	686.9	22.1
Caliza 5	5	Gris claro, muestra una franja blanca muy evidente y translúcida.	45.0	665.3	620.3	46.4
	15		46.0	697.2	698.5	24.8
Caliza 6	5	Muestra capas, café, blanca y gris claro.	45.5	664.4	636.3	48.2
	15		46.0	704.2	703.4	24.4

Tabla 1. Tabla comparativa entre seis diferentes muestras de rocas calizas provenientes de la región de Tecali, Puebla

Es importante señalar entonces, que si bien la reacción no fue completa, se logró disminuir la temperatura de inicio de la descomposición del $CaCO_3$, así como también se redujo la temperatura de formación del Ca_2SiO_4 . La temperatura de formación del silicato dicálcico es de $1450^\circ C$ según el diagrama de fases binario $CaO-SiO_2$ ⁶. La reducción de estas temperaturas creemos se debe al procesamiento mecánico al que fueron sometidos tanto los reactivos como las mezclas de caliza y arena en cantidades estequiométricas para formar el silicato dicálcico.

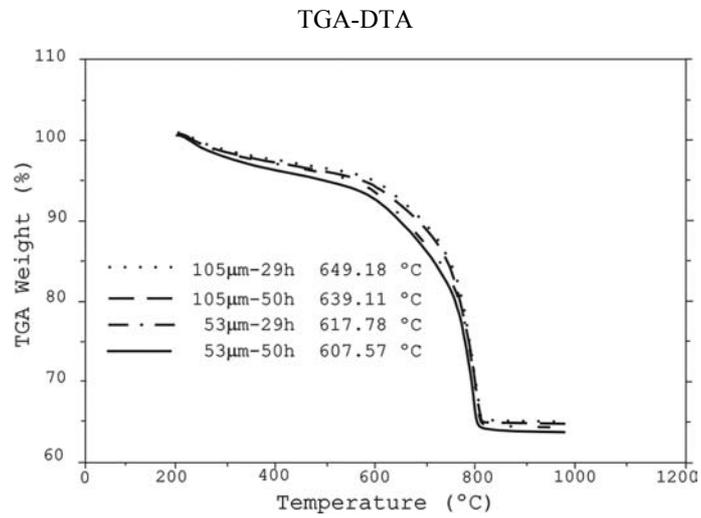


Figura 1. Curvas de descomposición para las cuatro mezclas estequiométricas.

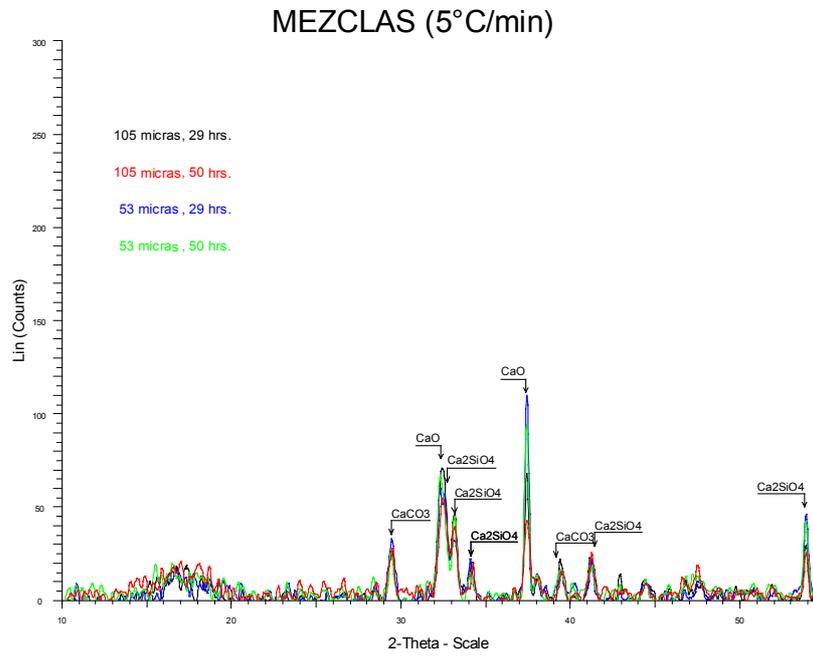


Figura 2. Difractogramas de rayos X correspondientes a la cuatro mezclas.

Conclusiones

- 1) Para el caso de la reacción en estado sólido, los estudios indican que la reducción del tamaño de partícula de los materiales mediante la molienda por separado previa de los mismos y un tratamiento mecánico de las mezclas de arena y caliza previo al calentamiento modifica su reactividad e incluso induce la reacción.
- 2) Hay evidencia de formación del Ca_2SiO_4 a una temperatura menor que la reportada en el diagrama de fases binario CaO-SiO_2 .
- 3) Se determinaron las condiciones óptimas de reacción, tamaño de partícula y tiempo de activación mecánica para la síntesis del silicato dicálcico a una menor temperatura.

Agradecimientos. Trabajo parcialmente financiado por: VIEP-BUAP [II-144G02]. *A. B. Cabrera-Fuentes* es becaria CONACYT No. 159190.

Referencias

- [1] Anthony R. West, *Solid State Chemistry and its applications*, John Wiley and Sons, (1984).
- [2] J. S. Benjamin, *Metall. Trans.*, 1, 2943, (1970).
- [3] E. Gaffet, F. Bernard, J. C. Niepce, F. Charlot, Ch. Gras, G. Le Caer, J. L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin, and O. Tillement, *J. Mater. Chem.* 9, 305 (1999).
- [4] Powder Diffraction File, *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Swarthmore R. A. (1999).
- [5] A. K. Galwey and M. E. Brown, *Thermal decomposition of ionic solids*, Elsevier, (1999).
- [6] J. R. Taylor and A. T. Dinsdale, *Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem*, 14 [1] 71-88 (1990).

Estudio de Dinámica Molecular de Mezclas Binarias Parcialmente Miscibles

Enrique Cañeda-Guzmán, J. Antonio Moreno-Razo y Enrique Díaz-Herrera
*Departamento de Química y Departamento de Física, Universidad Autónoma
Metropolitana, Iztapalapa, Apartado Postal 55-534, México 09340, D.F., México*

Resumen

Utilizando simulaciones de Dinámica Molecular se estudia el comportamiento del equilibrio líquido-vapor de mezclas de fluidos de Lennard-Jones parcialmente miscibles. Se construye el diagrama de fases y se reporta la existencia de un segundo punto triple. En este punto triple la fase de vapor coexiste con dos fases líquidas. Las fases líquidas en coexistencia corresponden a un líquido mezclado y a un líquido desmezclado.

Introducción

El estudio del equilibrio entre un líquido y su vapor ha sido un tema de importancia desde hace ya muchos años, sin embargo este fenómeno para el caso de mezclas no está completamente entendido, debido a la gran variedad de posibles reglas de mezclado que se pueden construir. El caso más simple de mezclas son las mezclas binarias. De todas las posibilidades (8 en total) de construir mezclas binarias, las mezclas binarias parcialmente miscibles (Ejemplo: agua-aceite) representan un sistema importante para diversos campos de otras ciencias y en la industria. La principal característica de este tipo de mezclas es la transición mezclado desmezclado. Esta transición modifica el diagrama de fases de estas mezclas y entender estos cambios variando la miscibilidad de los componentes es de gran importancia. Existe una gran cantidad de estudios en la literatura dedicados al análisis del comportamiento de la interfase líquido vapor usando Métodos de Monte Carlo (MC) y Dinámica Molecular (DM). Sin embargo las propiedades interfaciales de una mezcla, han recibido menor atención [1]. El potencial de Lennard-Jones (LJ) constituye un buen modelo para fluidos simples, y la técnica de DM es una herramienta para el estudio de los fenómenos interfaciales. Recientemente se investigó la topología del diagrama de fases para una mezcla binaria usando pozo cuadrado por simulaciones de MC y en el marco de teoría de campo promedio [3]. Para fluidos LJ parcialmente miscibles recientemente se ha discutido utilizando teoría de funcionales de la densidad [2].

Modelo del Potencial y Detalles de la Simulación.

Consideramos una mezcla binaria 50/50 de fluidos LJ parcialmente miscibles. Nuestro modelo de mezcla binaria se caracteriza por una modificación al potencial de interacción LJ:

$$u_{AB} = 4\epsilon_{AB} \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{AB}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{AB}} \right)^6 \right] \dots\dots\dots (1)$$

y con las reglas de mezclado definidas por:

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_{AA} + \sigma_{BB}), \dots\dots\dots \epsilon_{AB} = \alpha_{AB} \epsilon_{AA} \dots\dots\dots (2)$$

donde el parámetro α_{AB} ($0 < \alpha_{AB} < 1$) controla la miscibilidad del sistema. Nosotros consideramos la interacción entre las partículas del mismo fluido como idénticas ($\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB}$, $\sigma_{AA} = \sigma_{BB}$), estas interacciones son energéticamente más favorables que las interacciones A-B entre los fluidos diferentes. Por ésta razón, nosotros esperamos una transición de mezclado-desmezclado en la región del diagrama de fases (ρ .vs. T). Las simulaciones moleculares las realizamos en un ensamble canónico (NVT) con un parámetro de miscibilidad $\alpha_{AB} = 0.75$, condiciones periódicas a la frontera, un radio de corte r_c (valor para el radio de corte de 3.0σ) y el método de integración utilizado es el de Leap-Froge.

Resultados

Con las simulaciones de DM fue posible tener una región de líquido coexistiendo con su vapor en la celda de simulación. Esto es posible simularlo poniendo nuestras partículas en una celda computacional a una densidad y temperatura tal, que el sistema esta en un lugar bajo la curva de coexistencia. Las propiedades estructurales se investigaron calculando los perfiles de densidad a diferentes temperaturas. Cerca de las regiones críticas, en las cuales las fluctuaciones de las densidad son importantes, nosotros investigamos el comportamiento de la función de distribución normalizada de la densidad total: $P(\rho = \rho_A + \rho_B)$. Esta función se obtiene dividiendo la caja computacional en rebanadas de volumen $L_x \times L_y \times L_z$. En nuestro caso, la densidad es una función de z .

En la figura 1 mostramos los perfiles de densidad de las dos especies que componen nuestra mezcla para una región entre $T^* = 0.84$ y $T^* = 1.050$ con

$N = 4096$ partículas. En la figura 1 podemos ver que a $T^* = 0.84$ la fase líquida esta desmezclada. Esto es, la coexistencia vapor líquido esta por debajo de la línea de desmezclado. Nuestra hipótesis de trabajo es que entre $T^* = 0.900$ y $T^* = 0.9125$ se encuentra un segundo punto triple. Esto se discute en los siguientes párrafos. Mientras que para $T^* = 1.0500$, hemos abandonado la curva de coexistencia ya que solo hay un valor de densidad esto es, el sistema es homogéneo.

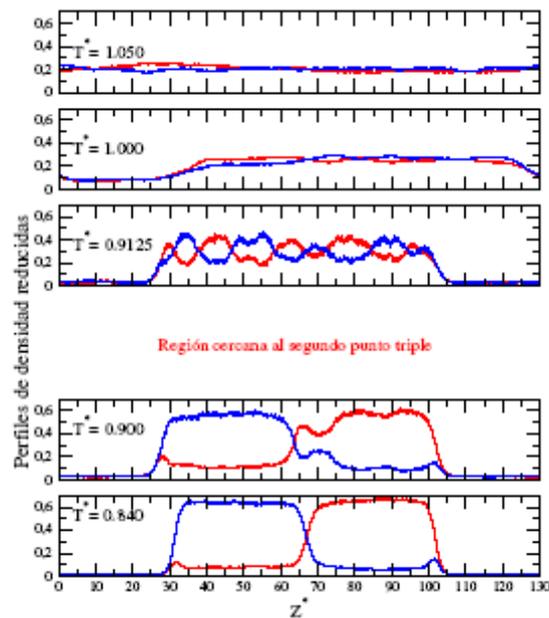


Figura 1: Densidades en coexistencia para $\alpha = 0.75$. Para las temperaturas de los recuadros $T^* = 0.900$ y $T^* = 0.9125$ sugieren la existencia de un segundo punto triple.

A partir de los histogramas mostrados en la figura 2, se construye el diagrama de coexistencia líquido-vapor (figura 3). Esto se logra de la siguiente manera: Por ejemplo. A $T^* = 0.84$ es posible leer de la figura 2 dos densidades más probables, que corresponden a los máximos de la curva, esos dos máximos corresponden a los puntos mostrados en la figura 3. Cuando la curva solo presenta un máximo implica que hemos abandonado la curva de coexistencia (ver cuadro superior de la figura 2). Una vez construido el diagrama de fases y del resultado de los perfiles de densidad se propone la existencia de un segundo punto triple (Ver recuadro de la figura 3) a una temperatura mayor que el del punto triple vapor-líquido-sólido. Esta propuesta

modifica el diagrama de coexistencia, de manera tal que se incluye una región de coexistencia entre las dos líneas que se muestran en el recuadro de la figura 3. Dicho punto triple es marcado con una (×).

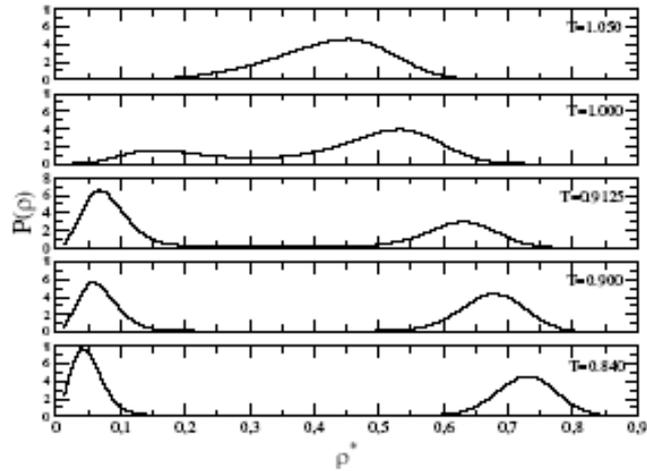


Figura 2: La figura muestra los histogramas correspondientes a las densidades más frecuentes en coexistencia, $\sigma_A + \sigma_B$. De las figuras se construye el diagrama de fases.

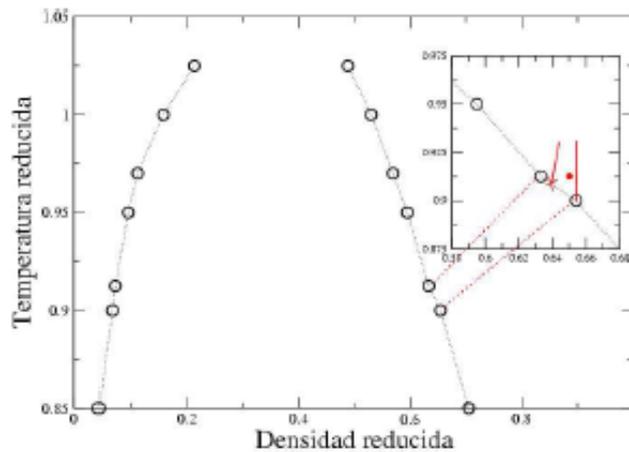


Figura 3: Diagrama de fases para una mezcla parcialmente miscible para $\alpha = 0.75$. Se propone una modificación a éste diagrama de fases en la región densa entre $T^* = 0.900$ y $T^* = 0.9125$ dibujada en la figura por la línea discontinua. (×) Significa el propuesto segundo punto triple.

Este nuevo punto triple es caracterizado por la coexistencia de vapor y dos fases líquidas. Las fases líquidas en coexistencia son: una fase mezclada y una fase desmezclada. Para probar esta hipótesis realizamos una simulación a $\bar{\rho} = 0.65$ y $T^* = 0.9125$ que corresponde al punto (●) marcado en ese recuadro. Si esa simulación está dentro de las dos líneas continuas marcadas, el equilibrio debe corresponder a una fase densa mezclada y una fase densa desmezclada en coexistencia. Los perfiles de densidad promedio en 10,000 pasos de simulación obtenidos, son mostrados en la figura 4. Cada recuadro corresponde a un promedio en bloques consecutivos de 10,000 pasos. En todos los perfiles se puede observar en los extremos la fase densa mezclada, sin embargo estos resultados tienen fuertes fluctuaciones y no son muy claros y contundentes.

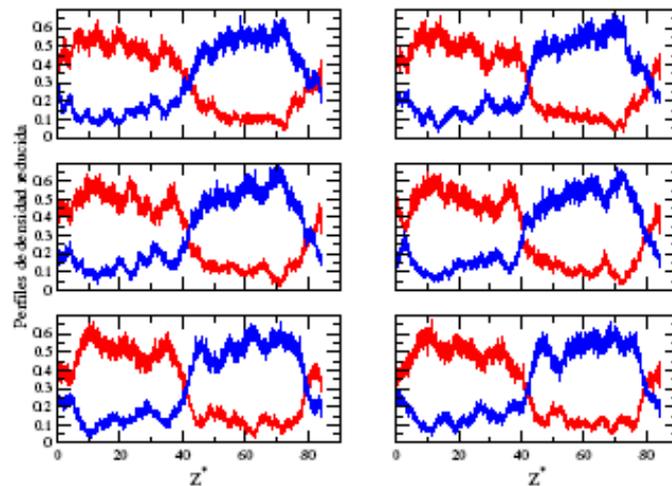


Figura 4: La figura muestra los perfiles de densidad correspondientes a ρ_A y ρ_B a la temperatura $T^* = 0.9125$.

Conclusiones

Usando el ensamble canónico en nuestras simulaciones de Dinámica Molecular para estudiar el comportamiento de una mezcla binaria simétrica parcialmente inmisible, nuestros resultados confirman el comportamiento cualitativo de la topología del diagrama de fases previamente analizado para una mezcla equivalente con el potencial de pozo cuadrado utilizando simulaciones de MC [3]. Estos resultados sugieren una región de coexistencia entre fases líquidas mezcladas y desmezcladas. El

efecto de tamaño finito de los sistemas simulados ($N = 4096$) indica influir muy fuerte en la estimación de ésta región de coexistencia, debido a que ésta región es muy estrecha en densidad y temperatura. En un trabajo futuro estudiaremos con mayor detalle sistemas con un número mayor de partículas para mejorar las propuestas que en este trabajo se discutieron.

Referencias

- [1] E. Díaz-Herrera, J. Alejandro, G. Ramírez-Santiago, and Forstmann. Interfacial tension behavior of binary and ternary mixture of partially miscible Lennard-Jones fluids: a molecular dynamics simulation. *J. Chem. Phys.*, 110:8084.8089, 1999.
- [2] I. Napari, A. Laaksonen, V. Talanquer, and D.W. Oxtoby. A density functional study of liquid-liquid interfaces in partially miscible system. *J. Chem. Phys.*, 110:5906, 5912, 1999.
- [3] N. B. Wilding, F. Schmid, and P. Nielaba. Liquid-vapor phase behavior of a symmetrical binary fluid mixture. *Phys. Rev. E*, 58(2):2201.2212, August 1998.

Obtención de recubrimientos de alta dureza por ablación láser y su aplicación en aceros AISI 4140

Marco A. Castro ^{1,2}, L. Escobar-Alarcón ², E. Camps ², J. A. Mejía ^{2,3}, S. Muhl ³

¹ *Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca 50000, Estado de México, México.*

² *Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apartado postal 18-1027, México DF 11801, México.*

³ *Departamento de Estado Sólido, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México DF 04510, México.*

Resumen

Las películas delgadas de nitruro de titanio (TiN) son de gran interés principalmente por sus aplicaciones como recubrimientos protectores en herramientas de corte, debido a sus propiedades mecánicas tales como alta dureza, resistencia a la corrosión, baja fricción y resistencia al desgaste. Estos recubrimientos permiten extender la vida útil de las herramientas de corte y de moldeo, las cuales son fabricadas utilizando acero AISI 4140. Utilizando la técnica de ablación láser se depositaron películas delgadas de TiN sobre sustratos de acero AISI 4140. Los experimentos se realizaron utilizando un láser de Nd:YAG con emisión en la línea fundamental ($\lambda = 1064$ nm), con una duración de pulso de 28 ns a 20 Hz de repetición. Como blanco se utilizó un disco de Titanio de alta pureza (99.995), realizándose los depósitos en una mezcla de gases (60%Ar-40%N₂). Las películas fueron depositadas a temperaturas de sustrato de 230°C, distancia blanco sustrato de 3 cm, durante tiempos de 90 min. La presión de trabajo se fijó en 1.0×10^{-2} Torr; la densidad de energía se varió desde 7.0 J/cm² hasta 18.6 J/cm². Los resultados de difracción de rayos X muestran que las películas depositadas crecen con orientación preferencial en la dirección cristalográfica, (200). Se realizaron mediciones de dureza utilizando un micro-indentador Vickers observándose una mayor dureza para los recubrimientos depositados a mayor fluencia.

Introducción

Las películas delgadas de nitruro de titanio (TiN) son de gran interés debido a sus aplicaciones como recubrimiento protector en herramientas de corte gracias a sus propiedades mecánicas tales como, alta dureza, baja fricción y resistencia al desgaste, además de presentar alta resistencia a la corrosión [1]. Estos recubrimientos han sido aplicados en la industria para extender la vida de las herramientas de corte y de moldeo utilizándose principalmente en aplicaciones donde se realizan trabajos de corte en seco y en maquinado de alta velocidad [2]. La técnica de ablación láser se ha utilizado para depositar recubrimientos duros entre ellos TiN[3], una de sus ventajas es que permite realizar depósitos a temperaturas de sustrato relativamente bajas

(250°C), que no modifican drásticamente la estructura martensita del sustrato, lo cual es fundamental cuando el sustrato es acero AISI 4140.

Experimento

Los experimentos fueron realizados usando un láser de Nd:YAG con emisión en la línea fundamental ($\lambda = 1064$ nm) y una duración de pulso de 28 ns, trabajando a una frecuencia de 20 Hz. El haz láser incide sobre el blanco a un ángulo de 45°. El blanco es un disco de titanio de alta pureza (99.99), de 25 mm de diámetro y un espesor de 6mm. Los depositos se realizaron en una atmósfera de una mezcla de gases (60%Ar-40%N₂). Como sustratos se usaron discos de acero AISI 4140 de 19 mm de diámetro y 4 mm de espesor, las muestras se pulieron a espejo para poder hacer mediciones de microdureza. Las películas fueron depositadas a temperaturas de sustrato de 230°C, manteniendo la distancia blanco sustrato en 3 cm, durante 90 min.

Previamente al depósito, los sustratos fueron limpiados con alcohol etílico en un baño ultrasónico siguiendo procedimientos estándar. La presión base fue de 2×10^{-5} Torr. Los sustratos se calentaron a una temperatura de 230° C, esta temperatura es monitoreada continuamente utilizando un termopar de cromel-alumel. La presión de trabajo fue de 1×10^{-2} Torr. El parámetro que se estudio fue la fluencia, fijándola en los siguientes valores: 7.0, 9.5, 13.7 y 18.6 J/cm² Para estudiar la estructura cristalina de las películas de TiN se utilizó un difractor de rayos X marca Siemens, modelo D-5000, trabajando con la línea K α del cobre (longitud de onda de 0.15406 nm). La microdureza se midió utilizando un microdurómetro Shimadzu 341-64278, las cargas aplicadas fueron de 5 gramos fuerza (gf) durante 20 segundos, la velocidad de indentación fue de 40 μ m/seg. La morfología de las películas de TiN, se observo con un microscopio electrónico de barrido (MEB) modelo JEOL JSM-5900-LV. La medición de la indentación también se realizo mediante MEB.

Resultados y discusión

En la figura 1 se muestran los patrones de difracción de rayos X para las muestras crecidas a diferentes fluencias, 18.6 J/cm², 13.7 J/cm², 9.5 J/cm² y 7.0 J/cm². Los resultados de difracción de rayos X muestran que las películas depositadas crecen con orientación preferencial en la dirección cristalográfica (200). Se observa como al disminuir la fluencia se va incrementando el valor de la intensidad del pico correspondiente a la dirección cristalográfica (200) del TiN, existiendo valores para la fluencia donde la intensidad es máxima y posteriormente al continuar disminuyendo la fluencia la intensidad comienza a decrecer.

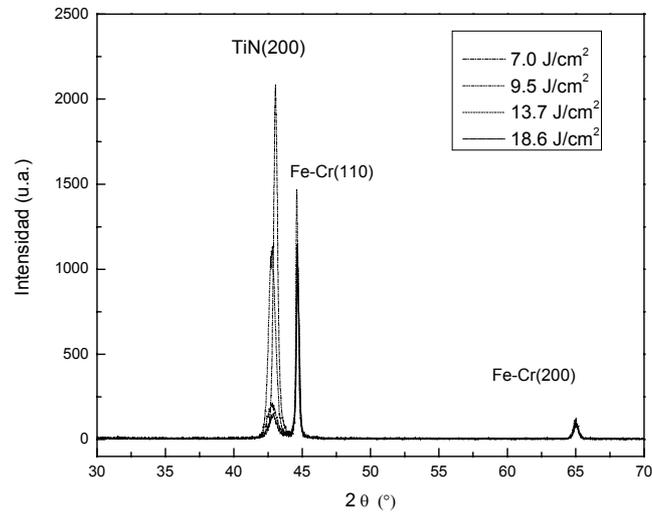


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X a diferentes fluencias.

En la figura 2 se muestra la imagen de la indentación obtenida sobre una de las películas obtenidas aplicando una carga de 5 gf, a una velocidad de 40 $\mu\text{m}/\text{seg}$, se utilizo SEM para poder medir las diagonales de manera adecuada. La dureza de las películas se determino utilizando la ecuación:

$$Hv = 1.85 \left(\frac{L}{d^2} \right) \text{ (kgfmm}^{-2}\text{)}$$

Donde L es la carga aplicada (gf) y d es el promedio de las dos diagonales (mm).

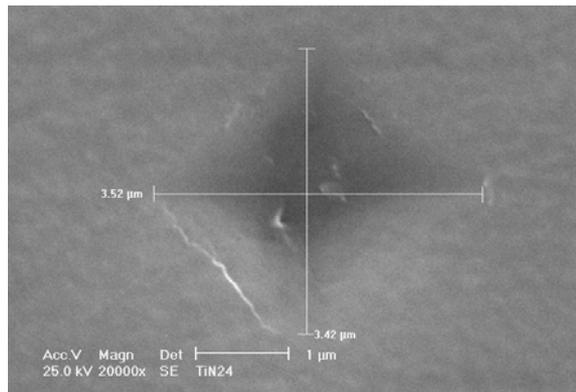


Figura 2. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la huella de la indentación

El efecto de la fluencia en la dureza de las películas de TiN, se muestra en la figura 3, observándose que con forme se incrementa la fluencia se incrementa también la dureza de las películas delgadas, alcanzando un valor de saturación en aproximadamente 9.5 J/cm^2 .

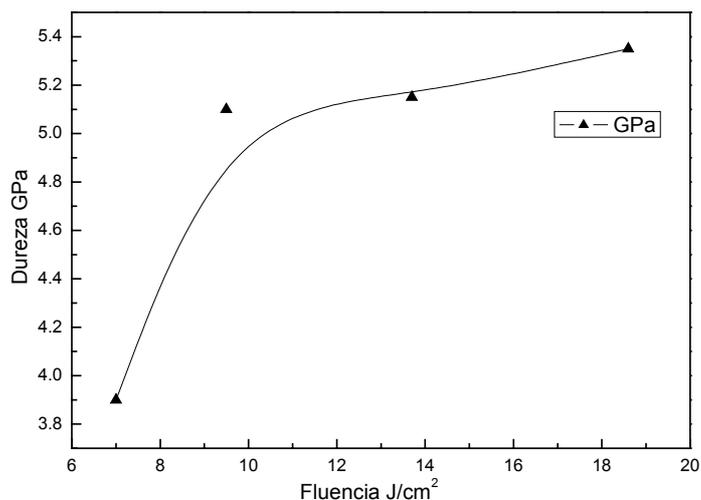


Figura 3. Efecto de la fluencia utilizada para el depósito sobre la dureza de las películas delgadas.

Conclusiones

Se estudio el efecto de la fluencia sobre las propiedades estructurales y la dureza de películas de TiN depositadas por ablación láser. Bajo las condiciones experimentales empleadas en este trabajo, se obtienen películas delgadas con orientación preferencial en la dirección (200). Los resultados de dureza muestran que la fluencia es un parámetro importante sobre la dureza de las películas delgadas a fluencias menores a 9.5 J/cm^2 , no afectando de manera importante a la dureza valores de fluencia mayores.

Agradecimientos. Este trabajo fue apoyado por el Instituto Nacional de Investigaciones nucleares, proyecto CB-202. Los autores agradecen el apoyo técnico a: Jorge Eliseo Pérez del Prado, Ma Juana Medina Rodríguez e Isidoro Martínez Mera.

Referencias

1. B. Rother, H. Kappl, I. Pfeifer-Schaller and H. A. Jehn; Surface and Coatings Technology; 79, 225-230 (1996).
2. Ciskal M. , Metal Power Report, 5, 40 (1998).
3. A. R. Phani, J. E. Krzanowski, Applied Surface Science; 78, 132-137, (2000).
4. B. Jonsson and S. Hogmark; Thin Solid Films, 114 , 257-269(1984).

Nitruración de herramientas de corte de acero AISI 4140 por plasma de microondas

S. Chirino^{1,2}, E. Camps², L. Escobar-Alarcón², J. A. Mejía Hernández²

¹ *Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, Estado de México.*

² *Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apartado postal 18-1027, México DF 11801, México*

Resumen

La nitruración consiste en hacer difundir nitrógeno a la matriz cristalina del metal, el nitrógeno se recombina con los constituyentes del metal formando nitruros, que tienen propiedades como alta dureza, resistencia al desgaste y a la corrosión, que son transmitidas al metal tratado. La nitruración se puede realizar por métodos químicos convencionales, sin embargo su productividad es baja. Junto con estos métodos se ha desarrollado el método de nitruración por plasmas. La nitruración por plasmas es mucho más eficiente que la realizada por métodos químicos tradicionales, sin embargo para las exigencias actuales de la industria aun no es suficiente, por eso la investigación en esta área se ha centrado en buscar soluciones alternativas. Una variante de estas investigaciones es el uso de plasmas formados por descargas de microondas. En el presente trabajo se propone realizar un estudio más práctico que consistirá en establecer las condiciones óptimas de trabajo en el plasma de microondas, para realizar la nitruración de probetas de acero AISI-4140 y posteriormente realizar, en dichas condiciones, la nitruración de herramientas de corte fabricadas con este acero. En resultados preliminares se han observado la formación de algunos nitruros mediante la técnica XRD en donde se observan los difractogramas característicos de estos nitruros, se determinó la profundidad de penetración del N, aproximadamente 2 μm y como consecuencia de esta profundidad la dureza superficial se ha incrementado un 60%, posteriormente se realizará la nitruración sobre las herramientas de corte.

Introducción

En la industria metal mecánica existe de manera constante la necesidad de mejorar el rendimiento de algunas herramientas, para esto se realizan tratamientos térmicos a los aceros de que están hechas dichos instrumentos. Sin embargo, dichos tratamientos no logran mejorar lo suficiente el rendimiento de los instrumentos tratados. Por esto, se ha recurrido a otro tipo de tratamientos.

Entre ellos podemos mencionar la nitruración de los componentes mecánicos, que actualmente ya ocupa un lugar importante en la industria [1]. La nitruración consiste en hacer difundir nitrógeno a la matriz cristalina del metal, el nitrógeno se recombina con los constituyentes del metal formando nitruros, que

tienen propiedades como alta dureza, resistencia al desgaste y a la corrosión, que son transmitidas al metal tratado. El proceso de nitruración es un proceso superficial, de modo que el núcleo del metal tratado no se ve afectado. Las propiedades en la superficie del metal se ven incrementadas sensiblemente. La nitruración se puede realizar por métodos químicos convencionales, sin embargo su productividad es baja [2]. Junto con estos métodos se ha desarrollado el método de nitruración por plasmas, relativamente más nuevo y que tiene sus inicios a mediados de los años 70 del siglo pasado [3].

La nitruración por plasmas es mucho más eficiente que la realizada por métodos químicos tradicionales, sin embargo para las exigencias actuales de la industria aun no es suficiente, por eso la investigación en esta área se ha centrado en buscar soluciones alternativas. Una variante de estas investigaciones es el uso de plasmas formados por descargas de microondas [4]. En el laboratorio de plasmas de microondas y ablación láser del ININ, se han realizado estudios de nitruración de aceros tipo AISI-304 y AISI-316, que demuestran una alta velocidad de nitruración con una modificación sustancial de la superficie de dichos aceros [5, 6].

En el presente trabajo se propone realizar un estudio más práctico que consistirá en establecer las condiciones óptimas de trabajo en el plasma de microondas, para realizar la nitruración de probetas de acero AISI-4140 y posteriormente realizar, en dichas condiciones, la nitruración de herramientas de corte, fabricadas con este acero y realizar pruebas en fábrica a fin de determinar en que proporción se aumenta el tiempo de vida de dichas herramientas. Para lo cual se ha establecido contacto con la empresa FYMSA, quién permitiría realizar pruebas para determinar la efectividad del tratamiento propuesto para esta tesis de maestría.

Experimento

El tratamiento de nitruración se llevó a cabo por el método PECVD utilizando un reactor ECR (Figura 1), con descarga de microondas en el laboratorio de física de plasmas por microondas del ININ, una característica importante de este sistema es la posibilidad de poder aplicar un potencial de polarización al sustrato para incrementar la energía de los iones que inciden sobre la muestra. Para la nitruración se usaron probetas de acero AISI-4140 de 1 cm de diámetro y 0.5 cm de espesor, las muestras se pulieron a espejo para poder hacer mediciones de microdureza. Se realizó una limpieza rutinaria de las probetas que consistió en vibrarlas en ultrasonido y por bombardeo iónico dentro de la cámara de vacío se logra desprender la capa de óxido adherida al sustrato, además de incrementar la temperatura del mismo. Se evacuó la cámara hasta alcanzar una presión base de 5×10^{-6} Torr, cabe mencionar que las probetas son colocadas sobre un portamuestras el cual consta de focos por la parte

trasera a la probeta, esto con la finalidad de dar un calentamiento previo a la muestra, en los experimentos la temperatura de tratamiento ha sido entre 160°C y 220°C, esta temperatura es monitoreada con un termopar durante todo el experimento por la parte trasera de la probeta. Algunas muestras fueron polarizadas con un Variac, el voltaje aplicado fue de 30V. Una vez alcanzada la presión base de vacío se procedió a introducir los gases, la mezcla utilizada hasta ahora, fue H₂/N₂, 60/40 en porcentaje del volumen ocupado en la cámara de reacción, ya teniendo los parámetros del tratamiento se realizó el experimento, durante el experimento se monitorea el plasma generado utilizando una sonda cilíndrica de Langmuir. Para estudiar la estructura de las probetas nitruradas se utilizó un difractómetro de rayos X marca SIEMENS, modelo D-5000, trabajando con la línea de cobre Cu-K α , con una longitud de onda de 0.15406 nm, la microdureza se midió con un microdurómetro SHIMADSU 341-64278 con capacidad para aplicar cargas de 1, 5, 10, 25, 50 y 100 gramos, las cargas aplicadas fueron 10 y 25 gramos durante 20 segundos y a 40 μ m/s. La morfología de las superficies nitruradas, así como la medida de la dureza a partir de las huellas de indentación fueron realizadas con un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-5900-LV, trabajando en alto vacío y en los modos de electrones retrodispersados y secundarios. Este mismo sistema cuenta con una microsonda EDS que permite obtener la composición química de las probetas nitruradas.

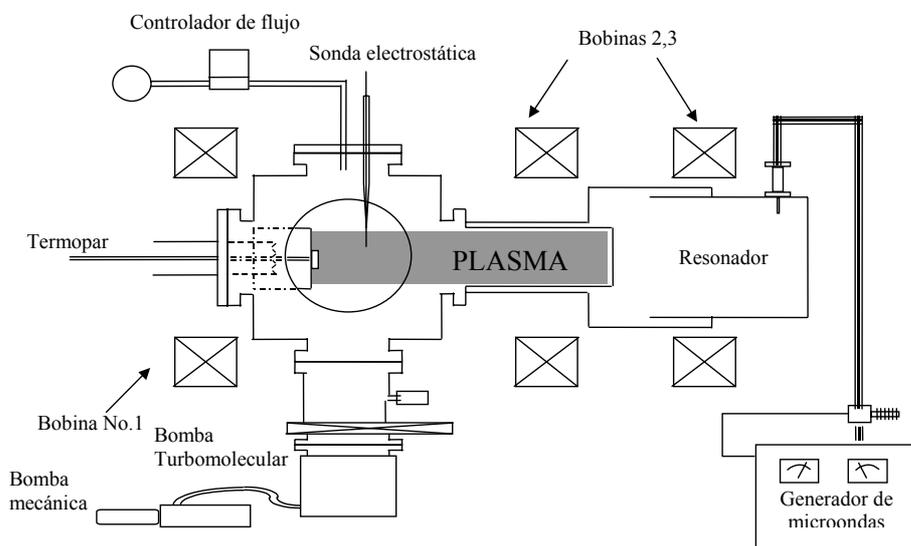


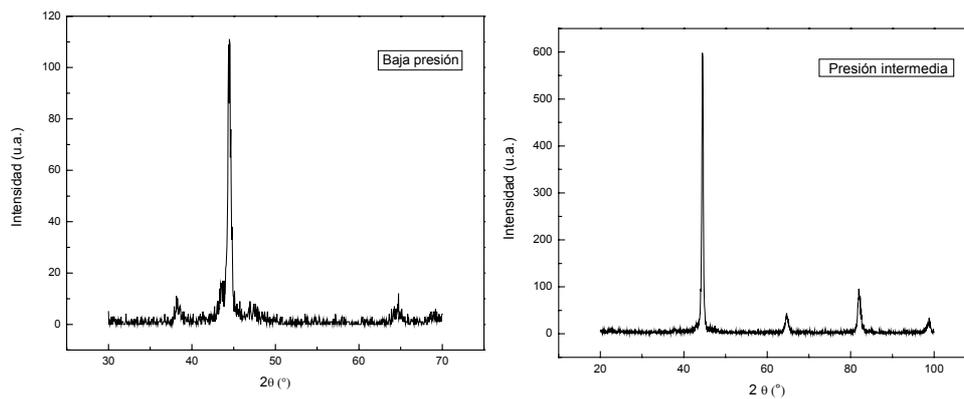
Figura 1. Fuente del plasma de microondas ECR.

Presión de depósito Torr	Temperatura °C	Mezcla gases H ₂ /N ₂	Polarización Volts	Tiempo depósito min	Dureza HV _{.01}
3.36X10 ⁻⁴	210	60/40	-	30	723.6
4.8X10 ⁻⁴	160	60/40	30	40	590
5.3x10 ⁻⁴	230	60/40	-	40	859

Tabla 1. Condiciones experimentales para nitruración de AISI 4140 por plasma ECR.

Resultados y discusiones

En la figura 2 se muestran los patrones de difracción de rayos X correspondientes a las muestras mencionadas en la Tabla 1, donde podemos observar la formación de compuestos de los elementos aleantes del acero con el nitrógeno, que aún no se han identificado. Las condiciones de depósito indican que a una presión mayor de los gases de la atmósfera reactiva, combinada con una temperatura relativamente alta se han logrado alcanzar durezas superiores al 60% de su dureza original, la muestra hecha a la mas baja presión mostró también un incremento de dureza importante en menos tiempo y una temperatura relativamente menor comparada con la muestra hecha a la más alta presión, sin embargo, posiblemente la capa nitrurada en la muestra hecha a la más baja presión sea mas delgada, ya que al aumentar la carga de medición de microdureza la dureza resultante baja bruscamente.



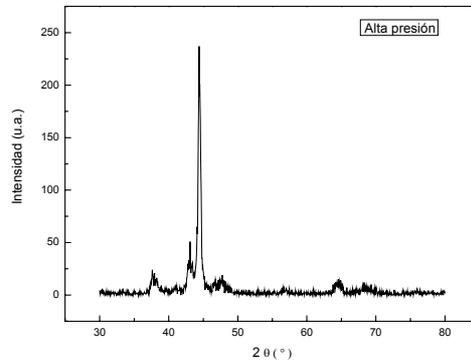


Figura 2. Comparación de los patrones de difracción de rayos-x de muestras de acero AISI 4140 nitruradas.

En la muestra hecha a presión intermedia se aplicó además un voltaje a la muestra. No se observó ningún cambio en los resultados obtenidos, tal vez debido a que se necesita un incremento en la temperatura de depósito, que como se observa en los otros casos resulta benéfico.

Conclusiones

Se han estudiado diferentes condiciones de depósito para obtener probetas de acero AISI4140 nitruradas como una serie de experimentos preliminares para obtener superficies endurecidas mediante el método PECVD utilizando una fuente de plasma de microondas en el laboratorio de física de plasmas de microondas y ablación láser del ININ, los resultados preliminares muestran la formación de compuestos, a los cuales se debe determinar el tipo de estructura que se forma. Como resultado de la formación de estos compuestos en las muestras se encontró un claro aumento en la dureza, este incremento tiene como consecuencia una mayor profundidad de penetración, pruebas posteriores se llevarán a cabo sobre las herramientas de corte ya como una aplicación del presente trabajo.

Agradecimientos. Agradecemos la colaboración de Ma. Juana Medina Rodríguez para la preparación de las muestras, así como a Jorge Pérez del Prado e Isidoro Martínez Mera por su apoyo para la caracterización de las muestras nitruradas.

Referencias

- 1.- Francis F. Chen, Phys. Plasmas, vol. 2, 2164 (1995).
- 2.- A. M. Stains, Heat Treatment of metals, vol. 1, 1 (1996).
- 3.- B. Edenhofer, Heat Treatment of metals, vol. 1, 23 (1974).
- 4.- Ru-Juan Zhan, et. al., Surf. & Coat. Technol. Vol. 105, 72 (1998).
- 5.- Enrique Camps, Stephen Muhl, Saúl Romero. Vacuum , vol. 51, 385 (1998).
- 6.- Enrique Camps, Fernando Becerril, Stephen Muhl, O. Alvarez-Fregoso, M. Villagrán. Thin Solid Films vol.373, 293(2000).

Fotoluminiscencia de CdSe estequiométrico y no estequiométrico

M. E. Hernández Torres, R. Silva-González, y J. M. Gracia-Jiménez,
Instituto de Física, UAP, Apdo. Postal J-48, Puebla, Pue. C.P. 72570, México.

Resumen

Se presentan resultados de fotoluminiscencia de películas de CdSe con razones atómicas de 0.87, 0.99 y 1.14. Las películas se crecieron por el método de deposición en baño químico (DBQ), y se trataron térmicamente a 200, 250, 300, 350, 400 y 450 °C, durante 2 horas en vacío de 3×10^{-2} mbar. Comparando los espectros fotoluminiscentes se observa en general, que en todas las películas el tratamiento térmico modifica las bandas de emisión y existen líneas con posiciones energéticas similares. Las líneas de emisión con mayor posición energética se observan en la película estequiométrica (Cd/Se=0.99), sin tratamiento y tratada térmicamente. Además, se observa que de las películas sin tratamiento térmico, la estequiométrica es la que emite a mayor temperatura experimental (155 K). Por otro lado, las películas no estequiométricas y tratadas a 300 °C son fotoluminiscentes a 298 K. Lo anterior indica que no sólo la temperatura de tratamiento es un parámetro importante en la modificación de los procesos de emisión, sino también la razón atómica. Considerando que las películas son policristalinas, los defectos tales como fronteras de grano, enlaces sueltos, vacancias, átomos intersticiales y complejos producidos por estos, posiblemente son los que originan la aparición de líneas comunes. Finalmente, aún y cuando se trate térmicamente a las películas, la estequiométrica es la que emite a mayor energía

Introducción

El selenuro de cadmio (CdSe) por su energía de banda prohibida a temperatura ambiente ($E_g = 1.74$ eV) [1], es importante como material base en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos tales como celdas solares [2]. Es conocido que las propiedades ópticas y optoelectrónicas del CdSe dependen fuertemente de la razón atómica (Cd/Se) [3,4] y de la temperatura de tratamiento térmico [5,6]. En este trabajo se estudian por fotoluminiscencia películas de CdSe crecidas por Deposición en Baño Químico (DBQ) con razones atómicas de 0.87, 0.99 (estequiométrica [7]) y 1.14; sin tratar y tratadas térmicamente a 200, 250, 300, 350, 400 y 450 °C ($\pm 1^\circ\text{C}$) durante 2 horas en vacío de 3×10^{-3} mbar. Se analizaron las películas tal y como fueron crecidas y después de cada tratamiento térmico. La fotoluminiscencia se obtuvo montando la muestra sobre el dedo frío de un refrigerador criogénico, la temperatura se varió de 6.5 a 298 K. Se excitó con un láser de He-Ne (632.8 nm). El análisis espectral se realizó con un monocromador SPEX 1000M con una resolución

de ± 1 meV. Se usó un fotomultiplicador de GaAs como detector, la señal se amplificó con un sistema DATA-SCAN y se registró con una computadora.

Resultados y Discusión

En la figura 1 a, b y c se muestran los espectros de fotoluminiscencia a 6.5 K de las películas con razones atómicas de 0.87, 0.99 y 1.14, respectivamente; sin tratar y tratadas térmicamente a 300 y 450 °C. En las películas sin tratamiento y no estequiométricas (0.8 y 1.14) se observa sólo la línea en la región de 1.450 eV, mientras que en la estequiométrica la banda prácticamente se extiende en toda la región analizada.

