

Un estudio de primeros principios en propiedades estructurales y electrónicas en pequeños clusters de titanio Ti_n ($n=2-12$)

M. Salazar-Villanueva[1], Pedro Hugo Hernández Tejeda[1] J. A. Ascencio-Gutiérrez[2]

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

[2] Programa de Investigación y Desarrollo de Ductos, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152 Col. San Bartolo Atepehuacán, CP 07730, México, D.F., México

Resumen

En este trabajo se presentan cálculos de la energía total mediante primeros principios para investigar las geometrías preferenciales en clusters de Ti_n ($n=2-15$). Se observa la fuerte tendencia en el caso de geometrías planas, de adoptar el tipo hexagonal con átomo al centro. Para las tridimensionales, que son las favorecidas energéticamente, la forma dominante es a base de pirámides pentagonales y tetraedros, en forma recursiva. Además de obtener algunas de sus propiedades electrónicas. El cálculo de la energía total se realizará dentro de la teoría del funcional de la densidad electrónica, donde emplearemos el código Dmol. Los términos de correlación e intercambio se tratarán de acuerdo con las aproximaciones: del funcional de la densidad local y el gradiente generalizado.

Introducción

Uno de los retos al innovar nuevos materiales es comprender como se auto ensamblan los bloques de nanopartículas en forma controlada[1]. La estabilidad de una partícula depende del tamaño y estructura de la misma[2]. Un problema muy importante es la relativa estabilidad de las nanopartículas. En otras palabras es necesario conocer la energía total contra el tamaño y la estructura de las nanopartículas. El código Dmol3 permite el estudio de pequeñas estructuras, dando información de distancias atómicas, ángulos y torsión, para las configuraciones de energía mínima. Las técnicas de simulación molecular han ganado validez entre la comunidad científica durante las dos últimas décadas, para sistemas cristalinos y moleculares, por aproximaciones clásicas y de mecánica cuántica. En este trabajo planteamos diversas formas geométricas de entrada, tales como: Plana, Plana con átomo al centro, piramidal y bipiramidal; obteniéndose geometrías de salida, tal como se comenta en el presente trabajo, buscando la geometría más estable, por medio de cálculo de energía total y de enlace; para encontrar tendencias bien definidas que muestran la fuerte preferencia de formar geometrías a base de hexágonos y pentágonos con átomos al centro.

Método de cálculo

Para nuestros cálculos de optimización geométrica se ha usado el programa Dmol3[8,9], el cual es un método de cluster de primeros principios usando el espacio real, basado en DFT. Al tomar en cuenta el intercambio y correlación electrónica se utilizó la parametrización propuesta por Perdew y Wang para LDA y GGA[3] en el marco de la teoría del DFT[4], se utilizan este funcional (PW91) debido a que ajusta de buena manera con los resultados experimentales que se encuentran publicados. Los criterios usados para llegar a una condición de optimización son: cambio de energía por átomo, 1×10^{-5} Hartree; fuerza cuadrática media, 0.002 Hartree/Å y desplazamiento cuadrático medio permitido (por átomo) 0.005 Å. Todos los cálculos se llevaron a cabo sin restricción en el spin, además de considerar todos los electrones para efectos de optimización. La energía de enlace se tomara de la siguiente manera: $E_b = E_a - E_T$, donde E_a es la suma total de las energías de los átomos individuales y E_T la energía total del sistema.

Resultado y discusión

En la Tabla1, se observa la comparación entre resultados teóricos y el experimental, que están de acuerdo a los obtenidos en el presente trabajo para el caso de Ti2; cabe mencionar que la discrepancia en los valores de longitud de enlace en equilibrio y la energía de enlace, se debe principalmente a que los autores usan las funciones mínimas base en sus cálculos 3d4s4p bajo el marco del método TB-LMTO-MD y cuando utilizan funciones de mayor elaboración se observa como mejoran sus aproximaciones. Por otra parte en la fig. 1, se aprecia que a partir de 4 átomos, las geometrías adoptadas estables son de forma tridimensional, por ejemplo en Ti4, el tetraedro (4b) es más estable que el rombo plano(4d), haciendo notar que éste tiene una mayor estabilidad que el cuadrado plano. Para el caso de Ti5, vemos que los favorecidos son la pirámide cuadrangular(5a) y el hexaedro(5c), siendo esta última la de menor energía, debido a que la geometría de entrada es una pirámide con base en forma de rombo plano, que como ya se comentó domina sobre el cuadrado plano. Observamos para Ti6-8, que las dominantes para cada caso son: bipirámide cuadrada(6a), pentagonal(7d) y hexagonal(8c). En la Fig2 se nota que a partir de T9, observamos que las formas bipiramidales dejan de ser las favorecidas energéticamente, dando paso a las geometrías de entrada en formas piramidales, como en este caso, se nota que la geometría adoptada final es a base de dos pirámides pentagonales recursivas, es decir comparten tres átomos al formarse, y para cerrar esta configuración, forman una pirámide hexagonal deformada, debido al átomo que se encuentra sin compartir(9c). En Ti10 se sigue con está tendencia, ahora formando tres pirámides pentagonales recursivas unidas de igual manera por una pirámide hexagonal no simétrica(10f). Para Ti11, se tiene una pequeña variante, dos pirámides

pentagonales y una hexagonal recursivas, pero ahora con presencia de un tetraedro ligados por un hexágono con átomo al centro doblado en dos de sus extremos(11d). Por último examinamos el caso de Ti12, donde se observa el incremento a tres pirámides pentagonales, una pirámide hexagonal y una pequeña modificación del tetraedro, siendo en este caso un hexaedro, conectadas por un heptágono con átomo al centro deformado(12a).

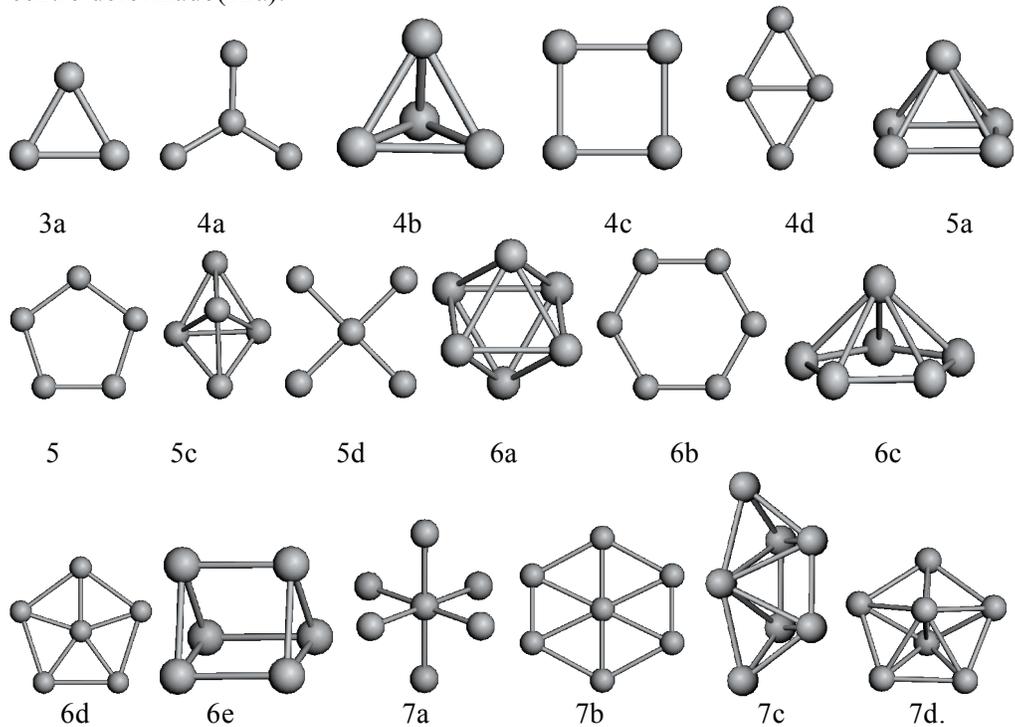
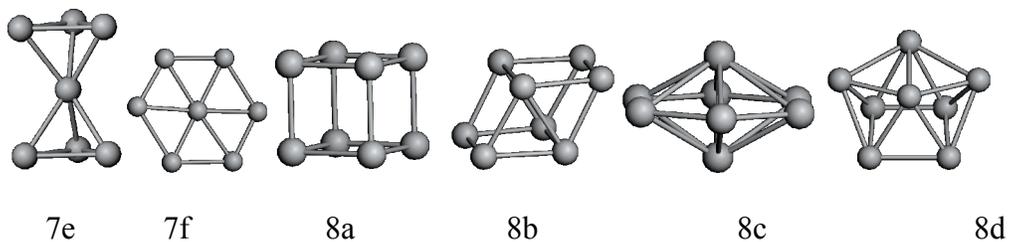


Fig.1 Estructuras de mínima energía y metaestables para clusters pequeños de Ti_n ; ($n=3-7$)