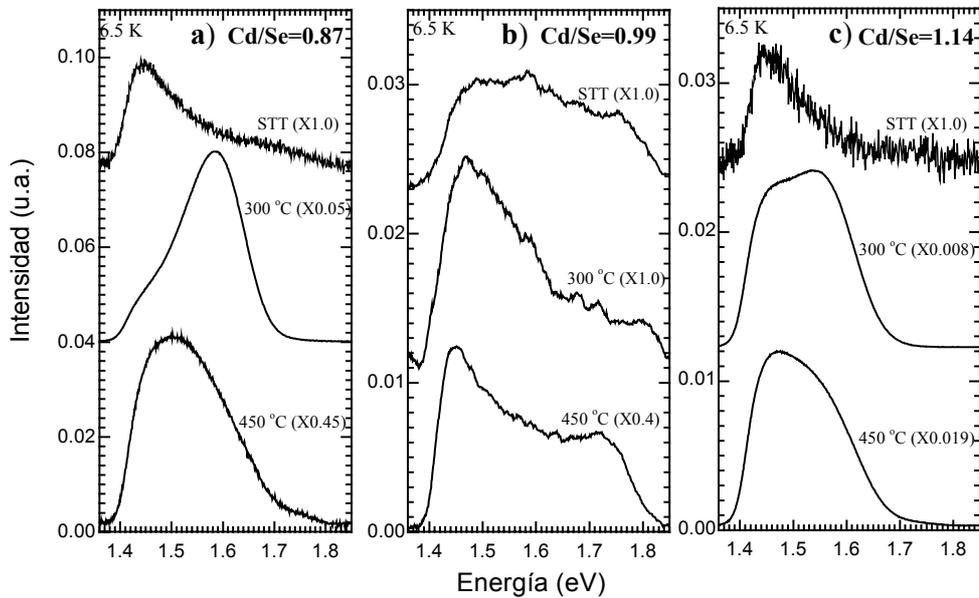


Figura 1. Espectros de fotoluminiscencia a 6.5 K de CdSe sin tratar y tratado térmicamente con razones atómicas de: a) 0.87, b) 0.99 y c) 1.14

Además, en las muestras no estequiométricas, conforme se incrementa la temperatura de tratamiento se manifiestan líneas con posición energética y anchura media mayores, mientras que sus intensidades se incrementan alcanzando un máximo, y posteriormente a 450 °C tienden a recuperar la forma y la posición del pico del espectro de la muestra sin tratar. La intensidad máxima se alcanza a 250 y 300 °C, para 0.87 y 1.14 respectivamente. En tanto que para la muestra estequiométrica, la emisión persiste en toda la región, la intensidad aumenta y presenta hasta dos

máximos conforme se incrementa la temperatura de tratamiento. El tratamiento a 300 °C beneficia en mayor medida la eficiencia radiativa de las muestras no estequiométricas ya que la emisión es visible a temperatura ambiente (Fig. 2a), lo cual no ocurre en la estequiométrica. Por otro lado, sin tratamiento térmico, la película estequiométrica presenta mayor intensidad de emisión a 155 K que las no estequiométricas (Fig. 2b).

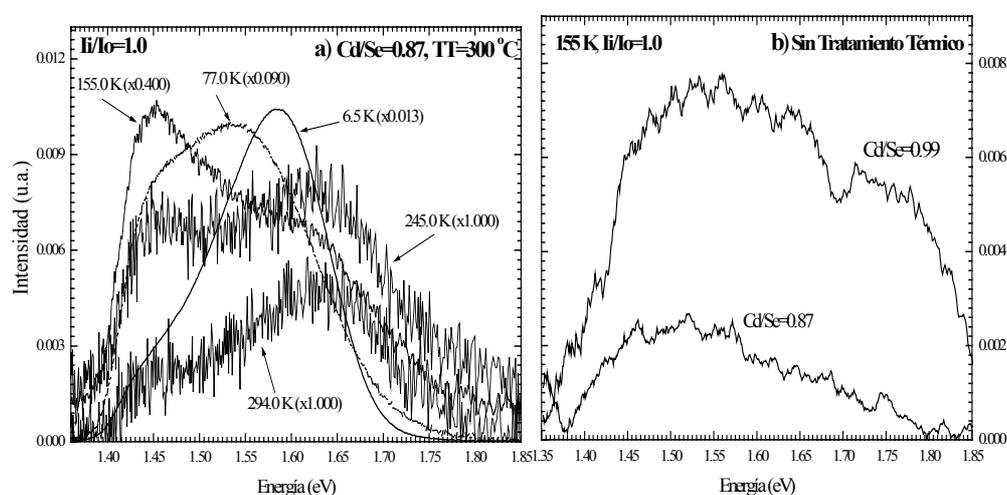


Figura 2. Espectros de Fotoluminiscencia de CdSe: a) variando la temperatura de análisis de la muestra con razón Cd/Se de 0.87 y tratada térmicamente a 300 °C, y b) a 155 K de las películas sin tratar térmicamente.

Ya que las bandas observadas presentan grandes anchuras medias, y que existen hombros superpuestos a los picos, se considera que éstas son originadas por la superposición de varios picos, lo que originará la existencia de líneas más eficientes a una temperatura dada y su dominio sobre otros picos. Debido a esto, se deconvolucionaron mediante el programa Origin todos los espectros a baja temperatura (6.5 K) para determinar las líneas que dan origen a las bandas. En la figura 3, se muestra un ejemplo representativo de la deconvolución. En la tabla 1, se presentan las posiciones de los picos obtenidos en la deconvolución de los espectros correspondientes. En ella se observan líneas de emisión similares, principalmente en las muestras no estequiométricas. Por otro lado, es notable el hecho de que las líneas con mayor posición energética son observadas en la muestra estequiométrica tratada y

sin tratar. La banda ubicada alrededor de 1.454 eV y observada en ambas películas concuerda con la reportada para una transición donador-banda de valencia, donde el nivel donador se genera por vacancias de selenio (V_{Se}) [6]. Considerando que el material es no estequiométrico, policristalino y que se creció a temperatura baja, es razonable pensar que existe este tipo de defecto tanto en el interior de los cristalitos como en la superficie y frontera de grano. La banda ubicada en 1.556 eV se ha asociado al cloro o a un complejo de éste con vacancias de selenio ($Cl-V_{Se}$) [8].

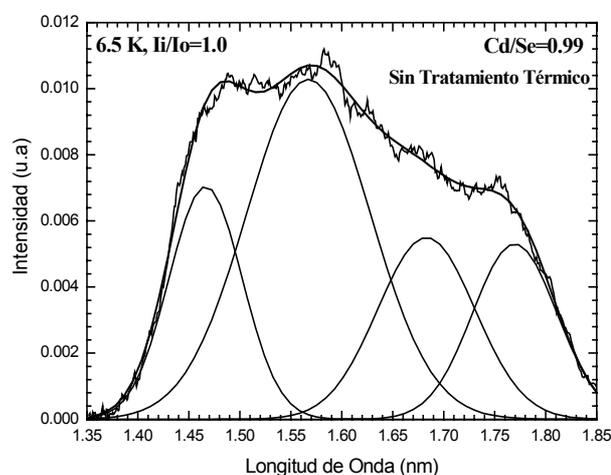


Figura 3. Espectro de fotoluminiscencia deconvolucionado de CdSe.

Aún y cuando en el análisis realizado por espectroscopía de energía dispersada de rayos-x (EDS) de las películas no se observa este elemento, existe la posibilidad de que se haya incorporado en una cantidad pequeña ya que forma parte de uno de los reactivos utilizados en el baño de crecimiento.

Además, de acuerdo con los resultados presentados en la tabla 1 esta banda aparece sólo en la película con exceso de cadmio, lo que explicaría la posibilidad de que el complejo esté presente. La línea ubicada en 1.425 eV se asocia con una transición impureza-banda, pero el origen de la impureza que genera el nivel no se ha identificado plenamente. Sin embargo, ésta también se relaciona con trampas generadas por la no estequiometría de la red, es decir, con el tipo de defectos observados en las películas aquí estudiadas, a saber, vacancias, átomos intersticiales o complejos [9]. La línea 1.610 eV se ha atribuido a una transición impureza-banda,

donde el nivel donador es asociado a vacancias de selenio (V_{Se}) [9, 10]. Sin embargo, este mecanismo de emisión en general no se manifiesta plenamente en las muestras con exceso de cadmio, donde es obvia la existencia de V_{Se} . Esto probablemente se debe a que compite en desventaja con los otros mecanismos existentes. Las líneas 1.769 y 1.724 eV corresponden a transiciones donador-aceptor [11]. En la primera está involucrado el sodio intersticial (Na_i) y sustituyendo al cadmio (Na_{Cd}); comportándose como donador y aceptor respectivamente. En la segunda línea el donador es Na_i , sin embargo no se ha determinado el aceptor involucrado en este mecanismo. El Na tiene su origen en el baño de crecimiento ya que se utilizó NaOH. Hasta este momento no hemos identificado el resto de las líneas. Sin embargo, dado que el tratamiento térmico se realizó en vacío, es poco probable que la muestra se haya contaminado con elementos externos. Así, los defectos y/o impurezas que participan en la generación de nuevas líneas deben tener su origen dentro de la película, es decir son internos. Por otro lado, como se mencionó (EDS) no se observan cambios significativos de los elementos que forman la película cuando se trata térmicamente. Entonces, los defectos existentes en la película tales como fronteras de grano, enlaces sueltos, vacancias y átomos intersticiales, entre otros, sólo se reacomodan o migran hacia posiciones más estables formando complejos que dan origen a las líneas observadas.

Este estudio indica que la razón atómica regula los mecanismos de emisión como resultado de los defectos existentes propios de cada tipo de película, por ejemplo: en la película que presenta exceso de cadmio es probable que existan líneas asociadas a éste ubicado en posiciones intersticiales y/o en vacancias de selenio, la intensidad de dichas líneas dependerá de la concentración y la eficiencia de emisión de cada defecto. Adicionalmente, debido al tratamiento térmico es posible modificar los mecanismos de emisión, ya que existiría un reacomodo de los defectos o impurezas, por ejemplo un átomo de cadmio podría migrar y ocupar una vacancia de selenio, lo cual modificaría los niveles de emisión, una situación semejante ocurriría en los otros casos.

Conclusión

Los resultados indican que tanto la razón atómica como la temperatura de tratamiento influyen sobre los mecanismos que participan en la fotoluminiscencia.

Es decir, la razón atómica determina el tipo de impurezas o defectos involucrados en la emisión de las diversas regiones energéticas, en tanto que la temperatura modifica la concentración de niveles, los redistribuye y genera nuevos.

	Cd/Se=0.87	Cd/Se=0.99	Cd/Se=1.14
Temperatura de Tratamiento (°C)	Posición del pico (eV)	Posición del pico (eV)	Posición del pico (eV)
Sin Tratamiento	1.436	1.466	1.450
	1.487	1.567	1.517
	1.609	1.682	-----
	-----	1.769	-----
200	1.451	1.447	1.437
	1.530	1.512	1.485
	-----	1.636	1.556
	-----	1.778	-----
250	1.438	1.447	1.432
	1.480	1.508	1.467
	1.547	1.617	1.520
300	1.440	1.445	1.422
	1.513	1.503	1.447
	1.595	1.584	1.488
	-----	1.672	1.559
350	1.425	1.457	1.427
	1.456	1.525	1.459
	1.525	1.675	1.528
	1.610	-----	1.615
400	1.431	1.461	1.426
	1.467	1.543	1.458
	1.530	1.654	1.507
	1.618	1.797	1.557
450	1.430	1.437	1.426
	1.462	1.480	1.454
	1.509	1.578	1.494
	1.576	1.724	1.554

Tabla 1. Energías de los picos obtenidos a partir de la deconvolución de las películas de Cd/Se de 0.87, 0.99 y 1.14.

Referencias

- [1] J. W. McWane, J. E Neighbor and R. F. Tinker, *Physics of Technology: Photodetectors* Ed. TERC (1976) p.36.[2] C. Baban, G.G. Rusu, I. I. Nocolaescu and G. I. Rusu, *J. Phys. Condens. Matter*, **12** (2000) 7687.
- [3] B. Ullrich and R. Schroeder, *Semicond. Sci. Technol.* **16** (2001) L37.
- [4] I. Kaur, D. K. Pandya and K. L. Chopra, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 4 (1980) 943
- [5] K. C. Sharma And J. C. Garg, *J. Phys. D Appl. Phys.* **23** (1990) 1411
- [6] U. Pal, S. Muñoz-Avila, L. Prado-González, R. Silva-González and J. M. Gracia-Jiménez, *Thin Solid Films*, **381** (2001) 155.
- [7] M. Aven and J.S. Prener, *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, North-Holland publishing Company-Amsterdam, (1976) p. 203.
- [8] R. Jäger-Waldau, N. Stücheli, M. Braun, M. Lux Steiner and E. Bucher, *J. Appl. Phys.* **64**, 5 (1998) 2601.
- [9] L. J. Brillson, *Surface Science*, **69** (1977) 62.
- [10] M. J. S. Brasil, P. Motisuke, F. Decker and J. R. Moro, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** (1988) 3141.
- [11] R. Tenne, H. Mariette, C. Levy-Clementand R. Jäger-Waldau, *Physical Review B*, **36**, 2 (1987) 1204.

Resina a Base de Quitosano -g-PMMA: Funcionalización y Caracterización

N. Flores-Ramírez^(a), G. Luna-Bárceñas^{(a)*}, S.R. Vásquez-García^(b)

^aCINVESTAV, Unidad Querétaro, Libramiento Norponiente No. 2000, Fracc. Real de Juriquilla Querétaro, Qro., 76230 México

^bFacultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Mich., 58060 México

Resumen

El polimetacrilato de metilo (PMMA) es uno de los plásticos comúnmente usados como materiales de base dental, debido a su buena compatibilidad biológica y propiedades mecánicas. El quitosano es un biopolímero con importantes aplicaciones en el área química, bioquímica y biomédica. En odontología es utilizado porque previene la formación de la placa y pérdida dental, también puede regenerar el tejido conectivo que cubre los dientes cerca de las encías. Por estas razones, en este trabajo de investigación se ha planteado el interés de combinar las propiedades de (PMMA) con quitosano, considerando su posible aplicación como relleno dental. Inicialmente, el quitosano reacciona con el metacrilato de glicidilo (MAG) para formar enlaces covalentes, para luego reaccionar con el poli metacrilato de metilo (PMMA) a través de sus dobles enlaces carbono-carbono. De esta manera se obtiene un material más versátil, sintético-natural. El proceso involucra dos fases: 1) Funcionalización del quitosano con metacrilato de glicidilo (Q-MAG) y 2) La síntesis del copolímero [(Q-MAG)-g-PMMA]. La caracterización térmica, estructural y morfológica de los polímeros obtenidos fue analizada mediante RMN, FT-IR, DSC, SEM y Difracción de Rayos X. Los resultados sugieren que la estabilidad térmica del copolímero [(Q-MAG)-g-PMMA] es mayor que el quitosano funcionalizado (Q-MAG). Se observó la presencia de una Tg en el [(Q-MAG)-g-PMMA] por lo que se asume que se obtuvo un copolímero sin alguna fase de la separación. De acuerdo al análisis por Difracción de Rayos X, el material híbrido es menos cristalino que el (Q-MAG). El análisis morfológico por SEM reveló una transición de una estructura tridimensional incluyendo partículas sobre la superficie del quitosano a una estructura homogénea y lisa en la superficie del copolímero obtenido. Los resultados sugieren que es posible producir el biopolímero híbrido con una alta eficiencia.

Introducción

El polimetacrilato de metilo (PMMA) es uno de los plásticos comúnmente usados como material de base dental, debido a que presenta compatibilidad biológica y propiedades mecánicas adecuadas. Otros materiales como la cerámica y el oro son costosos¹ y han sido remplazados por las resinas acrílicas las cuales se han empleado para la construcción de dentaduras postizas desde 1937². El PMMA es actualmente el material más popular para la construcción de dentadura postiza removible y como la base de materiales compuestos para relleno dentales³⁻⁴.

Por su parte el quitosano es un derivado desacetilado de la quitina y es el segundo biopolímero en abundancia después de la celulosa; Es un polisacárido biodegradable, no tóxico, y biocompatible⁵. Debido a su amplia aplicación en el área de investigación química, bioquímicos y biomédicos, el quitosano se considera un material importante. En el área dental se usa debido a que previene la formación de placa dental y caries, puede regenerar el tejido conectivo que cubre los dientes cerca de las encías y tiene la posibilidad de tratar las enfermedades periodontales como la gingivitis y periodontitis. Por estas razones, en este trabajo de investigación se ha planteado el interés de combinar las propiedades de polimetacrilato de metilo (PMMA) con quitosano, considerando su posible aplicación como relleno dental. Inicialmente el quitosano es funcionalizado con metacrilato de glicidilo (MAG), continuando con la inserción del metacrilato de metilo (MMA). La caracterización de la estructura química y morfología de los polímeros obtenidos fue realizada mediante FT-IR, RMN, DSC, SEM y Difracción de Rayos x.

Experimento

El material inicial (quitosano) fue proporcionado por CID-DESC Co. S.A. de C.V. (México), con un grado de desacetilación de $\sim 87\%$. Los monómeros metacrilato de metilo (MMA) y metacrilato de glicidilo (MAG), proporcionados por Aldrich USA, fueron purificados para su uso. El iniciador AIBN fue dos veces recristalizado, los solventes tetrahidrofurano y tolueno fueron refluados y destilados bajo una atmósfera de nitrógeno.

Procedimiento de síntesis

La obtención del copolímero involucra dos procesos de síntesis.

a) Síntesis del quitosano funcionalizado con metacrilato de glicidilo (Q-MAG)

La síntesis se llevó a cabo en un frasco de reacción de vidrio. Se eliminaron las trazas de humedad y se proporcionó una atmósfera de nitrógeno constante. Enseguida se adicionaron los reactantes introduciendo inicialmente al quitosano, el solvente (ac. acético 0.4M), inmediatamente después el catalizador (KOH al 5%) y el monómero (MAG). La relación molar del quitosano y el MAG fue de 1:4. La reacción de funcionalización se llevó a cabo en un baño de aceite a una temperatura constante de $60 \pm 1^\circ\text{C}$, bajo agitación continua, con un tiempo de reacción de 1.5 hrs. El producto obtenido se disolvió en ac. acético precipitándose sobre acetonitrilo, en dos ciclos repetidos.

b) Síntesis de copolímero [(Q-MAG)-g- PMMA] La copolimerización se llevó a cabo en un sistema de reacción como el descrito anteriormente, la reacción se muestra en la figura 1. El copolímero fue sintetizado utilizando como solvente una mezcla de ac. acético 0.4M /THF en una relación 7:3. El AIBN al 1 wt % se agregó a la mezcla como iniciador. La relación molar del (Q-MAG) y MMA fue de 1:1. La reacción de

polimerización se llevó a cabo a temperatura constante de 70°C en un baño de aceite precalentado con un tiempo de reacción de 3 horas. El producto obtenido se disolvió en el ac. acético /THF precipitándolo en un exceso de acetonitrilo en dos ciclos repetidos.

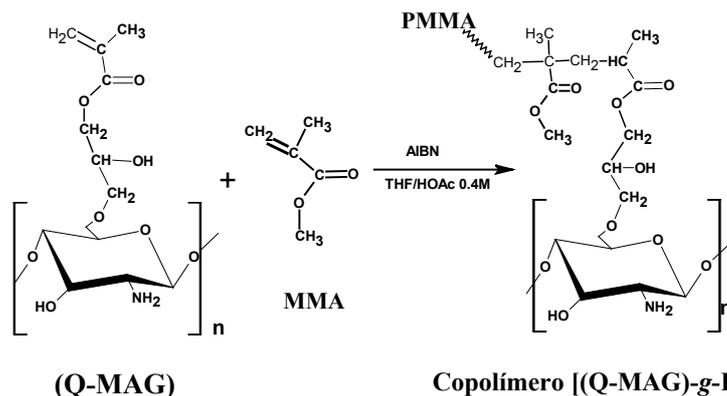


Figura 1. Esquema de reacción de la síntesis del copolímero [(Q-MAG)-g-PMMA]

Resultados y discusión

El análisis de FT-IR reveló las bandas características del (Q-MAG), y del copolímero [(Q-MAG)-g-PMMA] (Figura 2). Para (Q-MAG) se identificó la banda de absorción característica a 1552 cm^{-1} correspondiente al enlace (C=C). La señal a 1655 cm^{-1} se vio aumentada y corresponde al grupo (C=O) en (Q-MAG). En el espectro de [(Q-MAG)-g-PMMA] se observó una banda ancha e intensa en $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ región característica en estos copolímeros por los grupos hidroxilos. Una banda debido al enlace C-H se observó en dos picos a $2950\text{-}2932\text{ cm}^{-1}$ correspondiendo al estiramiento asimétrico del grupo CH_3 ⁶ el cual no se presentó en (Q-MAG). También se observó una absorción a 1650 cm^{-1} que se asigna al modo de estiramiento de C=O del grupo ester, mientras que la señal a 1552 cm^{-1} desaparece en [(Q-MAG)-g-PMMA]. La Fig.3 muestra el espectro de ^{13}C RMN para el copolímero [(Q-MAG)-g-PMMA] en donde se observa a $40\text{-}70\text{ ppm}$ señales correspondientes a la estructura del polisacárido (quitosano), la señal a 44.96 ppm corresponde al C-5 y al C-3, para el C-1 anomérico la señal se observa en 67.50 ppm . Analizando las señales del grupo acrílico (PMMA), se observa la banda característica del grupo metilo (CH_3) y a 177.74 ppm las señales que corresponden al C-4 del material acrílico.

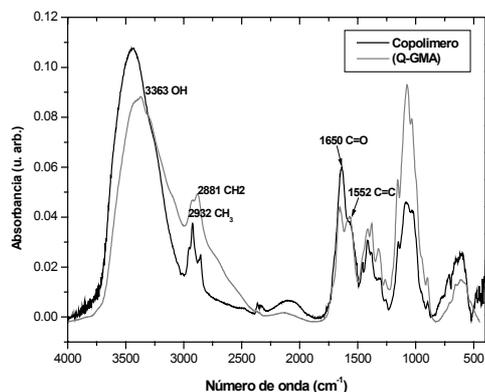


Figura (2).-Espectro de FT-IR para:
a) Q-MAG, b) [(Q-MAG)-g-PMMA]

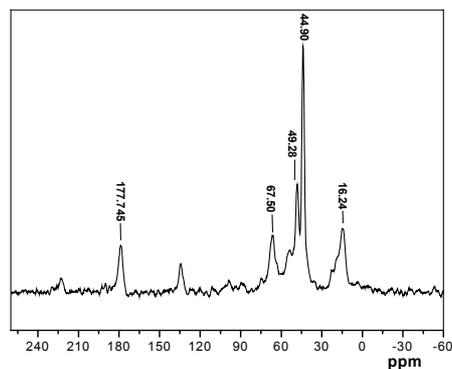


Figura (3).-Espectro de RMN del
copolímero [(Q-MAG)-g-PMMA]

En el análisis por calorimetría diferencial térmica (DSC), para el Q-MAG se observó el punto de fusión a 133°C. El pico exotérmico a 284°C y 410°C corresponden a la depolimerización parcial y total de (Q-MAG), la Tg se detectó a 91°C. El copolímero [(Q-MAG)-g-PMMA] tiene una estabilidad térmica más alta que (Q-MAG), la transición de banda se observó en 100°C y el punto de fusión a 139°C.

Es importante notar que se observó una sola Tg en el [(Q-MAG)-g-PMMA] por lo que es razonable asumir que se obtuvo un copolímero a partir de quitosano y PMMA sin alguna fase de separación. En el análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM), el quitosano sin modificar mostró una estructura fibrosa. Una vez funcionalizado con MAG la morfología se vio afectada observándose una distribución de partículas sobre la superficie del quitosano (Fig.4), lo cual indica la presencia de dominios generados por el MAG. El análisis de SEM para el copolímero [(Q-MAG)-g-PMMA] (Fig.5), muestra la superficie homogénea a niveles micrométricos lo cual es muy similar al PMMA puro, no se observan hendiduras o fisuras, lo cual es favorable para los materiales con fines restaurativos dentales. Dadas las modificaciones en la superficie del material se asume la obtención del copolímero [(Q-MAG)-g-PMMA] con una alta eficiencia.

Por difracción de rayos x, se pudo observar una reducción importante en la cristalinidad del quitosano una vez que se injertó el material acrílico, a lo que se atribuye una fuerte influencia sobre la modificación estructural y la posibilidad de un material con mayor resistencia al impacto pues el copolímero obtenido presentó un difractograma amorfo.

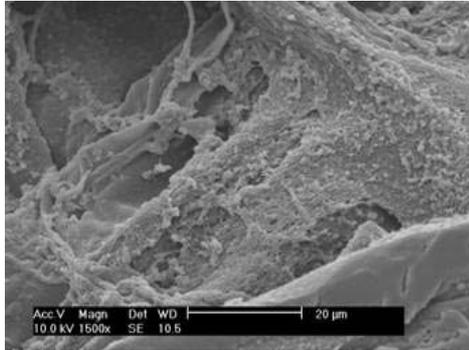


Figura 4. Análisis de SEM para el (Q-MAG)

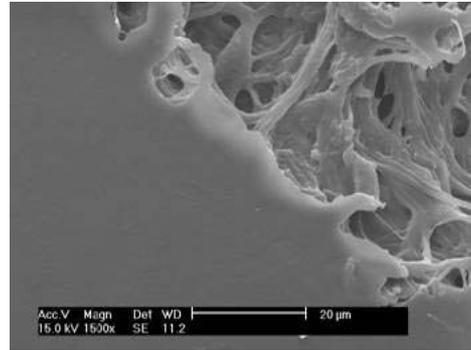


Figura 5. Análisis de SEM para [(Q-MAG)-g-PMMA]

Conclusiones

En este trabajo se presenta la exitosa obtención de un copolímero a partir de la inserción de PMMA sobre quitosano previamente funcionalizado con MAG con la finalidad de una posible aplicación como relleno dental. La copolimerización fue caracterizada utilizando diversas técnicas analíticas. Los resultados sugieren que el copolímero presenta una mayor estabilidad térmica con respecto a sus precursores. El análisis de RMN fue determinante y confiable para evaluar por sí solo la obtención del copolímero [(Q-MAG)-g-PMMA]. Al incrementar la inserción de material acrílico (MAG, PMMA) sobre el quitosano, se presentó una reducción en la cristalinidad del material inicial enfatizándose en esta etapa de síntesis del copolímero, lo cual es concordante con el desarrollo de los materiales acrílicos.

Agradecimientos. Agradecemos al CONACYT por su aporte financiero y al Dr. Martínez Richa por su asistencia en los análisis de RMN.

Referencias

- [1] J. Manhart, K. Kunzelmann, H. Chen, and R. Hickel. *Mechanical Properties of Composites.*, 353, (2000)
- [2] J. Roulet. *Degeneration of Dental Polymers.* 1st Ed. New York: Karger, (1987), 3-59
- [3] UR. Darbar, R. Huggett, A. Harrison, *Br Dent J.* 342,(1994),176
- [4] CK. Shreiber. *Br Dent J.* 29, (1971), 130
- [5] M. Fwo-Long, S. Shin-Shing, C. J. Chin-Ta, L. Jui -Yih. *Polymer.* 43, (2002), 757.
- [6] Qu X Wirsén A, Albertsson AC., *Polymer and Material Science Engineering*, 79. Washington, D.C: ACS. 216, (1998), 242.

Estudio estructural y de propiedades mecánicas de recubrimientos duros de TiBN fabricados por la técnica de erosión catódica reactiva *dc*

L. García-González, F. J. Espinoza-Beltrán

*Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro.
Libramiento Norponiente No. 2000, Fracc. Real de Juriquilla, Querétaro, Qro., CP
76230, México.*

Resumen

Se fabricaron recubrimientos duros de TiBN por la técnica de erosión catódica reactiva *dc* a partir de un blanco fabricado por una mezcla de polvos de Ti (90 wt %) y BN (10 wt %), los cuales fueron aleados por molienda de bolas de alta energía. Para cada muestra, el flujo de nitrógeno fue el parámetro que se varió: 0, 5, 10, 15 y 20 sccm respectivamente, mientras que el flujo de argón se mantuvo constante en 25 sccm. En el presente estudio de este sistema ternario, estamos interesados en analizar la dureza y el módulo elástico de nuestros recubrimientos para ver cómo el flujo de nitrógeno influye en estas propiedades mecánicas, así como en su estructura, para poder pensar más adelante en una posible aplicación industrial. La composición química de los recubrimientos de Ti-B-N fue calculada por EDS y la fracción de fase relativa para cada muestra fue calculada a partir de la estequiometría de la composición química. Los patrones de difracción muestran una mezcla de tres fases TiN, BN y TiB₂. Para la primera muestra, la fase TiB₂ es la dominante con 64.9 %, la cual va disminuyendo, conforme aumentamos el flujo de gas de nitrógeno, hasta un valor mínimo de 25.0 %. Por otro lado, las proporciones de fases de BN y TiN oscilan entre 27.8 y 34.9 %, y 35.1 y 42.7 %, respectivamente. La nanodureza y el módulo elástico están en el rango de 6.61 a 23.52 GPa, y 116.31 y 217.82 GPa, respectivamente. Las fases hexagonal y cúbica del BN son las responsables de los incrementos y disminuciones alternados de nanodureza y módulo elástico.

Introducción

Un gran número de recubrimientos de Ti-B-N [1-4] con diferentes composiciones químicas y estructurales han sido reportados, mostrando mezclas de fases de TiN, TiB₂ y BN [5-7], pero en la mayoría de los casos, los recubrimientos no fueron tan duros (≤ 11 GPa) [8-9]. Para un contenido bajo de boro, se forman las fases nanocristalinas de TiN y cuasi-amorfa de TiB₂, mientras que para un alto contenido de boro, la estructura formada consiste de una fase cuasi-amorfa de TiN y otra fase nano-cristalina de TiB₂. El boruro de titanio es un material cerámico útil para aplicaciones tecnológicas, debido a su alta dureza, módulo elástico, resistencia al impacto y resistencia a la abrasión. Estas atractivas propiedades han llevado a

desarrollar materiales basados en él, para aplicaciones en herramientas de corte, materiales resistentes al desgaste, etc. La dureza de un sistema ternario (Ti-B-N) en función de la composición química, no sigue una regla particular, pero puede llegar a exhibir un valor máximo de dureza para una cierta composición dada. Pero un incremento en el contenido de nitrógeno, puede favorecer la formación de la fase suave h-BN, provocando que la dureza de las películas disminuya fuertemente [10-13]. En el estudio de este sistema ternario, estamos interesados en analizar el efecto del flujo de nitrógeno sobre la dureza, el módulo elástico y la estructura de este grupo de recubrimientos. Esto con el fin de evaluar el potencial de este material para una posible aplicación industrial.

Experimento

Varios recubrimientos de TiBN fueron fabricados por la técnica de erosión catódica reactiva *dc* sobre sustratos de vidrio Corning MR y de acero, usando un blanco de Ti (90 wt %) y BN (10 wt %). Para todos los recubrimientos, se utilizó una potencia *dc* de 200 W durante 1.5 hr, obteniéndose una temperatura promedio de 150°C. Los recubrimientos fueron fabricados con un flujo constante de argón de 25 sccm, y un flujo de nitrógeno variado desde 0 hasta 20 sccm con incrementos de 5 sccm. Se fabricaron 5 conjuntos de muestras, llamadas TiBN-M1, TiBN-M2..., TiBN-M5, donde el flujo de nitrógeno fue el parámetro variado. La composición química de los recubrimientos fue determinada por espectroscopía de energía dispersiva (EDS) usando un microscopio electrónico de barrido ambiental (PHILIPS XL30 ESEM). La caracterización estructural de los recubrimientos TiBN fue realizada por un difractor de rayos X (RIGAKU DMAX/1200), trabajando con la radiación Cu-K α_1 a un ángulo incidente de 2.5°. En las pruebas de nanoindentación, se utilizó una punta de diamante Berkovich mediante un sistema Hysitron TriboIndenter, Minneapolis. Para cada muestra, se realizaron diez indentaciones y los resultados fueron promediados, siendo la profundidad de nanoindentación máxima del orden del 10% del espesor del recubrimiento. La carga máxima empleada fue de 10.0 mN, incrementándose en pasos de 1.0 mN.

Resultados y discusión

La composición química de los recubrimientos de Ti-B-N fue calculada por EDS y sus diferentes posiciones en el diagrama ternario Ti-B-N son mostradas en la Fig. 1 [14]. La muestra TiBN-M1 quedó localizada prácticamente sobre la línea que une a las fases TiB₂ y TiN en el sistema ternario Ti-B-N. En la Tabla 1 se muestra el valor de la composición química de cada elemento y la proporción de cada fase, cuya fracción de fase relativa fue calculada a partir de la estequiometría de la composición química. Para la primera muestra, la fase dominante es TiB₂ con 64.9 %, la cual va disminuyendo conforme aumentamos el flujo de gas de nitrógeno hasta un valor

mínimo de 25.0 % (para la muestra TiBN-M4), incrementándose nuevamente un poco para la muestra TiBN-M5. Por otro lado, las proporciones de las fases de BN y TiN oscilan entre 27.8 y 34.9 % y 35.1 y 42.7 %, respectivamente.

Muestra	F _{Ar} (sccm)	F _N (sccm)	At % Ti	At % B	At % N	Fracción de fase relativa		
						TiB ₂	BN	TiN
TiBN-M1	25	0	37.89	48.95	13.16	64.9	0.0	35.1
TiBN-M2	25	5	30.70	41.87	27.43	35.4	27.8	36.8
TiBN-M3	25	10	30.25	37.70	32.05	27.2	31.3	41.5
TiBN-M4	25	15	28.93	37.75	33.32	25.0	34.9	40.1
TiBN-M5	25	20	31	37.41	31.59	28.0	29.3	42.7

Tabla 1. Composición química y fracción de fase relativa de las cinco muestra.

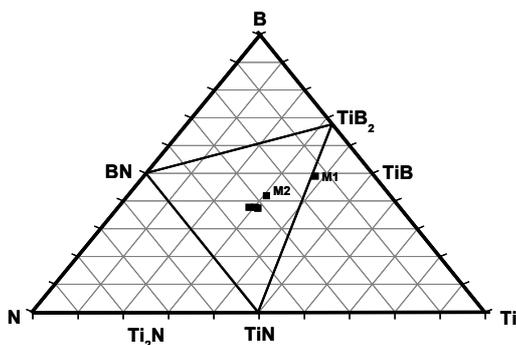


Fig1. Diagrama ternario Ti-B-N

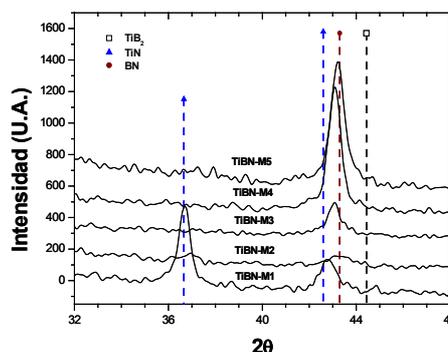


Fig 2. Patrones de DRX de las cinco muestras

En la Fig. 2 se presentan los patrones de difracción de rayos X de todas las muestras. Los patrones de difracción mostrados son una mezcla de las fases TiN, BN y TiB₂. La fase TiB₂ normalmente se presenta como una fase amorfa, por lo que no esperamos encontrarla en estos patrones de difracción. Las líneas verticales representan los picos de difracción de referencia de las fases cristalinas fcc-TiN (JADE PDF-card # 38-1420), fcc-BN (JADE PDF-card # 25-1033) y hex-TiB₂ (JADE PDF-card # 35-0741). En los patrones de difracción de rayos X para las muestras TiBN-M3 a TiBN-M5 se observa un pico creciente en esa dirección, que coincide con el plano (111) de difracción de la fase BN. La primera muestra no presenta la fase fcc-BN, tal y como se encontró por el cálculo de estequiometría realizado para obtener las fases relativas. Cuando el flujo de nitrógeno es suministrado (muestras TiBN-M2 y TiBN-M3), comienza a aparecer la fase BN. Además se aprecia que conforme el flujo de gas de nitrógeno va en aumento, la fase cristalina de TiN va desapareciendo y se va formando la fase cristalina de BN. En la

Tabla 2 se muestran las propiedades mecánicas obtenidas por micro y nano-indentación, así como el espesor de cada muestra. La nanodureza y el modulo elástico de las muestras fueron obtenidas por mediciones de nanoindentación (usando un Triboscope de Hysitron), resultando que la muestra con mayor nano-dureza y modulo elástico fue TiBN-M1 con 23.52 y 217.82 GPa, respectivamente, donde la fase dominante es la de TiB₂. La segunda muestra con mejores propiedades fue la TiBN-M4, donde la fase dominante es TiN. Los valores de dureza de toda la serie están en el rango de 6.61 a 23.52 GPa, mientras que los del modulo elástico están entre 116.31 y 217.82 GPa. El comportamiento de la nano-dureza es muy similar al del modulo elástico. Los incrementos y disminuciones alternados de nano-dureza y modulo elástico para todas las muestras pueden ser atribuidos a la combinación de las fases hexagonal y cúbica del BN, donde la fase hex-BN se encuentra presente como una fase amorfa.

Muestra	Espesor	Modulo de	Nano-Dureza	Micro-Dureza
TiBN-M1	1.45	217.82	23.52	16.07±0.73
TiBN-M2	1.552	116.31	6.61	3.54±0.21
TiBN-M3	1.444	191.68	19.01	20.83±2.19
TiBN-M4	1.348	209.68	23.11	19.95±2.13
TiBN-M5	1.350	151.79	12.31	3.88±0.08

Tabla 2. Composición química y fracción de fase relativa de las cinco muestra.

La primer muestra, al no tener BN y contar con dos fases duras (fcc-TiN y hex-TiB₂), resulto ser la más dura, así que el aumento en el flujo de nitrógeno trajo como consecuencia la disminución de las propiedades mecánicas, ya que sólo para el valor 15 sccm en flujo de nitrógeno, se logró igualar el valor de dureza obtenido sin flujo de este gas reactivo. Por lo tanto, de acuerdo al análisis anterior, podemos decir que la dureza y el modulo elástico de los recubrimientos es determinada por los cambios estructurales de la fase BN mostrada anteriormente en el patrón de difracción de rayos X donde, por ejemplo, la mayor parte de la fase de BN para la muestra TiBN-M2 es hexagonal.

Conclusiones

Se fabricaron recubrimientos duros de TiBN a partir de la técnica *dc* sputtering, obteniéndose espesores cercanos a 3.0 µm. A partir de la estequiometría de la composición química obtenida por EDS, se calcularon las fracciones de fase relativas, obteniéndose una mezcla de tres fases: TiN, BN y TiB₂. La fase TiB₂ esta presente como una fase amorfa en los patrones de difracción de rayos X. Conforme el

flujo del gas de nitrógeno se incrementa, la fase de TiN va transformándose en una fase amorfa, quedando así solo fase cristalina de fcc-BN. La muestra con mayor nanodureza y módulo elástico fue TiBN-M1 con 23.52 y 217.82 GPa, respectivamente, donde la fase dominante es la de TiB₂. Los incrementos y disminuciones alternados de nanodureza y módulo elástico para todas las muestras son atribuidos a la combinación de fases hexagonal y cúbica del BN.

Agradecimientos. Este trabajo fue apoyado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por medio del proyecto G33178-U. Los autores agradecen el apoyo de los auxiliares: Ing. Pedro García Jiménez, Ing. José Eleazar Urbina Álvarez y Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo.

Referencias

- [1] M.S. Wong, and Y.C. Lee, Surf. Coat. Technol., 194, 120-121 (1999).
- [2] C. Heau, R.Y. Fillit, F. Vaux, F. Pascaretti, Surf. Coat. Technol., 200 120.121 (1999).
- [3] R. Wiedemann, V. Weihnacht, H. Oettel, Surf. Coat. Technol., 302, 116-119 (1999).
- [4] P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, Surf. Coat. Technol., 131, 133-134 (2000).
- [5] L. Chaleix, J. Machet, Surf. Coat. Technol., 74, 91 (1997).
- [6] J.L. He, S. Miyake, Y. Setsuhara, Wear, 498, 249 (2001).
- [7] M.A. Baker, T.P. Mollart, P.N. Gibson, W. Gissler, J. Vac. Sci. Technol., 284, A 15 (2) (1997).
- [8] J.F. Pierson, F. Bertran, J.P. Bauer, J. Jolly, Surf. Coat. Technol., 906 142-144 (2001).
- [9] L. Maya, C.E. Vallet, J.N. Fiedor, J. Vac. Sci. Technol., 2007, A 15 (4) (1997).
- [10] C. Rebholz, H. Ziegele, A. Leyland, A. Matthews, J. Vac. Sci. Technol., 2851, A 16 (5) (1998).
- [11] C. Heau, N. Guillon, R.Y. Fillit, J. Machet, Surf. Coat. Technol., 60, 97 (1997).
- [12] C. Pfohl, K.-T. Rie, Surf. Coat. Technol., 911, 116-119 (1999).
- [13] C. Mitterer, P. Rodhammer, H. Stori, F. Jeglitsch, J. Vac. Sci. Technol., 2646, A 7 (4) (1989).
- [14] P. H. Mayrhofer, H. Willmann and C. Mitterer, Thin Solid Films, 174, 440 (2003).

Fuerzas de depleción con bases entrópicas

N. García-García⁽¹⁾, O. A. Hernández-Flores⁽²⁾, M. Mayorga⁽¹⁾

⁽¹⁾*Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México
Av. Instituto Literario 100 Ote. C. P. 50000.*

⁽²⁾*Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Apdo. Post. J-48, Puebla 72570, México.*

Resumen

Tomando como modelo una suspensión de partículas coloidales esféricas cargadas e impenetrables, analizamos la dinámica de partículas Brownianas interactuantes calculando el potencial de fuerza promedio entre un par de partículas coloidales: el cambio de signo asume un efecto entrópico. Analizamos los cambios en la energía interna, la entropía y la energía libre de Helmholtz dentro de un proceso isotérmico, al modificar tanto el potencial de interacción directo efectivo como la densidad de partículas coloidales.

Introducción

Las dispersiones de esferas cargadas coloidales son excelentes sistemas modelo de estudio y constituyen quizá, el modelo más simple de transición de fase congelamiento-fundición. Las aplicaciones físicas inmediatas son inmensas como lo son la cristalización de proteínas, geles, pinturas y medicamentos entre otros muchos más. Dentro de un sistema coloidal el solvente puede inducir una interacción promedio atractiva entre partículas coloidales [1], ésta se conoce como *interacción de depleción* [2] y es un efecto sólo y únicamente del solvente. A bajas concentraciones de las partículas del solvente las fuerzas son tradicionalmente descritas por el modelo de Asakura y Oosawa [1] el cual predice un comportamiento atractivo monótono del potencial de depleción, sin embargo, para altas densidades del soluto se encuentra en el potencial una barrera repulsiva y un comportamiento oscilatorio no predicha por el modelo tradicional y que sugiere la estabilización entrópica de la suspensión coloidal [3]. Nuestro sistema coloidal consta de esferas duras coloidales cargadas como soluto, un medio solvente viscoso y contraiones puntuales que crean la doble capa eléctrica haciendo que la interacción coulombiana se apantalle. En nuestro trabajo supondremos que los coloides son esféricos, cargados y la interacción descrita adecuadamente por un potencial repulsivo efectivo de esfera dura + Yukawa que en esencia es un potencial de interacción DVLO [4,5]:

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ A \frac{\exp(-br)}{r} & \sigma > r \end{cases} \quad (1)$$

en donde A y b son parámetros ajustables, r la distancia entre coloides y σ el diámetro de los coloides. De manera fundamental, el parámetro b se asocia a la longitud de apantallamiento y el parámetro A a la carga del coloide, ambos contienen la información del los contraiones.

La energía interna de las partículas coloidales en el nivel a pares se puede escribir aproximadamente como sigue:

$$U = \frac{3}{2} k_B T + \frac{\phi^{pp}(r)}{2} \quad (2)$$

en donde $3/2k_B T$ es la contribución de la energía cinética por partícula coloidal y $\phi^{pp}(r) = -k_B T \ln g(r)$ (*potencial de fuerza promedio*) la contribución de la energía potencial a un nivel de interacciones a pares. Como primera aproximación hacemos $\phi^{pp}(r) \approx \min \phi^{pp}(r) = U_m$. Por otra parte, usando el esquema de la termodinámica mesoscópica fuera de equilibrio [6] se obtiene, del postulado de Gibbs, la siguiente expresión para la entropía de las partículas coloidales:

$$S = S^{(1)} + S^{(2)} \quad (3)$$

en donde $S^{(1)}$ es la contribución de una partícula (ideal, que consideraremos constante en nuestros cálculos) y con

$$S^{(2)} = -\frac{1}{2} n k_B \int g(r) \ln g(r) r^2 dr \quad (4)$$

la contribución de dos partículas a la entropía, n es la densidad de número de las partículas coloidales.

Ahora bien, de la termodinámica clásica, un sistema no aislado que puede intercambiar energía con sus alrededores tiende a minimizar la energía libre de Helmholtz por partícula $F = U - TS$, básicamente debido a dos mecanismos: el incremento de la entropía S o por el decremento de la energía interna E .

La aparición de una barrera atractiva en el potencial de fuerza promedio se debe a efectos energéticos o bien a efectos entrópicos. En nuestro trabajo cuantificamos y comparamos los cambios macroscópicos de entropía y energía

$$\frac{\Delta F}{k_B T} = \frac{\Delta U}{k_B T} - \frac{\Delta S}{k_B} \quad (5)$$

de un estado termodinámico a otro cambiando alguna característica del solvente (o bien la densidad de partículas coloidales), con el fin de establecer si la atracción se maneja energética o entrópicamente[7].

Resultados y discusión

Calculamos la función de distribución radial $g(r)$ resolviendo numéricamente la ecuación de Ornstein-Zernike usando la cerradura HNC a diferentes densidades ρ^* de las partículas coloidales y temperaturas T^* (cantidades sin dimensiones) a b constante; el proceso es isotérmico por lo que la variación en T^* es sobre la profundidad del potencial efectivo entre coloides, es decir, se modifica el solvente. Las $g(r)$ se muestran en las figuras 1 y 3, esta última presenta los máximos en el punto de contacto, es decir, existe una mayor probabilidad de encontrar un par de partículas coloidales a una distancia de separación de un diámetro de las partículas coloidales. En la figura 1 mostramos varios estados del sistema en los cuales ya se presenta una interacción promedio atractiva (figura 2).

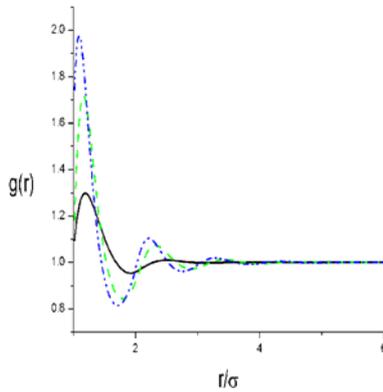


Figura 1: Función de distribución radial para diferentes estados termodinámicos: $-T^* = 1.05$, $\rho^* = 0.18$, $-T^* = 0.32$, $\rho^* = 0.28$, $-T^* = 0.40$, $\rho^* = 0.32$.

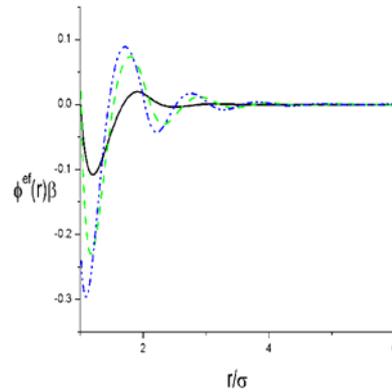


Figura 2: Potencial de fuerza promedio, para los estados termodinámicos de la figura 1. Se encuentran los siguientes valores para la energía y la entropía: $-U_m = -0.11$, $S^{(2)} = -0.32$; $-U_m = -0.21$, $S^{(2)} = -0.94$; $-U_m = -0.30$, $S^{(2)} = -1.32$.