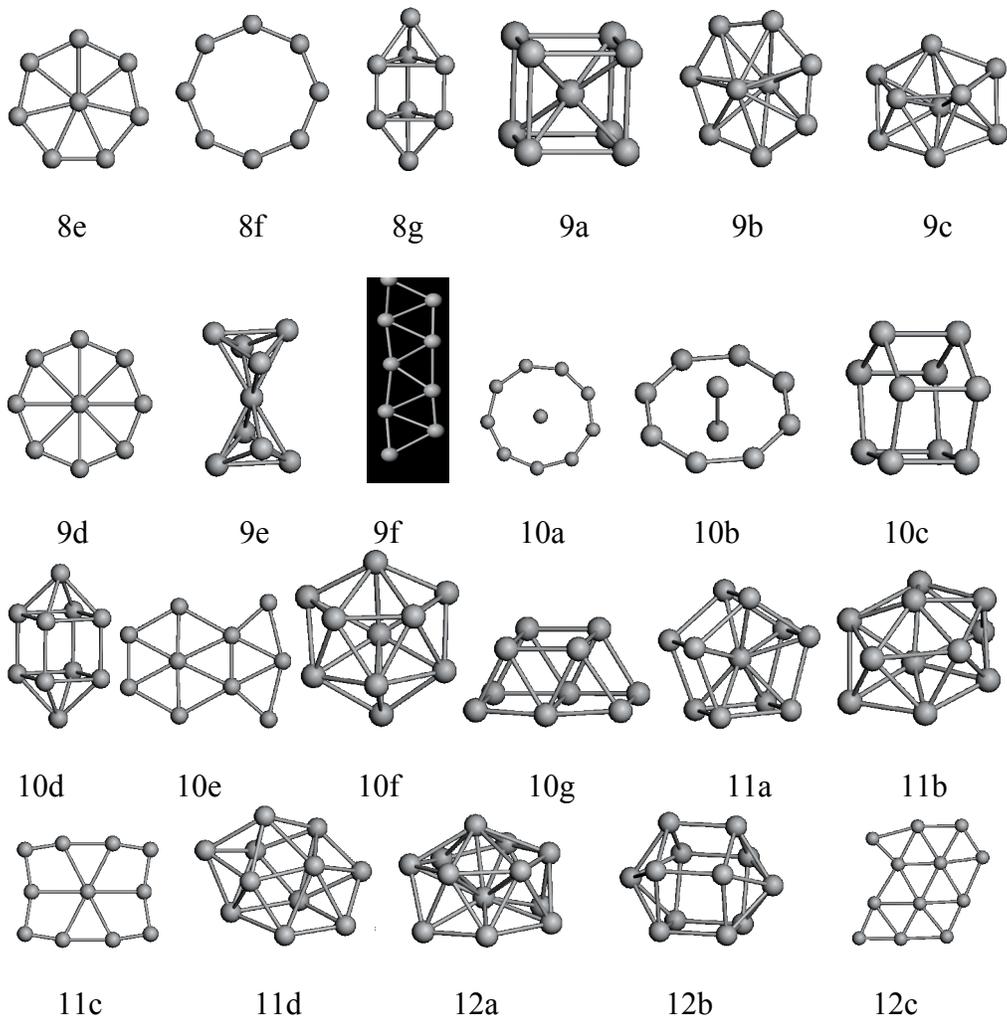


Fig. 2. Estructuras de mínima energía y metaestables para clusters pequeños-medanos de Ti_n ; ($n=7-12$).

| | 3d4s4p* | 3p3d4s4p* | 3s3p3d4s4p* | Exp. ^a | Teorico ^b | Teorico1 ^c | Teorico2 ^c |
|-------|---------|-----------|-------------|-------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| r_0 | 0.94 | 3.680 | 3.660 | 3.677 | 3.72 | 3.58 | 3.71 |
| E_0 | 663.76 | 4.082 | 3.833 | 1.54 | .32 | 2.362 | 2.355 |

Tabla1. La longitud de enlace en equilibrio r_0 (en u.a.) y la correspondiente energía de enlace E_b (en e.V.) para Ti_2 . *Referencia [5], ^aReferencia[6], ^bReferencia [7], 1^cCalculo con LDA, 2^c Calculo con GGA.

Conclusiones

Realizando un breve resumen del presente trabajo, las principales características observadas en el desarrollo del mismo son:

- (1) En cuanto a geometría plana, la formación a base de rombos predomina sobre los cuadrados, es por este motivo que se observa la preferencia de llenar el espacio bidimensional al formar hexágonos con átomo al centro.
- (2) El dominio de las estructuras formadas por pirámides pentagonales y hexagonales recursivas, a partir de $n=9-13$. Siendo la figura (12a) la dominante entre este grupo de clusters estudiados hasta ahora.
- (3) La presencia de tetraedros y hexaedros que ayudan a la estabilidad de las geometrías, especialmente en el caso de $n=11$ y 12 , como ya se mencionó, está última es la dominante, pronosticando para clusters más grandes, la continua formación de estas figuras geométricas tridimensionales.
- (4) La secuencia de las configuraciones más estables es: 3a,4b,5c,6a,7d,8c,9c,10f,11d y 12a

Agradecimientos. Martín Salazar agradece a sus amigos y compañeros del Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas” de la Benemérita Universidad de Puebla, especialmente a los M.C.s Alejandro Bautista y Edmundo López Apresa, por sus comentarios y sugerencias para la realización de este trabajo.