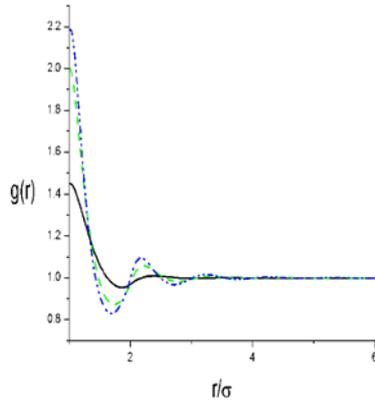


Figura 3: Función de distribución radial para diferentes estados termodinámicos:
 $-T^* = 2.75, \rho^* = 0.17$; $-T^* = 0.95, \rho^* = 0.28$,
 $-T^* = 0.66, \rho^* = 0.32$.

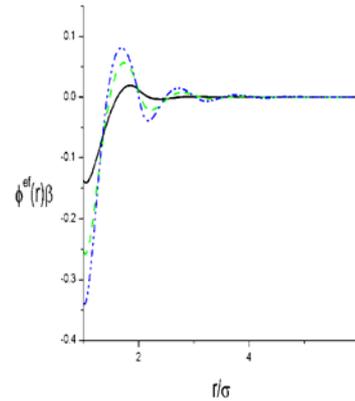


Figura 4: Potencial de fuerza promedio, para los estados termodinámicos de la figura 3. Se encuentran los siguientes valores para la energía y la entropía: $-U_m = -0.14, S^{(2)} = -0.35$;
 $-U_m = -0.26, S^{(2)} = -0.92$; $-U_m = -0.34, S^{(2)} = -1.33$.

La tabla 1 muestra los resultados de las diferencias de la energía y la entropía con respecto a la condición $T^* = 0.15, \rho^* = 0.32$ ($U_m = -0.32, S^{(2)} = 1.62$), la contribución de la entropía a la energía libre de Helmholtz es considerablemente mayor que la contribución de la energía interna.

T^*	ΔU_m	$\Delta S^{(2)}$	ΔF
0.15	-	-	-
0.30	0.03	-0.27	0.30
0.66	-0.02	-0.28	0.26

Tabla 1 Cambios en la energía y la entropía con respecto a la condición $T^* = 0.15, \rho^* = 0.32$ ($U_m = -0.32, S^{(2)} = 1.62$). La interacción atractiva promedio se maneja entrópicamente.

Conclusiones

Se ha cuantificado la entropía y la energía interna en cambios de las propiedades del solvente y se ha mostrado que la interacción promedio atractiva se

maneja entrópicamente, por supuesto esto es una primera aproximación, por lo que mejores aproximaciones de la energía interna deberán realizarse así como un cálculo mas detallado de la contribución de la entropía ideal $S^{(I)}$.

Agradecimientos. N.G-G agradece a CONACyT por la beca-tesis bajo el proyecto J-33080 y O.A.H-F agradece a CONACyT por la beca doctoral.

Referencias

- [1] S. Asakura and F. Oosawa, *J. Chem. Phys.* **22** (1954) 1255; A. P. Gast, C. K. Hall and W. B. Russel, *J. Colloid. Interf. Sci.* **96** 251 (1983).
- [2] D. Frenkel, *Physica A* **313** (2002) 1-31.
- [3] J. C. Crocker, J. A. Matteo, A. D. Dinsmore, and A. G. Yodh, *Phys. Rev. Lett.* **82** 4352 (1999).
- [4] S. Auer and D. Frenkel, *J.Phys.:Condens. Matter* **14** (2002) 7667-7680.
- [5] Jacob N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, University of California, Santa Barbara California, USA, (1991) pp 26-31.
- [6] M. Mayorga, Lorena Romero-Salazar and J. M. Rubí, *Physica A* **37** (2002) 297-314.
- [7] D. Frenkel, *Physica A* **263** (1999) 26-38.

Propiedades electrónicas del ácido 2-acriloilaminoetilfosfónico: un estudio ZINDO vs. Hartree-Fock

D. García Toral¹, Z. Lazcano Ortiz², E. Chigo Anota^{2,3} y J. F. Rivas Silva^{4,5}

¹Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas. BUAP, C. U., 72570, Puebla, México.

²Facultad de Ingeniería Química, BUAP, C.U., 72570, Puebla, México.

³Posgrado en Ciencias Químicas- Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, Blvd. 14 Sur 6301, C. P. 72570, Puebla, México.

⁴Instituto de Física "LRT" Apdo. Postal J-48, C.U., 72570, BUAP.

⁵INAOE, Coordinación de Óptica, Apdo. Postal 51 y 216, Puebla, México.

Resumen

Se estudia la optimización de la geometría de la molécula del ácido 2-acriloilaminoetilfosfónico (2-AAEP) como monómero, y su interacción con los iones metálicos Ni^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} . El estudio se realiza a través de cálculos semiempíricos con el programa semiempírico ZINDO contenido en el software de Cerius²[1]. Este cálculo se compara con el método Hartree-Fock (HF) usando las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G contenidas en el programa molecular GAUSSIAN 98[2].

Introducción

Una de las importantes aplicaciones de los quelatos es la purificación del agua contaminada con iones metálicos[3]; otras aplicaciones de igual importancia aparecen en la medicina y la agricultura[4]. Como referencia de recientes investigaciones, se pueden mencionar algunos cálculos semiempíricos realizados sobre quelatos de iones metálicos. Como ejemplo se menciona el trabajo de la caracterización y estudio teórico de quelatos del 3-deoxy-D-erythrohexos-2-ulosebis (thiosemicarbazone) con Cu (II), que tiene aplicaciones en la medicina al ser un agente antiviral, antitumoral y antiinflamatorio[4]. Experimentalmente esta sustancia es caracterizada en solución por métodos espectroscópicos.

Por otro lado, se tienen estudios de la conformación del ácido p-metacrililaminofenilarsenico (p-MAPHA) que son determinados a través de mecánica molecular (MM) y cálculos DFT/B3LYP, así como algunos estudios con efectos de solvatación. También se estudia la absorción óptica molecular obtenida con diferentes medios de solvente. Los detalles de la estructura de la molécula p-MAPHA son conocidos y considerados dentro de importantes aplicaciones, como

mejorar la capacidad selectiva de algunos tipos de electrolitos que actúen con iones metálicos de interés [5]. El objetivo principal de este trabajo es estudiar la optimización de la geometría de la molécula ácido 2-AAEP, proponiendo el intercambio del arsénico propuesto en el trabajo [5] por el átomo de fósforo, y estudiar así dicha molécula para su utilización en la captura de los iones metálicos de Ni^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} bajo la metodología de la mecánica cuántica, comparando energías de reacción y energías de absorción óptica [6], entre la teoría semiempírica ZINDO y la teoría Hartree-Fock (método ab-initio) [7].

Metodología

Semiempírica

En un primer paso al estudiar la conformación del ácido 2-AAEP como molécula sola, se genera su conformación estable bajo el método de la mecánica molecular. Posteriormente se realiza un cálculo más refinado basado en la Mecánica Cuántica, a través del programa semiempírico ZINDO (Zerner Intermediate Neglect of Differential Overlap) contenido en el software de Cerius²[1]. La base de este método es la solución de la ecuación de Hartree-Fock que proviene del principio variacional de una manera simplificada, haciendo uso de parámetros semiempíricos.

Ab-initio

Para ello se introducen las coordenadas espaciales de la molécula obtenidas de la mecánica molecular, así como la carga y la multiplicidad del sistema. Escogiendo el método de Hartree-Fock con un conjunto base estándar para el cálculo de la estructura electrónica, usando una combinación lineal de funciones gaussianas para formar los orbitales atómicos. Las bases utilizadas son STO-3G, 3-21G, 6-31G contenidas en el programa molecular GAUSSIAN 98 en el cual nos apoyamos para realizar los cálculos. Los resultados se muestran en las siguientes tablas:

Método ZINDO	Energía de Reacción (u. a.)	Energía de Absorción óptica (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
Mono- Ni^{+2}	-1.866894	9.248	-8.16	1.088
Mono- Cu^{+2}	-2.037321	13.056	-8.4329	4.624
Mono- Zn^{+2}	-2.081536	9.792	-5.712	4.08

Tabla 1. Energías de absorción óptica y de reacción, así como las energías de los orbitales HOMO y LUMO para el monomero- Ni^{+2} , monomero- Cu^{+2} y monomero- Zn^{+2} , con la metodología semiempírica.

Método HF	Energía de Reacción (u. a.)	Energía de Absorción óptica (eV)	HOMO (e. V.)	LUMO (eV)
STO-3G				
Mono-Ni ⁺²	-7.3858	7.9225	-5.0956	2.8268
Mono-Cu ⁺²	-1.4217	9.5069	-3.9619	5.5449
Mono-Zn ⁺²	-2.1022	7.6249	-3.0132	4.6117

Tabla 2. Energías de absorción óptica y de reacción, así como las energías de los orbitales HOMO y LUMO para el monomero-Ni⁺², monomero-Cu⁺² y monomero-Zn⁺² con la metodología HF y la base STO-3G.

Método HF	Energía de Reacción (u. a.)	Energía de Absorción Óptica (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
3-21G				
Mono-Ni ⁺²	-6.4418	-9.7656	-9.1840	0.5815
Mono-Cu ⁺²	-3.899	13.518	-11.4961	2.0220
Mono-Zn ⁺²	-1.1555	10.5992	-10.0857	0.5135

Tabla 3. Energías de absorción óptica y de reacción, así como las energías de los orbitales HOMO y LUMO para el monomero-Ni⁺², monomero-Cu⁺² y monomero-Zn⁺² con la metodología HF y la base 3-21G.

Método HF	Energía de Reacción (u. a.)	Energía de Absorción Óptica (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
6-31G				
Mono-Ni ⁺²	-6.3196	10.1831	-9.7038	0.47926
Mono-Cu ⁺²	-	-	-	-
Mono-Zn ⁺²	-1.0453	10.9583	-10.6912	0.2671

Tabla 4. Energías de absorción óptica y de reacción, así como las energías de los orbitales HOMO y LUMO para el monomero-Ni⁺², monomero-Cu⁺² y monomero-Zn⁺² con la metodología HF y la base 6-31G.

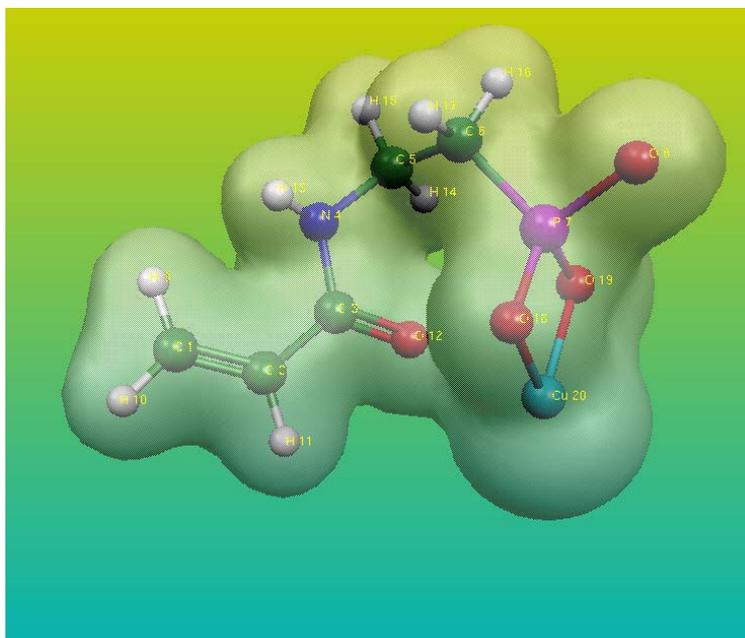


Figura 1. Densidad electrónica para el monomero-Cu⁺².

Resultados y discusión

El interés de realizar los cálculos a nivel de HF se debe a que es el método *ab initio* fundamental, y sus resultados sirven de punto de comparación con cualquier otro método. Por otra parte el ZINDO es aplicable aún para sistemas donde todos los *ab initio* tienen problemas debido al gran número de átomos posibles. De allí la importancia de la comparación de esos dos métodos. Con las dos metodologías mencionadas se calcularon las energías de optimización del quelato ácido 2-AAEP como molécula en interacción con los iones metálicos Ni⁺², Cu⁺² y Zn⁺². Posteriormente se calculó la energía de reacción ($E_r = E(\text{energía del quelato}) - E(\text{energía de cada uno de sus componentes del quelato})$) para los diferentes casos.

Al continuar con el estudio de la optimización de cada uno de los quelatos estudiados, se determinan los valores de las energías de los orbitales frontera HOMO y LUMO de cada uno de ellos, siendo los orbitales 2Py y 2Px del carbón lo que contribuyen a su formación en ambos casos, pero los orbitales s del Cu⁺² tiene una gran contribucion a la formación del HOMO. Por lo que al calcular la diferencia de energía entre estos orbitales, se obtiene la energía de absorción óptica, bajo la aproximación de Koopmans. Los resultados obtenidos usando el método HF usando

las bases antes mencionadas determinan resultados concordantes con respecto a la energía de absorción óptica.

Conclusiones

De acuerdo con los cálculos realizados usando ZINDO del monómero del ácido 2-AAEP como molécula, se tiene el quelato más estable con el ion de Zn^{+2} , en comparación con los otros iones metálicos como el Ni^{+2} y Cu^{+2} . Y donde al calcular la energía de absorción óptica, la mayor obtenida de los diferentes quelatos fue con el ión de Cu^{+2} .

Los resultados obtenidos bajo la teoría HF nos demuestran cierta concordancia con lo obtenido anteriormente, en especial para la energía de absorción óptica. Para la energía de reacción obtenemos resultados contrarios, obteniendo que el quelato más estable se tiene con el ion Ni^{+2} (Tabla 2 y 3), esto se debe posiblemente a los efectos de la relajación y correlación electrónicas que dicha aproximación no considera adecuadamente, siendo necesario un estudio con mejor aproximación que sí tome en cuenta dicho efecto, como CIS o DFT.

Los cálculos a futuro a realizar consistirán en la comparación de las metodologías ya mencionadas pero conteniendo moléculas de agua también..

Agradecimientos. Al Centro de Computo del Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas” de la BUAP; por las facilidades otorgadas para la realización de dicho trabajo.

Referencias

- [1] Cerius², Versión 4.0, *Molecular Simulation*, Inc., San Diego, CA, 1999.
- [2] GAUSSIAN-98, Revision A.3, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [3] Z. S. Nurkeeva, K. V. Baimagambetov, V. B. Sigitov, and E. E. Ergozhin, *Polym Sci USSR* **34**(4), 332 (1992).
- [4] S. Signorella, C. Palopoli, A. Frutos and G. Escandar, *Can. J. Chem.* **77**, 1492 (1999).
- [5] J. M. Hernández, Ana M. Herrera, J. García-Serrano, and J. F. Rivas Silva, *Int. J. Quantum Chem.* **88**, 342 (2002).
- [6] D. García Toral and J. F. Rivas Silva, por publicarse.
- [7] E. Chigo Anota, Tesis de Maestría en Ciencias (Física), BUAP (2000) y demás referencias citadas allí.

Probando la estructura de sabor de leptones y quarks en el modelo THDM-III vía decaimientos de los bosones de Higgs

J.L. Díaz-Cruz^(a), M. Gómez-Bock^(b) y A. Rosado^(b).

^(a) *Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, BUAP. Apdo. Postal 1364, C.P. 72000 Puebla, Pue., México.*

^(b) *Instituto de Física, BUAP. Apdo. Postal J-48, Col. San Manuel C.P. 72570 Puebla, Pue., México.*

Resumen

Al proponer una estructura específica para las matrices de masas de los fermiones en el modelo general de dos dobletes de Higgs, se predicen los acoplamientos permitidos *Higgs-fermión*, incluyendo los que violan sabor. En este trabajo derivamos las formas explícitas de estos acoplamientos en los sectores de leptones cargados y de quarks, usando como *ansatz* una matriz de masa hermitiana con textura de cuatro ceros. Analizamos en detalle la dependencia de las anchuras y de las razones de decaimiento de los bosones de Higgs en los parámetros involucrados del modelo basado en el *ansatz* de la matriz de masa con textura de cuatro ceros.

Introducción

El objetivo del trabajo es calcular las anchuras de decaimiento de los bosones neutros de Higgs usando un Ansatz para la matriz de masa, modelo que permite procesos que violan sabor. En el ME las FCNC están excluidas para leptones, sin embargo, si bien es cierto que son procesos muy suprimidos, no son necesariamente excluidos, incluso pueden representar procesos dominantes a energías mayores. El estudio de este tipo de procesos contribuirá en la resolución de incógnitas importantes dentro del mundo de las partículas elementales, como son: el problema de la masa y el problema de la asimetría bariónica, que establecidos así, su significado puede ser muy amplio, pero son cuestiones que pueden ser abordadas desde distintos ángulos. Uno de ellos es establecer la estructura de la simetría del sabor de las partículas elementales, para lo cual se requiere conocer sus límites, sus formas de rompimiento y las condiciones a las que se da. Por esto es necesario examinar los posibles modos de acoplamiento que violen esta simetría.

En el ME el cambio de sabor está permitido dentro de una misma familia a través de las corrientes cargadas que cambian sabor (FCCC). También se permiten algunos procesos de cambio de sabor con corrientes neutras (FCNC), pero sólo en quarks. Estas restricciones, que de hecho ocurren en la naturaleza, no son del todo comprendidas. El modelo que presentamos, se enmarca dentro del modelo general de 2 dobletes de Higgs (THDM). Este modelo introduce dos dobletes de Higgs para dar lugar al rompimiento espontáneo de la simetría (SSB)[1]. Sin embargo, además de

que se generan más partículas escalares, un lagrangiano con estos términos no restringe las Corrientes Neutras que Cambian Sabor (FCNC). Con la finalidad de no contradecir los resultados experimentales las FCNC deben restringirse al determinar la forma de las matrices de Yukawa, en la versión III del modelo. Esto se hace utilizando un Ansatz de textura de 4 ceros para la forma de las matrices de masa, las cuales al mismo tiempo toman en cuenta la jerarquía de las masas de los fermiones y sus ángulos de mezcla [3,4]. En la primera parte del trabajo establecemos la forma de los acoplamientos que se desprenden de los lagrangianos para los Higgs neutros utilizando el Ansatz del modelo. En la segunda parte, reportamos los resultados de los anchos de decaimiento utilizando los acoplamientos obtenidos, de los cuales únicamente exponemos los más relevantes. En la parte 3, se concluye sobre los resultados obtenidos

1. Cálculo de los acoplamientos del Higgs utilizando el Ansatz

Partiendo de las formas del lagrangiano de Yukawa para leptones

$$L_y^l = Y_{1ij}^l \bar{L}_i \phi_1 l_{Rj} + Y_{2ij}^l \bar{L}_i \phi_2 l_{Rj} \quad (1)$$

y para los quarks

$$L_y^q = Y_{1ij}^u \bar{Q}_{Li} \phi_1 u_{Rj} + Y_{2ij}^u \bar{Q}_{Li} \phi_2 u_{Rj} + Y_{1ij}^d \bar{Q}_{Li} \phi_1 d_{Rj} + Y_{2ij}^d \bar{Q}_{Li} \phi_2 d_{Rj} \quad (2)$$

donde los índices i,j son índices de familia: $i,j = 1,2,3$. Se desarrollan estas expresiones en términos de los campos neutros y cargados de Higgs. Después del rompimiento de la simetría electrodébil, usando dos dobletes de Higgs la matriz de masa queda expresada en términos de las de Yukawa

$$M_f = \frac{1}{\sqrt{2}} (v_1 Y_1^f + v_2 Y_2^f) \quad (3)$$

El Ansatz para la matriz de masa se toma de 4 texturas (4 ceros, 2 para leptones y 2 para quarks) [3]

$$M_f = \begin{pmatrix} 0 & C_f & 0 \\ C_f & \tilde{B}_f & B_f \\ 0 & B_f & A_f \end{pmatrix}, \quad (4)$$

La jerarquía de las masas es reproducida tomando los valores de los elementos de las matrices de forma que, $|A_f| \gg |\tilde{B}_f|, |B_f|, |C_f|$. Podemos escribir los términos del lagrangiano en términos de una sola de las matrices de Yukawa (Y_2^f) y la matriz diagonal de masa usando (3). La rotación que diagonaliza a la matriz de masa del Lagrangiano es de la forma

$$\bar{M} = O^T P M P^\dagger O$$

Donde las matrices P extraen las fases complejas de la matriz y la matriz ortogonal O la diagonaliza, usando los cálculos dados en [2].

Entonces, al aplicarla a todos los términos del lagrangiano las matrices de Yukawa también se rotan por, sin embargo, no se diagonalizan. Encontrándose que el lagrangiano para leptones cargados es de la forma

$$\begin{aligned}
L_Y^l &= \frac{g}{2} \left(\frac{m_i}{m_W} \right) \bar{l}_i \left[\frac{\cos \alpha}{\cos \beta} \delta_{ij} + \frac{\sqrt{2} \sin(\alpha - \beta)}{g \cos \beta} \left(\frac{m_W}{m_i} \right) \tilde{Y}_{2ij}^l \right] l_j H^0 \\
[2] \quad &+ \frac{g}{2} \left(\frac{m_i}{m_W} \right) \bar{l}_i \left[-\frac{\sin \alpha}{\cos \beta} \delta_{ij} + \frac{\sqrt{2} \cos(\alpha - \beta)}{g \cos \beta} \left(\frac{m_W}{m_i} \right) \tilde{Y}_{2ij}^l \right] l_j h^0 \\
&+ \frac{ig}{2} \left(\frac{m_i}{m_W} \right) \bar{l}_i \left[-\tan \beta \delta_{ij} + \frac{\sqrt{2}}{g \cos \beta} \left(\frac{m_W}{m_i} \right) \tilde{Y}_{2ij}^l \right] \gamma^5 l_j H^0
\end{aligned} \tag{5}$$

En general tenemos dos tipos de fermiones: los tipo-u y los tipo-d. En el caso leptónico los leptones cargados son del tipo-d y los neutrinos son del tipo-u. Se considera, en éste modelo, a los neutrinos sin masa y por lo tanto sin parte derecha. En el caso de los quarks ambos tipos de quarks se acoplan con los Higgs por lo que el lagrangiano tiene el doble de términos que el leptónico.

$$\begin{aligned}
I_Y^q &= \frac{g}{2} \left(\frac{m_d}{m_W} \right) \bar{d} \left[\frac{\cos \alpha}{\cos \beta} \delta_{dd'} + \frac{\sqrt{2} \sin(\alpha - \beta)}{g \cos \beta} \left(\frac{m_W}{m_d} \right) \tilde{Y}_{2dd'}^d \right] d' H^0 \\
&+ \frac{g}{2} \left(\frac{m_d}{m_W} \right) \bar{d} \left[-\frac{\sin \alpha}{\cos \beta} \delta_{dd'} + \frac{\sqrt{2} \cos(\alpha - \beta)}{g \cos \beta} \left(\frac{m_W}{m_d} \right) \tilde{Y}_{2dd'}^d \right] d' h^0 \\
&+ \frac{ig}{2} \left(\frac{m_d}{m_W} \right) \bar{d} \left[-\tan \beta \delta_{dd'} + \frac{\sqrt{2}}{g \cos \beta} \left(\frac{m_W}{m_d} \right) \tilde{Y}_{2dd'}^d \right] \gamma^5 d' A^0 \\
&+ \frac{g}{2} \left(\frac{m_u}{m_W} \right) \bar{u} \left[\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \delta_{uu'} - \frac{\sqrt{2} \sin(\alpha - \beta)}{g \sin \beta} \left(\frac{m_W}{m_u} \right) \tilde{Y}_{2uu'}^u \right] u' H^0 \\
&+ \frac{g}{2} \left(\frac{m_u}{m_W} \right) \bar{u} \left[\frac{\cos \alpha}{\sin \beta} \delta_{uu'} - \frac{\sqrt{2} \cos(\alpha - \beta)}{g \sin \beta} \left(\frac{m_W}{m_u} \right) \tilde{Y}_{2uu'}^u \right] u' h^0 \\
&+ \frac{ig}{2} \left(\frac{m_u}{m_W} \right) \bar{u} \left[-\cot \beta \delta_{uu'} + \frac{\sqrt{2}}{g \sin \beta} \left(\frac{m_W}{m_u} \right) \tilde{Y}_{2uu'}^u \right] \gamma^5 u' A^0
\end{aligned} \tag{6}$$

donde $u, u' = u, c, t$ y $d, d' = d, s, b$.

El primer término del acoplamiento que es proporcional a $\delta_{ff'}$, reproduce el acoplamiento dado para el Modelo Estándar Mínimo Supersimétrico (MSSM), el cual utiliza el dos dobletes de Higgs para establecer el SSB [5], mientras que el término

proporcional a $\tilde{\gamma}_2^f$ denota la contribución extra que se obtiene por el modelo que estamos considerando. Se puede demostrar que tomando límites apropiados [2], los acoplamientos aquí obtenidos se reducen a los obtenidos por Cheng-Sher [3]

$$\left(\tilde{\gamma}_2^f\right)_{ij} = \frac{\sqrt{m_i m_j}}{v} \tilde{\chi}_{ij} = \frac{\sqrt{m_i m_j}}{v} \chi_{ij} e^{i\theta_{ij}} \quad (7)$$

2. Razones de decaimiento para los bosones de Higgs

A partir de las ecuaciones (5), (6) y (7), se obtienen las formas de los acoplamientos en términos del parámetro del modelo, $\tilde{\chi}_{ij}$. Con la finalidad de obtener resultados numéricos tomaremos, en la ecuación (7), $\theta_{ij} = 0$ y π , variando $0 \leq \chi_{ij} \leq 1$. En los cálculos para los anchos de decaimiento del Higgs más ligero, exploramos este intervalo de posibles valores para el parámetro del modelo $\tilde{\chi}_{ij}$; para determinar cómo esto repercute en los procesos de leptones y quarks, incluyendo violación de sabor. En las gráficas se hace la comparación con los valores dados para $\tilde{\chi}_{ij} = 0$, donde obtenemos directamente los términos del MSSM, con la de algunos valores representativos en el intervalo de valores posibles del parámetro $\tilde{\chi}_{ij}$, donde los valores extremo serían para $\chi = 1$ con $\theta = 0, \pi$; de modo que se hacen patentes las posibles correcciones del modelo. Se toma la masa del higgs ligero, h^0 , en 120 GeV y la relación de los ángulos α y β como $\alpha - \beta = -\pi/4$.

Los procesos de quarks considerados, son los de la segunda familia; los de la primera familia no darían contribuciones importantes y los de la tercera no están permitidos por restricciones cinemáticas. En las figuras 1 y 2 se muestran respectivamente los procesos $h^0 \rightarrow bb$ y $h^0 \rightarrow cc$, apreciándose las correcciones que aporta el modelo y la dependencia con el ángulo relacionado con el SSB, $\tan\beta$. Los valores máximos posibles de $\tilde{\chi}_{ij}$ dan las diferencia más significativas con respecto del MSSM, y aún más para $\tan\beta < 10$. En el caso de los leptones cargados, los procesos que darían contribución, $h^0 \rightarrow \mu\mu$ y $h^0 \rightarrow \tau\tau$, tienen el mismo acoplamiento que los quarks de tipo-d, por lo que el comportamiento de las correcciones al MSSM es el mismo.

En las figuras 3 y 4 se muestran los resultados para el caso de violación de sabor, y en este caso la comparación se hace con respecto al proceso más significativo sin violación de sabor. La figura 3 corresponde al caso de violación de sabor en quarks, con el proceso $h^0 \rightarrow sb$, el cual se compara con el proceso $h^0 \rightarrow bb$. La figura 4 corresponde al caso de violación de sabor en leptones, con el proceso $h^0 \rightarrow \mu\tau$, el cual se compara con el proceso $h^0 \rightarrow \tau\tau$.

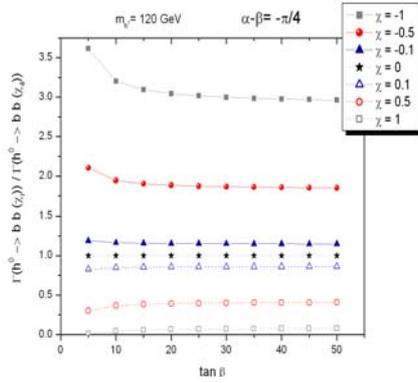


Fig 1. Ancho de decaimiento $h^0 \rightarrow bb$, con respecto a $\tan\beta$, $m_h=120\text{GeV}$ para distintos valores del parámetro del modelo, χ .

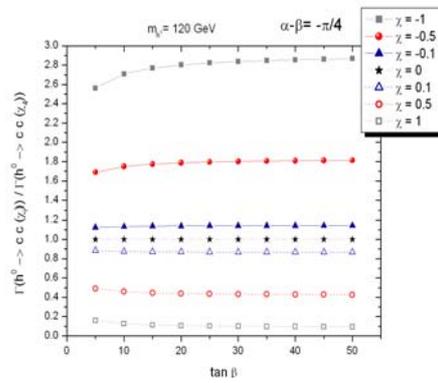


Fig 2. Ancho de decaimiento $h^0 \rightarrow cc$, con respecto a $\tan\beta$, $m_h=120\text{GeV}$ para distintos valores del parámetro del modelo, χ .

Para procesos con violación de sabor, la comparación se hace sobre el valor del proceso sin violación de sabor más pesado. También se observa que el comportamiento de la diferencia entre el MSSM y el modelo utilizado en este trabajo es el mismo, debido a que son procesos con el mismo tipo de fermiones.

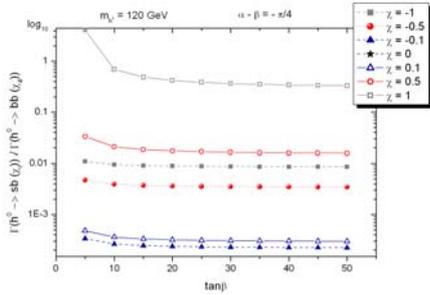


Fig 3. Ancho de decaimiento $h^0 \rightarrow sb$ con respecto a $\tan\beta$ con $m_h=120\text{GeV}$ para distintos valores del parámetro del modelo,

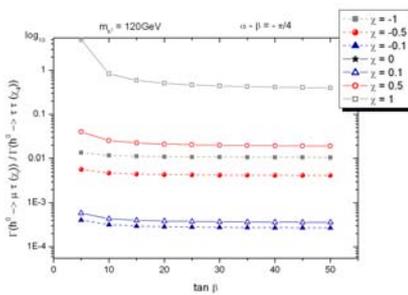


Fig 4. Ancho de decaimiento $h^0 \rightarrow \mu\tau$ con respecto a $\tan\beta$, $m_h=120\text{GeV}$ para distintos valores del parámetro del

3. Conclusión

La conclusión principal de éste trabajo es la siguiente: Para determinados valores de los parámetros del modelo considerado en este trabajo, encontramos que las predicciones para las anchuras de decaimiento del bosón de Higgs neutro más ligero a dos fermiones podrían diferir hasta en un 250% de las predicciones

correspondientes obtenidas con el MSSM. Este resultado se obtiene para valores máximos del parámetro, χ , del modelo y para $\tan\beta < 10$, disminuyendo la diferencia, hasta reproducir el MSSM, conforme se disminuye el valor del parámetro.

Referencias

- [1] J. F. Gunion, H.E. Haber, G. Kane and S. Dawson. *The Higgs Hunter's Guide*. Addison-Wesley Publishing Company 1990.
- [2] J.L. Díaz-Cruz, R. Noriega-Papaqui, A. Rosado. *Phys. Rev.* **D69** (2004)
- [3] T.P. Cheng y M. Sher, *Phys. Rev.* **D 35** 3484 (1987).
- [4] H. Fritzsch y Z.Z. Xing, *Phys. Lett.* **555**, 63 (2003).
- [5] J. F. Gunion and H. E. Haber. Higgs Bosons in Supersymmetric Models. *Nucl. Phys B* (1984).

Fóresis de esferas duras coloidales

O. A. Hernández-Flores

Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Post. J-48, Puebla 72570, México.

Resumen

Utilizando la termodinámica mesoscópica fuera de equilibrio (TMFE), se realiza un estudio teórico de los fenómenos de difusiofóresis (gradientes de concentración) y termofóresis (gradientes de temperatura) en una dispersión de macropartículas (solute) esféricas, impenetrables y de tamaño uniforme, inmersas en un medio continuo (solvente) de viscosidad $\tilde{\eta}$. Se encuentran expresiones de los coeficientes de difusión colectivo y térmico.

Introducción

El sistema de esferas duras (ED) es el sistema de referencia por excelencia, es la idealización de un algún sistema físico: las partículas constitutivas son esféricas e impenetrables. La literatura científica abordando el tema es inmensa, desde fenómenos de nucleación, vitrificación y cristalización^{1, 2} hasta sistemas granulares y coloides. Ni en la naturaleza, ni en el laboratorio es posible encontrar un sistema de ED, sin embargo, el paradigma tiene en las esferas duras coloidales su más cercano representante. Las esferas duras coloidales son partículas dispersas estabilizadas estericamente en un solvente no polar con un índice de refracción semejante al de los coloides y en consecuencia la supresión de la atracción de Van der Waals y las repulsiones electrostáticas. Por supuesto, la interacción entre partículas coloidales creadas experimentalmente es aproximadamente de ED, sin embargo, el tamaño de los coloides dicta la interacción³: entre mayor el tamaño del coloide más cercana la interacción estática directa entre coloides al modelo ED. La estabilización eléctrica de las partículas dispersas no es un mecanismo eficiente para crear esferas duras coloidales.

Asumiremos una dispersión coloidal compuesta por ED fuera de equilibrio, esto es, existen inhomogeneidades tanto en la concentración de coloides así como en la temperatura del solvente: ambos fenómenos inducen la migración de partículas. El solvente se considera continuo de viscosidad $\tilde{\eta}$. La migración debida a que la concentración no sea homogénea es un fenómeno conocido desde hace mucho tiempo y ampliamente estudiado, en particular en física de coloides se le denomina *difusioforesis*, mientras que la migración inducida por la inhomogeneidad en la temperatura, dependiendo del área de estudio, se le denomina *termodifusión*⁴ (efecto Soret, utilizado usualmente en líquidos), *termoforesis*⁵ (ciencia de aerosoles) o

termocapilaridad⁶ (efecto Marangoni, gotas y burbujas); en este trabajo usaremos, de forma genérica, los términos *termoforesis* y *difusioforesis*[†].

Una propiedad intrínseca en las dispersiones coloidales es su movimiento browniano, i.e., el movimiento de las partículas es producto de las fluctuaciones térmicas, inevitablemente el movimiento de las partículas coloidales induce una transferencia de momento a través del medio solvente que se refleja en una fuerza neta (*interacción dinámicas*) sobre todas; por otra parte están presentes las interacciones entre coloides que no dependen su movimiento (*interacción directa*). En las dispersiones coloidales las interacciones dominantes son las *hidrodinámicas*⁷: las interacciones hidrodinámicas son de largo alcance en comparación con las llamadas interacciones estáticas, que en este trabajo se representan por la interacción de ED.

Nuestra descripción parte de la ecuación de continuidad de probabilidad en el espacio de posiciones y velocidades de las partículas coloidales. Siguiendo el programa de la termodinámica fuera de equilibrio (TFE) se encuentra la dinámica estocástica de este sistema coloidal interactuante, la diferencia sustancial entre la TFE y la TMFE es que la última extiende del concepto de equilibrio local⁸ tomando adecuadamente los grados de libertad internos del sistema coloidal, que en este caso son las posiciones y las velocidades de las partículas coloidales, esto es, las variables y expresiones termodinámicas mantienen su forma usual (v.g. la ecuación de Gibbs) pero dependerán de forma funcional de las posiciones y de las velocidades. El resultado final es una ecuación de Fokker-Planck⁹ que describe la dinámica estocástica de los coloides en movimiento browniano y sometido a un gradiente de temperatura. No es nuestro objetivo presentar los detalles matemáticos en las derivación de las diversas cantidades que presentaremos, para ello remitimos al lector a M. Mayorga et al.¹⁰. A tiempos largos -tiempos mucho mayores que los tiempos brownianos, $t \gg 10^{-9}$ s- el sistema se encuentra en el régimen difusivo y dentro de nuestra aproximación se obtiene una ecuación de flujo colectivo de coloides¹¹:

$$\vec{j} = -D_C \nabla \rho_B - D_T \frac{\nabla T}{T}, \quad (1)$$

donde ρ_B es la densidad de masa de las partículas coloidales, T la temperatura en equilibrio, D_C y D_T los coeficientes de difusión colectivo y térmico. Las expresiones de las difusiones obtenidas de la TMFE son las siguientes:

[†] “Foresis” viene de la raíz griega *phorēsis*, mientras que “difusión” de la raíz latina *diffusio*, *-ōnis* ambas palabras se utilizan para representar el mismo fenómeno (transporte de materia inducida por una fuerza termodinámica o bien una fuerza externa al sistema) y no deberá representar confusión alguna. Difusioforesis se utilizará para el transporte coloidal inducido por la inhomogeneidad en la concentración de coloides.

$$\begin{aligned}
D_C &= b_c k_B T (1 + \Phi f_C) \\
D_T &= T b_T + b_c k_B T (1 + \Phi f_T)
\end{aligned}
\tag{2}$$

donde Φ es la fracción de volumen; la contribución hidrodinámica se cuantifica por las movilidades colectiva b_C y térmica b_T mientras que las interacciones estáticas se ven involucradas en las funciones f_C y f_T :

$$\begin{aligned}
f_C &= -\frac{8}{T^*} \int_0^\infty \frac{\partial V^*}{\partial x} g(x) x^3 dx \\
f_T &= -4 \int_0^\infty \frac{\partial V^*}{\partial x} \frac{\partial g}{\partial T^*} x^3 dx
\end{aligned}
\tag{3}$$

donde $g(x)$ la función de distribución a pares en equilibrio, $T^* = (\varepsilon/k_B)T^*$, y $V^* = V^{dir}/k_B T$ el potencial entre partículas adimensionado. La TMFE solo predice la existencia de las movilidades, expresiones para ellas se derivan de calculos puramente hidrodinámicos.

Resultados y discusión

El potencial de esfera dura se escribe de la siguiente manera

$$V^{dir} = -k_B T \ln(H(x-1)) = \begin{cases} 0 & x > 1 \\ \infty & x < 1 \end{cases},$$

en donde $H(x-1)$ es la función de Heaviside y x es la distancia adimensionada en multiples del diámetro del coloide. La forma del potencial nos dice que las partículas no se traslapan, por tanto la función de distribución a pares se anula en el intervalo $x=[0,1)$. Con álgebra y cálculo elemental, las funciones de la ecuación (3) toman la forma:

$$f_C = 8g(x=1^+)$$

$$f_T = 4 \left. \frac{\partial g}{\partial T^*} \right|_{x=1^+},$$

la función de correlación a pares de un potencial de esfera dura no depende de la temperatura, por lo que f_T es nula. Con los resultados anteriores podemos escribir los coeficientes de difusión colectivo y térmico para este sistema de esferas duras coloidal:

$$D_C = b_c k_B T (1 + 8\Phi g(x=1^+))$$

$$D_T = T b_T + b_c k_B T$$

Una expresión analítica de la función de correlación a pares evaluada en la unidad (el punto de contacto) por la derecha se obtiene resolviendo la ecuación de Orstein-Zernike (OZ) bajo la cerradura de Percus-Yevick¹²:

$$g(x=1^+) = \frac{(1+2\Phi)^2}{(1-\Phi)^4} - 6\Phi \frac{(1+0.5\Phi)^2}{(1-\Phi)^4} + 0.5\Phi \frac{(1+2\Phi)^2}{(1-\Phi)^4},$$

o bien, resolviendo numéricamente la ecuación OZ bajo alguna otra relación de cerradura como por ejemplo, la cadena hipertejida (HNC). Como se menciona en líneas anteriores la TMFE no calcula explícitamente las movilidades, sin embargo, en la literatura científica se encuentra información puntual al respecto, en particular, sobre la movilidad colectiva hay muchos trabajos en excelente acuerdo con resultados experimentales.

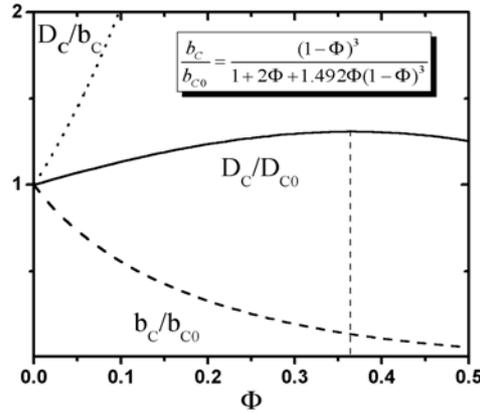


Figura 5: La línea negra difusión colectiva (adimensionada), Φ la fracción de volumen. Se utiliza la movilidad b_c/b_{c0} de H. Hayakawa and K. Ichiki que en la figura esta representada por la línea segmentada. La línea punteada es la difusión colectiva sin interacciones hidrodinámicas.

En el regimen diluido ($\Phi^2 \cong 0$) se ha encontrado que la movilidad colectiva es $b_c = b_{c0}(1 - 6.55\Phi)$ ¹³ la función de distribución radial es aproximadamente $g(x) \cong 1$, por tanto, la difusión colectiva es $D_c = D_{c0}(1 + 1.45\Phi)$ en completo acuerdo con resultados teóricos y experimentales¹⁴. La figura 1 muestra el comportamiento de la difusión colectiva (línea continua) mas allá del regimen diluido utilizando la movilidad de H. Hayakawa and K. Ichiki¹⁵, cuando no se desprecian las interacciones hidrodinámicas la ($b_c = b_{c0} = 1/6\pi\eta\sigma$) crece monotonamente, sin embargo, se sabe que en ED la transición a fase solida inicia alrededor de $\Phi \cong 0.49$ por lo que se espera que la difusión colectiva disminuya paulatinamente hasta anularse, por lo tanto, despreciar las interacciones

hidrodinámicas es incorrecto. Por otro lado, el máximo de la difusión colectiva es alrededor de $\Phi \cong 0.36$ por tanto, el cambio de pendiente en la curva de difusión colectiva no es por el proceso de solidificación.

Conclusiones

Hemos presentado de manera parcial el ambiente difusivo de un sistema coloidal modelado por ED bajo la TMFE, esto representa (parcialmente) la referencia para sistemas coloidales interactuantes. La difusión colectiva en el régimen diluido coincide con cálculos puramente hidrodinámicos, sin embargo, esta expresión no se limita a este régimen. Se muestra la importancia de las interacciones hidrodinámicas en el mecanismo de migración coloidal, ya que estas promueven la disminución de la difusión colectiva.

Por otro lado, la difusión térmica en la TMFE no depende de las interacciones estáticas, por lo que la migración de partículas coloidales bajo el gradiente de temperatura es puramente hidrodinámico. En este rubro se espera que el control de los gradientes de temperatura en sistemas coloidales podría ser de utilidad para la creación de nuevos materiales (campo naciente, inexplorado y promisorio), el saneamiento del aire, microelectrónica, separación de materiales; inclusive los flujos inducidos por gradientes de temperatura darían una posible explicación del mecanismo de creación de las primeras biomoléculas¹⁶.

Agradecimientos. El autor agradece al CONACyT por la beca doctoral.

Referencias

- [1] Z. Cheng, P. M. Chaikin, W. B. Russel, W. V. Meyer, J. Zhu, R. B. Rogers, R. H. Ottewill, *Materials and Design*, 22, 529, (2001).
- [2] P.N. Pusey, W. van Megen, P Bartlett and B. J. Ackerson, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 2753-2756.
- [3] G. Bryant, S. R. Williams, L. Qian, I. K. Snook, E. Perez and F. Pincet, *Phys. Rev. E* 66 (2002) 060501(R).
- [4] S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-equilibrium Thermodynamics* (1984) Dover, New York.
- [5] S. H. Chen, *Aerosol Sci. Tech.* 30 (1999) 364-382.
- [6] B. U. Felderhof, *Physica A* 235 (1997) 48-55.
- [7] H. Löwen, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) V7-V9.
- [8] J. M. G. Vilar and J. M. Rubí, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 98 (2001) 11081-11084.
- [9] M. Mayorga, L. Romero-Salazar and J. M. Rubí, *Physica A* 307 (2002) 297-314.

- [10] M. Mayorga, B Domínguez and L. Romero-Salazar, *Mol. Phys.*, 100 (2002) 3155.
- [11] M. Mayorga, O. A. Hernández-Flores and L. Romero-Salazar, *Recent Res. Devel. Mol. Phys.* (2003) Ed. S.G. Pandalai (India: Transworld Research Network).
- [12] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of simple liquids 2nd edition* (1986) Academic Press, San Diego
- [13] G. K. Batchelor, *J. Fluids Mech.*, 52 (1972) 245.
- [14] Vease M. M. Kops-Werkhoven and H. M. Fijnaut, *J. Chem. Phys.*, 74 (1981) 1618 y referencias.
- [15] H. Hayakawa and K. Ichiki, *Phys. Rev. E*, 51 (1995) R3815
- [16] Charles Day, *Physics Today* (February 2003) 16-17. D. Braun and A. Libchaber, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 188103.

Estudio de las propiedades ópticas de películas compuestas de $\text{SiO}_2:\text{Ni}^{2+}$ y $\text{NiO-SiO}_2:\text{Ni}^{2+}$ obtenidas por sol-gel

J. Hernández Torres, A. Mendoza Galván.

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN - Unidad Querétaro. Apdo. Postal 1-798, 76001 Querétaro, Qro.

Resumen

Se prepararon películas delgadas de SiO_2 conteniendo níquel sobre sustratos de vidrio y cuarzo usando el método sol-gel, con una razón atómica de Si/Ni (K)=1.2 y 3.1. Las variables de depósito consideradas fueron: viscosidad de la solución, velocidad de retiro y temperatura de tratamiento. La caracterización se realizó utilizando difracción de rayos x, así como espectroscopía de reflexión y transmisión en la región UV-visible. Las mediciones ópticas de estas películas muestran una banda de absorción alrededor de los 440 nm asociada a iones Ni^{2+} en posiciones octaédricas, independientemente de la temperatura de tratamiento. Sin embargo, dependiendo de la viscosidad de la solución precursora, se encuentra que el metal migra a la superficie del recubrimiento formando una capa de NiO, o se promueve la formación de partículas de NiO en el volumen de la matriz de SiO_2 . La formación del NiO se confirma con los datos de rayos x. Utilizando modelos apropiados para describir las mediciones ópticas, se obtiene las constantes ópticas del NiO, así como la fracción de volumen de partículas de NiO.