Referencias

- [1] H.B.Liu, M. Jose-Yacamán, R. Pérez, J.A. Ascencio. *Applied Physics* 76, 1-5 (2003).
- [2] W.W. Mullins: *J.Appl.Phys* 28, 333 (1957).
- [3] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev.*, **B45**, 13244 (1992).
- [4] Hohenberg, P.; Kohn, W. "Inhomogeneous electron gas", *Phys. Rev. B*, **136**, 864-871 (1964).
- [5] S.H. Wei, Zhi Zeng, J.Q.You, X.H.Yan, X.G.Gong, *Journal of Chem. Physics*, 113, 24 11127-11133 (2000).
- [6] L.M. Russon, J. Conceicao, M.D. Morse, and P.B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* 100, 4747 (1994).
- [7] M.D. Morse, *Chem. Rev.* 86, 1049 (1986).
- [8] B. Delley, *J.Chem.Phys.* 92, 508 (1990).
- [9] B. Delley, *J.Chem.Phys.* 94, 7245 (1991).

Compositos poliestireno-negro de carbono: preparación y evaluación de sus propiedades eléctricas

Roberto San Juan Farfán¹, Susana Hernández López¹, José Antonio Dávila Pintle²,
Enrique Viguera Santiago¹.

*1. Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA),
Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México Campus “El
Rosedal” Carretera Toluca-Atlacomulco Km. 12 C.P. 50200 Toluca Estado de
México.*

*2 Facultad de Ciencias de la Electrónica Benemérita Universidad Autónoma de
Puebla.*

Resumen

El desarrollo de los materiales denominados “compositos” en las últimas décadas ha cobrado gran importancia dentro del campo de la Ciencia de los Materiales por razones científicas y tecnológicas. En particular, los compositos poliméricos con propiedades eléctricas son de gran interés debido a que pueden ser usados entre otras aplicaciones como sensores de disolventes peligrosos. En este trabajo presentamos un método simple para la obtención de compositos poliméricos eléctricamente conductores usando como matrices poliméricas tanto poliestireno espumado (Unicel reciclado) como poliestireno polimerizado en el laboratorio, ambos con negro de carbono tipo VULCAN XC72. La evaluación de las propiedades eléctricas de los materiales obtenidos, se ha usado como criterio preliminar para considerar que la formación de los “compositos” esperados se esta realizando adecuadamente. El comportamiento eléctrico de las muestras se ha analizado con respecto a la concentración de negro de carbono en el poliestireno y se observa un comportamiento típico para esta clase de materiales, observándose un nivel de saturación para la conductividad eléctrica alrededor de 20% de negro de carbono para la cual la resistencia de la muestra es del orden de unos cuantos MΩ.

Introducción

Los materiales “compositos”, se producen cuando dos o más materiales de diferente naturaleza se unen formando otro con propiedades radicalmente diferentes a las que presentan los materiales usados separadamente. Para el caso de compositos poliméricos, como los que presentamos en este trabajo, resultan de la mezcla física de un polímero (poliestireno) y un material cerámico (el negro de carbono), cuyas propiedades mecánicas, eléctricas, entre otras, dependen del grado de distribución y dispersión del negro de carbono. La conducción eléctrica en los materiales poliméricos eléctricamente conductivos se realiza por dos mecanismos físicos diferentes relacionados con las características intrínsecas de estos materiales: En los llamados compuestos inherentemente conductivos, como el poliacetileno, la

polianilina u otro tipo de polímeros con sistemas π de electrones no conjugados susceptibles de interactuar con un agente aceptor que promueve la transferencia electrónica. El otro mecanismo se manifiesta en los compuestos poliméricos conductivos, los cuales resultan de la mezcla de un material dieléctrico y un material conductor. En estos materiales la conducción eléctrica se lleva a cabo a través de “redes” de partículas conductoras dispersas en un polímero eléctricamente neutro, como el poliestireno. Algunos metales y materiales orgánicos como el grafito, el negro de carbono, así como los compuestos inherentemente conductivos han sido usados para formar la clase de compuestos poliméricos eléctricamente conductivos.