Introducción

La versatilidad del proceso sol-gel ha sido particularmente útil para obtener metales embebidos en una matriz vítrea o materiales compuestos, los cuales exhiben propiedades físicas completamente diferentes a las mostradas por los materiales constituyentes [1]. En particular, el estado químico del metal incorporado depende de su concentración, y de las condiciones de tratamiento térmico postdepósito (temperatura y atmósfera). Por otra parte, en los últimos años ha crecido el interés en el estudio de las propiedades físicas del óxido de níquel, principalmente por la alta eficiencia electrocrómica que se ha reportado [2], así como por ser un atractivo material para usarse como sensor de gases nocivos del ambiente [3]. Así, los materiales compuestos por partículas de Ni o NiO inmersas en una matriz de SiO_2 obtenidas por sol-gel han sido estudiadas ampliamente debido a sus propiedades físicas interesantes [4,5]. Sin embargo, en la mayoría de los trabajos antes citados solamente unos pocos se han realizado sobre películas [5]. En este trabajo se estudian las condiciones requeridas para obtener películas compuestas NiO- SiO_2 mediante el proceso de sol-gel. Se analizan las características ópticas y estructurales de las

películas obtenidas. Se encuentra que bajo ciertas condiciones, es posible formar películas con NiO, ya sea como partículas en el volumen o como una capa superficial, resultado similar al caso reportado para películas de SiO₂ conteniendo Co [6].

Experimento

Las películas fueron preparadas por el método sol-gel sobre sustratos de vidrio Corning 2947 y vidrio de cuarzo (Quartz Plus, Inc.). Las soluciones precursoras fueron obtenidas mezclando ortosilicato de tetraetilo (TEOS), etanol, agua destilada y Ni(NO₃)₂·6H₂O, como fuente de níquel. Las razones molares de etanol-TEOS y agua-TEOS fueron de 4:1 y 11.7:1, respectivamente. Se utilizó ácido nítrico como catalizador. La cantidad de nitrato de níquel disuelta en la solución precursora fue calculada para obtener razones atómicas Si/Ni (K)= 1.2 y 3.1. Los valores de K asumen que todo el silicio es convertido en sílice, y todo el níquel es disuelto en la solución precursora. La viscosidad (η) de las soluciones fue medida usando un viscosímetro Brookfield DV-I. Las películas se obtuvieron por inmersión de los sustratos en las diferentes soluciones, a una velocidad de retiro entre 20 y 30 cm/min. Para analizar las mediciones ópticas, se depositaron películas sobre un solo lado del sustrato. El secado se realizó en una atmósfera de aire a una temperatura de 180 °C por 30 minutos. Posteriormente las películas se trataron a temperaturas entre 300 °C y 500 °C por 30 minutos. Los datos de difracción de rayos x (DRX) se obtuvieron utilizando un difractómetro Rigaku D/Max-2100, usando radiación CuK α . Las mediciones de reflexión (R) y transmisión (T) óptica a incidencia normal se obtuvieron con un sistema Film TekTM 3000 (SCI, Inc.), en el intervalo de 240 a 840 nm.

Resultados y discusión

La figura 1 muestra los datos de DRX de 3 muestras: (a) una película con $K=3.1$ depositada sobre vidrio; (b) y (c) películas con $K=1.2$ depositadas sobre cuarzo y vidrio, respectivamente, y tratadas térmicamente a 500 °C por 30 minutos. La muestra (b) fue obtenida de una solución con $K=1.2$, pero a la cual después de 30 minutos de haber sido obtenida se le añadió 30 ml de etanol ($K=1.2+30Et$). La adición de etanol influye en el retardo del proceso de gelación de la solución inicial [7], ya que éste actúa como solvente provocando mayor solubilidad.

En el patrón de la figura 1(a) sólo se detecta una banda ancha alrededor de los 20 grados debido a que el sustrato es detectado. Por otro lado, los patrones (b) y (c) muestran líneas de difracción correspondientes al NiO con la estructura de sal de roca.

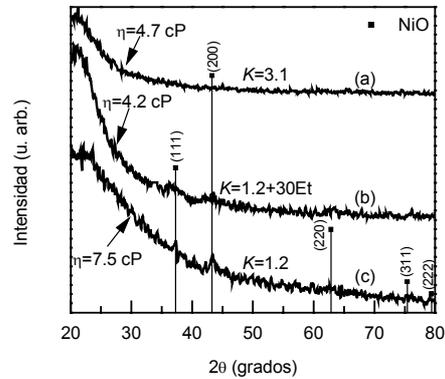


Figura 1. Difractograma de rayos x de películas con $K=1.2$ y 3.1 .

De los análisis de las propiedades ópticas de las películas se mostrará, que en todos los casos iones de níquel son dispersos en la matriz, y solo en las películas (b) y (c) se propicia la formación del NiO, como partículas en el volumen para (b) y como una capa superficial para (c).

En la figura 2(A) se presentan los espectros de R y T de películas con $K=3.1$, depositadas sobre vidrio y tratadas térmicamente a temperaturas de (a)180, (b)300 y (c)500°C. Los espectros de R y T para las muestras (b) y (c) fueron desplazados verticalmente las unidades indicadas con el propósito de apreciarlos más claramente. Las líneas continuas representan los espectros experimentales, mientras que las líneas a trazos son los mejores ajustes obtenidos al considerar un sistema aire-película-substrato, y usando una función dieléctrica efectiva para la película modelada por la expresión del oscilador armónico de Lorentz [6].

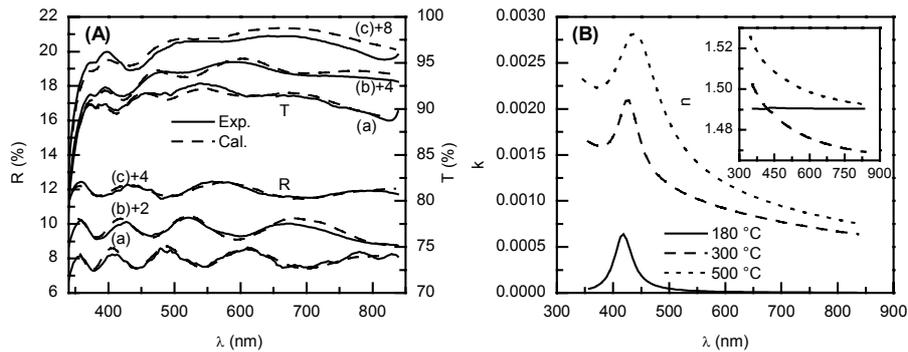


Figura 2. Propiedades ópticas de películas obtenidas con $K=3.1$: (A) Espectros de R y T de las películas tratadas a las temperaturas: (a) 180°C; (b) 300 °C y (c) 500 °C. (B) Constantes ópticas de las películas.

Claramente en los espectros de R de la figura 2(A) se observa que el número de oscilaciones de interferencia disminuye al aumentar la temperatura de tratamiento, indicando la disminución del espesor de la película. Los valores del espesor obtenidos del proceso de ajuste son: 818, 705 y 574 nm, para las muestras (a), (b) y (c), respectivamente. Las constantes ópticas obtenidas del proceso de ajuste son mostrados en la figura 2(B). Como se ve, el índice de refracción, n , muestra una dispersión y valores similares a aquellos del SiO_2 [8]. Mientras que el coeficiente de extinción, k , muestra una banda de absorción independiente de la temperatura de tratamiento, localizada en alrededor de los 440 nm correspondiente a iones Ni^{2+} ocupando sitios en coordinación tetraédrica, la cual ha sido reportada para vidrios de sílice conteniendo níquel [9]. Según estas características, la película puede ser considerada como una película de sílice dopada de níquel, esto es, $\text{SiO}_2:\text{Ni}^{2+}$. En la figura 3(A) se presentan los espectros experimentales de R y T de películas obtenidas con: (a) $K=1.2$, $\eta=7.5$ cP, depositada sobre vidrio; (b) $K=1.2+30\text{Et}$, $\eta=4.2$ cP, depositada sobre cuarzo.

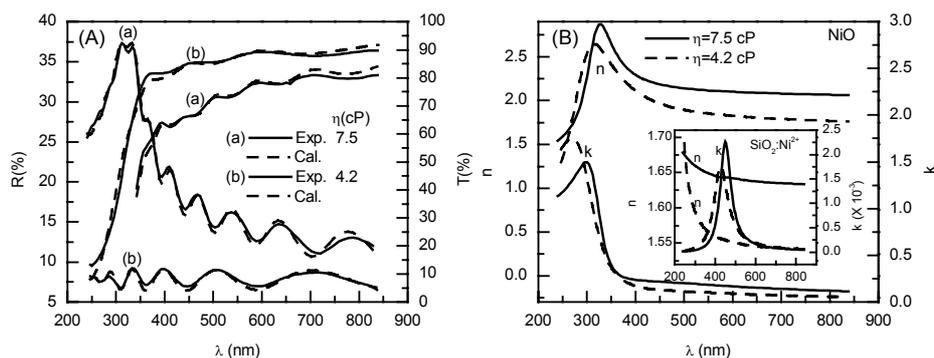


Figura 3. Propiedades ópticas de películas obtenidas con $K=1.2$ y $1.2+30\text{Et}$: (A) Espectros de R y T de las películas. (B) Constantes ópticas obtenidas.

En esta figura observamos una gran diferencia principalmente entre los espectros (a) y (b) de R . El espectro R de la película con una mayor viscosidad muestra valores altos en longitudes de onda alrededor de los 300 nm, y un borde de absorción alrededor de la misma región debida a la absorción del sustrato. Dado que en esta región espectral el NiO presenta una alta reflexión [10,11], además de que los datos de DRX de estas películas (Figura 1(c)) revelan la formación de NiO , es posible suponer que dichos espectros están dominados por la presencia de una capa superficial rica en NiO . Por otra parte el espectro R de la película con menor viscosidad no presenta cambio alguno con la longitud de onda, como en el caso anterior. El espectro de T de esta película muestra un borde de absorción a longitudes de onda corta. Considerando que el sustrato de cuarzo no absorbe en esta región y

que el óxido de níquel tiene un borde de absorción en la región espectral donde T decaiga rápidamente [10,11], y que los datos de DRX para esta película muestran líneas identificadas con la fase de NiO, figura 1(b), se puede concluir que en este caso hay partículas de NiO dispersas en la matriz vítrea. Adicionalmente, el cálculo del espectro de la absorbancia para las películas, $A=1-R-T$, también muestra una banda centrada en 430 nm, indicando que algunos iones de Ni^{2+} están aún presentes en posiciones octaédricas.

Utilizando una expresión generalizada del modelo del oscilador de Lorentz (modelo SCI), el cual es incluido en el software del sistema de mediciones ópticas [12], y una expresión de medio efectivo de Maxwell-Garnett [13] para la respuesta óptica de las películas con una capa de NiO y con partículas de NiO en el volumen, respectivamente, se obtienen los espectros de R y T calculados del mejor ajuste obtenido (líneas a trazos). Las constantes ópticas obtenidas del ajuste, índice de refracción n y coeficiente de extinción k para la matriz $SiO_2:Ni^{2+}$ y para las partículas y la capa superficial de NiO, se presentan en la figura 3(B), las cuales resultan ser muy similares a aquéllas reportadas en la literatura tanto para monocristales de NiO [10,11], como para películas de NiO [14]. Los valores de espesor de la capa y la fracción de volumen de las partículas obtenidos para el NiO del proceso de ajuste fueron: 21.1 nm y 3.5 %, para las películas con $\eta=7.5$ y 4.2 cP, respectivamente.

Conclusiones

Se determinaron las propiedades ópticas de películas de SiO_2 conteniendo níquel utilizando modelos apropiados para la función dieléctrica, con las cuales es posible identificar el estado químico del metal incorporado. Se encontró que para razones atómicas Si/Ni de 3.1, el níquel se incorpora en la matriz de SiO_2 como iones Ni^{2+} en posiciones octaédricas, independientemente de la temperatura de tratamiento de la película. Por otra parte la formación del NiO en las películas se observa para razones Si/Ni menores que 3.1. Se encontró que en películas obtenidas a viscosidades altas, el níquel tiende a migrar a la superficie y formar una capa rica en NiO. Caso contrario se presenta en películas obtenidas a viscosidades bajas, en las cuales se forman partículas de NiO embebidas en la matriz vítrea. También en estas dos últimas muestras, cierta cantidad de Ni se incorpora en la matriz como iones Ni^{2+} . De los análisis ópticos realizados se determina el espesor de la capa de NiO formada en la superficie, así como la fracción de volumen de las partículas de NiO.

Agradecimientos. Este trabajo fue apoyado parcialmente por el CONACYT.

Referencias

- [1] A. Mendoza-Galván and J. González-Hernández, *Trends in Vac. Sci. Technol.* **5** (2002) 115.
- [2] S. R. Jiang, B. X. Feng, P. X. Yan, X. M. Cai and S. Y. Lu, *Applied Surface Science* **174**, (2001) 125.
- [3] I. Hotový, V. Rehacek, P. Siciliano, S. Capone and L. Spiess, *Thin Solid Films* **418**, (2002) 9.
- [4] G. Piccaluga, A. Corrias, G. Ennas and A. Musinu, *Sol-Gel Preparation and Characterization of Metal-Silica and Metal Oxide-Silica Nanocomposites*, Materials Science Foundations, Trans Tech Publications, Switzerland, 2000.
- [5] A. Martucci, N. Bassiri, M. Guglielmi, L. Armelao, S. Gross and J. C. Pivin, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **26** (2003) 993.
- [6] A. Ramos-Mendoza, H. Tototzintle-Huitle, A. Mendoza-Galván and J. Gonzalez-Hernández, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** (2001) 1600.
- [7] H. Tototzintle-Huitle, A. Ramos-Mendoza, A. Mendoza-Galván, J. Gonzalez-Hernández and B. S. Chao, *J. Mater. Sci.* **37** (2002) 4211.
- [8] H. R. Philipp, in E. D. Palik (Ed.), *Handbook of Optical Constants of solids*, vol **1**, Academic Press, Orlando, FL, 1985, p. 749.
- [9] C. R. Bamford, *Colour Generation and Control in Glass*, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [10] R. J. Powell and W. E. Spicer, *Phys. Rev. B*, **2** (1970) 2182.
- [11] R. Newman and M. Chrenko, *Phys. Rev.*, **114** (1959) 1507.
- [12] E. Zawaideh, U. S. Patent No. 5889592 (1999).
- [13] G.A. Niklasson, C.G. Granqvist and O. Hunderi, *Appl. Opt.* **20** (1981) 26.
- [14] M. G. Krishna and A. K. Bhattacharya, *Int. J. of Mod. Phys. B* **15** (2001) 191.

Síntesis y polimerización del ionómero ácido o-acriloilaminofenilarsénico

J. García-Serrano^{1,2}, Ana M. Herrera² y U. Pal¹

¹*Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, Puebla 72570, México.*

²*Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42074, Pachuca, Hgo., México*

Resumen

Se presenta la síntesis del ionómero ácido o-acriloilaminofenilarsénico obtenido mediante la reacción de condensación de cloruro de acrililo con ácido o-arsanilico. El ionómero fue polimerizado vía radical libre utilizando como medio de reacción dimetilformamida y como iniciador AIBN, la polimerización se llevó a cabo en atmósfera de argón a una temperatura de 70 °C. Se utilizaron las técnicas de espectroscopia de absorción Infrarroja (IR) y Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN-H) para caracterizar al ionómero y su polímero. El espectro de absorción infrarroja del ionómero presenta la banda correspondiente al modo de vibración del grupo C=C y dos bandas características del grupo funcional –CONHR. Los resultados de absorción IR y RMN-H revelan la formación del polímero.

Introducción

La síntesis de nuevos electrolitos poliméricos es de gran importancia en el desarrollo de membranas conductoras de iones para celdas de combustible [1]. Una de las características más importantes de este tipo de membranas es la naturaleza del grupo ácido usado, el cual es el responsable del intercambio de protones. Típicamente, las membranas contienen como sitios de intercambio protónico a grupos sulfonatos y carboxilatos. Sin embargo, recientemente se han reportado membranas con grupos funcionales como ácido fosfórico [2], ácido silicotugstenico [3], fosfosilicatos [4], ácido fosfotugstenico, ácido fosfomolibdenico o ácido fosfoestánico [5]. En el presente trabajo, reportamos la síntesis de un nuevo polímero con capacidad de intercambio protónico que contiene al ácido arsonico como grupo funcional.

Experimento

SÍNTESIS DEL IONÓMERO o-AAFA

La síntesis del o-AAFA se llevó a cabo mediante la reacción de condensación del ácido o-arsanilico (Aldrich) con cloruro de acrililo (Fluka) en una relación molar de 1:1.2 respectivamente. Se utilizó etanol como medio de reacción y piridina como

catalizador. El matraz de reacción se mantuvo a una temperatura de 5°C durante 24 horas. En seguida, se le adicionó agua a la mezcla de reacción, obteniéndose un precipitado que fue filtrado y lavado. Para su purificación, el producto fue disuelto en una mezcla etanol-agua (75:25) y reprecipitado a 5 °C.

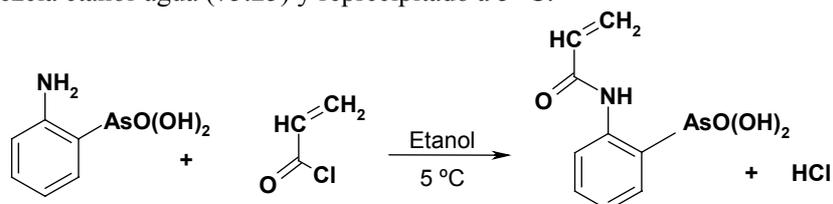


Figura 1. Reacción de condensación de ácido o-arsanilico con cloruro de acrililo

SÍNTESIS DEL POLÍMERO POLI(o-AAFA)

El ionómero o-AAFA fue polimerizado mediante una típica reacción por radicales libres en atmósfera de argón. Se preparó una solución 0.5 M del o-AAFA, utilizando dimetilformamida (DMFA) como solvente y 2,2-azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador. La solución fue colocada en un baño térmico a una temperatura constante de 70 °C durante 24 horas. Posteriormente, se detuvo la reacción sacando el matraz del baño y adicionándole acetona, obteniéndose la formación de un precipitado que fue filtrado y secado al vacío por varias horas.

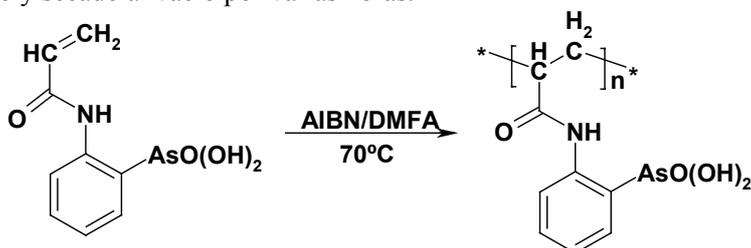


Figura 2. Polimerización vía radicales libres del ácido o-arsanilico

El monómero o-AAFA y el polímero poli(o-AAFA) fueron caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas de absorción infrarroja (FTIR) y resonancia magnética nuclear de protón (RMN-H). Para las mediciones de FTIR se utilizó un espectrofotómetro IR con transformada de Fourier, marca Nicolet Magna 750. Para obtener los espectros de RMN-H se usó un espectrómetro de RMN de 400 MHz, marca Joel Eclipse.

Resultados y discusión

La espectroscopia de absorción IR es una poderosa herramienta para el estudio de compuestos orgánicos ya que nos permite identificar grupos moleculares mediante sus característicos picos de absorción. En nuestro caso nos permite demostrar la formación del monómero ácido o-AAFA. En la figura 3, se muestran los espectros de absorción IR del ácido o-arsanílico y del monómero o-AAFA. El ácido o-arsanílico contiene en su estructura al grupo amina primaria ($R-NH_2$), y en su espectro se observa la presencia de las bandas de absorción correspondientes a los modos de vibración elongación asimétrica y simétrica del grupo amina primaria. Las cuales se localizan en 3437 y 3340 cm^{-1} respectivamente, además se observa la banda correspondiente al modo de vibración de torsión del mismo grupo en 1629 cm^{-1} . En cambio, la molécula del monómero o-AAFA no contiene al grupo amina primaria, sin embargo, los grupos que distinguen a la molécula son el grupo carbonilo de amida y el doble enlace $C=C$. La evidencia de la formación del monómero son: la ausencia en su espectro de las bandas correspondientes a la amina primaria y la presencia de las bandas de absorción correspondientes a los modos de vibración de los grupos carbonilo de amida en 1711 cm^{-1} y del $C=C$ en 1627 cm^{-1} . Por otro lado, en ambos espectros se observan las bandas correspondientes a modos de vibración de los grupos moleculares (arsenato y anillo aromático), la única diferencia es la variación en la posición debida al diferente entorno químico.

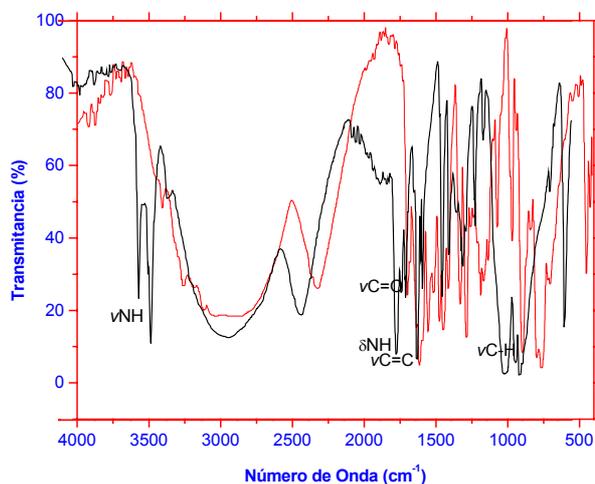


Figura 3. Espectro de absorción Infrarroja del ácido o-arsanílico (en color negro) y del monómero ácido o-acrililaminofenilarsénico (en color rojo).

En la figura 4, se muestra el espectro IR del poli(o-AAFA). La única diferencia entre la estructura del o-AAFA y la del poli(o-AAFA) es que la estructura del polímero no contiene el doble enlace C=C. La principal evidencia de la formación del polímero es la ausencia de la banda en 1627 cm^{-1} . Sin embargo, una evidencia más visible es el característico ensanchamiento de las bandas de absorción que se presenta como resultado de la polidispersidad en el modo de vibración de los grupos moleculares en los polímeros.

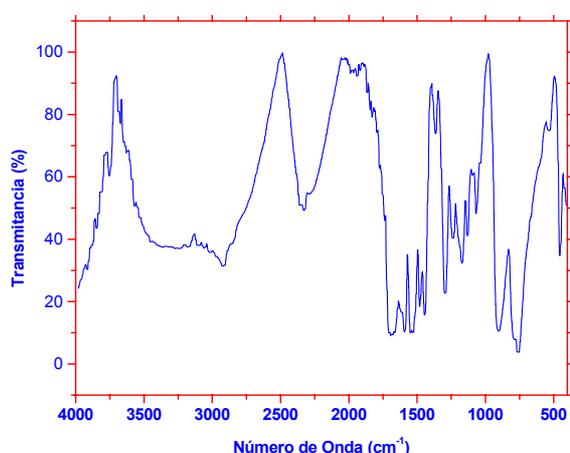


Figura 4. Espectro de absorción Infrarroja del ácido poli(o-acrililaminofenilarsénico).

El o-AAFA fue caracterizado usando resonancia magnética nuclear (H^1 RMN). Un espectro de RMN muestra picos de absorción que reflejan diferencias en el ambiente de los protones, dando información detallada de la estructura y pureza de una molécula. En RMN se hace uso de varios aspectos del espectro como son: el número de señales que nos indica cuantos tipos diferentes de protones hay en la molécula, la posición de las señales que nos da información acerca del ambiente electrónico de cada protón, la intensidad de las señales nos dice cuantos protones de cada tipo hay, la división de una señal en varios picos nos revela el ambiente de un protón con respecto de otros protones cercanos. La molécula del o-AAFA tiene en total diez protones. Los dos protones del grupo arsónico son equivalentes pero su señal al igual que la señal del protón del grupo amida no se observa, la causa es que debido a su gran acidez absorben a campos bajos. Las señales de los protones aromáticos si se observan y sus posiciones corresponden a las reportadas para protones de aromáticos. Las señales más importantes del espectro son los multipletes en 6.31 y 6.25 ppm asignados a los dos tipos de protones del CH_2 , y un triplete en 5.8 ppm asignado a el protón del CH. La división de esta última señal en tres picos indica

que el protón resuena o se acopla con los dos protones vecinos del CH₂. En la figura 5 se muestra el espectro de RMN-H del monómero o-AAFA y en la Tabla 1 se presenta la asignación de las señales, así como, su multiplicidad y las constantes de acoplamiento (J_{H-H}).

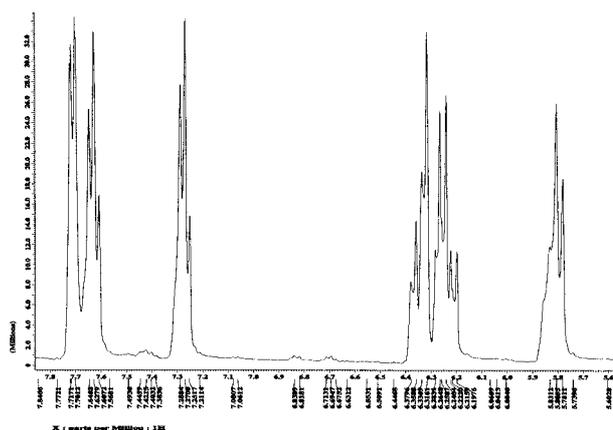


Figura 5. Espectro de RMN-H del o-AAFA

Desplazamiento químico (δ)	Integración	Multiplicidad	J _{H-H} (Hz)	Protones
11.96	1	s		H(NH)
8.57	1	t	8.8	H ⁹
7.70	1	d	7.34; 6.36	H ⁶
7.62	1	t	7.32; 8.8	H ⁸
7.27	1	t	7.32; 7.36	H ⁷
6.31	1	m	8.32; 8.8	H ¹
6.25	1	m	7.32; 9.8	H ¹
5.80	1	t	9.8	H ²

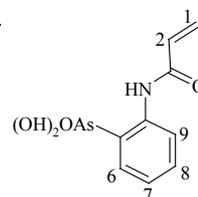


Tabla 1. Asignación de los picos del espectro de RMN-H del o-AAFA.

Conclusión

Se preparó un nuevo electrolito polimérico que contiene al grupo funcional arsenato a partir de la síntesis del monómero o-AAFA y su posterior polimerización via radicales libres.

Agradecimientos. A la UAEH y al PROMEP.

Referencias

- [1] J. A. Kerres, *Journal of Membrane Science*. **185** (2001) 3-27.
- [2] M. Rikukawa, K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.* **25** (2000) 1463
- [3] A. Matsuda, T. Kanzaki, Y. Yoshinori, M. Tatsuminago, T. Minami, *Solid State Ionics* **139** (2001) 113
- [4] K. Hirata, A. Matsuda, T. Hirata, M. Tatsuminago, T. Minami, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **17** (2000) 61.
- [5] B. Tazi, O. Savadogo, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* In press.

Cálculo de la estructura electrónica de la superficie (001) de MgO/NH₃.

1. R. Licona Ibarra, 2. J. F. Rivas Silva

(1) *Facultad de Ciencias Químicas BUAP, Av. San Claudio y 14 Sur Puebla 72570, México.*

(2) *Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas", Apdo. Postal J-48, Puebla, México y Coordinación de Óptica, INAOE.*

Resumen

El MgO es un material que debido a sus características químicas se emplea comúnmente en catálisis. En particular la adsorción de NH₃ sobre superficies de óxidos metálicos con propiedades catalíticas es de especial interés ya que permite identificar la naturaleza química de los sitios superficiales. En este trabajo se presenta un estudio teórico, basado en la teoría de funcionales de la densidad, de la estructura electrónica de la interacción de NH₃ con la superficie (100) de MgO. Se comparan los resultados obtenidos en una superficie perfecta y en la misma superficie pero en presencia de NH₃. Se analiza la naturaleza química de los sitios que forman la superficie recurriendo a la densidad de estados y se determina el tipo de interacción del NH₃ con estos sitios.

Introducción

Los óxidos metálicos son sin duda materiales comúnmente empleados para diferentes procesos químicos y tecnológicos. Dada la importancia de estos materiales en el área de la catálisis se han llevado a cabo un gran número de estudios relacionados con la adsorción de distintos átomos y moléculas sobre sus superficies, ya que esto nos ayuda a comprender entre otras cosas acerca de los mecanismos de adsorción y desorción molecular. En particular, la adsorción de amoníaco en superficies de óxidos metálicos ha sido de especial interés ya que esta molécula, como base tipo Lewis, puede ser usada para estimar la cantidad y fuerza de sitios ácidos. Así, la adsorción molecular de NH₃ en la superficie (100) de MgO ha sido estudiada experimentalmente [1] y por distintos métodos teóricos [3-5]. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del estudio de la interacción de NH₃ con la superficie (100) de MgO empleando para ello la teoría de funcionales de la densidad, el método de pseudopotenciales, así como ondas planas como conjunto de base para la representación de los orbitales de Kohn-Sham.

Metodología

Los cálculos se llevaron a cabo empleando métodos basados en la teoría de funcionales de la densidad[6]; con la aproximación por pseudopotenciales, en cuyo caso se emplearon los desarrollados por Vanderbilt.[7] Los detalles de los

pseudopotenciales que se usaron son los siguientes: la configuración de referencia para el Mg es $2p^6 3s^2$. Para el oxígeno, el pseudopotencial se generó con la configuración $2s^2 2p^4$. El radio de *core* para Mg y O fue de 2.06 u.a. y 1.3 u.a. respectivamente. Se usaron condiciones periódicas y se emplearon ondas planas para representar los orbitales de Kohn-Sham. Sólo se incluyeron aquellas ondas planas cuya energía cinética $\hbar^2 k^2 / 2m$ es menor a la establecida por una energía de corte E_{corte} (380eV).[6] La energía de intercambio y correlación se estimó empleando una aproximación que involucra términos no locales llamada corrección por gradientes (GGA), desarrollada por Perdew y Wang [8]. Los cálculos se realizaron en el Instituto de Física de la BUAP en una computadora Octane de Silicon Graphics con un procesador mips1400, 750 MB de RAM y dos discos de 17 GB. Se empleó el módulo CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) de mecánica cuántica integrado dentro del paquete CERIUS 4.0 (MSI) de modelaje molecular.

Resultados y discusión

La simulación de la superficie se realizó con una supercelda con tres capas que se repite periódicamente a lo largo de la superficie normal, separada por un vacío de 1.8 u.a, formando una monocapa de NH_3 con una cobertura de $\frac{1}{4}$.

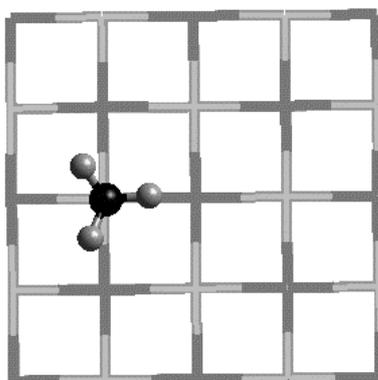


Figura 1. Vista frontal de la superficie (100) de Mg/ NH_3 . Los átomos de O se representan en gris oscuro y los de Mg en gris claro. El NH_3 se representa con esferas: en negro el nitrógeno y en gris oscuro los hidrógenos.

Las estructuras de equilibrio de la superficie (2X2)(001) perfecta y con NH_3 (fig.1) se determinaron por relajación de los parámetros a, b, c, así como de la posición de los átomos. En el modelo de adsorción que se estudia el NH_3 se ubica con el N apuntando al Mg superficial y una vez que se lleva a cabo la optimización de la geometría, la distancia entre el N y el Mg es de 2.255Å.

La energía de adsorción se calculó mediante la expresión: $E_{ads} = E_{(NH_3+MgO)} - (E_{NH_3} + E_{MgO})$. El valor que se obtuvo se compara con aquellos obtenidos en las referencias 2, 5 y 9, ver tabla 1.

	Experimento ⁹	H-F ²	DFT ⁵	DFT
E_d (meV)	-580	-594	-526	-552
d (Å)		2.24	47-49	2.255

Tabla 1. Comparación de las características de adsorción para la superficie (001) MgO/NH₃. E_d en meV y d (distancia N-Mg) en Å.

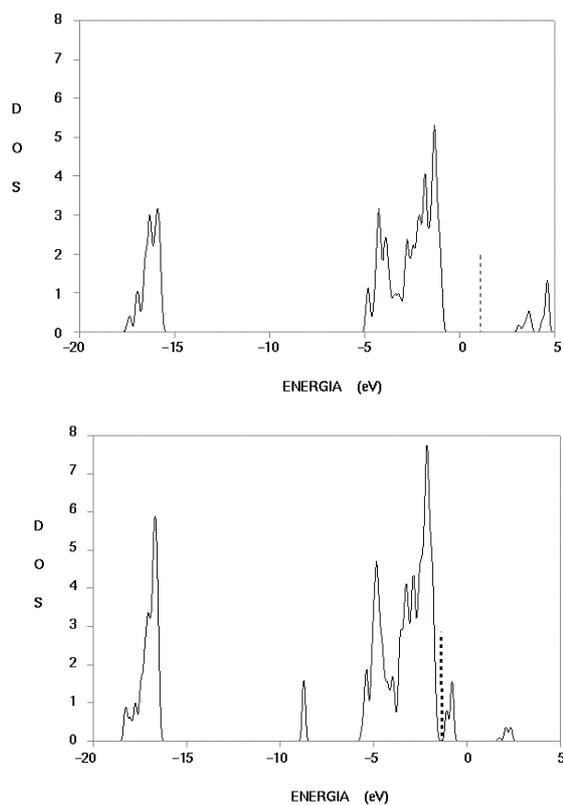


Figura 2. Densidad de estados DOS para la superficie (001) de MgO: sin NH₃ (gráfica superior) y con NH₃ gráfica inferior.

Se calculó la densidad de estados (DOS) para la superficie (001) de MgO con y sin NH₃ (figura 2). En el caso de la superficie con NH₃ se pueden observar dos bandas adicionales en comparación con la DOS de la superficie limpia. Estas bandas son debidas a la presencia del NH₃, ambas son estrechas y aquí la densidad está muy localizada.

Al hacer una comparación de las DOS se observa que las diferencias debidas a la contribución del NH₃ son mínimas y el análisis de los orbitales asociados a cada una de las bandas muestra que no hay diferencias debidas a la adsorción del NH₃.

Conclusiones

La metodología usada en este trabajo da excelentes resultados para el estudio de la adsorción del NH₃ sobre la superficie de (001) MgO. Los valores de la energía de adsorción, así como la geometría de equilibrio son consistentes con los valores experimentales reportados.

Además, la respuesta de la estructura molecular a la adsorción es mínima. Los efectos químicos no juegan un papel importante y la interacción del NH₃ con la superficie es de carácter electrostático.

Agradecimientos. Trabajo apoyado por CONACyT, proyecto 32213-E y la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla..

Referencias

1. D. A. Arthur, D. L. Meixner, M. Boudart, and S. M. George, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 8521.
2. Y. Ferro, A. Allouche, F. Cora, C. Pisani, C. Girardet, *Surf. Sci.*, **325**, (1995), 139.
3. S. Picaud, A. Lakhlifi, C. Girardet, *J. Chem. Phys.*, **98**, (1993), 3488.
4. S. Picaud, P. N. M. Hoang, C. Girardet, *J. Chem. Phys.*, **278**, (1992), 339.
5. S. Pugh, M. J. Gillan, *Surf. Sci.*, **320**, (1994), 331.
6. I.- M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, *Review of Modern Physics*, **64**, 4, (1992), 1045.
7. Z. D. Vanderbilt, *Physical Review*, **B41**, (1990), 7892.
8. P. Perdew, Wang, *Physical Review B*, **45**, (1992), 13244.
9. D. A. Arthur, D. L. Meixner, M. Boudart, S. M. George, *J. Chem. Phys.* **95**, (1991) 852.

Cálculo de la estructura electrónica de la superficie (110) de TiO₂ en fase rutilo.

1. R. Licona Ibarra, 2. J. F. Rivas Silva

1 Institución, Dirección Facultad de Ciencias Químicas BUAP, Av. San Claudio y 14 Sur Puebla 72570, México.

2 Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas", Apdo. Postal J-48, Puebla, México y Coordinación de Óptica, INAOE.

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio teórico de la estructura electrónica de la superficie (110) del TiO₂ en su fase rutilo, basado en la teoría de funcionales de la densidad y en el método de pseudopotenciales. Se emplearon condiciones periódicas y se usaron ondas planas como conjunto base para representar los orbitales de Kohn-Sham. Los resultados se comparan con algunos otros reportados tanto teórica como experimentalmente.

Introducción

La Teoría de Funcionales de la Densidad TFD, desarrollada por Hohenberg y Kohn¹ y Kohn y Sham² es un método que nos permite describir de manera confiable la estructura electrónica de moléculas. A diferencia de otros métodos, esta teoría se ha podido aplicar a sistemas que están formados por una gran cantidad de átomos y/o electrones; de aquí su importancia, entre otras cosas, para el estudio de materiales.

El estudio teórico de la estructura electrónica de un sistema se dificulta cuando éste está formado por una gran cantidad de partículas. El hacer cálculos de tales sistemas no es un problema sencillo de resolver, por lo que es necesario introducir una serie de simplificaciones conducentes a la evaluación de la energía del sistema con una buena precisión. Con la aproximación por pseudopotenciales, por ejemplo, que sólo considera a los electrones de valencia, es posible modelar las interacciones ión-electrón, (en cuyo caso el ión es un sistema formado por el núcleo y los electrones de carozo en un átomo). Empleando la aproximación de densidad local LDA (*Local Density Approximation*) o bien la aproximación GGA³ (llamada corrección por gradientes) que involucra términos no locales se estima la energía de intercambio y correlación.

En el estudio de materiales, la teoría de funcionales de la densidad se ha convertido en una herramienta importante ya que con ella y con el desarrollo de

nuevos sistemas de cómputo es posible conocer la estructura de electrónica de sistemas cada vez más grandes.

Por otro lado, dentro los compuestos sólidos de mayor aplicación en diferentes ramas tecnológicas destacan los materiales ácidos, los cuales se utilizan extensivamente como soportes y catalizadores en una gran variedad de procesos. Un ejemplo importante de estos sólidos ácidos lo constituyen los óxidos metálicos como es el caso del dióxido de titanio TiO_2 .

Con respecto al dióxido de titanio, y en particular su superficie (110) se han llevado a cabo estudios teóricos empleando la teoría de funcionales de la densidad y otras técnicas.^{4,9} Estos resultados se han podido comparar favorablemente con los obtenidos por un estudio de difracción de rayos X, en donde se calcularon las posiciones atómicas de esta superficie.¹⁰

En este trabajo se presenta el estudio de la estructura electrónica de la superficie (110)-(2x1) del TiO_2 basada en la teoría de funcionales de la densidad y se comparan los resultados con aquellos obtenidos por Charlton *et al.*¹⁰ y Ramamoorthy *et al.*⁵ También se analiza la densidad de estados de la superficie (110) del TiO_2 .

Metodología

Para obtener la estructura electrónica de la superficie (110)-(2X1) de TiO_2 se utilizaron métodos basados en la teoría de funcionales de la densidad. Se empleó la aproximación de pseudopotenciales de acuerdo al procedimiento desarrollado por Vanderbilt¹¹. La configuración que se usó para la generación de los pseudopotenciales fue, $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ para Ti y $2s^2 2p^4$ para O con un radio de corte de 1.8 u.a., 1.3 u. a. para Ti y O_2 respectivamente.

La energía de intercambio y correlación se calculó usando la aproximación por gradientes generalizados (GGA) de acuerdo a lo desarrollado por Perdew y Wang.¹² En la base de ondas planas que se utilizó para representar a los orbitales de Kohn-Sham sólo se incluyeron aquellas cuya energía cinética asociada es menor a 380 eV.

Los cálculos se llevaron a cabo usando el código CASTEP¹³, en el Instituto de Física de la BUAP en una computadora Octane de Silicon Graphics con un procesador mips1400, 750 MB de RAM y dos discos de 17 GB. Se empleó el módulo CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) de mecánica cuántica integrado dentro del paquete CERIOUS 4.0 (MSI) de modelaje molecular.

Resultados y discusión

Los parámetros de la red del óxido de titanio en fase rutilo son: $a = 4.684$, $c/a = 0.636$ y $u = 0.306$. Dado que se empleó la técnica de superceldas, las dimensiones de la caja que encierra al sistema son: $ac = 5.92 \text{ \AA}$, $bc = 6.49 \text{ \AA}$ y $cc = 20.10 \text{ \AA}$, con lo que fue posible crear las condiciones periódicas necesarias para simular la superficie. Charlton *et al.*¹¹ hicieron un estudio de la estructura superficial de la cara (110)-(1X1) del TiO_2 empleando difracción de rayos X, éstos resultados concuerdan con los reportados por Ramamoorthy *et al.*⁶, quienes empleando técnicas *ab initio*, hicieron un estudio detallado de los desplazamientos que sufren los átomos al relajar la superficie limpia. Una vez que se relajó el sistema, los oxígenos (O2) con coordinación 3, se elevan 0.23 \AA hacia afuera de la superficie. El desplazamiento que tienen los titanios con número de coordinación 6 (ver figura 1) en las dirección “z” es de 0.198 \AA .

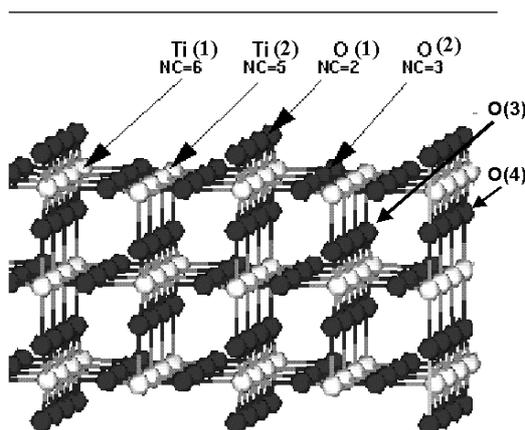


Figura 1.- Superficie (110) de TiO_2

Como resultado de los desplazamientos en las posiciones de los átomos que constituyen el sistema de estudio, las distancias entre los átomos se modificaron. Lo anterior se observa en la tabla 1, en donde se presentan los resultados obtenidos con respecto a las distancias entre los átomos que se relajaron. Aquí se puede observar que las distancias entre átomos de titanio (Ti1) y los oxígenos “puente” disminuyen 0.11 \AA . Las distancias entre átomos de titanio y oxígenos que se encuentran a lo largo de la dirección z hay una disminución de 0.14 \AA . Las distancias entre los átomos de titanio con $\text{NC}=5$, y los oxígenos laterales (que se ubican en el plano (110)) aumentaron 0.02 \AA .

Distancia	Bulto	Exp. ¹⁰	Ramamoorthy ⁶	(110)TiO ₂
Ti(1)-O(1)	1.94	1.71 ± 0.07	1.83	1.826
Ti(1)-O(2)	1.99	2.15 ± 0.09	2.02	2.065
Ti(1)-O(3)	1.94	1.99 ± 0.09	2.08	2.081
Ti(2)-O(2)	1.94	1.84 ± 0.05	1.95	1.933
Ti(2)-O(3)	1.99	1.84 ± 0.13	1.79	1.847

Tabla 1.- Distancias Ti-O en Å

En la figura 2 se presenta la densidad de estados (DOS) de la superficie. En ella se pueden identificar claramente 5 bandas. La banda 2 (de izquierda a derecha), corresponde a los oxígenos. En la porción de niveles más profundos la densidad se sitúa en los oxígenos “puente” (O1). El extremo superior de la banda corresponde a los oxígenos del óxido. Con respecto a la banda 3, ésta es una banda ancha, aquí la densidad está muy deslocalizada y corresponde a la banda de valencia. La banda 4 es la banda de conducción que corresponde a Ti superficiales.

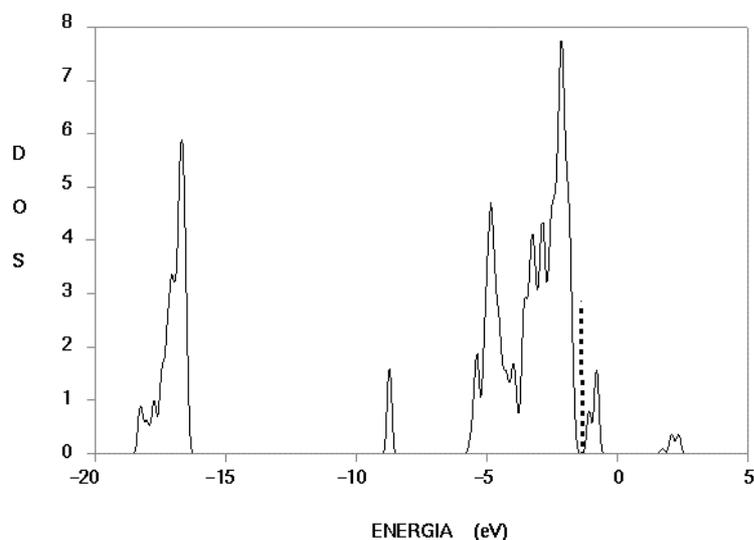


Figura 2.- Densidad de estados DOS de la superficie (110) de TiO₂ en su fase rutilo.

Conclusiones

La metodología que se ha empleado, es decir, la TFD empleando pseudopotenciales de Vanderbilt y la aproximación GGA así como el uso de ondas planas es bastante confiable en la descripción de la superficie que aquí se estudió, ya

que los resultados se pueden comparar favorablemente con los reportados por otras técnicas tanto teóricas⁶ como experimentales¹⁰ como se observa para el caso de las distancias entre átomos en la tabla 1. En la que la diferencia de longitud de los enlaces en promedio con respecto al experimento es de 0.05 Å y con respecto al reportado por Ramamoorthy⁶ la diferencia en promedio es de 0.004 Å.

Una vez que se ha llevado a cabo la relajación de la superficie del óxido, se pueden observar una serie de cambios estructurales. De lo anterior podemos mencionar que en la superficie las variaciones se dan en la primera capa de átomos (átomos superficiales).

Por otro lado, en cuanto a la estructura electrónica, los oxígenos “puente” tienen la capacidad de donar carga y los sitios ácidos de Lewis corresponden a los titanios con número de coordinación 5.