La descripción de la conducción eléctrica por muchos años ha tomado dos direcciones. Una de ellas concerniente a los distintos mecanismos microscópicos de conducción eléctrica a través de las partículas conductoras, esto es, por las fluctuaciones cuánticas [1]. Esta descripción es posible debido a que experimentalmente se observan cambios en la conductividad eléctrica aún para concentraciones de negro de carbono por abajo de cierta concentración crítica, en la cual las partículas conductoras forman las “redes” de conducción. La segunda descripción se basa en los principios de la teoría de percolación clásica [2]. Sin embargo estas dos descripciones, básicas para entender la conducción eléctrica en estos sistemas conceptualmente; una y otra no son compatibles. La incompatibilidad reside en lo siguiente: en contraste al modelo convencional de percolación [2], las partículas en el sistema no están unidas geométricamente, pero cualesquiera dos partículas conductoras en el sistema están conectadas eléctricamente por tunelamiento cuántico [1]. Muchas técnicas, como se encuentra en la literatura, han sido desarrolladas para la formación de composites poliméricos con propiedades eléctricas, principalmente para polímeros termoplásticos se han usado los métodos de mezclado mecánico en un mezclador interno tipo Banbury. En este trabajo presentamos una técnica simple para la obtención de composites poliestireno-negro de carbono con propiedades eléctricas, la cual consiste en la agitación mecánica del negro de carbono en dos formas de poliestireno previamente disueltos en THF. Una es el poliestireno espumado y el otro el poliestireno polimerizado en el laboratorio [3,4].

Parte experimental

Negro de Carbono Vulcan XC72 (donación de CABOT Corp.)

Se dispersa en THF con un batidor de acero por 1 minuto a 850 RPM antes de incorporarlo al polímero

Poliestireno de recicle: Unicel

P. fus. = 140 – 170 °C (Aparato de Fisher)

Se prepara la mezcla empleando 3 mL de Xileno por cada gramo de polímero, se agrega el negro de carbono XC72 molido y tamizado al No. 100. Se mezcla con un Caframo y un solubilizador de disco tipo crowleys por 10 minutos a 400 RPM. Después se extiende la mezcla en un vidrio de reloj sobre la placa de calentamiento para eliminar el disolvente. Se aplica vacío de uno a días en el desecador y se le da forma al composito con un molde de acero y una resistencia eléctrica, compactando la muestra por 5 minutos a 130 °C con un extrusor mecánico.

Polimerización de estireno:

Se utiliza una resistencia cilíndrica de 1000 Watts conectada a un reóstato a 57 Volts y un recipiente metálico para calentar arena a 150 °C. Posteriormente, se colocan de 5 a 3 mg. de iniciador peroxido de benzoilo por cada gramo (1.2 mL.) de estireno. Se coloca el tubo en la arena precalentada de tal forma que cubra el líquido y se deja reaccionar por 4.0 horas. Finalmente, se rompe el tubo para extraer el polímero.

Poliestireno “puro”

P fus. = 100 – 130 °C (Aparato de Fisher)

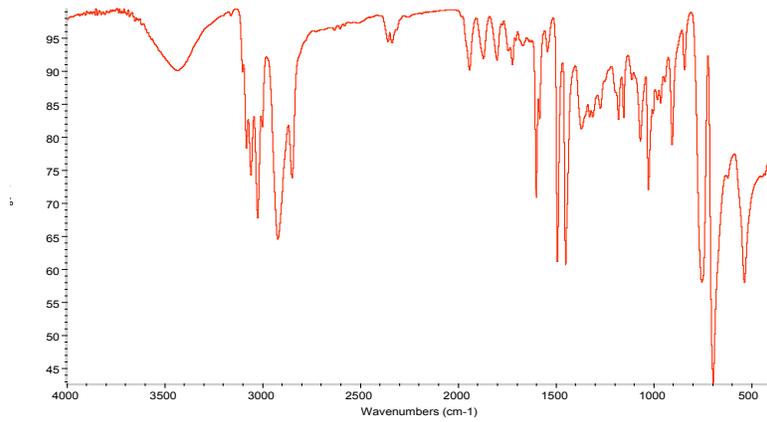
Se disuelve en 4 mL de THF por cada gramo de polímero, se agrega el negro de carbono XC72 dispersado en THF. Se mezcla con un Caframo y un batidor de acero por 10 minutos a 850 RPM. Después se extiende la mezcla en un vidrio de reloj sobre la placa de calentamiento para eliminar el disolvente. Se aplica vacío de uno a 2 días en el desecador y se le da forma al composito con un molde de acero y una resistencia eléctrica, compactando la muestra por 20 minutos a 130 °C con un extrusor mecánico, a una presión de 2 MPa.