Agradecimientos. Trabajo apoyado por CONACyT, proyecto 32213-E y la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Referencias

1. P. Hohenberg, W. Kohn, *Physics Review*, 136, (1964), 864B.
2. W. Kohn, L. J. Sham. *Physics Review*, 140, (1965), 1133A.
3. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos. *Review of Modern Physics*, 64, 4, (1992), 1045.
4. M. Ramamoorthy, R. D. King-Smith, D. Vanderbilt. *Physical Review B*, 49, (1994), 7709.
5. M. Ramamoorthy, R. D. King-Smith, D. Vanderbilt. *Physical Review B*, 49, (1994), 16721.
6. J. Goniakowski, J. M. Holender, L. N. Kantorovich, M. Gillan. *Physical Review B*, 53, (1996), 957.
7. P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, J. M. Holender, M. J. Gillan, M. C. Payne. *Surface Science*, 364, (1996), 431.
8. D. Vogtenhuber, R. Podloucky, A. Neckel, S. G. Steinmann, A. J. Freeman. *Physical Review B*, 49, (1994), 2099.
9. P. Reinhardt, B. A. Hess. *Physical Review B*, 50, (1994), 12015.
10. G. Charlton, P. B. Howes, C. L. Nicklin, P. Steadman, J. S. G. Taylor, C. A. Muryn, S. P. Harte, J. Mercer, R. McGrath, D. Norman, T. S. Turner, G. Thornton. *Physical Review Letters*, 78, (1997), 495.
11. Z. D. Vanderbilt. *Physical Review*, B41, (1990), 7892.
12. J. P. Perdew, A. Zunger. *Physical Review B*, 23, (1981), 5048.

Estudio de transiciones de fase líquido-sólido en cera de Candelilla usando técnicas ópticas de detección.

L. Moreno Álvarez, E. López Cruz

Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”, BUAP; AP J-48, Puebla, Pue., 72570

Resumen

En este trabajo se emplea el comportamiento característico de la transmisión óptica en la cera de Candelilla durante su transición líquido-sólido para determinar los valores de dos parámetros muy importantes del proceso: la temperatura de fusión T_m y el ancho de la transición δ . La determinación de dichos parámetros se realiza mediante el ajuste de los datos experimentales a la función logística. La precisión de los valores obtenidos de esta manera es muy alta, incluso comparable a la que se alcanza con métodos más complicados. Se encontró la existencia de una cantidad asociada a la fracción de luz transmitida a través de la cera que puede describirse por medio de un exponente crítico cuyos valores, al igual que los de los parámetros T_m y δ se ven influenciados por la disminución drástica del largo y/o ancho de la muestra respecto de su altura (lo cual constituye una aproximación a muestras de una y dos dimensiones). Además se halló la existencia de una segunda transición de fase inmediatamente después de la transición líquido-sólido, cuya detección óptica está posiblemente relacionada a la presión que hay sobre la muestra de cera.

Introducción

Las características físicas y químicas tan particulares que poseen las ceras les han hecho sujetos de aplicación en las industrias más diversas. La cera obtenida del exudado de la Candelilla (*euphorbium cerifera*, arbusto silvestre endémico de los desiertos del norte de México), es de las más empleadas a nivel mundial, siendo de uso cotidiano en la fabricación de adhesivos, pinturas, aislantes, dispositivos acondicionadores de aire, e incluso en la tecnología de alimentos. Por este motivo es importante determinar los valores de algunas de sus propiedades físicas más útiles en la industria, como la conductividad y difusividad térmicas, la resistividad [1], o la temperatura de fusión. En el caso de las ceras es preciso adoptar una definición calorimétrica de este último parámetro, ya que en vez de una sola temperatura de fusión (o solidificación, según el sentido del proceso) se tiene una región de temperaturas durante las cuales se efectúa la transición líquido-sólido. La **temperatura de fusión T_m** se define entonces como la temperatura en la que la absorción (emisión) de calor por parte de la cera durante la transición (es decir, su calor latente) es máxima. Al intervalo de temperaturas (alrededor de T_m) en las que la absorción de calor se incrementa abruptamente hasta llegar a este máximo se le llama el **ancho de la transición δ** . La calorimetría diferencial de barrido o DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) proporciona un método eficaz –aunque costoso– para hallar estos parámetros. En este trabajo determinamos los valores de T_m y δ en

la cera de Candelilla mediante un método más sencillo, basado en el cambio que sufre la transmisión óptica de la cera al variarse la temperatura durante su transición líquido-sólido. Además investigamos el efecto que la disminución drástica de la longitud y/o anchura de la muestra respecto de su altura tiene sobre estos parámetros (lo que ocurre con frecuencia en los procesos industriales, por ejemplo, al inyectar la cera a través de rendijas u orificios pequeños). También analizaremos más a fondo el comportamiento de la transmisión de luz apoyados en los conceptos generales acerca de los fenómenos críticos.

Experimento

La cera de Candelilla tiene una transparencia máxima en su estado líquido, la cual va disminuyendo, junto con la temperatura, hasta llegar a un mínimo que coincide con su solidificación. Empleando el montaje experimental que se muestra en la figura 1 podemos usar esta propiedad para determinar T_m y δ , midiendo la fracción de luz transmitida (I) a través de la cera en función de la

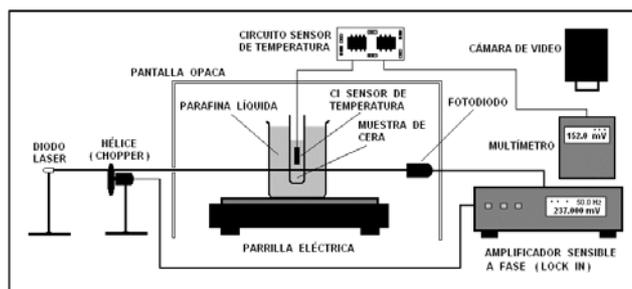


Figura 1. Dispositivo Experimental.

temperatura (T) para adquirir una serie de datos que, ajustados a una función apropiada (la *función logística*):

$$I(T) = \frac{1}{1 + \exp[(T_m - T)/\delta]} \quad (1)$$

nos permitan hallar dichos valores. La fracción de luz transmitida (el haz es emitido por un diodo láser rojo, no monocromático), viene dada por la relación:

$I = (V - V_{min}) / (V_{max} - V_{min})$; donde V es el voltaje medido por el *Lock-In* en un instante dado, V_{max} y V_{min} son respectivamente el voltaje máximo promedio y el voltaje mínimo promedio medidos durante la transición líquido-sólido. La temperatura se mide indirectamente (con un multímetro digital) por el voltaje de salida de un circuito que emplea un sensor de temperatura (CI LM335) en contacto con la muestra. Los datos se obtienen filmando las lecturas simultáneas de los instrumentos que monitorean I y T mientras la muestra de cera fundida se enfría hasta

solidificarse. La parafina nos sirve como un baño térmico que permite aumentar mucho el tiempo de solidificación de la cera (pues en circunstancias normales es extremadamente corto). Se emplearon 3 muestras distintas. La primera, que llamamos **3D** (un tubo de ensayo conteniendo la cera), tiene el mismo orden de magnitud en su longitud, anchura y altura. La segunda, preparada como una capa delgada de cera entre dos cubreobjetos, tiene reducida su anchura, respecto del largo y el alto, en proporción de 1:440. Es por esto que la llamaremos *pseudo-bidimensional* o, por brevedad, **2D**. La última muestra, contenida dentro de un tubo capilar, tiene una reducción de su largo y ancho respecto de la altura en proporción 1:71, por lo que nos referiremos a ella como *pseudo-unidimensional*, o de manera abreviada, **1D**.

Resultados y discusión

Los datos experimentales de la fracción de luz transmitida en función de la temperatura, junto con sus ajustes a la función logística para cada muestra, se presentan en la figura 2. En ella podemos apreciar el efecto que las proporciones entre las medidas de las muestras tienen sobre T_m (que aparece como un corrimiento de las curvas experimentales respecto de la temperatura) y δ (mostrado como un cambio en la pendiente de las curvas). Al comportamiento observado en la muestra 2D lo tratamos como a dos transiciones ópticas consecutivas, cuyos ajustes a la función logística determinan T_m y δ para cada una de ellas.

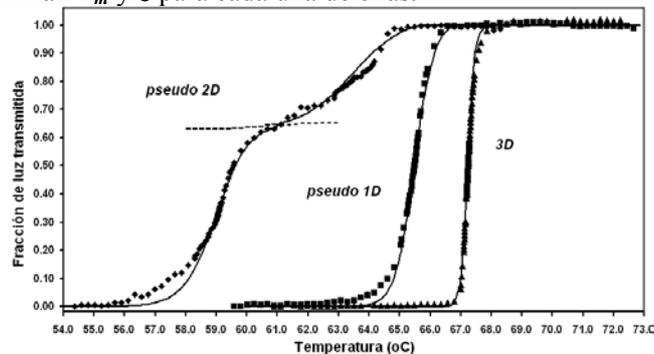


Figura 2. Fracción de luz transmitida en función de la temperatura.

La justificación para este tratamiento la dió el análisis de la temperatura de la cera en función del tiempo de enfriamiento (en la muestra 3D, pues por sus dimensiones fue la única en la que el sensor estaba *dentro* de la misma), donde observamos que ésta se desviaba de la *ley de enfriamiento de Newton*, además de que el intervalo de tiempo que tomaba a la muestra cambiar su temperatura de T a $T + 0.22^\circ\text{C}$ (cambio mínimo detectable por el sensor) era máximo en $T = T_m$ y en $T \approx 0.94T_m$ (figura 3). Esto indica la presencia de calores latentes a esas temperaturas,

pues el calor perdido por la cera no cambió el valor de T , lo cual implica que existe una segunda transición de fase de primer orden, después de la transición líquido-sólido, que no es detectada ópticamente en el experimento, salvo quizá bajo las condiciones de la muestra 2D.

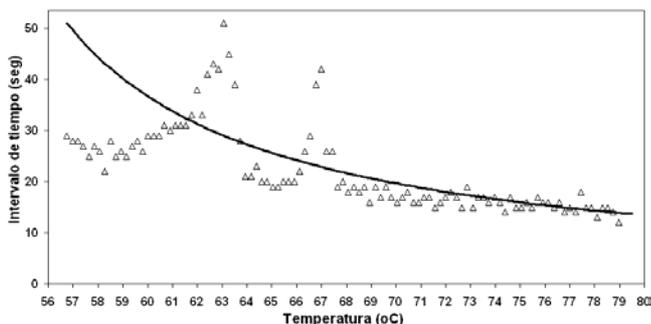


Figura 3. Intervalo de tiempo entre temperaturas en función de la temperatura de la muestra 3D (Cada punto está a ± 0.22 °C de sus vecinos inmediatos).

La explicación a esta segunda transición *puede estar* en que las *ceras vegetales* se componen generalmente de mezclas de ésteres y alcoholes de cadena larga que se comportan como polímeros [2], los cuales tienen la propiedad de presentar dos transiciones de fase consecutivas: una de líquido (amorfo) a *fluido viscoelástico*, y de éste al estado *vítreo* (parcialmente ordenado). Esta posibilidad se ve reforzada por el hecho de que los datos experimentales (muestra 3D) en función del tiempo de enfriamiento t se ajustan muy bien a la función de *Johnson-Mehl-Avrami*, JMA (figura 4):

$$\chi(t) = 1 - I(t) = 1 - \exp[-(Kt)^n] \quad (2)$$

que es la función empleada para describir la fracción χ de un material polimérico vitrificado (a partir del material fundido) en función del tiempo [2]. Este ajuste supone implícitamente que la cera se comporta como polímero, ya que a I se le está asociando con la cantidad de cera en estado amorfo (pues I tiene su máximo cuando la cera es líquida, donde los polímeros son amorfos), y $[1 - I]$ está relacionada con la fracción de cera *vitrificada*. (Los valores obtenidos para los parámetros son $K = 18.58861 \text{ s}^{-1} \pm 1.6\%$, $n = 0.00237 \pm 0.1\%$).

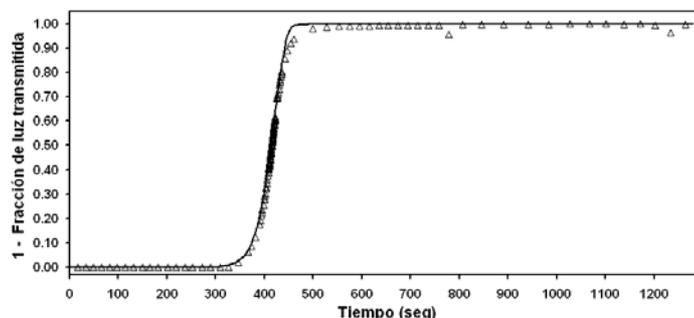


Figura 4. 1 – Fracción de luz transmitida en función del tiempo de enfriamiento (3D).

Como a nivel microscópico las muestras usadas son tridimensionales, podemos suponer que no son las proporciones entre las medidas de éstas, sino la *presión* sobre ellas, lo que determina el comportamiento observado. En efecto, la capilaridad es debida a una disminución respecto de la presión exterior dentro del tubo [3], y en la preparación de 2D se selló la muestra por completo, lo cual pudo originar un vacío parcial dentro de los cubreobjetos, y por tanto, una disminución aún mayor de la presión sobre la misma.

Finalmente, se encontró que el valor absoluto de la *Densidad Óptica para la fracción de luz transmitida*¹, cantidad definida como:

$$DO^* = \ln(I_m / I) = \ln(0.5 / I) \quad (3)$$

donde I_m es la fracción de luz transmitida en $T = T_m$, es descrito por un *exponente crítico* respecto de esta temperatura; es decir, que sigue la relación funcional [4]:

$$abs(DO^*) \approx C [(T/T_m) - 1]^\lambda \quad (4)$$

donde λ es el exponente crítico, que se obtiene del ajuste lineal de los datos experimentales en la gráfica log-log de los módulos de estas cantidades (pues los puntos siguen la relación: $\ln[abs(DO^*)] = \lambda \ln\{abs[(T/T_m) - 1]\} + \ln C$). Se encontró que para cada muestra hay dos exponentes críticos: λ , para $T > T_m$, y λ' para $T < T_m$. En la figura 5 se muestra el ajuste para los puntos (con $T > T_m$) de la muestra 3D. Estos exponentes también cambian de una muestra a otra, por lo que hacemos válidas para ellos las mismas consideraciones que hicimos al respecto anteriormente para T_m y \square .

¹ Hemos llamado así a esta cantidad por la analogía formal que guarda con la Densidad Óptica de un material: $DO = \ln(I_{in} / I_{trans})$, donde I_{in} es la *intensidad* del haz luminoso que incide sobre el material, e I_{trans} es la intensidad del haz transmitido a través del mismo.

La tabla 1 resume los valores de todos los parámetros determinados para cada una de las muestras. Es de resaltar la exactitud de los valores obtenidos por nuestro método, sobre todo para T_m (los errores porcentuales para cada muestra fueron: 3D = 0.60%, 2D-1 = 0.25%, 2D-2 = 0.12%, 1D = 1.21%); en particular, en el caso de la muestra 3D, se tuvo una coincidencia notable con el valor reportado en la literatura para mediciones hechas con DSC ($T_m = 67.2$ °C) [5].

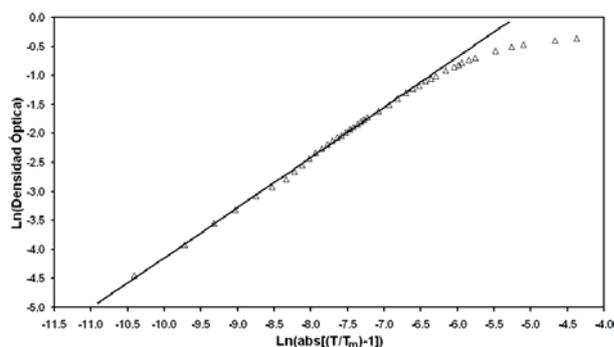


Figura 5. Ajuste de $\ln[\text{abs}(DO^*)]$ vs $\ln\{\text{abs}[(T/T_m)-1]\}$ para $T > T_m$ en la muestra 3D

Los errores para los demás parámetros fueron los siguientes: para δ , 3D = 1.62%, 2D-1 = 5.25%, 2D-2 = 3.92%, 1D = 1.91%; para λ , 3D = 1.02%, 2D-1 = 7.10%, 2D-2 = 4.02%, 1D = 2.04%; para λ' , 3D = 6.22%, 2D-1 = 3.76%, 2D-2 = 2.77%, 1D = 1.34%.

Parámetro	Muestra 3D	Muestra 2D-1*	Muestra 2D-2*	Muestra 1D
T_m	67.23 °C	63.46 °C	58.99 °C	65.53 °C
δ	0.1113	0.8517	0.5420	0.2920
λ	0.8365	1.1667	0.8982	0.9591
λ'	1.2102	1.0626	0.8762	1.0029

Tabla 1. Comparación de los parámetros obtenidos para todas las muestras. (* La temperatura común a ambas transiciones –final de 1, inicio de 2- es de 60.90 °C).

Conclusiones

El método empleado proporcionó valores muy precisos de T_m y δ , comparables a los reportados en la literatura para mediciones con DSC. El comportamiento óptico de la cera de Candelilla durante la transición líquido-sólido puede describirse por medio de exponentes críticos, que al igual que los parámetros anteriores se ven influenciados por las proporciones que guardan entre sí el largo, ancho y alto de la muestra.

Podemos atribuir esta influencia, así como la detección óptica de la segunda transición de fase en la cera (inmediata a la transición líquido–sólido), a un cambio de presión en las muestras, lo cual aún está por comprobarse experimentalmente. El comportamiento de la cera durante su enfriamiento invita a suponer que ésta se compone de sustancias poliméricas.

Agradecimientos. El primer autor, estudiante de la maestría en ciencias (Física) del IFUAP, desea agradecer al Dr. Elías López Cruz su asesoramiento para la elaboración de la tesis que dio origen a este trabajo.

Referencias

- [1] V. Dosseti,-Romero J. A. Méndez-Bermudez and E. López Cruz, *Journal of Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 9725-9732.
- [2] J. E. Mark et. al., *Physical properties of polymers*, United book press, Usa, 1993.
- [3] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, 7th ed., W. H. Freeman and Co., Usa, 2002.
- [4] H. E. Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena*, Oxford University press, Usa, 1987.
- [5] N. Knuutinen, *Wax analysis in conservation objects by solubility studies, FTIR and DSC*, (2000) en: <http://www.ndt.net/article/wcndt00/papers/idn555>.

Difracción vectorial para una rejilla Ronchi finita

F. M. Martínez Rivera y J. Sumaya Martínez

Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma del Estado de México. Av. Instituto Literario No. 100. Col. Centro, Toluca, Edo. de Mex. 50000

Resumen

En este trabajo presentamos una teoría rigurosa modal de la difracción de un haz electromagnético gaussiano que incide normalmente sobre N rendijas iguales en una pantalla metálica, infinitamente conductora e infinitamente delgada (red finita). Se analiza numéricamente el espectro de transmisión como función del número de rendijas y de la longitud de onda. Analizamos la influencia de diversos parámetros optogeométricos en la energía normalmente difractada y en el coeficiente de transmisión. Finalmente, mostramos la influencia en el espectro de pequeños errores en la periodicidad de la rejilla.

Introducción

Desde hace algunos años se ha incrementado el interés en la difracción de haces de ancho finito en el visible y en la región de microondas, debido a sus aplicaciones tanto en óptica[1-4] como en la Física del estado sólido[5,6]. En particular se ha puesto especial atención en los haces de tipo gaussiano, debido a que son el modo fundamental de emisión de un láser [7]. En este artículo presentamos una teoría rigurosa de la difracción de un haz electromagnético por N rendijas iguales de ancho ℓ y separación d , es decir, de período $D = \ell + d$. Supondremos que el campo es paralelo a las rendijas (polarización TE). Esta clase de problema es importante no solamente a nivel fundamental, sino también desde el punto de vista tecnológico en el diagnóstico de superficies mediante microondas, ondas milimétricas, láser o haces ultrasónicos y especialmente en el desarrollo de varios tipos de dispositivos ópticos.

Teoría

Consideremos una pantalla plana infinitamente conductora e infinitamente delgada (espesor cero), colocada en el vacío, sobre la cual se excavan N rendijas paralelas de longitud infinita, de ancho fijo ℓ y de período $D = \ell + d$ (ver figura 1). Las rendijas son iluminadas por un haz monocromático de forma gaussiana y de longitud de onda $\lambda = 2\pi/k_0$ (k_0 es el vector de onda en el vacío), el cual es independiente de la variable z (onda cilíndrica), y que incide normalmente sobre la pantalla.

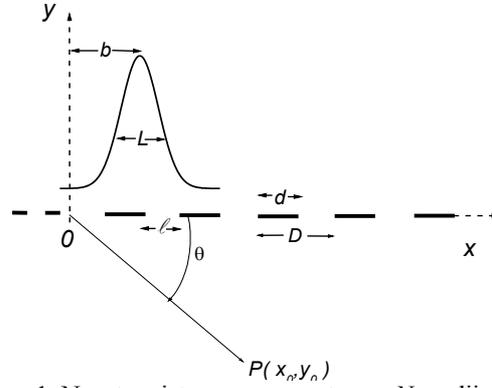


Figura 1. Nuestro sistema compuesto por N rendijas.

De este modo, el campo eléctrico $E = E(x, y)$ debe satisfacer la ecuación de onda reducida[3]

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} + k_0^2 E = 0 \quad (1)$$

Podemos expresar la solución de la Ec.1 mediante un desarrollo en ondas planas de la forma:

$$E_1(x, y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-k_0}^{k_0} A(\alpha) e^{i(\alpha x - \beta y)} d\alpha + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} B(\alpha) e^{i(\alpha x + \beta y)} d\alpha \quad (y > 0) \quad (2)$$

$$E_2(x, y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} C(\alpha) e^{i(\alpha x - \beta y)} d\alpha \quad (y < 0) \quad (3)$$

donde $\beta^2 = k_0^2 - \alpha^2$, con $\beta \geq 0$ o $\beta' i \geq 0$.

Esta solución satisface la condición de radiación y muestra que no participan Ondas evanescentes en el cálculo de la difracción de campo lejano[8].

Dentro de las rendijas usaremos el siguiente desarrollo modal

$$E_3(x, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} a_{n1} \phi_{n1}(x) + \sum_{n=1}^{\infty} a_{n2} \phi_{n2}(x) + \dots + \sum_{n=1}^{\infty} a_{nN} \phi_{nN}(x) \quad (4)$$

donde las $\phi_{np}(x)$ ($p = 1, 2, 3, \dots, N$) están dadas por

$$\phi_{np} = \begin{cases} \text{sen} \left[(x - (p-1)D) \frac{n\pi}{\ell} \right] & \text{si } (p-1)D \leq x \leq \ell + (p-1)D \\ 0 & \text{en cualquier otro } x \end{cases} \quad (5)$$

que satisfacen la relación de ortogonalidad

$$\langle \phi_{np}, \phi_{mq} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{np} \phi_{mq}^* dx = \frac{\ell}{2} \delta_{nm} \delta_{pq}, \quad (6)$$

así como la condición de que el campo eléctrico sea nulo en la pantalla de conductividad infinita. Si aplicamos ahora las condiciones de continuidad del campo y de su derivada normal en $y=0$, llegaremos a un sistema infinito de ecuaciones lineales en las incógnitas a_{n1}, a_{n2}, \dots . Estos coeficientes modales permiten el cálculo del campo en el interior de las rendijas así como en cualquier otra parte del espacio. El sistema se puede representar en forma matricial como

$$\begin{aligned} M^{11} a^1 + M^{12} a^2 + \dots + M^{1N} a^N &= S^1 \\ M^{21} a^1 + M^{22} a^2 + \dots + M^{2N} a^N &= S^2 \\ \dots &\dots \\ M^{N1} a^1 + M^{N2} a^2 + \dots + M^{NN} a^N &= S^N \end{aligned} \quad (7)$$

Donde las a^j ($j=1,2,\dots,N$) son matrices columna formadas por los coeficientes modales a_{nj} ($n=1,2,\dots,\infty$) asociados a cada rendija j -ésima. y las M^{ik} son matrices cuadradas de la forma

$$[M^{pq}]_{nm} = M_{nm}^{pq} = \int_{-\infty}^{\infty} \beta \hat{\phi}_{np} \hat{\phi}_{mq}^*(\alpha) d\alpha \quad (8)$$

que dependen de los parámetros optogeométricos del sistema; mientras que los S^j están dados por:

$$[S^q]_m = S_m^q = 2i \int_{-k_0}^{k_0} \beta(\alpha) A(\alpha) \hat{\phi}_q^*(\alpha) d\alpha. \quad (9)$$

La resolución de este sistema para un orden finito N_0 nos permite determinar los coeficientes modales y con estos determinar la dispersión y la difracción del haz. Es importante mencionar que todos los patrones de difracción estarán normalizados a la energía total incidente I_0 .

RESULTADOS NUMÉRICOS

Consideraremos que el sistema es iluminado por un haz gaussiano con incidencia normal[2], cuya cintura se localiza en $y=0$:

$$I(x) = \exp\left[-\frac{4(x-b)^2}{L^2}\right] \quad (10)$$

donde L es el ancho de la cintura del haz para una intensidad $(1/e)$ y b el parámetro de posición del haz respecto al eje Oy . En todos nuestros cálculos se ha cuidado que la conservación de la energía no tenga un error relativo superior a 10^{-4} . También se ha

considerado la convergencia de nuestros resultados al aumentar N_0 . En la Fig. 2 se muestra la influencia de la longitud de onda sobre el patrón de difracción producido por un haz gaussiano de ancho $L/\ell = 20/\sqrt{2}$ incidente sobre 10 rendijas de período $D/\ell = 2.0$. Podemos observar una reducción significativa del número de oscilaciones y una mayor dispersión angular conforme entramos a la región vectorial ($\lambda/\ell > 0.2$) [4]. También hemos encontrado que la fórmula de la rejilla $\text{sen}\theta_m = m\lambda/D$, es capaz de determinar con una buena precisión la posición angular de los órdenes. Además es posible observar que, contrariamente a lo observado en la región escalar, el ancho de los picos tiende a aumentar hacia los extremos angulares. Por otra parte, en la Fig. 3a mostramos el comportamiento de la energía normalmente difractada (E) como función de la longitud de onda normalizada al ancho de la rendija λ/ℓ , para un haz gaussiano normalmente incidente de ancho $L/\ell = 5/\sqrt{2}$ sobre $N=2,3,4,5$ y 8 rendijas de período $D/\ell=1.5$. Podemos observar un comportamiento oscilante decreciente con máximos en $\lambda/\ell = 0.3725, 0.5112, \text{ y } 1.5784$. El coeficiente de transmisión τ presenta un comportamiento similar tal y como se muestra en la Fig. 3b, con máximos y mínimos localizados en $\lambda/\ell = 0.2702, 0.3150, 0.3725, 0.4587, 0.6312, 0.8325$ y 1.7620 .

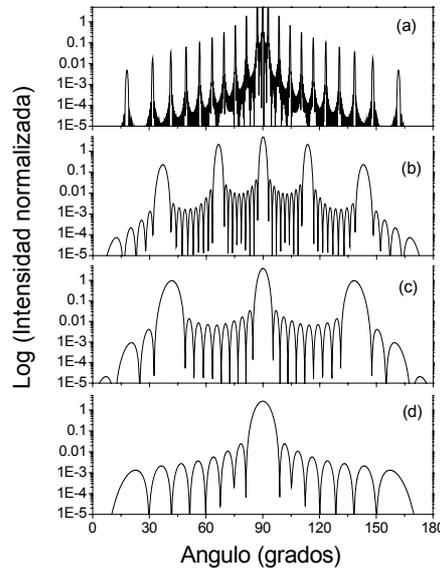


Figura 2. Patrón de difracción normalizado $\log(I(\theta)/I_0)$ para 10 rendijas de período $D/\ell = 2.0$ para un haz gaussiano normalmente incidente de ancho $L/\ell = 20/\sqrt{2}$ y longitud de onda λ/ℓ (a) 0.1, (b) 0.8, (c) 1.5 y (d) 2.5, respectivamente.

Estas gráficas muestran un efecto de interferencia muy intenso debido al carácter vectorial del campo eléctrico, lo que origina oscilaciones que no pueden ser predichas por ninguna teoría escalar. Finalmente, en la Fig. 4 mostramos los cambios producidos en el espectro de campo lejano cuando existen errores en la periodicidad de la rejilla finita. Así, en la Fig. 4a se muestran el espectro para 10 rendijas de periodo $D/\ell = 1.5$ cuando incide un haz gaussiano de ancho $L/\ell = 15/\sqrt{2}$ y longitud de onda $\lambda/\ell = 0.05$, sin defecto (línea continua) y con un defecto periódico de amplitud $\Delta/\ell = -0.05$ (línea de trazos). Es decir, cada dos periodos ($2D/\ell = 3.0$) la separación entre rendijas se reduce a $d'/\ell = 0.45$. En la Fig. 4b se muestran los espectros para $\lambda/\ell = 0.90$ usando los mismos parámetros.

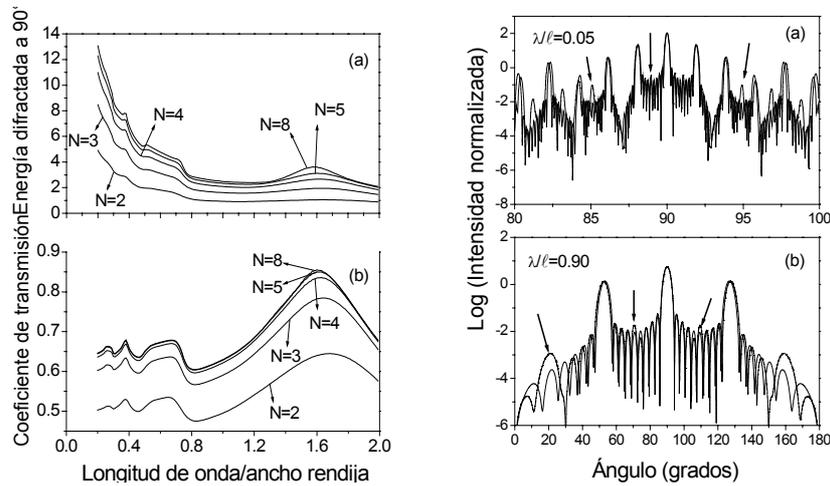


Figura 3. (a) Energía normalmente difractada y (b) coeficiente de transmisión como función de la longitud de onda para 2,3,4,5 y 8 rendijas. Mismos parámetros de la figura anterior.

Figura 4. Patrón de difracción normalizado para 10 rendijas de periodo $D/\ell = 1.5$, $L/\ell = 15/\sqrt{2}$ para (a) $\lambda/\ell = 0.05$ y (b) $\lambda/\ell = 0.90$. Se incluye un error de magnitud $\Delta/\ell = -0.05$ cada dos periodos.

Consideramos que estos resultados pueden útiles para estudiar la influencia de pequeños errores en la fabricación de redes de difracción y en la metrología óptica.

Conclusiones

En este trabajo presentamos algunos resultados rigurosos de la difracción de haces gaussianos por N rendijas uniformemente espaciadas de periodo $D = \ell + d$ (rejilla Ronchi). En particular, se analizó la influencia de la longitud de onda en la energía normalmente difractada y en el coeficiente de transmisión encontrándose fuertes oscilaciones generadas por la influencia del carácter vectorial de la radiación incidente. Por último, consideramos los efectos en la difracción de campo lejano producidos por errores en la periodicidad de la rejilla. Hallamos que los defectos dan lugar a una serie de máximos adicionales localizados simétricamente alrededor de algunos de los órdenes espectrales. Su posición depende del período del error mientras que su intensidad depende de la amplitud del error. En la región escalar es más notable este efecto.

Agradecimientos. Trabajo financiado por la UAEM, proyecto No. 1720/2003.

Referencias

- [1] Jeffrey J. Regan y David R. Andersen, *Computers in Physics* (Jan/Feb. 1991), 49.
- [2] O. Mata-Méndez, *Opt. Lett.* **16**, (1991) 1629.
- [3] O. Mata-Méndez, *Rev. Mex. Fís.* **38** (1992) 850.
- [4] O. Mata-Méndez y F. Chávez-Rivas, *Rev. Mex. Fís.* **39**, (1993) 371.
- [5] O. Mata-Méndez, *Phys. Rev. B* **37**, (1988) 8182.
- [6] A. Zúñiga-Segundo y O. Mata-Mendez, (*Rapid Comm.*) *Phys. Rev. B* **46**, (1992) 536.
- [7] D. Marcuse, *Light transmission Optics*, Van Nostrand Reinhold, 2nd. Ed. (1982).

Relajación orientacional de coloides cilíndricos.

Juan Méndez Ramírez, M. Mayorga
Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México
Av. Instituto Literario 100 Ote. Toluca, C. P. 50000.

Resumen

La termodinámica de equilibrio [1], muestra que los procesos de difusión que ocurren fuera del equilibrio pueden ser vistos como en equilibrio local en un espacio que incluye todas las variables relevantes en adición con las coordenadas espaciales, estudiando efectos colectivos, encontramos la ecuación de conservación de masa de un sistema de coloides cilíndricos interactuantes (tipo cristales líquidos), la cual determina su evolución temporal (en algunos sistemas su evolución se da en escalas de tiempo macroscópicas), así como el perfil de concentración de este sistema dependiente del ángulo de orientación (θ), es decir $n(\theta)$ [4] “siendo $n(\theta)$ solución a la ecuación de Fokker-Planck”, la gráfica de este perfil de concentración muestra una curva que representa el comportamiento del sistema, la anchura de la curva nos indica el tipo de fase, el cambio de anchura depende del tiempo, con lo cual asociamos un tiempo de relajación, por lo que este es un proceso fuera de equilibrio. Por otra parte, con ayuda de la primera y segunda ley de la termodinámica encontramos una expresión particular para la energía libre de Helmholtz (F), que describe el comportamiento de fase de un sistema de rodillos interactuantes, la expresión para la energía libre resultante se compara con otras expresiones, particularmente con la obtenida por Onsager [6].

Marco Teórico

Para ilustrar como funciona la termodinámica mesoscópica fuera de equilibrio, aplicamos sus hipótesis al proceso de difusión en una suspensión coloidal de cilindros. El caso mas simple toma lugar en una dimensión a temperatura (T), energía interna (E) y volumen (V) constante, en este caso se tiene que, la ecuación de Gibbs se expresa como,

$$Tds(x, \theta) = -\mu(n, x)dn(x, \theta), \quad \dots\dots\dots(1)$$

θ es un grado de libertad que denota la orientación de los cilindros (ángulo promedio que forma el director del rodillo con la horizontal), incluyendo la velocidad en la hipótesis de equilibrio local y tomando el potencial químico ideal [1],

$$\mu(x, v, \theta) = \frac{k_B T}{m} \ln \frac{n(x, v, \theta)}{f(\theta)} + \frac{1}{2} v^2 + U \cos \theta, \quad \dots\dots\dots (2)$$

donde $U \cos \theta$ es una energía necesaria para que una partícula se reoriente debido a la interacción que tiene con las demás y $f(\theta)$ es una función que denota la degeneración

para el grado de libertad orientacional (para rotación en tres y dos dimensiones, $f(\theta)=\text{sen } \theta$ y $f(\theta)=1$, respectivamente.).

La dinámica de “ n ” se restringe por la ley de conservación de masa, que a saber es:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x} - \frac{\partial J_v}{\partial v} - \frac{\partial J_\theta}{\partial \theta} \quad \dots\dots\dots (3)$$

De acuerdo a la termodinámica de procesos irreversibles [2] debe haber relación entre flujos y fuerzas acoplados;

$$\begin{aligned} J_x &= -L_{xx} \frac{\partial \mu}{\partial x} - L_{xv} \frac{\partial \mu}{\partial v} - L_{x\theta} \frac{\partial \mu}{\partial \theta} \\ J_v &= -L_{vx} \frac{\partial \mu}{\partial x} - L_{vv} \frac{\partial \mu}{\partial v} - L_{v\theta} \frac{\partial \mu}{\partial \theta} \quad \dots\dots\dots (4) \\ J_\theta &= -L_{\theta x} \frac{\partial \mu}{\partial x} - L_{\theta v} \frac{\partial \mu}{\partial v} - L_{\theta\theta} \frac{\partial \mu}{\partial \theta} \end{aligned}$$

Donde los coeficientes L_{ij} son coeficientes fenomenológicos de Onsager y además cumplen $L_{ij} = -L_{ji}$. Determinemos el valor de cada uno de ellos como sigue; 1). El flujo en el espacio real tiene que recuperarse, cuando las velocidades relajen al equilibrio. En equilibrio local se tiene que $J_x = n(x)v$, así

$$\mathcal{J}_x(x) = \int_{-\infty}^{\infty} J_x(x, v) dv \quad \dots\dots\dots (5)$$

De donde $L_{xx} = 0$, puesto que $J(\infty) = 0$ y $J(-\infty) = 0$, por conservación de masa en las fronteras, y para que la ecuación (5) sea válida se debe cumplir que $L_{xv} = -n$. Los demás coeficientes pueden depender explícitamente de n , x , v y θ . L_{vv} se puede identificar con una cantidad macroscópica, $L_{vv} = (n/\tau)$, donde τ es el tiempo de relajamiento de flujos (este tiempo va desde un milisegundo hasta un segundo [3]). 2). De la misma manera el flujo en el espacio de orientaciones, también debe recuperarse, nuevamente en equilibrio local se tiene $J_\theta = \theta n$,

$$\mathcal{J}_\theta(x) = \int_0^{2\pi} J_\theta(x, \theta) d\theta \quad \dots\dots\dots (6)$$

Para que la ecuación (6) sea válida, es necesario considerar que $L_{\theta x} = 0$ y que $L_{\theta\theta} = -n$. Así que sólo queda un coeficiente sin determinar, $L_{v\theta}$. Introduciendo la hipótesis $L_{v\theta} = -n$. Con los coeficientes identificados y la ecuación del potencial químico (2) ya se pueden escribir las expresiones para los flujos, que a saber son:

$$J_x = \left(v + \frac{D}{\tau} \frac{\partial}{\partial v} \right) n.$$

$$J_v = - \left(\frac{D}{\tau} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{v}{\tau} + \frac{D}{\tau^2} \frac{\partial}{\partial v} - \frac{D}{\tau} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{D}{\tau} \frac{\partial \ln f}{\partial \theta} + U \sin \theta \right) n. \dots(7)$$

$$J_\theta = - \left(\frac{D}{\tau} \frac{\partial}{\partial v} + v - \frac{D}{\tau} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{D}{\tau} \frac{\partial \ln f}{\partial \theta} + U \sin \theta \right) n.$$

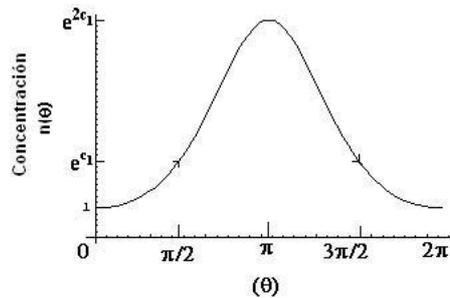
En donde se introduce el coeficiente de difusión $D = \frac{k_B T}{m} \tau$ y por lo tanto se puede escribir perfectamente la ecuación de conservación de masa del sistema, la cual nos describe la evolución completa del sistema de coloides cilíndricos,

$$\frac{\partial n}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} (vn) + \frac{\partial}{\partial v} \left(\left(\frac{v}{\tau} + \frac{D}{\tau^2} \frac{\partial}{\partial v} + \frac{D}{\tau} \frac{\partial \ln f}{\partial \theta} + U \sin \theta \right) n \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\left(v + \frac{D}{\tau} \frac{\partial \ln f}{\partial \theta} + U \sin \theta - \frac{D}{\tau} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) n \right) \dots\dots\dots(8)$$

Considerando únicamente el relajamiento del flujo en la coordenada (θ), lo cual significa que las variables mesoscópicas de posición y velocidad relajaron mas rápido al equilibrio, obtenemos una ecuación diferencial parecida a la obtenida por Debye para relajamiento de dipolos eléctricos [4], al ser resuelta proporciona una forma funcional del perfil de concentración;

$$n(\theta) = e^{c_1(\cos\theta-1)}, \dots\dots\dots(9)$$

donde $c_1 = \frac{U}{k_B T}$. La grafica de la ecuación (9) se observa en la figura 1. Si la curva es mas estrecha, se tendría una fase completamente ordenada (nemática ó esméctica), por el contrario si la curva se ensancha mas, se tendrá un mayor desorden (fase isotrópica).



Este desarrollo termodinámico se emplea para cuantificar cambios de fase (liquido-cristalino) de un sistema de rodillos, como sabemos es necesario minimizar la energía libre de Helmholtz F,

$$F_2 = F_0 + \frac{k_B T}{m} n_2 \ln n_2 + n_2 \left(U \cos \theta - \frac{k_B T}{m} \ln f \right). \dots\dots\dots(10)$$

Como ya se había mencionado la energía U que aparece en las ecuaciones (2) y (8), se puede considerar como una energía configuracional, en donde estará implícito un potencial promedio Φ debido a efectos de volumen excluido.

Así la energía potencial configuracional U la podemos escribir como

$$U = \iint \Phi(r, \theta) n(r, \theta) dr d\theta, \quad \dots\dots\dots (11)$$

Una expresión mas completa para esta energía es

$$U = 8\pi^2 Nn \int \phi(r) g(r) g(\theta) r^2 dr d\theta, \quad \dots\dots\dots (12)$$

en donde observamos que se toma en cuenta el tipo de potencial de interacción y las correlaciones entre partículas. Sustituyendo la ecuación (12) en la ecuación (10) resulta que la energía libre final es

$$F_2 = F_0 + \frac{k_B T}{m} n_2(r, \theta) \ln n_2(r, \theta) + n_2(r, \theta) \left(8\pi^2 Nn \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \phi(r) g(r) r^2 g(\theta) \cos \theta dr d\theta - \frac{k_B T}{m} \ln f \right) \dots\dots (13)$$

Esta expresión representa la energía libre final, donde el primer término F_0 es la energía de equilibrio del sistema, el segundo término representa el cambio en la entropía del sistema y el tercer término toma en cuenta las interacciones de las partículas debido a efectos de volumen excluido.

Conclusiones

En el esquema estocástico que estudiamos, utilizamos $n(\theta)$ que es solución a la ecuación de Fokker-Planck y encontramos la ecuación de evolución temporal de un sistema de rodillos interactuantes, así como el perfil de concentración mas probable. En algunos experimentos realizados con rodillos [5], las mesofases alcanzan edades de un día a varios meses (i.e. escalas de tiempo macroscópicas)

En la figura 1, el cambio de anchura depende del tiempo, con lo cual asociamos un tiempo de relajación (tiempo que le toma al sistema en pasar de una fase liquido-cristalina a otra). Si la curva es muy estrecha, el sistema se encuentra en una fase completamente ordenada, que en realidad es muy poco probable que ocurra, en cambio si la curva es muy ancha, el sistema se encuentra desordenado totalmente, ya que cualquier orientación es igualmente probable.

La expresión para la energía libre de Helmholtz (13), si toma en cuenta las correlaciones entre diferentes rodillos, a diferencia del planteamiento de Onsager manejado en [6], donde únicamente se encuentra la expresión para la energía libre

que nos indica como cambia la configuración ó la transición de una fase a otra, es decir calcula la probabilidad de que se encuentren rodillos entre Ω y $\Omega+d\Omega$.

Es de gran interés seguir trabajando en referencia a tiempos de relajación de dipolos eléctricos y magnéticos [7], ya que estos sirven para crear dispositivos de uso tecnológico, por otro lado se podría aplicar el esquema estocástico desarrollado en este trabajo a sistemas coloidales que se encuentran bajo la influencia de un campo externo (eléctrico, magnético, una pared, etc.) ó una fuerza termodinámica (gradiente de temperatura, velocidad, etc.)[8], con el fin de obtener el perfil de densidad de estos sistemas, así como el cálculo de coeficientes de difusión colectiva y térmica [9] en el caso de coloides cilíndricos.

Agradecimientos J. M. R. y M. M. agradecen a la UAEM por el apoyo brindado por la beca, bajo el proyecto con clave 1696/2003.

Referencias

- [1] Vilar, J. M. G. & Rubí, J. M., *PNAS* 98, (2001) 11081.
- [2] Onsager, L., *Physical Review*, 38 (1931) 2265.
- [3] Frenkel, D., *Physica A*, 313 (2002) 1.
- [4] Prigogine, I., Kondepudi, D., *Modern Thermodynamics* (John Wiley & Sons 1998).
- [5] Adams, M., Dogic, Z., Keller, S. L., Fraden, S., *Nature*, 393 (1998) 349.
- [6] De Gennes, P.G., Prost J., *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press Oxford 1993).
- [7] Sergan, V., Reznikov, Y., Anderson, J., Watson, P., Bos, P., *Mechanism of relaxation from electric field induced homeotropic to planar texture in cholesteric liquid crystals*. 2004 (Liquid Crystal Institute, Kent, OH.)
- [8] Mayorga, M., Hernández, F. O. A., Romero, S. L., Nonequilibrium thermodynamics for phoretic phenomena in colloids., *Recent Res. Devel. Mol. Phys.*, 1 (2003).
- [9] Hernández, F. O., Mayorga, M., *J. Phys. Condens. Matter* 16 (2004) 1.

La teoría de Mie en el estudio de nanopartículas.

¹M. López-Fuentes, ^{1,2}J.F. Rivas-Silva, ¹U. Pal y ³J.F. Sánchez Ramírez.

¹*Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla. Apdo. Postal J-48. Puebla, Pue.*

²*INAOE, Coordinación de Óptica, Apdo. Postal 51 y 216, Puebla, Pue., México. C.P 72000.*

³*Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Puebla, 14 sur, C.U., Puebla, Pue., México, C.P. 72570.*

Resumen

Los metales exhiben características ópticas tanto en bulto como cuando están divididos finamente, como en las suspensiones coloidales. En los últimos años, las nanoestructuras han sido objeto de intensa investigación y desarrollo, desde su preparación hasta el estudio de sus propiedades ópticas, electrónicas y estructurales [1,2,3]. En este trabajo se emplea una de las teorías clásicas para estudiar propiedades ópticas en nanopartículas metálicas. En especial nos centramos en la teoría clásica de Mie, que se basa en el estudio de la dispersión de ondas electromagnéticas a través de esferas metálicas. Comparamos los espectros de absorción teóricos obtenidos con esta teoría con resultados experimentales en nanopartículas metálicas de Au, Pd, y Au/Pd.

Introducción

La estructura electrónica de clusters metálicos y partículas ha sido objeto de un gran número de investigaciones [2,3]. Durante el desarrollo de la ciencia a finales del siglo XIX, los conceptos de óptica geométrica (refracción por lentes y reflexión por espejos) que son familiares en el mundo macroscópico, no eran los adecuados para describir la interacción de la luz con partículas de tamaño comparable a la longitud de onda de la luz. Debido a estas restricciones, se dió paso a teorías más complejas en las cuales se tomaban en cuenta cantidades electromagnéticas vectoriales en la interacción con las partículas. Uno de los primeros investigadores que estudiaron las propiedades ópticas de partículas metálicas fue Maxwell-Garnett [4]. Él consideró el paso de luz a través de un medio dieléctrico que contenía muchas partículas esféricas metálicas dentro de un volumen de dimensiones lineales del orden de la longitud de onda de la luz incidente. Con la ayuda de la fórmula de Lorentz, Maxwell-Garnett demostró que tal ensamble es equivalente a un medio con índice de refracción complejo $N' = n'(1 + ik')$ y encontró las fórmulas que relacionan n' y k' en términos de los índices n y k que caracterizan a las partículas metálicas, donde n y k representan al índice de refracción real y la constante de atenuación de las partículas metálicas y n' y k' representan tanto el índice de refracción y la constante de atenuación del sistema (medio + partícula metálica). En 1908 Gustav Mie [5] obtuvo,

sobre las bases de la Teoría Electromagnética, una solución rigurosa para la difracción de una onda plana monocromática debida a una esfera de diámetro y composición definidos situada en un medio homogéneo. Esta solución se aplica a diferentes diámetros de partícula y diferentes composiciones. Una solución equivalente del mismo problema fue publicado por P. Debye [6] en un trabajo relacionado con la presión de la luz (esto es, la fuerza mecánica ejercida por la luz) sobre una esfera conductora. Estos antecedentes son la base de estudios posteriores para entender el comportamiento de la interacción de ondas electromagnéticas con partículas metálicas. Aunque la solución propuesta por Mie fue derivada para la difracción de una esfera, también la satisface la dispersión de muchas esferas con la misma estructura y diámetro. La condición que debe cumplir el sistema es que las esferas estén distribuidas aleatoriamente y separadas una de otra por distancias comparadas a la longitud de onda de la luz incidente [3]. Debido a los rangos de validez de la teoría (10 a 20 nm.), ésta se puede utilizar para estudiar propiedades ópticas que presentan las suspensiones coloidales de nanopartículas metálicas que se crecen actualmente en laboratorio. Las soluciones de partículas de metales tales como Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca y Ag, muestran bandas de absorción en forma de picos bien definidos en la región UV-visible. Las soluciones de estos sistemas muestran un color muy intenso, el cual está ausente en los materiales en bulto, así como en los átomos libres. El origen de las bandas es atribuido a oscilaciones colectivas de los electrones libres en la banda de conducción inducidas por un campo electromagnético interactuante. Estas resonancias son denotadas como *plasmones superficiales*.

En particular en este trabajo nos hemos enfocado a estudiar nanopartículas de Au, Pd y AuPd recubiertas con polímero PVP como agente protector, por las propiedades catalíticas observadas en estos sistemas.

Teoría

Cuando una nanopartícula metálica es irradiada por un haz de luz, el campo eléctrico oscilante causa una excitación colectiva de los electrones de conducción. El desplazamiento de los electrones contra las cargas positivas inmóviles, inducen la polarización de la nanopartícula, que a su vez genera la onda dispersada. La absorción y dispersión de luz por la partícula depende de los materiales de los cuales está compuesta, tamaño, forma, medio dieléctrico, acoplamiento de coloides y solutos adsorbidos. La Teoría de Mie se basa en la expansión de las ondas incidente y dispersada en términos de funciones de onda esféricas vectoriales. El uso de las condiciones de contorno en la superficie de la esfera permite obtener las amplitudes dispersadas que se utilizan para calcular las secciones transversales de dispersión y de extinción. Se considera una esfera de radio a , constante dieléctrica ϵ y coordenadas cartesianas cuyo origen se encuentra en el centro de la esfera. La luz ilumina la esfera con un vector de onda paralela al eje z . La ecuación de onda de Maxwell para este

problema se puede expresar como:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) - k_0^2 \epsilon \mathbf{E} = 0 \quad (1)$$

donde $k_0 = \omega/c$. Los campos electromagnéticos tienen una dependencia temporal y espacial de la forma $\exp(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$. Estos se expanden en términos de las funciones de onda esféricas vectoriales para encontrar la forma de la onda incidente, la onda dispersada y los campos transmitidos dentro de la esfera. Para calcular las amplitudes dispersadas y transmitidas, se emplean las condiciones a la frontera en la superficie de la esfera $r = a$, es decir, la continuidad de las componentes tangenciales de \mathbf{E} y \mathbf{H} :

$$(\mathbf{E}^i + \mathbf{E}^s)_t = (\mathbf{E}_{in})_t, \quad (2)$$

$$(\mathbf{H}^i + \mathbf{H}^s)_t = (\mathbf{H}_{in})_t, \quad (3)$$

los superíndices nos indican a los campos incidentes (i) y dispersados (s), el subíndice t denota las componentes tangenciales de los campos dentro ($\mathbf{E}_{in}, \mathbf{H}_{in}$) y fuera de la esfera ($\mathbf{E}^s, \mathbf{H}^s$). Las amplitudes dispersadas nos determinan la sección transversal y el coeficiente de extinción, los cuales se expresan como:

$$C_{\text{ext}} = 2\pi/k^2 \sum (2n+1) \text{Re}[a_n + b_n], \quad (4)$$

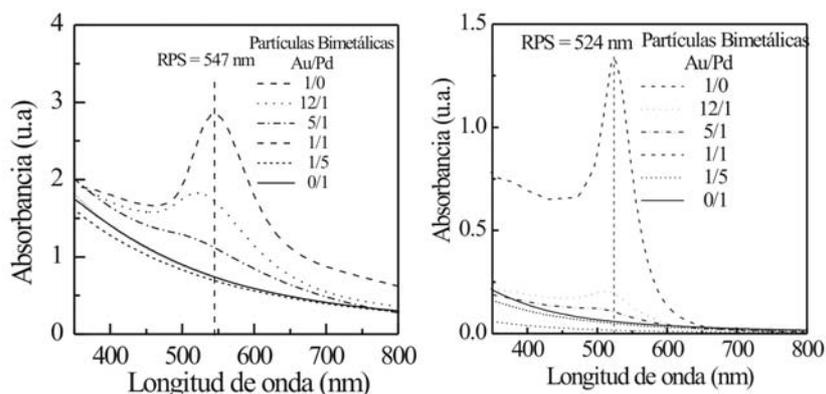
$$C_{\text{abs}} = 2\pi/k^2 \sum (2n+1) [|a_n|^2 + |b_n|^2]. \quad (5)$$

donde a_n y b_n son los coeficientes de dispersión, n es el orden de los coeficientes, $k=2\pi N/\lambda$, que esta en función de el índice de refracción relativo $m=N_1/N$ y la longitud de onda de la luz λ ; N_1 es el índice de refracción de la partícula. El espectro de absorción puede ser calculado a partir de la sección transversal de extinción mediante la ecuación

$$A = n l C_{\text{ext}} / 2.303, \quad (6)$$

donde l es la longitud de camino óptico, y n el número de partículas por unidad de volumen. En este trabajo, utilizamos la teoría de Mie descrita y el programa establecido por Kreibing [3] para hacer nuestros estudios. Como se ha mencionado arriba, el rango de validez de la teoría electromagnética es por arriba de los 10 nm. Debajo de ese valor, los fenómenos cuánticos predominan. Aún así se han hecho cálculos de partículas metálicas con diámetro entre 3-20 nm (considerando la aproximación dipolar de la teoría de Mie) para ver el comportamiento de esta teoría allí, obteniendo un buen acuerdo con los espectros experimentales [2].

Resultados y discusión



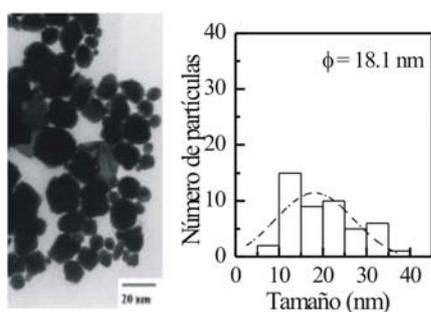
a) Espectros UV-Vis. Experimentales

b) Espectros teóricos: Teoría de Mie

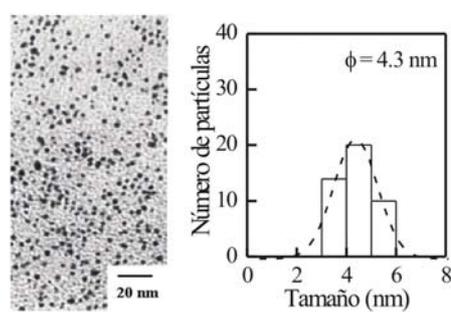
Figura 1. Espectros Uv-vis para partículas mono- y bimetalicas de Au, Pd y Au/Pd.

Los espectros experimentales, Fig.1 a), corresponden a partículas obtenidas a partir de una reacción de reducción de sales metálicas mediante reflujo de soluciones en medio alcohólico. Las condiciones de crecimiento se dan a continuación:

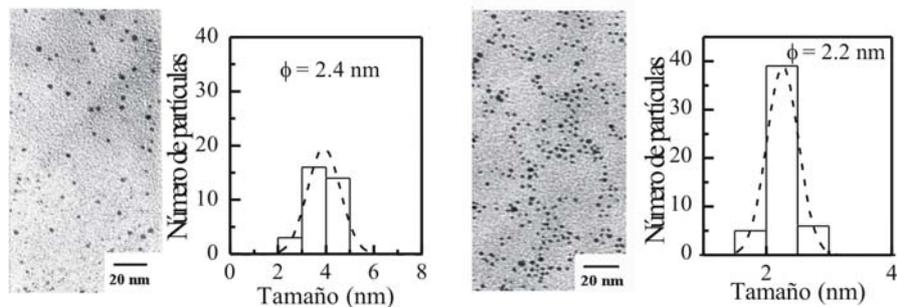
Se preparó una solución de PVP (Polivinilpirrolidona) K30 que sirve como estabilizante, con peso molecular promedio 10,000 (151 mg en 50 mL de agua/etanol 1/1), seguido de la adición de las soluciones de HAuCl₄ (solución acuosa) y PdCl₂ (solución etanólica), se prepararon para dar un contenido de 6.6×10^{-5} mol de iones metálicos totales. La solución final se mantuvo a reflujo por 2 hrs. a 100 °C y agitación. El tamaño de partícula que utilizamos fue el obtenido a partir de mediciones de fotografías de TEM (Microscopia Electrónica de Barrido).



Nanopartículas de oro $\omega_p \sim 547$ nm



Nanopartículas de AuPd 5/1 $\omega_p \sim 510$ nm



Nanopartículas de AuPd 1/5

Nanopartículas de Pd

Figura 2. Tamaños de partícula: Au, Pd y AuPd (TEM)

Calculamos los espectros teóricos de nanopartículas mono- y bimetalicas de Au, Pd Y AuPd 5/1 y 1/5 Fig.1 b) y los comparamos con espectros experimentales obtenidos en el laboratorio. Para realizar el cálculo, tomamos como modelo el crecimiento tipo Core-Shell ya que se ha observado que a estas concentraciones es más probable la formación de este tipo de estructuras. La constante dieléctrica de la partícula la obtuvimos de la literatura [7]. Tomamos en cuenta los tamaños de partícula que se obtienen de las fotografías de TEM de las muestras. La información que obtuvimos con la aproximación dipolar de la Teoría nos muestra que cualitativamente hay un corrimiento del máximo de intensidad de las nanopartículas bimetalicas según la concentración y estructura hacia valores de energía menores respecto a las nanopartículas puras de oro. Sin embargo, debe pensarse que, como se observa en las fotografías de TEM y en la distribución del tamaño de partícula que hay variaciones tanto en tamaño como en la composición. Es importante mencionar que dentro de las partículas de tamaños inferiores a 10 nm, los fenómenos que tienen presencia en los espectros de absorción son predominantemente cuánticos. El usar en este rango la teoría de Mie nos permite entender el comportamiento de las partículas, utilizando aún conceptos conocidos semiclásicos. Se pueden entonces estudiar empíricamente las correcciones necesarias, por ejemplo en el recorrido libre medio de los electrones, que nos ayuden a ajustar parámetros relacionados con los procesos de las transiciones que se dan lugar en las nanopartículas.

Conclusión

La teoría de Mie proporciona una solución rigurosa para el fenómeno de la dispersión de la luz por una esfera isotrópica embebida en un medio homogéneo. Extensiones a la Teoría de Mie incluyen soluciones para esferas tipo Core-Shell,

esferas con gradientes en su índice de refracción y estudios de aglomerados de partículas esféricas [3]. Debido a la necesidad de tener datos experimentales (como valores de la constante dieléctrica) que involucran información acerca de la respuesta de un material respecto a la interacción con la luz, es necesario modelar teóricamente valores de constantes dieléctricas que nos permitan explicar de una forma sencilla estas interacciones y así entender más acerca de este tipo de fenómenos. La metodología descrita no sólo puede utilizarse para entender el comportamiento de partículas metálicas, también se estudian fenómenos tales como el polvo atmosférico, partículas interestelares o suspensiones coloidales, teorías acerca de la formación del arcoiris, la corona solar, efectos de las nubes y la niebla sobre la transmisión de luz, etc. Aunque los rangos de algunas muestras de nanopartículas se encuentran fuera del rango de validez de la Teoría de Mie, es importante hacer uso de esas herramientas como un primer estudio serio del sistema, ya que es importante tener un punto de partida para obtener una idea aproximada de las propiedades que presentan los sistemas. En general, se están desarrollando y perfeccionando teorías para explicar los comportamientos de sistemas de escala nanométrica y la Teoría de Mie no es la excepción. Cualitativamente uno espera que las tendencias que nos muestra la teoría nos den una primera información acerca de lo que sucede en los sistemas estudiados mediante espectroscopia de Uv-vis, debido al papel que juegan los electrones “libres”. El siguiente paso es calcular teóricamente la constante dieléctrica de aleaciones, mezclas y sistemas core-shell de nanopartículas para comparar los espectros obtenidos. Esta información nos ayudaría a interpretar más sencilla y rápidamente los espectros obtenidos y tener un análisis cualitativo prácticamente *in-situ* de la reacción.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido parcialmente apoyado por CONACYT, México y VIEP-II6/G01

Referencias

- [1] v. d. Hulst, H. C.: *Light Scattering by Small Particles*, Wiley, New York, 1957, Kerker, M.: *The Scattering of Light*, Academic, New York, 1969
- [2] Creighton, J.A., and Eadon D.G. *J.Chem.Soc. Faraday Trans.*, **87** (24), 3881 (1991).
- [3] Kreibig, U., Vollmer, M.: *Optical Properties Of Metal Clusters*, Springer-Verlag, New York, 1995
- [4] Maxwell Garnett, J. C., *Phil. Trans. Roy. Soc., A*, **203** (1904), 385; *ibid* **205** (1906), 237
- [5] Mie, G., *Ann. d. Physik* (4), **25** (1908), 377
- [6] Debye, P., *Ann. d. Physik* (4), **30** (1909), 57
- [7] Lynch, D.W. *Handbook of optical constant of solids*, Academic Press. Inc., 1985

Estudio de Dinámica Molecular de Mezclas de Cristales Líquidos Modelados con el Potencial de Gay-Berne Generalizado.

J. Antonio Moreno-Razo y Enrique Díaz-Herrea
*Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Física, Apdo.
Postal 55-534, México 09340, D.F.*

Resumen

En este trabajo presentamos los resultados de Dinámica Molecular (NPT) de mezclas 50:50 de elipsoides de revolución con razón de tamaños: 2.5:1 y 2.0:1. Se construye el diagrama de fases del sistema y principalmente identificamos las coexistencias a densidades altas: isotrópica-nemática y nemática-esméctica-B. Las coexistencias se determinaron con muy buena precisión calculando el parámetro de orden orientacional y las funciones de distribución radiales.

Introducción

Vivimos en un mundo de mezclas: el aire que respiramos, los alimentos que comemos, la gasolina de los vehículos, dondequiera que miremos, encontramos que nuestras vidas están relacionadas con materiales formados por múltiples componentes químicos. Como la interacción entre diferentes fases está presente en muchos aspectos de la vida, es evidente que la termodinámica del equilibrio de fases es una materia de importancia decisiva en muchas ciencias, tanto físicas como biológicas. A pesar de que los cristales líquidos fueron descubiertos hace ya más de cien años por el botánico austriaco F. Reinitzer [1], quien encontró que algunos compuestos orgánicos derivados del colesterol parecían tener dos puntos de fusión, hoy en día interpretado como el cambio de fase cristal-líquido a líquido-isótropo; fué hasta hace cerca de treinta años que a los cristales líquidos se les ha dado un lugar único en la naturaleza. Así, se sabe que los cristales líquidos desempeñan un papel fundamental en los organismos vivos, pues el ADN forma diversas fases líquido-cristalinas; son esenciales para fabricar nuevos materiales, entre ellos fibras de muy alta resistencia y son de gran utilidad en la recuperación del petróleo; también se les utiliza para fabricar dispositivos electrónicos, como los indicadores electro-ópticos que muestran letras y diversos símbolos en muchos equipos modernos. Muchos líquidos-cristalinos presentan un estrecho régimen de temperaturas en el cual la fase nemática es estable. En aplicaciones prácticas un intervalo amplio de estabilidad sería muy deseable, de tal manera que los dispositivos electrónicos no cesen de trabajar cuando se sometan a temperaturas elevadas o temperaturas bajas. Por ejemplo, el cristal líquido 5CB es estable únicamente entre 22.5C y 35.0C, mientras que el cristal líquido 8OCB es estable entre alrededor de 50.0C y 80.0C. En muchos casos nosotros desearíamos

construir materiales los cuales, al combinarlos permazcan estables. Mezclas de cristales líquidos usualmente también son líquido-cristalinos. Una mezcla de cristales líquidos puede presentar la fase isotrópica a temperaturas intermedias entre la temperatura de transición de fase de los componentes puros. Por ésta y muchas otras razones es muy importante estudiar el comportamiento microscópico de tan interesantes y enigmáticas sustancias: los cristales líquidos.

Modelo de potencial.

Las simulaciones moleculares han sido una herramienta útil para el entendimiento de las transiciones de fase y fenómenos críticos en los cristales líquidos. Los modelos estudiados en simulaciones numéricas se pueden clasificar en dos categorías: modelos moleculares y modelos de campo. Los modelos moleculares utilizados en la simulación de cristales líquidos son los modelos de red: Lebwohl-Lasher, modelos de partículas duras y modelos Gay-Berne [3]. En los modelos moleculares, la descripción se realiza en términos de constituyentes moleculares del sistema y sus interacciones. Las interacciones en estos modelos deben describir tanto el orden orientacional como el traslacional.

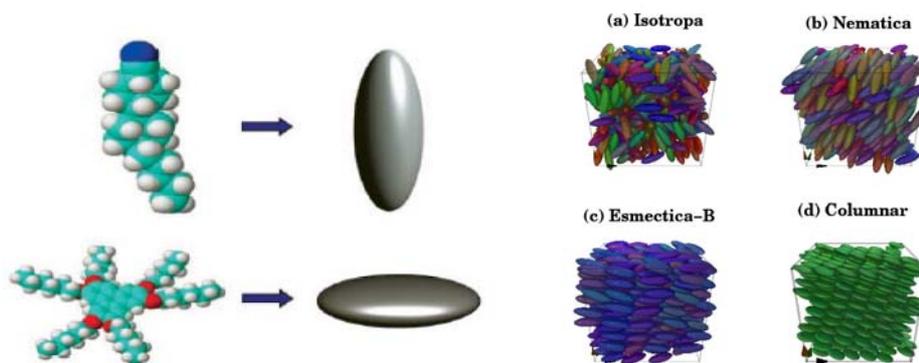


Fig 1. Derecha: modelo molecular que presenta las fases de un cristal líquido [2]. Izquierda: algunas de las diferentes fases que presentan los cristales líquidos ((a-c): prolato, (d) oblato).

En la realidad, las moléculas orgánicas consisten de núcleos rígidos y cadenas flexibles en sus lados (ver figura: 1-izquierda), como resultado, es muy difícil construir un modelo que dé una descripción realista para las interacciones entre dos de tales moléculas. Aún así, si se pudiera construir un modelo muy realista para las interacciones moleculares, sería extremadamente difícil y consumiría mucho tiempo simular las propiedades de los cristales líquidos. Omitiendo estas razones, las simulaciones se realizan con modelos mucho más simples en los cuales las moléculas

se asumen como objetos rígidos no esféricos, como elipsoides de revolución (figura 1-izquierda), esferocilindros, discos, etc. En 1980, Gay y Berne [3] propusieron una clase de modelo para partículas elipsoidales tipo Lennard-Jones para remedar moléculas de cristales líquidos. La forma funcional de éste potencial es:

$$U(\hat{r}_{ij}, \hat{u}_i, \hat{u}_j) = 4\varepsilon_0 \varepsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j)^\nu \varepsilon'(\hat{r}_{ij}, \hat{u}_i, \hat{u}_j)^\mu \left[\left(\frac{\sigma_0}{\hat{r}_{ij} - \sigma(\hat{r}_{ij}, \hat{u}_i, \hat{u}_j) + \sigma_0} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{\hat{r}_{ij} - \sigma(\hat{r}_{ij}, \hat{u}_i, \hat{u}_j) + \sigma_0} \right)^6 \right]$$

donde: \hat{r}_{ij} es un vector unitario en dirección del centro de masa de las partículas i y j; \hat{u}_i y \hat{u}_j son vectores unitarios a lo largo del eje mayor de simetría de las partículas i y j, respectivamente, las expresiones completas para: $\varepsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j)^\nu$, $\varepsilon'(\hat{r}_{ij}, \hat{u}_i, \hat{u}_j)^\mu$ y $\sigma(\hat{r}_{ij}, \hat{u}_i, \hat{u}_j)$ se encuentran en [3]. El potencial de Gay-Berne para una cierta elección de los parámetros es conveniente expresarlo por la notación GB($\kappa, \kappa', \mu, \nu$). Donde κ expresa la relación largo/ancho de la partícula y κ' es proporcional a la atracción entre partículas para distintas orientaciones. Con este potencial se pueden obtener las distintas fases conocidas como cristales líquidos (ver figura 1-derecha). En la figura 2 se muestra el comportamiento del potencial y un diagrama de fases típico para estos sistemas [4].

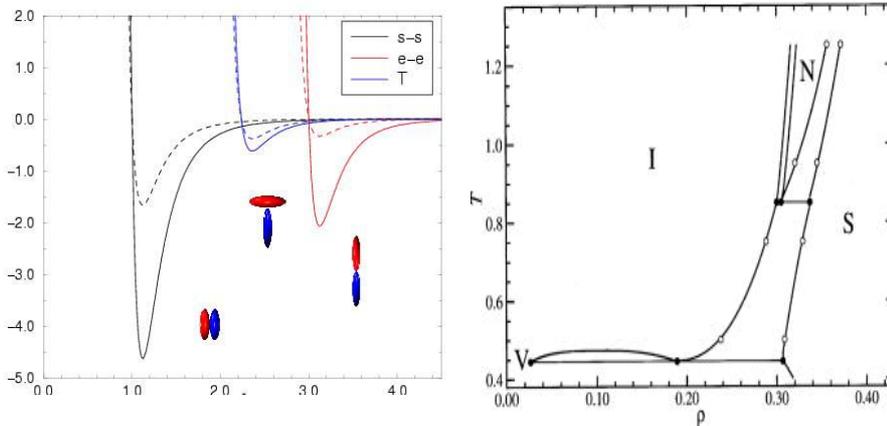


Fig 2. Izquierda: potencial de Gay-Berne como una función de la separación intermolecular escalada para prolatos GB(3,5,1,3) (línea continua) y GB(3,5,2,1) (línea discontinua). Se muestran las configuraciones de las partículas: s-s: configuración *side-side*, e-e: configuración *end-end* y la configuración T. Derecha: diagrama de fase para una sola especie, con el potencial de Gay-Berne [4].

En las dos últimas décadas se ha presentado un avance significativo en el comportamiento de sistemas liquido-cristalinos utilizando simulaciones moleculares. Sin embargo, existen muy pocos estudios de los sistemas que involucran las mezclas de cristales líquidos. Cleaver *et al.* [5] obtuvieron una expresión generalizada del potencial de Gay-Berne, la cual produce la interacción entre partículas uniaxiales no-equivalentes (p. ej. un prolato y un oblato). Para partículas con simetría cilíndrica pero no idénticas, 'A' y 'B', la expresión del potencial generalizado de Gay-Berne, se expresa como:

$$U(\hat{r}_{AB}, \hat{u}_A, \hat{u}_B) = 4\varepsilon_0 \varepsilon(\hat{u}_A, \hat{u}_B)^\nu \varepsilon'(\hat{r}_{AB}, \hat{u}_A, \hat{u}_B)^\mu \left[\left(\frac{\sigma_0}{\hat{r}_{AB} - \sigma(\hat{r}_{AB}, \hat{u}_A, \hat{u}_B) + \sigma_0} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{\hat{r}_{AB} - \sigma(\hat{r}_{AB}, \hat{u}_A, \hat{u}_B) + \sigma_0} \right)^6 \right]$$

Las expresiones completas para los parámetros σ y ε se encuentran en [5], y dependen de las constantes α y α' respectivamente, cuyos valores utilizados en éste artículo se encuentran en la tabla 1.

Resultados y discusión

Nosotros reportamos los resultados de una mezcla binaria 50:50 con dinámica molecular NPT para un sistema 1372 partículas, cuyas razones axiales son: 2.5:1 (moléculas A) y 2.0:1 (moléculas B). Utilizamos el termostato de Nosé-Hoover para mantener la temperatura constante[6]. Para ambas especies la masa molecular fue igual a la unidad y el momento de inercia $I = \frac{1}{20} \sigma_0^2 (1 + \kappa_{A,B}^2)$, los exponentes energéticos $\mu = 1$ y $\nu = 2$. Los parámetros completos de la simulación se presentan en la tabla 1 [7].

	AA 2.5:1	BB 2.0:1	AB Cruzada	BA Cruzada
σ_n	1.000	1.000	1.000	1.000
χ	0.724	0.600	0.659	0.659
χ'	0.666	0.666	0.660	0.660
ε_n	1.316	1.000	1.147	1.147
α	1.000	1.000	1.048	0.954
α'	1.000	1.000	1.030	0.971

Tabla 1. Parámetros del potencial genrealizado Gay-Berne utilizados en la simulación (donde $\chi(\kappa)$ y $\chi'(\kappa')$).

En la figura 3 (izquierda) mostramos una parte del diagrama de fases para esta mezcla, donde se muestran las tres regiones en las que el sistema presenta las fases

estables: isotrópica, nemática y esméctica-B. El diagrama de fases se construyó simulando el sistema para tres diferentes isóbaras. Para determinar los cambios de fases se calcula el parámetro de orden orientacional. En la figura 3 (derecha) se muestra el cambio de fase isotrópica-nemática para el sistema a $P=0.5$. Este parámetro de orden de la mezcla se compara con el correspondiente de las especies puras.

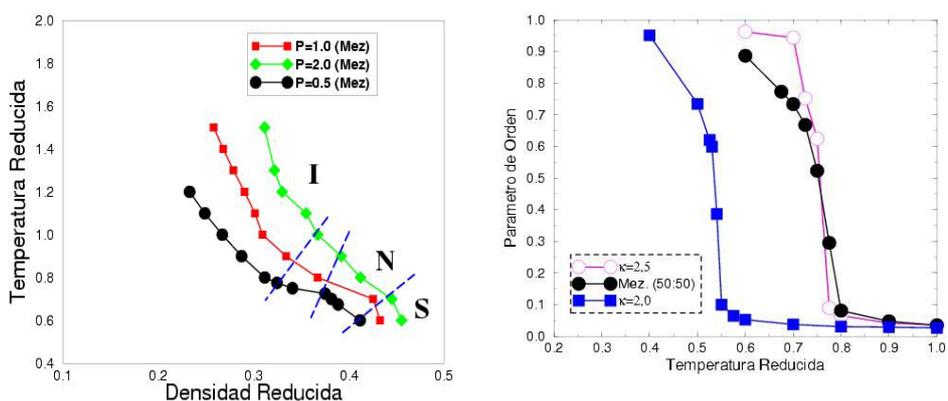


Fig 3. Izquierda: diagrama de fases para una mezcla binaria 50:50. Derecha: parámetro de orden orientacional para los componentes puros y la mezcla binaria.

Conclusiones

En este artículo se estudia un sistema binario utilizando dinámica molecular NPT y se investigan los cambios de fase presentes en el sistema. En este sistema binario los resultados indican que el intervalo de temperatura de la región nemática es mayor que la presente en el componente puro de menor tamaño..

Agradecimientos. JAMR agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología el financiamiento económico brindado para realizar éstos estudios.

Referencias

- [1] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press; 2nd edition (1992)
- [2] C. Zannoni, *J. Mat. Chem.* **11**, (2001) 2637-2646.
- [3] G. J. Gay and , B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* **74**, (1981) 3316-1750.
- [4] E. de Miguel and C. Vega, *J. Chem. Phys.* **117**, (2002) 6313-6322
- [5] D. J. Cleaver, C. M. Care, M. P. Allen, and M. P. Neal, *Phys. Rev. E* **54**, (1996) 559-567
- [6] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press; 2nd edition (2001)
- [7] S. J. Mills and D. J. Cleaver, *Mol. Phys.* **18**, (2000) 1379-1389.

Propagación de las características radiométricas generalizadas de una fuente modelo schell-gaussiano..

Ana Luz Muñoz-Zurita y Mario V. Rodríguez-Solís
Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 72570, Puebla, Pue., México,

Resumen

La medición de las características energéticas de la radiación óptica en la actualidad se basa en la radiometría clásica, para la cual las características fundamentales de la radiación son: el flujo radiante, la intensidad radiante, la emitancia radiante y la radiancia (1). En el presente trabajo se han obtenido las ecuaciones teóricas, que describen la propagación de las características radiométricas generalizadas principalmente de la radiancia modal generalizada de una fuente modelo Schell-Gaussiano, así como la simulación numérica para diferentes grados de coherencia.

Introduccion

En los años 80 E.Wolf propuso una nueva teoría espectral de coherencia parcial formulada en el dominio de las frecuencias espectrales. El resultado fundamental de esta teoría es que la densidad espectral mutua del campo ondulatorio posee la propiedad de ser un núcleo de Hilbert-Schmidt. Una fuente modelo Schell-Gaussiano unidimensional está caracterizada por una función de densidad espectral mutua de la forma:

$$W(x_1, x_2; \nu) \equiv [I(x_1, \nu)]^{1/2} [I(x_2, \nu)]^{1/2} \mu(x_1 - x_2; \nu), \quad \text{Ec (1)}$$

donde $I(x, \nu)$ es la distribución de la intensidad espectral a lo largo de la fuente, $\mu(x_1 - x_2; \nu)$ es el grado complejo espectral de coherencia espacial de la fuente y $\sigma_\mu(\nu)$ es la anchura rms del grado de coherencia (longitud de coherencia de la fuente). La densidad espectral mutua de una fuente modelo Schell-Gaussiano unidimensional la podemos reescribir de la forma:

$$W(x_1, x_2; \nu) = I_0(\nu) \exp\left[-\frac{(x_1^2 + x_2^2)}{4\sigma_I^2(\nu)}\right] \exp\left[-\frac{(x_1 - x_2)^2}{2\sigma_\mu^2(\nu)}\right]. \quad \text{Ec (2)}$$

por otro lado, se puede definir el parámetro $\beta(\nu)$:

$$\beta(\nu) = \frac{\sigma_\mu(\nu)}{\sigma_I(\nu)} \quad \text{Ec (3)}$$

que es una medida del grado de coherencia global de la fuente, ya que es el cociente de la longitud rms de coherencia de la fuente con respecto a la anchura rms del tamaño de la fuente, de manera que cuando $\sigma_\mu \gg \sigma_l$ se dice que la fuente es coherente en el sentido global ($\beta \gg 1$) y cuando $\sigma_\mu \ll \sigma_l$ se puede decir que la fuente es incoherente en el sentido global ($\beta \ll 1$). Para realizar este estudio se ha propuesto un nuevo enfoque a la definición de las características radiométricas generalizadas de una fuente parcialmente coherente expresadas en términos de una expansión de Mercer de la densidad espectral mutua del campo luminoso [1,2]:

$$W(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda_n \varphi_n^*(\mathbf{x}_1) \varphi_n(\mathbf{x}_2) \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad \text{Ec (4)}$$

en donde, de acuerdo con la teoría de Wolf de coherencia parcial en el dominio de espacio-frecuencia, λ_n y φ_n son los eigenvalores y las eigenfunciones respectivamente de la ecuación integral de Fredholm:

$$\int_{-\infty}^{\infty} W(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \varphi_n(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = \lambda_n \varphi_n(\mathbf{x}_2). \quad \text{Ec (5)}$$

En este sentido, nos referimos al conjunto de funciones $\varphi_n(\mathbf{x})$ como la estructura en modos coherentes del campo. En el marco de este enfoque fueron obtenidas las siguientes expresiones para las características radiométricas generalizadas [3]:

radiancia

$$B(\mathbf{x}, \mathbf{s}) = \frac{1}{\lambda^2} \sum_n \lambda_n |\varphi_n(\mathbf{x})|^2 |\tilde{\varphi}_n(\mathbf{s}_\perp / \lambda)|^2, \quad \text{Ec (6)}$$

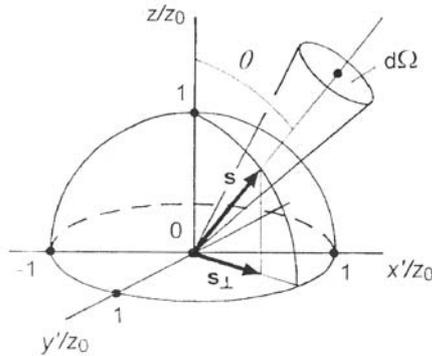
intensidad radiante

$$J(\mathbf{s}) = \frac{1}{\lambda^2} \cos \theta \sum_n \lambda_n |\tilde{\varphi}_n(\mathbf{s}_\perp / \lambda)|^2, \quad \text{Ec (7)}$$

emitancia radiante

$$E(\mathbf{x}) = \sum_n \lambda_n |\varphi_n(\mathbf{x})|^2. \quad \text{Ec (8)}$$

En las Ecs. (6) - (8) \mathbf{x} es el vector de posición en el plano de la fuente, \mathbf{s} es el vector unitario de dirección en el semiespacio en el que irradia la fuente, \mathbf{s}_\perp es la proyección de \mathbf{s} sobre el plano de la fuente, θ es el ángulo entre \mathbf{s} y una normal al plano de la fuente (como se muestra en la figura), λ es la longitud de onda de la radiación.



A diferencia de las características radiométricas generalizadas obtenidas por otros autores [4,5], todas nuestras características radiométricas generalizadas representan cantidades reales y positivas, es decir cantidades físicamente medibles. Para una fuente modelo Schell-Gaussiano se tienen las eigenfunciones:

$$\varphi_n(x, v) = (2c/\pi)^{1/2} (1/\sqrt{2^n n!}) H_n(\sqrt{2c}x) \exp(-cx^2) \quad \text{Ec(9)}$$

las cuales forman un conjunto ortonormal sobre el dominio $-\infty < x < \infty$, mientras que los eigenvalores son:

$$\lambda_n^2(v) = I_0(v) [(\pi)/(a+b+c)]^{1/2} [b/(a+b+c)]^n \quad \text{Ec (10)}$$

donde estas ecuaciones pueden ser usadas, respectivamente, para determinar la radiancia y la emitancia radiante generalizadas. La dependencia con frecuencia v esta contenida implícitamente en los parámetros a , b y c .

Resultados y discusión

Ahora nuestro objetivo es ver cómo se propagan estas características radiométricas generalizadas en el espacio libre. Usando la ecuación de propagación en la aproximación paraxial del campo óptico y mediante el modelo Schell-Gaussiano se obtiene la descripción de la propagación de energía en el espacio libre de fuentes parcialmente coherentes. Nosotros tomamos como base la ecuación de propagación de la irradiancia en el vacío bajo la condición de aproximación paraxial:

$$E(x') = \frac{1}{(\lambda Z_0)^2} \sum_n \lambda_n(v) \left| \int_{Z=0} \rho_n(x, v) e^{(i\frac{2\pi}{\lambda Z_0} x x')} e^{(-i\frac{\pi}{\lambda Z_0} X^2)} dx \right|^2 \quad (11)$$

la cual expresa a la irradiancia con una dependencia que es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia de la fuente en los diferentes planos de propagación ($Z = Z_0$). Por lo que obtuvimos:

$$B(\mathbf{x}, \mathbf{s}) =$$

$$\left(\frac{1}{\lambda}\right) \sum_n I_o(v) \left(\frac{\pi}{a+b+c}\right)^{1/2} \left(\frac{b}{a+b+c}\right) \frac{2c}{\pi} \left(\frac{1}{4^{2n} \cdot n!^4}\right) e^{\left(c^4 + \frac{\pi}{\lambda_o Z_o}\right)^2} e^{i\alpha} \pi^2 (1-2c)^{2n} 2\pi^2 e^{\left(\frac{(2\pi/x) \text{Sen}\theta}{2}\right)^4} H_n^* \left[\frac{\sqrt{2c} 2\pi}{\sqrt{1-2c\lambda}} \text{sen}\theta\right]$$

Ec (12)

$$J(\mathbf{s}) =$$

$$\left(\frac{1}{\lambda}\right) \text{Cos}\theta \sum_n I_o(v) \left(\frac{\pi}{a+b+c}\right)^{1/2} \left(\frac{b}{a+b+c}\right) \left(\frac{2c}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{4^{2n} \cdot n!^4}\right) e^{\left(c^4 + \frac{\pi}{\lambda_o Z_o}\right)^2} e^{i\alpha} \pi^2 (1-2c)^n 2\pi e^{\left(\frac{(2\pi/x) \text{Sen}\theta}{2}\right)^4} H_n^* \left[\frac{\sqrt{2c} 2\pi}{\sqrt{1-2c\lambda}} \text{Sen}\theta\right]$$

Ec (13)

$$E(\mathbf{x}) =$$

$$\left(\frac{1}{(\lambda Z_o)^2}\right) \sum_n I_o(v) \left(\frac{\pi}{a+b+c}\right)^{1/2} \left(\frac{b}{a+b+c}\right) \left(\frac{2c}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2^n \cdot n!^2}\right) e^{\left(c^4 + \frac{\pi}{\lambda_o Z_o}\right)^2} e^{i\alpha} \pi (1-2c)^n H_n^* \left[\frac{\sqrt{2c} 2\pi}{\sqrt{1-2c\lambda}} \text{Sen}\theta\right]$$

Ec (14)

donde el parámetro α es:

$$\alpha(x', Z_o) =$$

$$\frac{\left(\pi^4 x^4\right) \left[Z^2 \cdot \left(4\pi^2 + Z^2 \lambda^4 - 2\pi^2 \lambda^2\right) - \pi^4 \right]}{\lambda^4 Z^4 \left[Z^2 \left(Z^2 \lambda^4 - 4\pi^2 \lambda^2 - 8\pi^2 \right) + 6\pi^2 \right] + \pi^4 \left[4Z^2 \left(\pi^2 \lambda^2 + 6Z^2 \lambda^2 - \pi^2 + 4Z^2 \right) - \pi^4 \right]}$$

Ec (15)

Para realizar la simulación numérica, pero analizando detenidamente las Ecs (12)-(14) las cuales están en términos de modos coherentes, lo cual nos indica que son sumatorias y al realizar la simulación se tendrían diversos errores al evaluarla, razón por la cual decidimos hacer la simulación tomando como base:

$$E(\mathbf{x}') = I(\mathbf{x}') = W^{(z_0)}(\mathbf{x}', \mathbf{x}', v) \quad \text{Ec (16)}$$

que de acuerdo con la radiometría moderna en la aproximación paraxial, la irradiancia es igual a la intensidad óptica en el plano plano $z = z_0$. Basándonos en la formula de propagación paraxial de la densidad espectral mutua unidimensional denotada por:

$$W^{(z_0)}(x_1, x_2; v) =$$

$$\frac{1}{\lambda Z_0} \iint_{Z=0} W^{(0)}(x_1, x_2; \nu) \exp\left[i \frac{\pi}{\lambda Z_0} (x_1' + x_1)^2\right] \exp\left[-i \frac{\pi}{\lambda Z_0} (x_2' + x_2)^2\right] dx_1 dx_2 \quad \text{Ec (17)}$$

por lo que haciendo $x_1' = x_2' = x'$ la propagación de la intensidad óptica en la aproximación paraxial es

$$W^{(z_0)}(x', x'; \nu) = \frac{1}{\lambda Z_0} \iint_{Z=0} W^{(0)}(x_1, x_2; \nu) \exp\left[i \frac{\pi}{\lambda Z_0} (x' + x_1)^2\right] \exp\left[-i \frac{\pi}{\lambda Z_0} (x' + x_2)^2\right] dx_1 dx_2 \quad \text{Ec(18)}$$

y para una fuente modelo Schell-Gaussiano se tiene la intensidad óptica denotada por:

$$I(x') = W^{(z_0)}(x', x'; \nu) = I_0' \exp\left[-\frac{\pi}{\gamma(\lambda Z_0)} x'^2\right] \quad \text{Ec (19)}$$

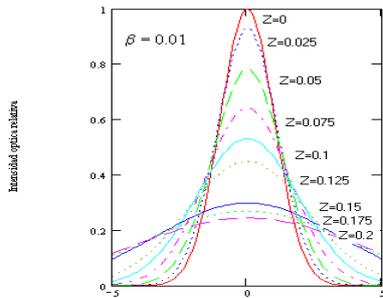
donde

$$I_0' = \frac{(2)^{1/2} \pi \sigma_I}{\lambda Z_0 (\gamma)^{1/2}} I_0 \quad \text{Ec (20)}$$

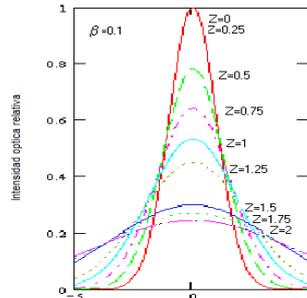
es la intensidad óptica en el centro de la fuente en función de Z. El parámetro γ esta en términos de σ_i , σ_μ , λ es la longitud de onda y esta definido por:

$$\gamma = \frac{1}{8\sigma_I^2} + \frac{1}{2\sigma_\mu^2} + \frac{2\pi^2 \sigma_I^2}{\lambda Z_0^2} \quad \text{Ec (21)}$$

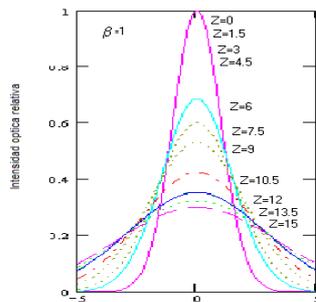
Para hacer la simulación numérica lo primero que hicimos fue obtener valores para γ y obtener la intensidad óptica en el centro de la fuente (Ec 21). Una vez obtenido se hallaron los valores para la intensidad óptica (Ec.20), ya hecho esto lo que se procedió a hacer fue hacer la propagación del perfil de la intensidad óptica máxima en el centro de la fuente para diferentes grados de coherencia obteniendo las siguientes graficas para la propagación de la intensidad óptica:



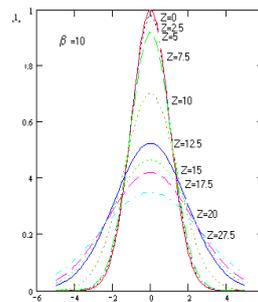
Intensidad Optica en funcion de Z para $\beta=0.01$



Intensidad Optica en funcion de Z para $\beta=0$



Intensidad Optica en funcion de Z para $\beta=1$



Intensidad Optica en funcion de Z para $\beta=10$

Analizando el comportamiento del perfil de la intensidad óptica para diferentes grados de coherencia, que va desde el caso de una fuente incoherente hasta una fuente coherente se puede ver que cuando esta intensidad se propaga en diferentes planos de propagación cuando $\beta=0.01$ este perfil decae rápidamente, mientras que cuando es una fuente coherente $\beta=10$, la intensidad óptica máxima decae lentamente. Esto se puede ver, que cuando la fuente es incoherente la intensidad se propaga desde un valor de 0 hasta 0.25, en el caso de cuando es coherente va desde 0 hasta 27.5. Entonces podemos decir que entre mas incoherente sea la fuente el perfil de la intensidad óptica al propagarse decae mas rápidamente, mientras que cuando es mas coherente el perfil decae lentamente al propagarse. Ya obtenidas las gráficas anteriores lo que procede es hacer obtener la propagación intensidad óptica máxima para diferentes grados de coherencia o sea el como pico máximo que varia con la distancia para diferentes β y lo podemos ver en la gráfica siguiente:

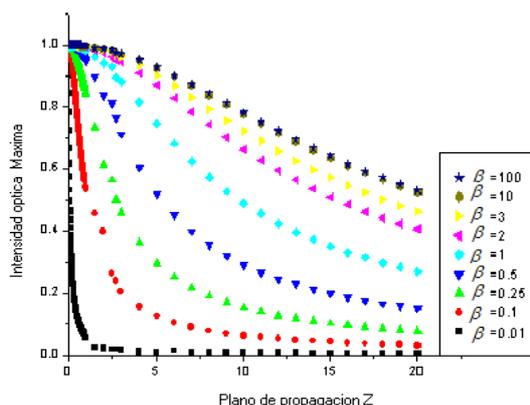


Figura 5. Intensidad Óptica máxima en el centro de la fuente en función de $z = z_0$, para diferentes grados de Coherencia.

Se puede observar que a mayor grado de coherencia, el perfil de la intensidad óptica decae más lentamente cuando se propaga, en cambio cuando es menos incoherente este perfil decae rápidamente. Cuando el grado de coherencia es 10 y 100 se puede ver que no hay modificación pues tiene el mismo comportamiento o sea entre más coherente sea la fuente no hay variación en la propagación del perfil de la intensidad óptica máxima.