Resultados

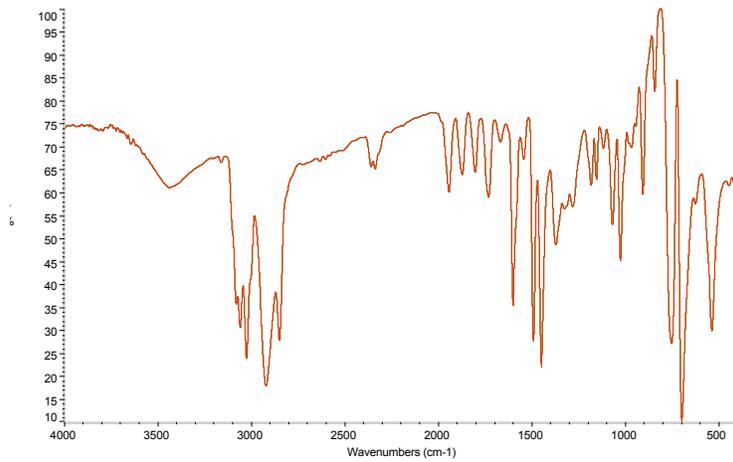
Espectros de Infrarrojo

Se observa una banda en 3050 cm^{-1} la cual corresponde al enlace hidrógeno carbono H-C de la parte vinílica H-C=C, y una en 2900 cm^{-1} , la cual corresponde al enlace C-H alifático. Las bandas 1700-1900 cm^{-1} corresponden a los sobretonos aromáticos. El pico en 1600 cm^{-1} corresponde al doble enlace C=C aromático, finalmente la banda en 700 cm^{-1} , nos indica un compuesto aromático monosustituido, lo cual nos confirman, la estructura del poliestireno [5].

Poliestireno “Puro”

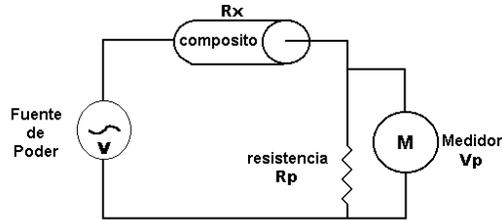


Poliestireno espumado (Unicel)



Caracterización Eléctrica

Se realizaron mediciones superficiales de la resistencia eléctrica en las muestras obtenidas colocando contactos ohmicos con pintura de plata (Spi High purity Silver Paint), de acuerdo al siguiente diagrama,

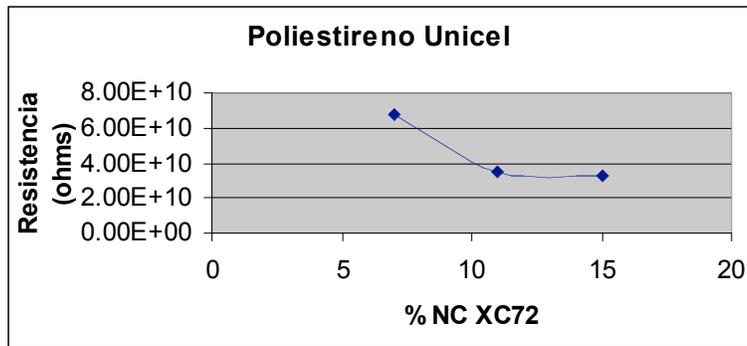


en el cual:

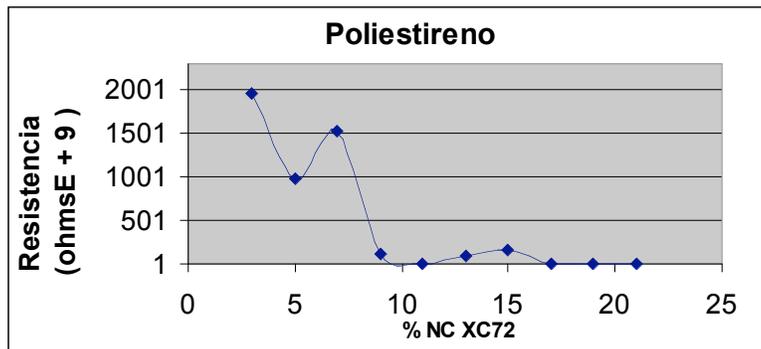
$$R_x = \frac{VR_p}{V_p} - R_p,$$

y la caída de potencial V_p fue medida con un amplificador tipo lock-in SR 530 de Stanford Research System Co.

Poliestireno Unicel



Poliestireno "Puro"



Discusión y conclusiones

De acuerdo a los resultados previos obtenidos de las mediciones eléctricas se observa que el método de preparación de los compositos poliestireno-negro de carbono, es adecuado, debido a que de acuerdo a la literatura, esta clase de compositos presentan propiedades eléctricas en cuanto se ve favorecida la formación de cadenas de percolación en la cual surge la transición de fase del estado dieléctrico al estado conductor que como podemos observar en nuestros resultados para los compositos obtenidos con el poliestireno polimerizado en el laboratorio se da entre el 7 y 9% del contenido de negro de carbono en el poliestireno. Además se observa que estos materiales presentan un umbral de saturación en el cual al incrementar el contenido de negro de carbono la resistencia del composito no cambia significativamente, y de acuerdo con nuestros resultados, esta saturación se presenta a la concentración aproximadamente del 20% de negro de carbono, para la cual la resistencia eléctrica tiene un valor de $1.7M\Omega$.