Conclusiones

Se obtuvieron las ecuaciones que nos describen la propagación de las características radio métricas generalizadas para una fuente modelo Schell-Gaussiano unidimensional, las cuales están en términos de modos coherentes. En la simulación numérica nos podemos dar cuenta que entre más incoherente sea la fuente, el perfil de la intensidad óptica decae rápidamente al propagarse. Se puede ver que cuando el grado de coherencia es de 10 o de 100 no hay mucha variación o sea tiende a tender el mismo comportamiento. Se puede analizar que conforme el perfil de la intensidad óptica decae, el ancho promedio va aumentando o sea se va dispersando más nuestra intensidad óptica, lo cual nos lleva a la conclusión de que la energía se conserva.

Referencias

1. A. S. Ostrovsky, Opt. Rev., 3, 83-88 (1996).
2. A. S. Ostrovsky, M. V. Rodríguez Solís, Opt. Rev., 7, 112-114 (2000).
3. E. Wolf, J. Opt. Soc. Am., 72, 343-351 (1982).

Crecimiento y caracterización de semiconductores mixtos TiO_2 - CdS crecidos por la técnica sol-gel*.

J. G. Muñoz Hernández,⁺ M. E. Hernández-Torres,⁺ E. Sánchez Mora
R. Silva-González, J. M. Gracia-Jiménez.
*Instituto de Física, BUAP, Apdo. Postal J-48, San Manuel, Puebla, Pue.
72570, Mex.*

H. Navarro-Contreras, A. G. Rodríguez
IICO, UASLP, San Luis Potosí, Mex.

Resumen

En este trabajo se crecieron simultáneamente los semiconductores mixtos TiO_2 y CdS por medio de la técnica sol-gel. Las muestras fueron crecidas variando las concentraciones de las soluciones de tioacetamida e hidróxido de cadmio, manteniendo el resto constantes. Posteriormente, las muestras fueron secadas a $100\text{ }^\circ\text{C}$ y tratadas térmicamente a 500 , 600 y $700\text{ }^\circ\text{C}$ a condiciones ambientales normales. Se observó por EDS un porcentaje creciente de Cd y S conforme se incrementan las concentraciones de las soluciones antes mencionadas. En general, las muestras presentan una línea de gran anchura media ubicada alrededor de 2.3 eV , que se asocia a la emisión de TiO_2 y sólo las muestras con mayor cantidad de Cd y S presentan una línea asociada al CdS , observándose la desaparición de ésta cuando son tratadas a temperaturas superiores a la de secado. Los espectros raman muestran un comportamiento semejante, ya que sólo las muestras con mayores concentraciones de Cd y S presentan el fonón asociado al CdS ubicado en 303 cm^{-1} y desaparece a temperaturas superiores. Además, en todas las muestras se observan las líneas fonónicas asociadas a la fase anatasa del TiO_2 . Estas, conforme se incrementa la temperatura, aumentan su intensidad y reducen su anchura media, es decir, mejoran la calidad cristalina del material. Los resultados obtenidos nos permiten afirmar que el método sol-gel se puede aplicar para el crecimiento de los semiconductores mixtos TiO_2 - CdS .

Introducción.

Uno de los campos más activos en la catálisis heterogénea son los procesos de oxidación fotocatalítica, los cuales son utilizados para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en aguas residuales [1-3]. Este proceso es iniciado por un catalizador (semiconductor) que es estimulado con luz de energía mayor o igual a la de la banda prohibida (E_g) del semiconductor. La actividad catalítica total de un semiconductor en particular para un propósito establecido se mide por varios factores, en los cuales están la estabilidad del semiconductor bajo iluminación, la eficiencia del proceso fotocatalítico, la selectividad de los productos y el rango de longitud de onda de respuesta. El Dióxido de Titanio (TiO_2) es un

catalizador que cumple parcialmente con las condiciones anteriores, pero debido a que su banda prohibida de energía (E_g) es grande (3.0 o 3.2 eV según su fase cristalina) solo es activo en la región del UV. Como consecuencia, el porcentaje de radiación solar utilizable es de 10 % del total [4]. Debido a esto, semiconductores con E_g pequeñas o semiconductores mixtos han sido estudiados para ser aplicados en fotocatalisis. Entre los semiconductores mixtos el sistema **TiO₂-CdS**, en principio incrementará el intervalo de fotoexcitación hasta la energía de banda prohibida del **CdS** (2.42 eV), permitiendo la activación en el visible y ampliando el porcentaje utilizable de luz solar. En este trabajo se implementó la técnica de sol-gel [5], para sintetizar el TiO₂-CdS. Los materiales se caracterizaron mediante las técnicas de Energía Dispersada de Rayos X (EDS), Fotoluminiscencia y Microraman.

Preparación de las muestras.

La síntesis de ambos materiales se realizó simultáneamente mediante el método sol-gel utilizando como base las relaciones molares entre los reactivos propuestas por Campbell y colaboradores [6]: Tetrabutoxido de titanio, etanol, hidróxido de cadmio, ácido acético glacial, agua, tioacetamida, nitrato de amonio y sulfato de amonio. Las masas y volúmenes utilizados se muestran en la tabla 1. Posteriormente al crecimiento las muestras fueron sometidas a tratamiento térmico de 100, 500, 600 y 700 °C, durante 12 horas en presencia de aire.

Muestra	Cd(OH) ₂ gr	H ₂ O ml	TAA gr	(NH ₄) ₂ SO ₄ gr	NH ₄ NO ₃ gr	Ti(Obu) ₄ ml	Etanol ml
1	0.1013	18.50	0.0573	1		87.39	400
2	1.0135	17.80	0.5734	1		83.44	400
3	1.4189	15.13	0.8028	1		81.68	400
4	1.0135	17.80	0.5734		1	83.44	400
5	1.4189	15.13	0.8028		1	81.68	400

Tabla 1. Volúmenes y masas de los reactivos utilizados.

Resultados y discusión.

En la tabla 2 se presentan las razones atómicas obtenidas mediante EDS. Las muestras crecidas con sulfato de amonio presentan un exceso de S ($Cd/S < 1$) y cuando se tratan térmicamente tienden a incrementar la razón atómica, hasta alcanzar razones mayores a uno, es decir se reduce la concentración de S. Las muestras crecidas con nitrato de amonio presentan razones mayor y menor a uno, es decir tienen exceso de Cd y de S; sin embargo su comportamiento con el incremento de la temperatura de tratamiento es similar a las crecidas con sulfato. El exceso de S en las primeras muestras se debe a que el sulfato de amonio incorpora una cantidad adicional de S a la síntesis. Por otro lado, la incorporación del nitrato de amonio reduce el pH de la

solución de síntesis, beneficiando la disociación de la tioacetamida e incrementando la concentración de S [7], esto está de acuerdo con las diferencias de S en las muestras así obtenidas. El TiO_2 muestra en general razones atómicas inferiores a la estequiometría ($\text{O}/\text{Ti}=2$), y conforme se incrementa la temperatura se observa en general una reducción de la razón atómica, es decir, se reduce la concentración de O.

La reducción de O y de S con el incremento de la temperatura de tratamiento, esta de acuerdo con lo observado en TiO_2 y CdS sometidos a tratamientos térmicos similares [8, 9]. Como la técnica EDS no permite determinar compuestos, de principio no podemos afirmar la existencia del CdS y el TiO_2 , pero si ellos estuvieran formados, serían en general no estequiométricos y la desviación de la estequiometría está de acuerdo con un reporte para semiconductores mixtos [10].

Considerando que el material se ha sometido a un proceso de molido, es probable que la cuantificación atómica, por ser una técnica de análisis casi puntual, presente desviaciones (Tabla 2) debido a que los materiales no se hallan homogéneamente distribuidos en el polvo y así en la pastilla. Por esta razón será necesario realizar molidos durante amplios intervalos de tiempo para dar una respuesta correcta a la cuantificación atómica.

En la figura 1 se presentan los espectros de fotoluminiscencia de las muestras a diferentes concentraciones de Cd y S tratadas a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Aquí puede observarse que sólo las muestras con mayor concentración de Cd y S presentan una línea ubicada en 1.791 y 1.784 eV. Los valores para los niveles de impureza involucrados son 0.875 y 0.870 eV, respectivamente.

Los valores de energía encontrados están de acuerdo con los reportados previamente, estos corresponden con la transición de un electrón en la banda de conducción a un nivel aceptor en el CdS [11]. Sin embargo, la impureza que genera el nivel no está identificada. Esto, indicaría en principio que la formación del CdS ocurrió en las muestras 3 y 5. Por otro lado, el resto de las muestras presenta una banda de emisión ubicada alrededor de 2.2 eV y superpuesta a ésta existen hombros en la región de alta energía, esta banda está en buen acuerdo con la reportada en TiO_2 monocristalino (anatasa) [12].

Al aumentar la temperatura de tratamiento térmico la línea asociada al CdS (1.791 y 1.784 eV) desaparece y es reemplazada por la línea del TiO_2 (Figura 2). A partir de $500\text{ }^\circ\text{C}$ sólo son observadas las bandas propias del TiO_2 con un ligero ensanchamiento.

Es probable que la desaparición de la línea del CdS sea debida a la reducción del S, ya que este se evapora al incrementar la temperatura [9]. Sin embargo, existen otras posibilidades, una es que el CdS se disocie a altas temperaturas, y el Cd y S se incorporen como impurezas al TiO_2 o den origen a otros compuestos, ó que ocurra la transferencia de electrones del CdS excitado al TiO_2 disminuyendo la luminiscencia del CdS [13] e incrementando la del TiO_2 . En la figura 3 se presentan los espectros de

dispersión raman para las muestras tratadas a 100 °C. Las muestras con mayores concentraciones de Cd y S presentan una línea.

Muestra 1				
	100 °C	500 °C	600 °C	700 °C
Cd/S	0.19	0.19	0.24	1.00
O/Ti	1.53	1.27	1.24	1.25
Muestra 2				
	100 °C	500 °C	600 °C	700 °C
Cd/S	0.94	0.64	0.74	1.06
O/Ti	1.78	1.42	1.43	1.26
Muestra 3				
	100 °C	500 °C	600 °C	700 °C
Cd/S	0.74	0.68	0.77	1.07
O/Ti	1.51	1.41	1.42	1.35
Muestra 4				
	100 °C	500 °C	600 °C	700 °C
Cd/S	1.01	0.93	1.04	1.85
O/Ti	1.91	1.60	1.48	1.37
Muestra 5				
	100 °C	500 °C	600 °C	700 °C
Cd/S	0.80	0.85	0.99	1.93
O/Ti	1.85	1.43	1.95	1.29

Tabla 2. Razones atómicas Cd/S y O/Ti

Las líneas con posiciones 400, 519 y 640 cm^{-1} , están en buen acuerdo con las reportadas para el TiO_2 en su fase Anatasa [14]. La línea fónica en 150 cm^{-1} , probablemente es el traslape de los fonones 144 y 153 cm^{-1} de las fases anatasa y broquita respectivamente [15]. Estos resultados reafirman lo observado en fotoluminiscencia, es decir que la formación de CdS y del TiO_2 para las muestras con mayor concentración de Cd y S ocurrió en forma simultánea.

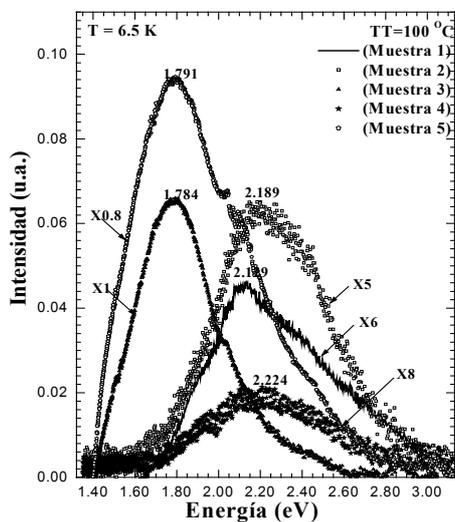


Figura 1

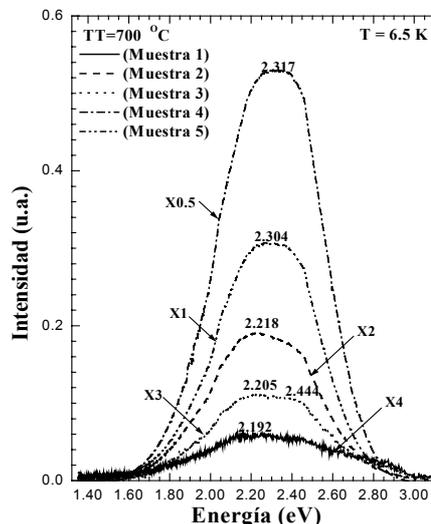


Figura 2

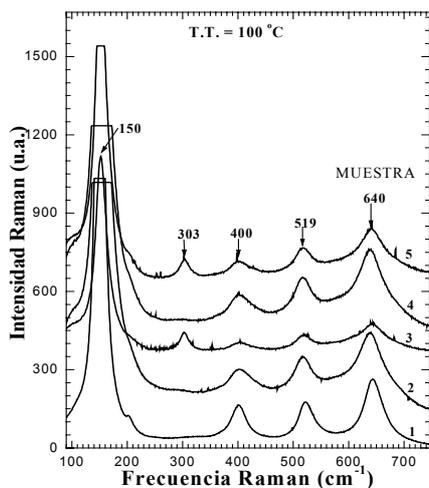


Figura 3

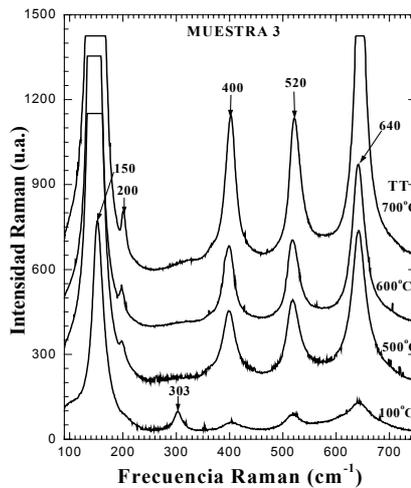


Figura 4

La figura 4 presenta los espectros de dispersión raman para la muestra 3 a tratamientos térmicos de 100, 500, 600 y 700 °C, la cual es representativa del comportamiento observado en todas las muestras. Como se observa, ocurre lo mismo que en la fotoluminiscencia, es decir al incrementar la temperatura la línea LO_{CdS} desaparece. Como se mencionó, al evaporarse el S, es probable que se reduzca la cantidad de CdS, de tal forma que su detección por raman ya no es posible.

Adicionalmente, al incrementar la temperatura de tratamiento térmico se observa un incremento en la intensidad y reducción de la anchura media de las líneas fonónicas, además aparece un pico ubicado en 200 cm^{-1} propio de la fase anatasa [15]. Este comportamiento indica un aumento de la calidad cristalina del TiO_2 y el dominio de la fase anatasa

Conclusión.

De acuerdo con los resultados presentados y la discusión realizada, se puede decir sin ambigüedad, que es posible crecer simultáneamente CdS y TiO_2 por sol-gel. Los tratamientos térmicos mejoraron la calidad cristalina de nuestro material y revelaron la transformación hacia una sola fase cristalina.

Agradecimientos.

*Apoyado por VIEP-BUAP-SEP (Proyecto II59G02)

+Becarios CONACyT/VIEP (Proyecto II59G02)/VIEP

Referencias

1. N. San, A. Hatipoğlu, G Koçtürk and Z. Çýnar, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.* **146**, 189 (2002).
2. D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1523 (1991).
3. R. W. Matthews, *J. Phys. Chem.* **91**, 3328 (1987).
4. A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **86**, 2291 (1982).
5. H. Fuji, K. Ohtaki, M. Eguchi, H. Arai, *J. of Material Science.* **36**, 527 (2001).
6. L. K. Campbell, B. K. Na and E. I. Ko, *Chem. Mater.*, **4**, 1329 (1992).
7. M. E. Hernández-Torres, R. Silva-González y J. M. Gracia-Jiménez, *V Taller Nacional de Física y Ciencia de Materiales para Estudiantes de Posgrado*, Memorias Extendidas, Puebla. Pue., del 13-15 Mayo de 2002, en prensa.
8. D. Bersani, P. P. Lottici, and X. Z. Ding, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 73 (1998).
9. M. Gracia-Jiménez, G. Martínez, J. L. Martínez, E. Gómez, and A. Zehe, *J. Electrochem. Soc.* **131**, 2974 (1984).
10. B. Imelik and J. C. Vedrine, *Catalyst Characterization*, Plenum Press, New York (1994).
11. M. K. Sheinkman, I. B. Ermolovich, and G. L. Belen'kii, *Soviet Phys. Sol. State*, **10**, 2069 (1969).
11. T. Sekiya, S. Kamei, S. Kurita, *J. of Luminescence*, **87-89**, 1140 (2000).
13. K. R. Gopidas, M. Bohorquez and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **94**, 6435 (1990)
14. New Series, *Landolt-Börnstein*, Cadmium sulfide (CdS), Springer-Verlag, New York (1987).
15. E. Haro-Poniatowski, R. Rodríguez-Talavera, M. de la Cruz Heredia, O. Cano-Corona and R. Arroyo-Murillo, *J. Mater. Res.* **9**, 2102 (1994).

Contribución de las amplificaciones resonantes a la dispersión Raman superficial

O. Olmos López y J. Sumaya Martínez

*Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma del Estado de México
Av. Instituto Literario 100, Col. Centro, Toluca 50000, Estado de México*

Resumen

Estudiamos la dispersión de haces electromagnéticos TE polarizados por un número finito de canales rectangulares excavados en una pantalla gruesa perfectamente conductora. Mostramos que el cuadrado del campo eléctrico pico (normalizado al campo incidente) alcanza valores del orden de 10^3 en el interior de las cavidades (dentro del rango de parámetros estudiado numéricamente). Además, encontramos que la amplificación del campo se incrementa como función del cuadrado del espesor de la pantalla (para un ancho de canal fijo). Finalmente, analizamos el acoplamiento entre canales. Consideramos que este fenómeno puede servir para explicar, en parte, el fenómeno de la dispersión Raman superficial estimulada (SERS).

Introducción

En los últimos años, se ha incrementado el interés por el estudio de la relación entre los polaritones de superficie y la dispersión Raman^{1,2}. Esta relación es muy importante ya que los polaritones de superficie sirven como una sonda para medir las características de las superficies y de las interfases³. Además, actualmente se acepta que la excitación de los polaritones de superficie (que aumenta la intensidad local del campo cerca de la superficie metálica) es el principal origen de la dispersión Raman superficial estimulada (SERS). Este hecho ha motivado el estudio del campo electromagnético cerca de superficies irregulares⁴. Aunque no se conoce la existencia de polaritones TE-polarizados en materiales no magnéticos, es interesante investigar si existe amplificación de campo en esta polarización. En este sentido, Wirgin y Maradudin⁵ consideraron una rejilla rectangular de extensión y conductividad infinitas obteniendo amplificaciones de campo del orden de 400. Hasta donde sabemos, ésta es la máxima resonancia reportada a la fecha para esta polarización. Cabe mencionar que recientemente las rejillas infinitamente conductoras han recibido gran atención en la física del estado sólido, debido a que se demostró teóricamente que una rejilla de plata proporciona prácticamente los mismos resultados que una rejilla perfectamente conductora⁵⁻⁷.

Formulación de la teoría

En la figura 1, mostramos la geometría de nuestro sistema. Consideraremos N canales rectangulares excavados en una pantalla plana perfectamente conductora, de

ancho ℓ y espesor h . La pantalla se coloca en el vacío y la posición de un punto en el espacio está dada por sus coordenadas espaciales x, y y z . El campo incidente tiene sección transversal finita y es independiente de la coordenada z . Empleamos la representación compleja del campo y se omite el factor temporal $\exp(-i\omega t)$ en todo lo que sigue. En este trabajo, consideraremos solamente ondas TE-polarizadas; es decir, $E_z = E$ es la única componente del campo eléctrico. Entonces, el campo total E debe satisfacer la ecuación bidimensional de Helmholtz

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} + k^2 E = 0, \quad (1)$$

donde $k = 2\pi/\lambda$ ($k = \omega/c$) es el vector de propagación en el espacio libre. Por simplicidad, dividiremos el espacio en tres zonas: región 1 ($y > h/2$), región 2 ($-h/2 < y < h/2$), y región 3 ($y < -h/2$), como se ilustra en la figura 1.

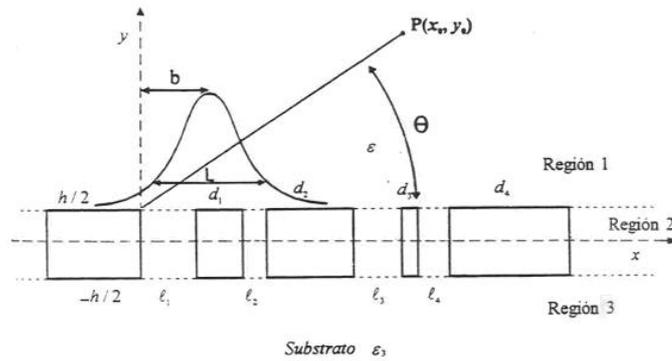


Figura 1. El modelo. Un número finito de canales rectangulares excavados en una pantalla de espesor h perfectamente conductora. El sustrato puede tener conductividad finita o infinita. Sobre el sistema incide un haz Hermite-Gauss de ancho L ; el ángulo de incidencia es θ_0 .

Como la región 1 es homogénea, podemos describir al campo E_1 como un desarrollo en ondas planas (para y fijo)

$$E_1(x, y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{E}_1(\alpha, y) \exp(i\alpha x) d\alpha, \quad (2)$$

donde $\hat{E}_1(\alpha, y)$ es la transformada de Fourier de $E_1(x, y)$. Buscamos una solución de la ecuación bidimensional de Helmholtz que esté acotada para grandes valores de y ; por lo tanto

$$E_1(x, y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-k}^k A(\alpha) \exp i(\alpha x - \beta y) + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} B(\alpha) \exp i(\alpha x + \beta y) \quad (3)$$

para $y > 0$, donde $\alpha^2 + \beta^2 = k^2$, con β o β/i positivo.

Identificamos el primer término del lado derecho de la Ec. 3 con la onda incidente E_i y el segundo término con el campo dispersado escrito como una superposición de ondas planas y ondas evanescentes. De este modo la solución (3) satisface la conocida condición de radiación. En la región 2, para y fijo podemos representar el campo total E_2 mediante la siguiente expansión modal

$$E_2(x, y) = \sum_{s=1}^N \sum_{n=1}^{\infty} c_{ns}(y) \phi_{ns}(x), \quad (4)$$

donde las funciones $\phi_{ns}(x)$ están dadas por

$$\phi_{ns}(x) = \begin{cases} \text{sen} \left[(x - (s-1)(d + \ell)) \frac{n\pi}{\ell} \right] & \text{si } (s-1)(d + \ell) \leq x \leq \ell + (s-1)(d + \ell) \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (5)$$

que satisfacen la condición de ortogonalidad

$$\langle \phi_{ns}, \phi_{pq} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{ns} \phi_{pq}^* dx = \frac{\ell}{2} \delta_{np} \delta_{sq}, \quad (6)$$

con $n, p = 1, 2, \dots, \infty$ y $s, q = 1, 2, \dots, N$.

Insertando la Ec. 4 en la ecuación de Helmholtz (1), obtenemos una expresión explícita para las $c_{ns}(y)$. Así el campo eléctrico se escribe como

$$E_2(x, y) = \sum_{s=1}^N \sum_{n=1}^{\infty} [a_{ns} \cos(\mu_n(y)) + b_{ns} \text{sen}(\mu_n(y))] \phi_{ns}(x), \quad (7)$$

donde $(\mu_n)^2 = k^2 - (n\pi/\ell)^2$, con μ_n o μ_n/i positivo. Esta expansión está de acuerdo con el hecho de que E_z debe ser nulo dentro de un metal perfectamente conductor, incluyendo los puntos a la frontera $x = (s-1)(d + \ell)$ y $x = \ell + (s-1)(d + \ell)$, con $s = 1, 2, \dots, N$. Finalmente en la región 3, $E_3(x, y) = 0$. Nuestro objetivo es determinar la amplitud de dispersión $B(\alpha)$ del campo dispersado (ver Ec.3) y los coeficientes modales a_n y b_n de la Ec. 7 cuando la amplitud incidente $A(\alpha)$ es conocida. Es posible determinar estas incógnitas si acoplamos los campos E_1 y E_2 en $y = h/2$, E_2 y E_3 en $y = -h/2$, teniendo en cuenta que en la parte superior de

los canales la derivada parcial con respecto a y es continua. Aplicando la primera condición de frontera,

$$A(\alpha) \exp(-i\beta h/2) + B(\alpha) \exp(i\beta h/2) = \sum_{s=1}^N \sum_{n=1}^{\infty} [a_{ns} \cos(\mu_n h/2) + b_{ns} \text{sen}(\mu_n h/2)] \hat{\phi}_{ns}(\alpha) \quad (8)$$

y como también hay continuidad en $y = -h/2$, se sigue que

$$\sum_{s=1}^N \sum_{n=1}^{\infty} [a_{ns} \cos(\mu_n h/2) + b_{ns} \text{sen}(\mu_n h/2)] \hat{\phi}_{ns}(\alpha) = 0 \quad (9)$$

Además, el teorema de Parseval-Plancherel $[\langle f(x), g(x) \rangle = \langle \hat{f}(\alpha), \hat{g}(\alpha) \rangle]$ permite escribir la relación de ortogonalidad (Ec. 6) como

$$\langle \hat{\phi}_{ns}(\alpha), \hat{\phi}_{pq}(\alpha) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\phi}_{ns} \hat{\phi}_{pq}^* dx = \frac{\ell}{2} \delta_{np} \delta_{sq} \quad (10)$$

Realizando el producto interno de la Ec. 9 por $\hat{\phi}_{pq}(\alpha)$ y empleando la Ec. 10, obtenemos

$$a_{ns} = b_{ns} \tan(\mu_n h/2) \quad (11)$$

Sustituyendo este resultado en la Ec. 8, podemos escribir $B(\alpha)$ en términos de b_{ns}

$$B(\alpha) = -A(\alpha) \exp(-i\beta h) + \sum_{s=1}^N \sum_{n=1}^{\infty} 2a_{ns} \text{sen}(\mu_n h/2) \hat{\phi}_{ns}(\alpha) \exp(-i\beta h/2) \quad (12)$$

Todavía podemos aplicar la condición de continuidad de la derivada normal de E en las “tapas” de los canales, es decir, en las aberturas con $y = h/2$. Como las $\hat{\phi}_{ns}(\alpha)$ son nulas fuera de la pantalla, el teorema de Parseval-Plancherel nos conduce a

$$\left\langle \frac{\partial \hat{E}_1}{\partial y}(\alpha, h/2) - \frac{\partial \hat{E}_2}{\partial y}(\alpha, h/2), \hat{\phi}_{pq}(\alpha) \right\rangle = 0 \quad (13)$$

Utilizando las condiciones de ortogonalidad (Ec. 10) y la expresión de la Ec. 12, obtenemos

$$\sum_{s=1}^N \sum_{n=1}^{\infty} a_{ns} \left[i \cos(\mu_n h/2) M_{np}^{sq} + \mu_n \text{sen}(\mu_n h/2) \frac{\ell}{2} \delta_{np} \delta_{sq} \right] + \sum_{s=1}^N \sum_{n=1}^{\infty} b_{ns} \left[i \text{sen}(\mu_n h/2) M_{np}^{sq} + \mu_n \cos(\mu_n h/2) \frac{\ell}{2} \delta_{np} \delta_{sq} \right] = A_p^q \quad (14)$$

donde $n, p = 1, 2, \dots, s, q = 1, 2, \dots, N$, y

$$M_{np}^{sq} = \int_{-\infty}^{\infty} \beta \hat{\phi}_{ns} \hat{\phi}_{pq}^* (\alpha) d\alpha \quad (15)$$

$$A_p^q = 2i \int_{-k}^k \beta(\alpha) A(\alpha) e^{-i\beta h/2} \hat{\phi}_{pq}^* d\alpha. \quad (16)$$

Finalmente, sustituyendo la Ec. 11 en la Ec. 14, obtenemos un sistema de ecuaciones en los coeficientes modales b_{ns} . Resolvemos este sistema mediante técnicas numéricas (Gauss-Jordan) podemos determinar los a_{ns} y de este modo se obtiene la solución formal del problema. Así, usando las Ecs. 11 y 7, llegamos a

$$E_2(x, y) = \sum_{s=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} [\tan(\mu_n h/2) \cos(\mu_n y) + \text{sen}(\mu_n y)] \psi_{ns}(x) b_{ns} = \sum_{s=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} [\cos(\mu_n y) + \cot(\mu_n h/2) \text{sen}(\mu_n y)] \psi_{ns}(x) a_{ns} \quad (17)$$

Estamos interesados en determinar las condiciones para la existencia de resonancias de cavidad. De la Ec. 17 podemos obtener estas condiciones:

$$\tan(\mu_n h/2) = \pm \infty \text{ o } \cot(\mu_n h/2) = \pm \infty \quad (18)$$

donde μ_n se define debajo de la Ec. 7. De la condición de resonancia (Ec. 18) se obtiene finalmente

$$\lambda_{nm} = 2 \left[\frac{n^2}{\ell^2} + \frac{m^2}{h^2} \right]^{-1/2} \quad (19)$$

con $n, m = 1, 2, \dots$. Esta relación es muy importante porque nos permite encontrar las condiciones para la existencia de amplificaciones de campo en polarización TE.

Resultados y discusión

En todos los resultados reportados aquí, hemos verificado la convergencia de tal modo que los resultados son exactos hasta tres figuras significativas. El criterio de balance de la energía se ha satisfecho siempre con una precisión superior a 10^{-3} .

Como haz incidente, consideraremos la versión bidimensional de la distribución de campo de un haz Hermite-Gauss. Como se ha señalado por diversos autores, estos haces son muy importantes puesto que los modos de un láser tienen la forma de funciones Hermite-Gauss⁸. La amplitud $A(\alpha)$ del haz incidente está dada por⁹

$$A(\alpha) = L/2(i)^m H_m \left(-\frac{L\alpha}{2^{3/2}} \right) \exp i(-\alpha \ell/2 + \beta h/2) \exp(-L^2 \alpha^2 / 2\sqrt{2}), \quad (20)$$

donde $L/2$ es el radio del haz para una intensidad (local) $1/e$. Colocamos la cintura del haz en $x=b$ y $y=h/2$, donde b se tomará a la mitad de la longitud de la rejilla y $y=h/2$, es decir, el haz Hermite-Gauss estará centrado en la red. En primer lugar, en la Fig. 2, mostramos el acoplamiento entre cuatro canales. En este caso un haz gaussiano de ancho normalizado $L/\ell = 5000$ (onda plana) incide normalmente sobre cuatro canales con una longitud de onda no-resonante $\lambda \neq \lambda_{nm}$. Se grafica la razón $g = |E/E_i|$ como función de la separación entre los canales d para cinco puntos en el interior del primer canal.

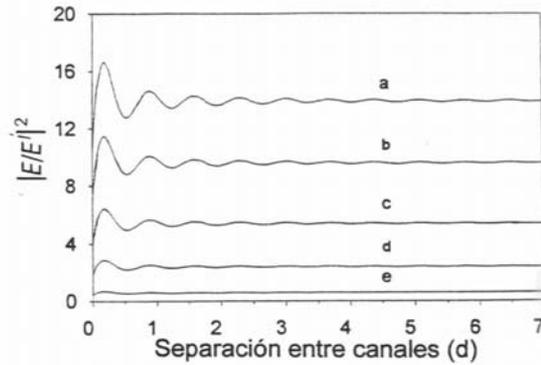


Figura 2. Acoplamiento entre cuatro canales iluminados por una onda plana con una longitud de onda no resonante. Se grafica la amplificación $g = |E/E_i|$ como función de la separación entre canales, con $\lambda = 0.7 \mu m$, $\ell_i = 0.35 \mu m$, $h = 1.0 \mu m$ y $\theta_0 = 0^\circ$. Se consideran los puntos a) $(\ell/2, h/2)$; b) $(\ell/2, 0.3h)$; c) $(\ell/2, 0.1h)$; $(\ell/2, -0.1h)$; $(\ell/2, -0.3h)$

Podemos observar que cuando se incrementa la separación entre canales, la amplificación γ oscila con amplitud decreciente. Además, tenemos el interesante resultado que la separación entre máximos adyacentes es exactamente λ y la posición de estos es la misma para los cinco puntos, es decir, tenemos únicamente efectos interferométricos. Finalmente, puede observarse en la Fig. 2 que el acoplamiento se hace despreciable cuando $d = 5\lambda$. La figura 3 ilustra ahora el acoplamiento entre cuatro canales cuando se considera una longitud de onda resonante (mismos parámetros de la Fig. 2), aunque ahora el canal es iluminado por una onda plana con longitud de onda $\lambda = 0.6607 \mu m$, que es exactamente igual a la longitud de onda resonante λ_{11} de los canales.

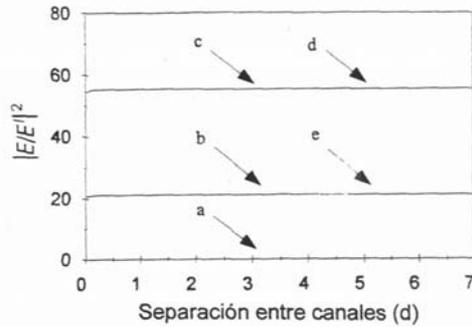


Figura 3. Acoplamiento entre dos canales iluminados por una onda plana con longitud de onda resonante. Mismos parámetros que la Fig. 2 pero con $\lambda = \lambda_{11} = 0.6607 \mu\text{m}$.

En este caso la razón g es independiente de la distancia de separación indicando que no hay interferencia entre los canales (desacoplados). Lo anterior significa que bajo condiciones resonantes los canales se convierten prácticamente en cavidades resonantes siendo el campo eléctrico muy cercano a cero en la parte superior de los canales. Por último, en la figura 4 mostramos una gráfica *log-log* de la amplificación $g_{\text{máx}}$ en la que mostramos el máximo valor de g dentro del canal, como función del espesor normalizado h/ℓ , con ℓ fijo. En este caso se requirió de modificar la expresión del campo E_3 para incluir los efectos de absorción del sustrato; este cálculo se ha omitido por brevedad.

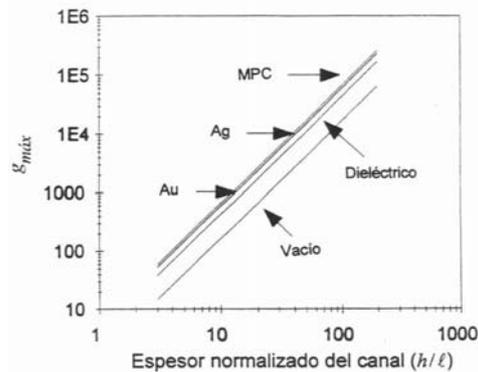


Figura 4. Gráfica *log-log* de excitación del campo $g_{\text{máx}}$ dentro de un canal como función del espesor normalizado h/ℓ con $m=1, n=5, \ell=1.7 \mu\text{m}$ y diversos sustratos. Se considera un haz Hermite-Gauss de orden cero y de ancho $L/\ell = 30/\sqrt{2}$.

A partir de la Fig. 4 resulta un comportamiento lineal: $\log(\gamma) = a + b \log(h/\ell)$. Para cada uno de los sustratos calculamos los parámetros de ajuste (a, b) obteniendo (0.2095, 1.9996) para el vacío, (0.6315, 2.0000) para un dieléctrico, (0.7664, 1.9950) para el oro, (0.7692, 1.9985) para la plata, y (0.8090, 1.9984) para un conductor perfecto (MPC). De estos resultados obtuvimos la siguiente relación cuadrática:

$$g_{\text{máx}} = G(\varepsilon)(h/\ell)^2 \quad (21)$$

donde $G(\varepsilon)$ es función de la permitividad compleja del sustrato.

Conclusiones

En este artículo hemos presentado cálculos numéricos exactos para la interacción de haces Hermite-Gauss TE polarizados con un número finito de canales rectangulares excavados en una pantalla de conductividad infinita. Mostramos la existencia de amplificaciones de campo eléctrico por efectos resonantes. Estudiamos el acoplamiento entre canales y mostramos que bajo condiciones resonantes no existe acoplamiento alguno. Finalmente, mostramos que la amplificación de campo crece como el cuadrado de la profundidad del canal para un ancho de canal fijo. Consideramos que este efecto podría aplicarse a la estimulación de algunos procesos no lineales y a la dispersión Raman superficial.

Agradecimientos. Se agradece el financiamiento de la UAEM con el proyecto 1720/2003. O. Olmos agradece el apoyo de CONACyT como becario.

Referencias

- [1] R. K. Chang and T.E. Furtak, *Surface-Enhanced Raman Scattering*, Plenum, New York (1982).
- [2] Y. J. Cheng, E. Burstein, and D. L. Mills, *Phys. Rev. Lett.* **34**, (1975) 1516.
- [3] Martin Moscovits, *Rev. Mod. Phys.* **57**, (1985) 1973.
- [4] O. Mata-Mendez, *Phys. Rev. B* **37**, (1988).
- [5] A. Wirgin and A. A. Maradudin, *Phys. Rev. B* **31**, (1985) 5573.
- [6] P. Sheng, R. Stepleman, and P. Sanda, *Phys. Rev. B* **26**, (1982) 2907.
- [7] D. Maystre, M. Neviere, and R. Petit, in *Electromagnetic Theory of Gratings*, edited by R. Petit, Topics in Current Physics Vol. 22 (Springer-Verlag, Berlin, 1980), p. 159.
- [8] D. Marcuse, *Light Transmission Optics* (Van Nostrand, New York, 1975), Chap. 6.
- [9] O. Mata-Mendez, and F. Chavez-Rivas, *J. Opt. Soc. Am. A* **18**, 3 (2001) 537.

Energía Potencial de una Molécula de Hidrógeno en un Nanotubo de Carbono de Pared Sencilla

R. Pérez-Enríquez(1) , G. Campoy(2) y R. Riera(2)

(1) Posgrado en Ciencias, DIFUS, UNISON

(2) Departamento de Investigación en Física , UNISON Apdo. Postal. 5-088, 83190 Hermosillo, Sonora.

Resumen

Se realizaron cálculos de la energía potencial de una molécula de Hidrógeno confinada en un nanotubo de carbono de pared sencilla (SWNT por sus siglas en inglés), de tipo zigzag. Se presentan los resultados de cálculos *ab-initio* con la molécula orientada perpendicularmente al eje del nanotubo (orientación tangencial según Yldirim) y localizada en diversas posiciones a lo largo del radio. Se comparan los resultados con aquellos reportados por otros autores. En el análisis de la energía de campo autoconsistente (energía SCF), se ha puesto atención especial a la influencia de la longitud (R) del enlace H-H cuya diferencia con respecto a la del vacío tiene un máximo fuera del centro del nanotubo; alcanzando el 8.2% y el 6.0% de R en el vacío para los SWNT's (6,0) y (9,0), respectivamente.

Introducción

El apoyo a proyectos encaminados a lograr la producción y almacenamiento de hidrógeno de manera segura y reversible para su utilización en sistemas de transporte vehicular, ha crecido en años recientes. En particular en los EUA, se lanzó el año pasado un programa denominado "Hydrogen Fuel Initiative". Mientras, nuestro país no define aún metas específicas ni compromisos explícitos en ese terreno. Varias son las tecnologías que compiten actualmente en la carrera para alcanzar las metas fijadas por el DOE (Departamento de Energía por sus siglas en inglés) de los EUA para el 2005 para el desarrollo de sistemas para almacenar hidrógeno molecular: a razón de 6.5 wt% y 62 Kg H₂/m³ de capacidad[1]. La mayoría de ellas están basadas en técnicas derivadas de la teoría del estado sólido: hidruros metálicos, hidruros químicos, los nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNT) y otros nuevos materiales. El almacenamiento en SWNT parece prometedor y existen estimaciones teóricas utilizando Dinámica Molecular y Mecánica Cuántica que predicen altas capacidades para estos sistemas. En la mayoría de estos estudios se asume que la longitud del enlace H-H es constante ($R = 0.72 \text{ \AA}$) [2-6]. En el terreno experimental, se han obtenido resultados interesantes para el almacenamiento a temperatura ambiente (4.2 wt% reportado a 10.1 Mpa de presión, desde 1999 por Liu *et al.* [7]; y, el 6.5 a 7 wt% en muestras procesadas ultrasónicamente por Dillon *et al.* [8]). De tales observaciones, uno puede suponer que estos materiales pueden lograr vencer el reto.

Sin embargo, existen dificultades tecnológicas por resolver que requieren de la comprensión de los mecanismos físicos involucrados en la adsorción. En estudios que combinan cálculos *ab initio* Mecánico Cuánticos con Dinámica Molecular, Froudakis ha podido determinar un mecanismo que permite la fisisorción del H₂ en nanotubos de diámetro pequeño, (4,4); sobre todo, cuando estos nanotubos están dopados con un metal alcalino [5]. Por su parte, Yildirim *et al.* [2] han realizado estudios con SWNT (9,0) y (10,10) en donde suponen una interacción entre las moléculas de H₂ y un potencial cilíndrico del tipo WS77. También, los cálculos de dinámica molecular realizados por el equipo de S. Maruyama proporcionan resultados de almacenamiento de hidrógeno molecular similares a los observados experimentalmente [6]. En un ámbito similar, Arellano *et al.* [9] han hecho un estudio en el que dejan relajar la longitud del enlace H-H. Ellos reportan cómo la molécula tiende a la disociación conforme se aproxima a la pared del nanotubo, favoreciéndose la formación de un enlace C-H; sin embargo, no proporcionan datos sobre la forma en que el enlace entre hidrógenos evoluciona. Como contribución a la discusión sobre estos aspectos de la adsorción que deben ser resueltos, se presentan en este trabajo los resultados de cálculos *ab initio* para la energía del campo autoconsistente (energía SCF) de una molécula de hidrógeno situada en el interior de un SWNT de tipo zigzag (adsorción endoédrica). Los estudios realizados hacen énfasis en dos puntos de interés en la influencia del confinamiento sobre la longitud del enlace H-H, a la que designamos con R, de la molécula. Es sobre este último tema que se abunda en el análisis de los resultados.

Experimento

Los cálculos de la energía de campo autoconsistente (energía SCF por sus siglas en inglés) de la molécula de H₂ en el interior del nanotubo de carbono de pared sencilla se obtuvieron por medio del método de Hartree-Fock implementado en el programa Gaussian 03 y 98 [10]. Todas las corridas del programa se hicieron utilizando una base gaussiana 3-21G, las energías asociadas a la molécula confinada se encontraron restando a la calculada la energía correspondiente al nanotubo aislado. El primer paso fue la obtención de las configuraciones de segmentos de nanotubos de carbono de tipo zigzag ((6,0), (8,0) y (9,0)) con longitud de enlace C-C igual a 1.42 Å y, aproximadamente, 9 Å de largo. A partir de ellas, se optimizó la geometría del SWNT minimizando la energía SCF respecto del enlace entre carbonos. La nueva geometría y la SCF optimizada fueron usadas como referencia para el resto de los cálculos. Cabe señalar que los nanotubos fueron cerrados por medio de átomos de Nitrógeno tal como se muestra en la Figura 1. El siguiente paso fue colocar en el interior del nanotubo una molécula de hidrógeno (almacenamiento endoédrico), orientada perpendicularmente al eje del mismo y calculándose la energía SCF para diversas posiciones (Pos) a lo largo del radio (r) (orientación tangencial según

Yildirim [2]). En la misma Figura 1, se puede apreciar el SWNT (9,0) con la molécula en dos vistas distintas. Para cada nueva ubicación de la molécula, se obtuvo una curva de potencial en función de R , separación entre hidrógenos; además, se buscó la separación óptima (energía mínima) para las diversas posiciones.

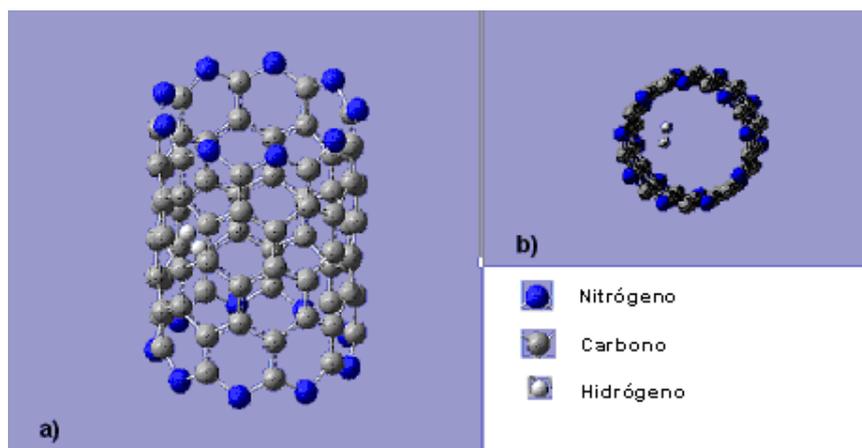
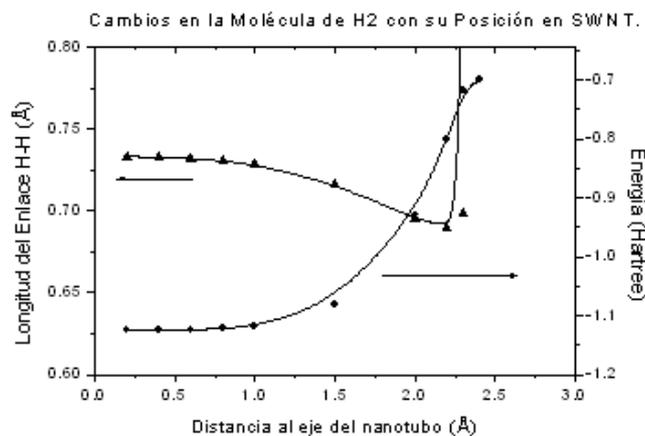


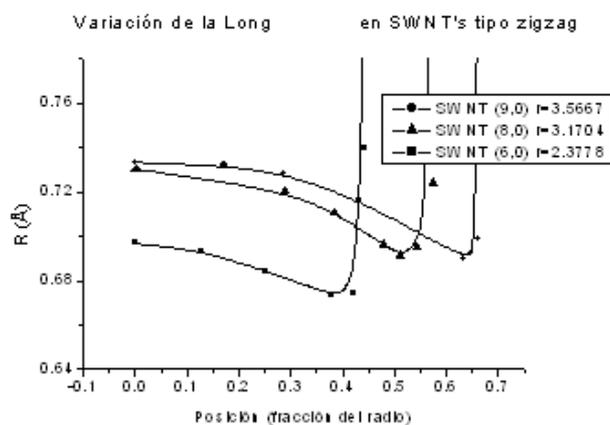
Figura 1. Sección de nanotubo de pared sencilla (SWNT) con molécula de Hidrógeno en el interior: a) vista lateral, b) vista superior.

Resultados y discusión

Uno de los primeros hallazgos del estudio fue que la energía de la molécula en el interior del SWNT (9,0) tiene prácticamente la misma energía que en el vacío; hecho que concuerda con los resultados reportados por Yildirim [12]. Sin embargo, como puede apreciarse en la Figura 2 a), la energía SCF de la molécula se separa del potencial cuadrático que ellos mencionan. Además, como se puede apreciar en la misma gráfica, la separación entre los átomos de hidrógeno decrece conforme la molécula se aleja del eje del nanotubo; llegando hasta 0.690 Å. Esto significa que la molécula tiende a comprimirse hasta en un 6% ($R = 0.734 \text{ \AA}$ en el eje) antes de romperse y de que los hidrógenos se ligan de alguna forma a los átomos de carbono de la pared. Si se considera que el radio del nanotubo (9,0) es $r = 3.48 \text{ \AA}$, entonces se puede afirmar que existe un región del nanotubo ($\approx 0.65 r$) en la que la molécula puede mantenerse ligada y en la que R puede cambiar hasta en un 6%. Resultados similares se obtuvieron para los otros SWNT's, llegando la variación a un 8.2% en el (8,0) respecto de la del vacío como se muestra en la Figura 2 b). En ella, se puede ver una región para las moléculas de H₂ definida por $0.35 r$.



a)



b)

Figura 2. Molécula en un SWNT: a) Molécula en SWNT (9,0); b) Gráficas de la dependencia de la longitud del enlace H-H (R) con la posición.

Estos resultados y observaciones se confirman cuando uno analiza la energía SCF de la molécula como función de R , mostrada para el SWNT (9,0) en la Figura 3. La variación en R se muestra en el eje X, mientras en el eje Y se grafican las diferentes posiciones estudiadas. En la figura, se puede apreciar que a partir de $Pos=2.3 \text{ \AA}$ (66% del radio), desaparece el mínimo local (estado molecular) presentando la energía potencial una curva típica de comportamiento disociativo o de

estado “no ligado” (antibonding state). El hecho de que la energía de los mínimos locales tienda a crecer conforme la molécula se aleja del centro, significa que sobre el eje del nanotubo está el punto de mayor estabilidad para la misma.

Este resultado confirma que el radio efectivo para el cálculo del almacenamiento de hidrógeno está disminuído respecto del radio real del nanotubo. Ambos resultados van en el sentido de considerar como relevante la longitud del enlace H-H en estos y otros estudios.

Energía SCF Ajustada para SWNT (9,0) c/H₂

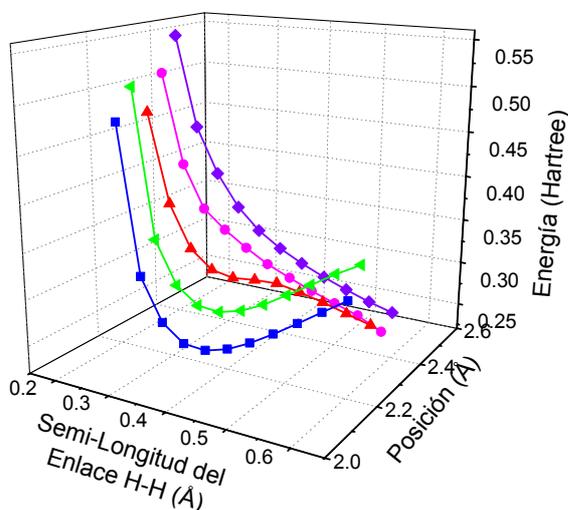


Figura 3. Energía SCF en función de R para diversas posiciones a lo largo del radio del SWNT (9,0).

Conclusiones

El hacer énfasis en la longitud del enlace H-H de la molécula confinada en un SWNT, ha permitido encontrar algunos resultados que podrían influir en las estimaciones de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de estos sistemas. Las conclusiones principales que se desprenden del estudio son las siguientes:

- La longitud del enlace H-H disminuye hasta en un 6.0%, respecto del valor para la molécula en el vacío en SWNT (9,0) y siendo la disminución de 8.4% para el caso del SWNT (6,0);
- La reducción de R a 0.690 Å, en el caso del SWNT, se considera significativa y debe ser incluida al momento de hacer análisis de dinámica molecular o cuántica del H₂ en los nanotubos;

- Las curvas de energía SCF para la molécula en el nanotubo tipo zigzag (9,0) muestran que existe un umbral para la disociación, a medida que la molécula se aproxima a la pared (66% del radio).

Agradecimientos. CONACyT, STAUS y Departamento de Física, UNISON.

Referencias

- [1] A.C. Dillon, K.E.H. Gilbert, P.A. Parilla, J.L. Alleman, G.L. Hornyak, K.M. Jones, and M.J. Heben, Proc. 2002 US Hyd. Prog. Rev., NREL/CP 610-3245 (2002)
- [2] T. Yildirim and A.B. Harris, Quantum Dynamics of a Hydrogen Molecule Confined in a Cylindrical Potential. arXiv:cond-mat/0301428 v1 (2003).
- [3] J. Li and S. Yip, J. Chem. Phys. 119, 2376 (2003).
- [4] M.V. Ivanov, arXiv:physics/0206036 v1 (2002).
- [5] G.E. Froudakis, Rev.Adv.Mater.Sci. 5 (2003) 259-264
- [6] S. Maruyama, Y. Yoshino and T. Kimura. Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen Absorption and Phase Transformation of Bundle of SWNTs. (2001) (<http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/papers/papers.html>)
- [7] Liu *et al.*, Science 286 (1999) 1127-1129
- [8] C. Dillon; K.M. Jones; T.A. Bekkedahl; C.H. Kiang; D.S. Bethune; M.J. Heben. *Nature* 386 (1997) 377.
- [9] Arellano *et al.* J.Chem. Phys. 117 (2002) 2281-2288.
- [10] M. J. Frisch, G. W. Trucks, *et al.*, Gaussian 98 (1998) *
- [11] T. Yildirim and A.B. Harris, Phys. Rev. B 66, 214341 (2002).
- [12] A.F. Kovalenko and M.F. Holovko, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 28 (1992).

Cristales fotónicos magnéticos

Arkady Krokhnin y Edgar Reyes

*Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla, Apartado postal J-48, Puebla,
72570 México*

Resumen

Calculamos el índice de refracción para bajas frecuencias de un medio que es homogéneo a lo largo de una dirección (eje z) y heterogéneo en el plano x - y , esto es, que su permitividad dieléctrica y permeabilidad magnética dependen periódicamente de las coordenadas en el plano x - y (cristal fotónico magnético bidimensional 2D). Un proceso de homogenización aplicado previamente en un medio no-magnético nos permite obtener fórmulas analíticas exactas para el índice de refracción efectivo para dos eigenmodos con vector de polarización \mathbf{E} o \mathbf{H} a lo largo del eje z y sobre el plano de periodicidad. Mostramos que a diferencia de los cristales fotónicos no-magnéticos, donde el modo E es ordinario y el modo H es extraordinario, ahora ambos modos exhiben comportamiento extraordinario. Debido a esta diferencia las propiedades ópticas no pueden ser caracterizadas por un índice elipsoidal (o de Fresnel). Por lo tanto predecimos que estructuras artificiales, los cristales fotónicos magneto-dieléctricos, exhiben propiedades ópticas que no existen en cristales naturales.

Introducción

Los cristales fotónicos (CF) son estructuras periódicas artificiales compuestas con dos o más dieléctricos y cuya característica fundamental es el poseer una brecha prohibida i.e. una región de frecuencias donde las ondas electromagnéticas no pueden propagarse. Debido a esta característica los cristales fotónicos son ampliamente usados en micro-láseres de baja frecuencia, fibras ópticas, dispositivos de infrarrojo cercano y otras aplicaciones opto electrónicas [1]. Los modos electromagnéticos con frecuencias por arriba y debajo de la brecha prohibida se comportan de forma similar a los electrones o huecos en un semiconductor. Esto permite la manipulación de las señales ópticas en una forma comparable a la manipulación de los portadores de carga en un dispositivo electrónico. Los materiales de los CF son dieléctricos de alta calidad [1]. Posiblemente con una fracción de metal [2]. Recientemente se han fabricado cristales fotónicos con materiales magnéticos [3]. Es claro que estos compuestos periódicos artificiales pueden ser empleados en la región de dispersión lineal, i.e. para frecuencias debajo del gap. Aquí los CF pueden ser usados como elementos ópticos tradicionales: prismas, lentes, y polarizadores [4]. La ventaja de los CF en comparación con los materiales ópticos naturales (e.g. cuarzo) es que las propiedades de las estructuras artificiales pueden ser especialmente diseñadas y poseer e.g. gran anisotropía óptica. En este trabajo mostramos que en un CF con componentes magnéticas revela propiedades ópticas que no existen para cristales naturales. Desarrollamos una teoría de medios efectivos para cristales fotónicos

magnéticos en el límite cuando la longitud de onda de propagación es mucho mayor que la constante de red de los CF. Para cristales naturales este límite corresponde a la región de la luz visible (y frecuencias menores), i.e. a la Óptica de Cristales.

Ecuación de onda homogeneizada

La propagación de fotones a través de un CF está caracterizada por la ley de dispersión, $\omega = \omega_n(\mathbf{k})$, donde ω es la frecuencia, \mathbf{k} es el vector de Bloch del fotón, y $n = 1, 2, \dots$ es el índice de banda. El cálculo de la estructura de bandas requiere la aplicación de diferentes métodos numéricos, sin embargo uno de los más usados es el método de expansión de ondas planas [5]. En lo que sigue, aplicaremos el método de ondas planas para calcular el límite de grandes longitudes de onda dado por,

$$n_{eff}(\mathbf{k}) = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{ck}{\omega}, \quad (1)$$

él cual define el índice de refracción efectivo de un CF.

Nosotros consideramos una estructura periódica 2D de cilindros con sus ejes paralelos a z . Este CF 2D permite la propagación de dos modos desacoplados con polarización E (el vector \mathbf{E} paralelo a los cilindros) o H (el vector \mathbf{H} paralelo a los cilindros). El campo eléctrico del modo- E es tangencial a los cilindros. Debido a las condiciones de frontera este es continuo a través de la estructura. En esta geometría la constante dieléctrica efectiva se sabe que es el promedio espacial de la constante dieléctrica [6],

$$\epsilon_{eff}^E = \bar{\epsilon} = f\epsilon_a + (1-f)\epsilon_b. \quad (2)$$

Aquí f es la fracción de llenado de la componente a . Este resultado es válido no sólo para sistemas periódicos, sino también para cualquier dieléctrico inhomogéneo con constante dieléctrica que es independiente de la coordenada z . Si los constituyentes del CF son no magnéticos, el índice de refracción efectivo es simplemente $\sqrt{\epsilon_{eff}}$. Sin embargo, para materiales magnéticos uno necesita calcular la permeabilidad efectiva μ_{eff} para obtener el índice de refracción, $n_{eff} = \sqrt{\epsilon_{eff}\mu_{eff}}$. Dado que el campo magnético yace en el plano de periodicidad (x - y), éste no es ni perpendicular ni paralelo a la superficie de los cilindros. Entonces la permeabilidad efectiva magnética debe ser calculada explícitamente de las ecuaciones de Maxwell. Sin embargo, para el modo- H la permeabilidad magnética efectiva μ_{eff} puede ser escrita en forma similar a la Ec. (2),

$$\mu_{eff}^H = \bar{\mu} = f\mu_a + (1-f)\mu_b, \quad (3)$$

y para calcular ϵ_{eff} uno debe proseguir con las ecuaciones de Maxwell.

Para CF 2D las ecuaciones para los modos polarizados E y H tiene la siguiente forma

$$\nabla \cdot \left(\frac{1}{\mu(\mathbf{r})} \nabla E \right) = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\mathbf{r}) E, \quad (4)$$

$$\nabla \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r})} \nabla H \right) = \frac{\omega^2}{c^2} \mu(\mathbf{r}) H. \quad (5)$$

Aquí $\varepsilon(\mathbf{r})$ y $\mu(\mathbf{r})$ son la permitividad y la permeabilidad dependientes de las coordenadas del cristal fotónico. Estas ecuaciones son simétricas con respecto al intercambio de $E \leftrightarrow H$ y $\varepsilon \leftrightarrow \mu$. Por lo tanto en lo que sigue nosotros calculamos n_{eff} para el modo- H solamente. El índice de refracción para el modo- E se obtiene del modo- H intercambiando $\varepsilon(\mathbf{r})$ y $\mu(\mathbf{r})$, i.e. $n_{eff}^{(E)} \{ \varepsilon(r), \mu(r) \} = n_{eff}^{(H)} \{ \mu(r), \varepsilon(r) \}$. Para obtener el límite de grandes longitudes de la Ec. (5) aplicamos el método que fue desarrollado en las Refs. [7,8], para cristales fotónicos no magnéticos. Usando el teorema de Bloch y la periodicidad de las funciones $1/\varepsilon(\mathbf{r})$ y $\mu(\mathbf{r})$, tenemos las expansiones de Fourier,

$$\begin{aligned} H(\mathbf{r}) &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \sum_{\mathbf{G}} h_k(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \\ \varepsilon^{-1}(\mathbf{r}) &= \eta(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \eta(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \\ \mu(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} \mu(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (6)$$

donde \mathbf{G} son los vectores de red recíproca. Sustituyendo la Ec. (6) en la Ec. (5) tenemos el problema de eigenvalores generalizado en espacio- \mathbf{G} ,

$$\sum_{\mathbf{G}'} \eta(\mathbf{G} - \mathbf{G}') (\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{G}') h_k(\mathbf{G}') = (\omega^2/c^2) \sum_{\mathbf{G}'} \mu(\mathbf{G} - \mathbf{G}') h_k(\mathbf{G}'). \quad (7)$$

La relación de dispersión $\omega = \omega_n(\mathbf{k})$ se obtiene de la condición de que el conjunto de ecuaciones lineales (7) tienen una solución distinta de la trivial. Es fácil obtener de la Ec. (7) que en el límite estático, $\omega = k = 0$ los coeficientes de Fourier $h_k(G \neq 0)$ se anulan linealmente. La única componente no nula es $h_k(G = 0) = h_0$. En el límite de grandes longitudes de onda, $ka \ll 1$, (a es el periodo de la red) esta componente determina la amplitud de la solución de onda plana, que se obtiene de la primera ecuación (6) separando el término con $\mathbf{G} = 0$,

$$H(\mathbf{r}) \approx h_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{G} \neq 0} h_k(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (8)$$

Aquí despreciamos \mathbf{k} en el exponente del segundo término. Dado que la suma sobre \mathbf{G} se anula cuando $k \rightarrow 0$, la Ec. (8) significa que el medio es homogeneizado, i.e. la solución de la ecuación de onda (5) se aproxima a la de una onda plana. Ahora el

límite de la Ec. (1) puede ser calculado usando teoría de perturbaciones con respecto a pequeños parámetros ka . Las siguientes dos ecuaciones son obtenidas de la Ec. (7) en la aproximación lineal y cuadrática respectivamente,

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} \eta(\mathbf{G}) h_0 + \sum_{\mathbf{G}' \neq 0} \mathbf{G} \cdot \mathbf{G}' \eta(\mathbf{G} - \mathbf{G}') h_k(\mathbf{G}') = 0, \quad (9)$$

$$(\bar{\eta} k^2 - \bar{\mu} \omega^2 / c^2) h_0 + \sum_{\mathbf{G}' \neq 0} \mathbf{k} \cdot \mathbf{G}' \eta(-\mathbf{G}') h_k(\mathbf{G}') = 0. \quad (10)$$

Eliminando h_0 de las Ecs. (9) y (10) y usando la definición (1) tenemos un conjunto de ecuaciones válidas en el límite de grandes longitudes de onda,

$$\sum_{\mathbf{G}' \neq 0} \{ \mathbf{G} \cdot \mathbf{G}' (\bar{\eta} - n_{eff}^2 \bar{\mu}) \eta(\mathbf{G} - \mathbf{G}') - (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{G}) (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{G}') \eta(\mathbf{G}) \eta(-\mathbf{G}') \} h_k(\mathbf{G}') = 0. \quad (11)$$

Índice de refracción efectivo

El conjunto de ecuaciones lineales (11) tiene solución no trivial si su determinante se anula. Aunque esta ecuación determinante es una ecuación polinomial de orden infinito con respecto a n_{eff}^2 , resulta que este tiene una solución única distinta de cero. Omitiendo detalles matemáticos, damos el resultado final,

$$[n_{eff}^{(H)}(\hat{\mathbf{k}})]^2 = \bar{\mu} \left\{ \bar{\eta} - \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}' \neq 0} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{G}) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{G}') \eta(\mathbf{G}) \eta(-\mathbf{G}') [\mathbf{G} \cdot \mathbf{G}' \eta(\mathbf{G} - \mathbf{G}')]^{-1} \right\}^{-1}. \quad (12)$$

Aquí $[\dots]^{-1}$ representa la matriz inversa con respecto a los índices \mathbf{G} y \mathbf{G}' , y $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/k$ es el vector unitario en la dirección de propagación. El índice de refracción para el modo- E se obtiene de la Ec. (12) sustituyendo $\varepsilon \leftrightarrow \mu$,

$$[n_{eff}^{(E)}(\hat{\mathbf{k}})]^2 = \bar{\varepsilon} \left\{ \bar{\xi} - \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}' \neq 0} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{G}) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{G}') \xi(\mathbf{G}) \xi(-\mathbf{G}') [\mathbf{G} \cdot \mathbf{G}' \xi(\mathbf{G} - \mathbf{G}')]^{-1} \right\}^{-1} \dots (13)$$

Aquí $\xi(\mathbf{G})$ es la componente de Fourier de una función periódica $\xi(\mathbf{G}) = 1/\mu(\mathbf{G})$. En el caso de componentes no magnéticos, ($\bar{\mu} = \bar{\xi} = 1$, $\xi(\mathbf{G}) = 0$), el índice de refracción para el modo- E será independiente de \mathbf{k} , $n_{eff}^E = \sqrt{\bar{\varepsilon}}$. Entonces el modo será una onda ordinaria. El modo- H (12) se mantiene como una onda extraordinaria aun en un CF no magnético [7,8].

Es fácil demostrar que las Ecs. (12) y (13) describen una elipse cuando el vector de Bloch \mathbf{k} barre todas las direcciones en el plano x - y ,

$$n_{eff}^{-2}(\hat{\mathbf{k}}) = A_{ij} \hat{k}_i \hat{k}_j, \quad i, j = x, y. \quad (14)$$

Para el modo- H el tensor A_{ij} está dado por

$$A_{ij}^{(H)} = (\bar{\eta} / \bar{\mu}) \delta_{ij} - (1/2\bar{\mu}) \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}' \neq 0} (G_i G_j' + G_j G_i') \eta(\mathbf{G}) \eta(-\mathbf{G}') [\mathbf{G} \cdot \mathbf{G}' \eta(\mathbf{G} - \mathbf{G}')]^{-1} \quad (15)$$

y para el modo- E uno necesita intercambiar $\varepsilon \leftrightarrow \mu$.

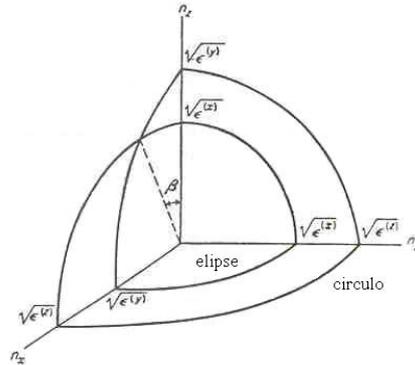


Figura. Octante dado por la ecuación de Fresnel. La superficie consiste de dos cascarones, interno y externo, los cuales se intersectan en cuatro puntos singulares. Estos puntos determinan la dirección de los ejes ópticos del cristal.

La susceptibilidad de los cristales naturales (con respecto al campo magnético de la onda de propagación) es despreciable. Por lo tanto la ecuación de Fresnel (la ecuación principal de la Óptica de Cristales naturales) [9] fue derivada para materiales no magnéticos, i.e. $\mu_{ik} = \delta_{ik}$. Debido a esta limitación una de las soluciones de la ecuación de Fresnel resulta ser una onda ordinaria. La diferencia entre las ondas ordinarias y extraordinarias se ilustra en la Fig. 1. El contorno de la auto-intersección en el plano $z = 0$ consiste de un círculo (onda ordinaria) y una elipse (onda extraordinaria). Sin embargo, si $\mu_{ik} \neq \delta_{ik}$ las curvas en el plano x - y son elipses, i.e. ambos modos son ondas extraordinarias [10]. Entonces las Ecs. (12-15) obtenidas para cristales fotónicos magnéticos 2D exhiben propiedades generales de la ecuación de Fresnel que no habían sido estudiadas previamente. La presencia de dos modos extraordinarios en CF magnéticos artificiales modifica fuertemente el bien conocido fenómeno de refracción cónica observado en cristales naturales biaxiales. Este asunto requiere un estudio más detallado.

Conclusiones

Hemos estudiado el índice de refracción de bajas frecuencias para un cristal fotónico magnético 2D. Los resultados analíticos muestran que la presencia de material magnético da origen a propiedades ópticas de los cristales magnéticos que no existen en los cristales naturales. En particular, las dos polarizaciones, el modo- E y $-H$, exhiben comportamiento de onda-extraordinaria.

Referencias

1. E. Yablonovich, *Scientific American*, December 2001, p. 47
2. J. G. Flemming, S.Y. Lin, I. El-Kady, R. Biswas, and K.M. Ho, *Nature* **417**, 52 (2002); L.V. Pamina, A.N. Grigorenko, and D.P. Makhnovskiy, *Phys. Rev. B* **66**, 155411 (2002).
3. F.X. Redl, K.S. Cho, C.B. Murray, and S.O'Brien, *Nature* **423**, 968 (2003); Y. Saado, M. Golosovsky, D. Davidov, and A. Frenkel, *Phys. Rev. B* **66**, 195108 (2003).
4. P. Halevi, A.A. Krokhin, and J. Arriaga, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2725 (1999).
5. J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, and J. N. Winn, *Photonic Crystal: Molding the Flow of Light*, (Princeton University Press, New Jersey, 1995).
6. R. Fuch, *Phys. Rev. B* **11**, 1732 (1975)
7. P. Halevi, A.A. Krokhin, and J. Arriaga, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 719 (1999).
8. A.A. Krokhin, P. Halevi, and J. Arriaga, *Phys. Rev. B.* **65**, 115208 (2002).
9. M. Born and Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon Press, Oxford, 1975).
10. A.A. Krokhin and E. Reyes, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 023904 (2004).

Respuesta magnética de superconductores duros en campos magnéticos rotantes: modelo de estado crítico elíptico

Carolina Romero Salazar

Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Post. J-48, Puebla, Pue., 72570, México

Resumen

Se emplea un modelo de estado crítico elíptico que incluye el efecto del corte de líneas de vórtices para estudiar las propiedades magnéticas de un material superconductor duro clásico. Se calcula con este modelo anisotrópico la evolución de la inducción magnética promedio $\langle B_y \rangle$ y la curva de magnetización $\langle M_z \rangle$ en un disco, enfriado en campo, que realiza pequeñas oscilaciones bajo un campo magnético estático H_z .

Introducción

Los modelos fenomenológicos de estado crítico siguen vigentes en el estudio de los superconductores duros o tipo II debido a que su intrincado comportamiento, cuando son sujetos a campos magnéticos que varían en dirección, no ha logrado reproducirse con modelos microscópicos. A partir de la aproximación de estado crítico isotrópica de Bean [1] han surgido importantes propuestas, como el modelo de doble estado crítico generalizado (MDECG) [2] y el modelo de control óptimo [3], para modelar la respuesta magnética de dichos materiales que consideran una anisotropía inducida por el corte de líneas de flujo y cuyo resultado es la aparición de una componente de la densidad de corriente J_{\parallel} paralela a la inducción magnética local \mathbf{B} .

Se estudia con el **modelo elíptico de estado crítico** [4] la respuesta magnética de un disco superconductor de Nb sometido a campos magnéticos oscilantes de diferentes amplitudes [5] y se comparan los resultados teóricos con los obtenidos en las referencias [2] y [6].

La ecuación material para un superconductor tipo II está dada por la convolución

$$J_i = (\mathcal{J}_c)_{ik} \frac{E_k}{E}, \quad (\mathcal{J}_c)_{ik} = J_{c,i}(B) \delta_{ik}, \quad (1)$$

donde $(\mathcal{J}_c)_{ik}$ ($i, k = \parallel, \perp$) es un tensor simétrico con valores principales J_{\perp} y J_{\parallel} correspondientes a las direcciones transversal y longitudinal a la inducción magnética \mathbf{B} . $J_{c\perp}(B)$ se asocia a la capacidad de conducción del material y se obtiene a partir de la relación empírica [2]

$$J_{c\perp}(B) = J_{c\perp}(0) \left(1 - \frac{B}{B^*} \right). \quad (2)$$

De acuerdo a la ley vertical $E(J)$ (1) cada componente, J_{\perp} y J_{\parallel} , de la densidad de corriente depende de las dos componentes del campo eléctrico, E_{\perp} y E_{\parallel} , y la magnitud de J describe una elipse en el plano J_{\parallel} - J_{\perp} [4].

Se resuelve numéricamente el sistema de ecuaciones (1) junto con las leyes de Ampère y Faraday suponiendo que la inducción magnética obedece la relación $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ para obtener la inducción magnética promedio $\langle B_y \rangle$ y la magnetización $-\mu_0 \langle M_z \rangle = \mu_0 H_G - \langle B_z \rangle$ dentro de una placa infinita de Nb, de espesor d y enfriada en campo, sujeta a un campo magnético externo $\mathbf{H}_G = H_G \hat{\alpha}_s$ ($\hat{\alpha}_s = \sin \alpha_s \hat{y} + \cos \alpha_s \hat{z}$) paralelo a su superficie y - z .

Los datos empleados fueron: una amplitud de oscilación del campo H_G de $\theta_{\text{máx}} = 120^\circ, 270^\circ$; el espesor de la muestra $d = 0.25 \text{ mm}$; el parámetro macroscópico $B^* = 0.35 \text{ T}$; el campo de penetración $B_p = 0.149 \text{ T}$; la densidad de corriente crítica perpendicular $J_{\perp}(0) = 1.6 \times 10^9 \text{ A/m}^2$ y un parámetro de anisotropía $J_{c\parallel}/J_{c\perp} = 4$.

Resultados y discusión

Se aplicó el modelo de estado crítico elíptico (1) para reproducir los resultados experimentales del disco de Nb [5] para el caso de una amplitud de oscilación del campo magnético, respectivamente, de $\theta_{\text{máx}} = 120^\circ$ y 270° . El cálculo inicia en estado no magnético después de enfriar al disco superconductor en un campo uniforme $\mu_0 H_G = 0.149 \text{ T}$. Se observa en las figuras 1 y 2 que los ciclos de la inducción magnética promedio $\langle B_y \rangle$ y de la magnetización $-\mu_0 \langle M_z \rangle$ versus el ángulo θ son abiertos después de haberse realizado el ciclo completo $\pm \theta_{\text{máx}}$, en concordancia

con las curvas experimentales [5] y la curvas teóricas obtenidas con el MDECG en [6].

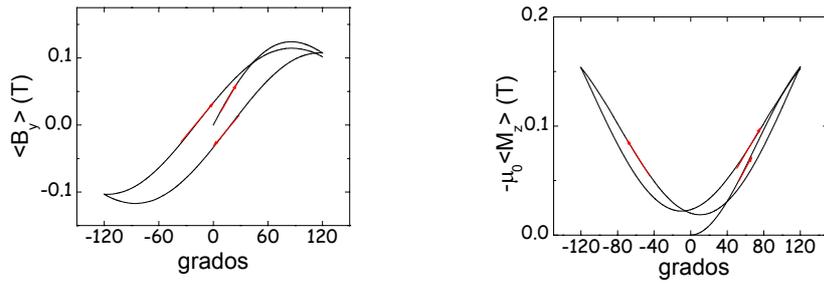


Fig.1 Curvas teóricas de $\langle B_y \rangle$ y $-\mu_0 \langle M_z \rangle$ vs θ para una placa, enfiada en campo, con $\theta_{\text{máx}}=120^\circ$

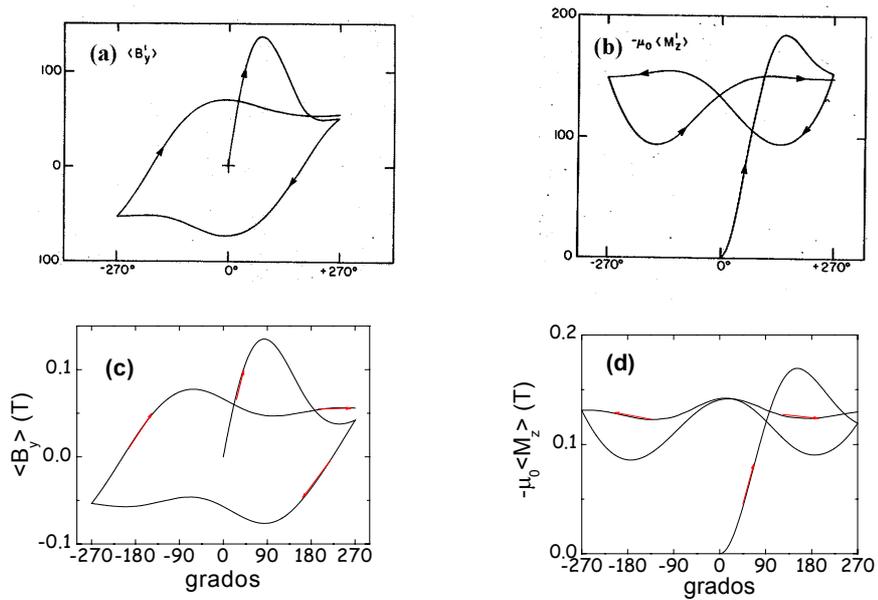


Fig.2 Curvas teóricas de $\langle B_y \rangle$ y $-\mu_0 \langle M_z \rangle$ vs θ para una placa, enfiada en campo, con $\theta_{\text{máx}}=270^\circ$ obtenidas con: el MDECG, (a) y (b), [2] y el modelo elíptico, (c) y (d).

En la figura 2 se muestran las curvas teóricas de los ciclos de $\langle B_y \rangle$ y $-\mu_0 \langle M_z \rangle$ para el caso de un campo magnético aplicado que realiza oscilaciones con una amplitud de 270° ; al comparar los resultados de los ciclos, curvas (a) y (b), obtenidos con el MDECG en [2] observamos que los ciclos (c) y (d), obtenidos con el modelo (1), poseen más oscilaciones que las curvas obtenidas en [2].

Conclusiones

Se investigó teóricamente la respuesta magnética de un superconductor duro clásico (de baja temperatura crítica) al que se le aplica un campo magnético que realiza oscilaciones lentas. Se empleó el modelo de estado crítico elíptico (1) que supone a la muestra isotrópica pero que presenta el fenómeno de corte de líneas de flujo magnético. Los resultados obtenidos concuerdan satisfactoriamente con las curvas experimentales; al comparar las curvas obtenidas con el modelo elíptico (1) y el MDECG se encontró que el primero reproduce mejor el experimento para el caso de un campo magnético aplicado con amplitud de oscilación $\theta_{\text{máx}} = 270^\circ$.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido parcialmente apoyado por el proyecto VIEP-BUAP No. II-125G04.

Referencias

- [1] C.P. Bean, *J. Appl. Phys.*, **41**, (1970) 2482.
- [2] A. Pérez-González and John R. Clem, *J. Appl. Phys.*, **58**, (1985) 4326-4335.
- [3] A. Badía and C. López, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, (2001) 127004.
- [4] C. Romero-Salazar and F. Pérez-Rodríguez, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, (2003) 5256-5258.
- [5] J.R. Cave and M.A.R. LeBlanc, *J. Appl. Phys.*, **53**, (1982) 1631-1648.
- [6] A.F. Carballo-Sánchez, F. Pérez-Rodríguez, and A. Pérez-González, *J. Appl. Phys.*, **90**, (2001) 3455-3461.

Una hamiltoniana para las ecuaciones linealizadas de Einstein en el vacío

R. Rosas Rodríguez

*Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, Puebla
72570, México.*

Resumen Considerando las ecuaciones de Einstein para el vacío linealizadas alrededor de la métrica de Minkowski, las ecuaciones de evolución para las cantidades invariantes de norma se escriben en forma hamiltoniana empleando una constante de movimiento, que no es la energía del campo, como hamiltoniana.

Introducción

Es posible dar una formulación hamiltoniana para un sistema continuo, sin el conocimiento de una densidad Lagrangiana, si las ecuaciones de evolución para sus variables de campo, ϕ_α , pueden expresarse como

$$\dot{\phi}_\alpha = D_{\alpha\beta} \frac{\delta H}{\delta \phi_\beta}, \quad (1)$$

donde H es una funcional (hamiltoniana) apropiada de las ϕ_α y sus derivadas parciales, y

$$\frac{\delta F}{\delta \phi_\alpha} \equiv \frac{\partial F}{\partial \phi_\alpha} - \frac{d}{dx^i} \frac{\partial F}{\partial (\partial_i \phi_\alpha)} + \dots \quad (2)$$

es la derivada funcional en coordenadas cartesianas, para

$$F = \int \mathcal{F} (\phi_\alpha, \partial_i \phi_\alpha, \dots, x^i, t) dv. \quad (3)$$

Los $D_{\alpha\beta}$ son operadores (diferenciales o integrales), restringidos por ciertas condiciones que permiten definir el paréntesis de Poisson entre funcionales del campo, F y G , por

$$\{F, G\} = \int \frac{\delta F}{\delta \phi_\alpha} D_{\alpha\beta} \frac{\delta G}{\delta \phi_\alpha} dv, \quad (4)$$

el cual debe ser antisimétrico y satisfacer la identidad de Jacobi. Por la antisimetría del

$$D_{\alpha\beta}^\dagger = - \overline{D_{\beta\alpha}}.$$

paréntesis de Poisson es necesario que

(5) Si se supone que $D_{\alpha\beta}$ no dependen de las ϕ_α , el paréntesis de Poisson (4) satisface la identidad de Jacobi: $\{F, \{G, K\}\} + \{G, \{K, F\}\} + \{K, \{F, G\}\} = 0$, la cual puede demostrarse por un cálculo directo o más brevemente con el formalismo de multivectores funcionales [7]. Expresando el valor de ϕ_α en un punto específico \mathbf{r}' como una funcional de las variables de campo ($\phi_\alpha(\mathbf{r}', t) = \int \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \phi_\beta(\mathbf{r}, t) dv$) se tiene que

$$\{\phi_\alpha(\mathbf{r}', t), \phi_\beta(\mathbf{r}'', t)\} = D_{\alpha\beta}(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \quad (6)$$

que sólo es consecuencia de la definición (4).

Cantidades conservadas

Asociadas con las transformaciones continuas que dejan invariante la hamiltoniana, existen cantidades conservadas expresables como funcionales de las variables de campo. Si las $D_{\alpha\beta}$ son constantes, usando $(\Omega_{\alpha\beta}) = (D_{\alpha\beta})^{-1}$ (inversa de $(D_{\alpha\beta})$), la ecuación (1) y el que H es invariante bajo traslaciones en cualquier dirección puede probarse que las componentes cartesianas del momento lineal del campo están dadas por [1]:

$$P_k = \int \frac{1}{2} \Omega_{\alpha\beta} \phi_\beta \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial x^k} dv \quad (7)$$

las cuales son constantes de movimiento. Debido a su antisimetría, si $D_{\alpha\beta}$ es real o múltiplo de una matriz real, para que $D_{\alpha\beta}$ tenga inversa es necesario que el número de variables ϕ_α sea par [8].

Cuando las ϕ_α son las variables canónicas $(\eta_1, \dots, \eta_m, \pi_1, \dots, \pi_m)$, la matriz $(D_{\alpha\beta})$ es la matriz antisimétrica que aparece en las ecuaciones de Hamilton y $(\Omega_{\alpha\beta}) = -(D_{\alpha\beta})$, por lo que (7) adquiere la forma estándar

$$P_k = - \int \pi_\beta \frac{\partial \eta_\alpha}{\partial x^k} dv \quad (8)$$

Una hamiltoniana para gravedad linealizada En la teoría de Einstein linealizada se supone que, en un sistema de coordenadas adecuado, la métrica del espacio-tiempo puede escribirse en la forma

$$g_{\alpha\beta} = \eta_{\alpha\beta} + h_{\alpha\beta} \quad (9)$$

donde $h_{\alpha\beta}$ representa una pequeña desviación de la métrica $g_{\alpha\beta}$ respecto a la métrica de Minkowski: $(\eta_{\alpha\beta}) = \text{diag}(-1, 1, 1, 1)$. El sistema de coordenadas en el cual se aplica la expresión (9) no está definido de manera única; bajo cualquier transformación de coordenadas infinitesimal, $x'^{\alpha} = x^{\alpha} + \xi^{\alpha}$, la métrica tiene otra vez la forma (9) con

$$h'_{\alpha\beta} = h_{\alpha\beta} - \partial_{\alpha}\xi_{\beta} - \partial_{\beta}\xi_{\alpha}$$

donde $\partial_{\alpha} \equiv \partial/\partial x^{\alpha}$.

Las ecuaciones de campo de Einstein linealizadas son [3, 9]

$$K_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}\eta_{\alpha\beta}K_{\gamma}^{\gamma} = -\frac{8\pi G}{c^4}T_{\alpha\beta} \quad (10)$$

o, equivalentemente

$$K_{\alpha\beta} = -\frac{8\pi G}{c^4} \left(T_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}\eta_{\alpha\beta}T_{\gamma}^{\gamma} \right)$$

(11) donde $T_{\alpha\beta}$ el tensor de energía-momento a primer orden en $h_{\alpha\beta}$. El campo tensorial

$$K_{\alpha\beta\gamma\delta} \equiv \frac{1}{2} \left\{ \partial_{\alpha}\partial_{\gamma}h_{\beta\delta} - \partial_{\beta}\partial_{\gamma}h_{\alpha\delta} + \partial_{\beta}\partial_{\delta}h_{\alpha\gamma} - \partial_{\alpha}\partial_{\delta}h_{\beta\gamma} \right\} \quad (12)$$

es el tensor de curvatura correspondiente a la métrica $g_{\alpha\beta}$, a primer orden en $h_{\alpha\beta}$, y es invariante bajo las transformaciones de norma $h_{\alpha\beta}'$ dadas arriba. Se ha introducido además el análogo del tensor de Ricci: $K_{\alpha\beta} \equiv K_{\alpha\gamma\beta}^{\gamma}$, el cual es simétrico por las siguientes ecuaciones (13). De su definición es claro que $K_{\alpha\beta\gamma\delta}$ posee las siguientes simetrías

$$\begin{aligned} K_{\alpha\beta\gamma\delta} &= -K_{\beta\alpha\gamma\delta} = -K_{\alpha\beta\delta\gamma} = K_{\gamma\delta\alpha\beta} \\ K_{\alpha\beta\gamma\delta} + K_{\alpha\delta\beta\gamma} + K_{\alpha\gamma\delta\beta} &= 0 \end{aligned} \quad (13)$$

y satisface las identidades (de Bianchi):

$$\partial_{\alpha}K_{\beta\gamma\delta\epsilon} + \partial_{\epsilon}K_{\beta\gamma\alpha\delta} + \partial_{\delta}K_{\beta\gamma\epsilon\alpha} = 0 \quad (14)$$

de la cual se sigue que

$$\partial^\gamma K_{\alpha\beta\gamma\delta} = \partial_\alpha K_{\beta\delta} - \partial_\beta K_{\alpha\delta}. \quad (15)$$

Por otro lado, se define el dual por la derecha de $K_{\alpha\beta\gamma\delta}$ por

$$K_{\alpha\beta\gamma\delta}^* \equiv \frac{1}{2} K_{\alpha\beta}{}^{\rho\sigma} \varepsilon_{\rho\sigma\gamma\delta},$$

(16) el cual en general no posee todas las simetrías de $K_{\alpha\beta\gamma\delta}$ pero si lo hace si $K_{\alpha\beta} = 0$ (vacío). En lo que sigue suponemos que esta condición se cumple. Esto implica que podemos expresar todas las componentes de $K_{\alpha\beta\gamma\delta}$ en términos de los campos E_{ij} y B_{ij} definidos por

$$E_{ij} \equiv K_{0i0j}, \quad B_{ij} \equiv -K_{0i0j}^* \quad (17)$$

Como una consecuencia de las simetrías del tensor de curvatura, las identidades de Bianchi y la definición del tensor de Ricci los campos E_{ij} y B_{ij} son simétricos y con traza nula, de aquí, cada uno de ellos tiene cinco componentes independientes. Las ecuaciones (15) y las semejantes para el tensor de curvatura dual son equivalentes a

$$\partial_i E_{ij} = 0, \quad \partial_i B_{ij} = 0 \quad (18)$$

y

$$\frac{1}{c} \dot{E}_{ij} = \varepsilon_{ikm} \partial_k B_{mj}, \quad \frac{1}{c} \dot{B}_{ij} = -\varepsilon_{ikm} \partial_k E_{mj} \quad (19)$$

donde ε_{ijk} es completamente antisimétrico con $\varepsilon_{123} = 1$, las cuales son análogas a las ecuaciones de Maxwell sin fuentes. Se puede ver que, debido a las Ecs. (18) y al hecho que E_{ij} y B_{ij} tiene traza nula, el lado derecho de la Ecs. (19) es simétrico en los índices i y j . Las ecuaciones (18), las cuales no contienen derivadas temporales, pueden considerarse como constricciones de los campos E_{ij} y B_{ij} . Por analogía con el campo electromagnético introducimos la densidad hamiltoniana [4, 5, 6]

$$\mathcal{H} = \frac{c}{2} \varepsilon_{ikm} (E_{ij} \partial_k E_{mj} + B_{ij} \partial_k B_{mj}) \quad (20)$$

Estructura hamiltoniana

Las ecs. (19) pueden escribirse en la forma hamiltoniana

$$\dot{E}_{ij} = D_{ijkm} \frac{\delta H}{\delta B_{km}}, \quad \dot{B}_{ij} = -D_{ijkm} \frac{\delta H}{\delta E_{km}}$$

(21)

donde

$$D_{ijkm} = \delta_{ik} \delta_{jm} \quad (22)$$

y H es una constante de movimiento definida por (cf. Ec. (20))

$$H = \int \mathcal{H} dv \quad (23)$$

Entonces, puede definirse un paréntesis de Poisson entre cualquier par de funcionales de campo F y G como (cf. Ec. (4))

$$\{F, G\} = \int \left(\frac{\delta F}{\delta E_{km}} \frac{\delta G}{\delta B_{km}} - \frac{\delta F}{\delta B_{km}} \frac{\delta G}{\delta E_{km}} \right) dv. \quad (24)$$

y en particular,

$$\begin{aligned} \{E_{ij}(\mathbf{r}', t), E_{km}(\mathbf{r}'', t)\} &= 0 = \{B_{ij}(\mathbf{r}', t), B_{km}(\mathbf{r}'', t)\} \\ \{E_{ij}(\mathbf{r}', t), B_{km}(\mathbf{r}'', t)\} &= \delta_{ij} \delta_{km} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \end{aligned} \quad (25)$$

las cuales son consistentes con las restricciones impuestas (Ecs. (18)). Las expresiones para el momento lineal del campo se obtienen de (7); en este caso

$$P_k = - \int B_{ij} \partial_k E_{ij} dv \quad (26)$$

que son constantes de movimiento, por la invariancia de H en cualquier dirección.

Observaciones En las derivadas funcionales (21) las 18 componentes E_{km} y B_{km} se tratan como si fueran independientes. Esto se debe a que los lados derechos de las Ecs. (21), restringido a una subvariedad N definida por las condiciones $E_{ij} = E_{ji}$, $E_{ii} = 0$, $B_{ij} = B_{ji}$, $B_{ii} = 0$, son simétricos en los índices i y j y tienen traza nula; por tanto las curvas de evolución dadas por las ecuaciones (21) son tangentes a N .

- En la Ref. 3 se halla una estructura hamiltoniana para las ecs. de Einstein linealizadas usando $H = \kappa(E_{ij} E_{ij} + B_{ij} B_{ij})/2$ como densidad hamiltoniana, pero se tienen que introducir modificaciones algo complicadas para tener consistencia con las restricciones impuestas por las variables de campo. Tal estructura involucra operadores integrales.

- El hecho de que aquí las $D_{\alpha\beta}$ sean constantes estriba en que H depende de las $\partial\phi_{\alpha}$, lo cual es una ventaja para usar ecuaciones como (7) y obtener las componentes del momento lineal del campo.

Conclusiones

- Se han escrito las ecuaciones de evolución para el campo gravitacional linealizado en la forma hamiltoniana (1) en términos de cantidades invariantes de norma solamente, usando la funcional conservada (23) como hamiltoniana.
- Sin embargo se desconoce en forma general que ecuaciones de evolución pueden expresarse en dicha forma. También se desconoce si, para un campo clásico, cualquier constante de movimiento funcione siempre como hamiltoniana; para el caso de sistemas mecánicos autónomos esto último ya se ha probado [2].
- El ejemplo considerado aquí muestra una forma nueva e interesante de escribir las ecuaciones de evolución de sistemas de dimensión infinita en forma hamiltoniana diferente a la enfoque estándar, en el cual algunas veces surgen restricciones que complican el tratamiento.

Referencias

1. G.F. Torres del Castillo, "Estructuras hamiltonianas para campos clásicos", Rev. Mex. Fís. **37**, (1991) 165. G.F. Torres del Castillo and G. Mendoza Torres, "Symplectic Structures and Hamiltonians of a Mechanical System", Rev. Mex. Fís. **49**, (2003) 445. G.F. Torres del Castillo, "A hamiltonian structure for the linearized Einstein vacuum field equations", Rev. Mex. Fís. **37**, (1991) 443.
4. G.F. Torres del Castillo and D. Acosta Avalos, "Hamiltonian structures for massless free fields", Rev. Mex. Fís. **40**, (1994) 405.
5. C. Lanczos, *The Variational Principles of Mechanics*, 4th ed. Dover, New York, (1986).
6. Maciej Przanowski, *Mystery of the duality rotation*, in Proceedings of the International Conference on Aspects of General Relativity and Mathematical Physics, Cinvestav-IPN, México, D. F., (1994).
7. P.J. Olver, *Applications of Lie Groups to Differential Equations*, Springer-Verlag, New York (1986).
8. G.F. Torres del Castillo, "El método variacional dependiente del tiempo en mecánica cuántica", Rev. Mex. Fís. **33**, (1987) 653.
9. R. M. Wald, *General Relativity*, The University of Chicago Press (1984).