Referencias

- [1] Rubin Z, Sunshine SA, Heaney MB, Bloom I, Balberg, I. Critical behavior of the electrical properties in a tunneling-percolation system. Phys. Rev. B 1999; 59(19): 12196-12199
- [2] Stauffer D, Aharony A. Introduction to Percolation. London: Taylor and Francis. 1994.
- [3] Mc Caffery "Laboratory preparation for macromolecular chemistry" Editorial Mc Graw Hill Estados Unidos 1970.
- [4] Uribe V. M. " Los polímeros síntesis y caracterización " Editorial Limusa México 1980.
- [5] Morrison y Boyd, Química Orgánica, Ed. Addison-Wesley 1987.

Nano y micropartículas de hidrogel superabsorbentes a base de AAm, AS y MC: Síntesis, estudio de comportamiento y caracterización.

R. Sánchez-Orozco^(a) S.R. Vásquez García^{(a)*} N. Flores-Ramírez^(b)

^(a) *Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana (UMSNH)*

^(b) *Laboratorio de Investigación en Materiales, CINVESTAV Unidad Querétaro Ciudad Universitaria, Edificio M, Planta Alta, C.P. 58060. Morelia, Mich.*

Resumen

En el presente trabajo se evalúa el proceso para la obtención de un hidrogel superabsorbente mediante la técnica de polimerización en emulsión inversa a base de monómeros de acrilamida (AAm) y acrilato de sodio (AS), utilizando como surfactante al lauril sulfato de sodio (LSS), como iniciador radicalico al persulfato de amonio (APS), como acelerador al N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TEMED) y como reticulante multifuncional al etilen glicol dimetacrilato (EGDMA). Adicionalmente, en la reacción de copolimerización, in situ se agregó la metil celulosa (MC) para modificar la absorción de agua. De esta forma se obtuvieron nanopartículas que demostraron tener excelentes propiedades de absorción y desorción de líquidos.

Introducción

En los últimos años, los hidrogeles han llegado a ser un componente importante en el desarrollo de nuevas aplicaciones en campo de la agricultura, ingeniería eléctrica y telecomunicaciones^[1,2], entre otras. Sin embargo, la aplicación de mayor interés, es su empleo en la medicina como un sistema de liberación controlada de fármacos^[3]. Por su estructura polimérica entrecruzada, los hidrogeles absorben grandes cantidades de agua sin disolverse, manteniendo su estructura tridimensional, la cantidad de agua absorbida depende de la hidrofiliidad de los polímeros constituyentes, siendo un proceso reversible y dependiente de las condiciones ambientales^[4,5]. El hidrogel puede ser preparado por copolimerización simultánea en la cual intervienen uno o mas monómeros funcionales y un monómero multifuncional (entrecruzante)^[6].

Así dada la potencialidad de los hidrogeles, en el presente trabajo de investigación se pretendió obtener un hidrogel superabsorbente mediante la técnica de polimerización en emulsión inversa a base de monómeros de acrilamida (AAm) y acrilato de sodio (AS) empleando persulfato de amonio (APS) y N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TEMED) como agente iniciador y acelerador respectivamente. Utilizando al etilen glicol dimetilacrilato (EGDMA) como

reticulante multifuncional y a la metil celulosa (MC). El propósito fue determinar la importancia de los factores del proceso para propiciar una mayor capacidad de absorción de agua en nuestro copolímero. Para el reconocimiento del material polimérico obtenido, en este estudio se emplearon las técnicas de caracterización a nuestro alcance para validar el proceso de síntesis empleado.

Experimento

El hidrogel es preparado por copolimerización vía radicales libres, mediante el proceso de polimerización por emulsión inversa, empleando al AAm, SA, LSS, APS, TEMED, EGDMA y MC en grado reactivo y sin tratamiento previo alguno. La reacción procedió en un reactor con agitador de aspas, provisto de un condensador y termómetro. Inicialmente el LSS y MC son dispersados en una fase continua (n-hexano), manteniendo una agitación constante de 300 rpm. Posteriormente son añadidos 15 mL de una solución acuosa conteniendo 5 g de AAm. Enseguida se adicionan 400 mg de AS, 1.25 mL de EGDMA de concentración 1%, 1.0 mL de APS (5 g/100 mL de agua) y finalmente 1.25 mL de TEMED de concentración 1% y para cuantificar el avance en la conversión de la reacción, se detuvo la reacción por congelamiento, se disolvió en hidroquinona y se removió el surfactante, dispersando la muestra en una mezcla de metanol-tolueno (7:3). Posteriormente al agregarle un exceso de metanol, el polímero se precipita obteniéndose partículas de hidrogel, las cuáles fueron filtradas y secadas a temperatura constante de 60 °C durante 24 horas.

| Reactivo | Proceso por emulsión inversa | | | | en masa |
|-----------------------|------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| | COP-1 | COP-2 | COP-3 | COP-4 | COP-5 |
| AAm | 5 g | 5 g | 5 g | 5 g | 5 g |
| Agua | 15 g | 15 g | 15 g | 15 g | 10 g |
| AS | 0.4 g | 0.4 g | 0.4 g | 0.4 g | 0.4 g |
| EGDMA | 1.25 mL | 1.25 mL | 1.5 mL | 1.0 mL | 1.25 mL |
| APS | 1.0 mL | 1.0 mL | 1.0 mL | 1.0 mL | 1.0 mL |
| TEMED | 1.25 mL | 1.25 mL | 1.25 mL | 1.25 mL | 1.25 mL |
| Hexano | 50 mL | 50 mL | 50 mL | 50 mL | 0 mL |
| Surfactante | 0.4 g | 0.4 g | 0.4 g | 0.4 g | 0.4 g |
| Metil Celulosa | 0.04 g | 0.06 g | 0.08 g | 0.08 g | 0 g |

Tabla 1. Valores de relación en peso de los reactantes empleados para la obtención del hidrogel.

Resultados y discusión

De acuerdo a la metodología establecida y el trabajo experimental desarrollado se obtuvieron los siguientes resultados: Después del proceso de secado los hidrogeles presentaron un aspecto de partículas sólidas aglomeradas transparente y adheridas al fondo del sustrato de vidrio. Al ser removidas del sustrato de vidrio, la superficie de las mismas presentó buena textura, es decir, su superficie no fue pegajosa (figura 1.a). Una vez hinchados, los hidrogeles mantiene su forma y no son pegajosos (figura 1.b) como si lo es un copolímero húmedo sin entrecruzamiento, lo que sugiere que no hay presencia de cadenas de polímero libres.

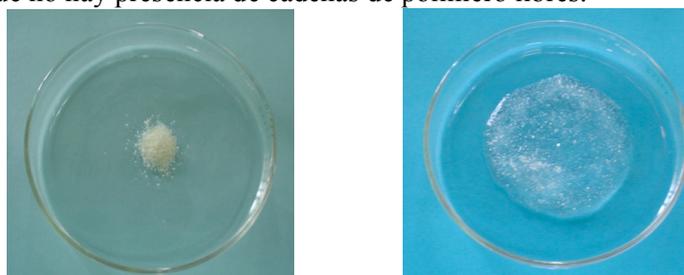


Figura 1. (a) Partículas de hidrogel obtenidas después de un proceso de secado a 60 °C durante 24 horas. (b) hidrogel con baja concentración de agua.

Para el reconocimiento del material polimérico obtenido, se emplearon las técnicas de caracterización por espectroscopia, por calorimetría y ópticas para validar el proceso de síntesis empleado.

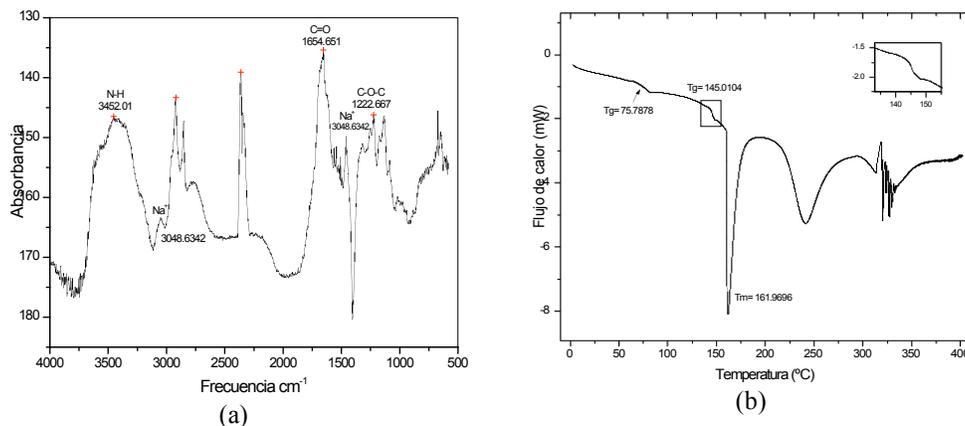


Fig. 2. (a) FT-IR típico de un copolímero a base de AAm y AS. (b) Análisis térmico mediante DSC correspondiente a poli(AAm-AS).

El análisis estructural mediante el empleo del (FT-IR) permitió caracterizar funcionalmente las moléculas que integran al copolímero. De esta forma se determinaron las señales características de absorción del poli(AAm-AS). El copolímero de poli(AAm-AS) con MC analizados por DSC (Fig. 2b) presenta un punto de fusión característico a 161.97 °C, las Tg's se detectaron a 75.787 °C y 145.010 °C para el poli(AAm-AS) y MC respectivamente.

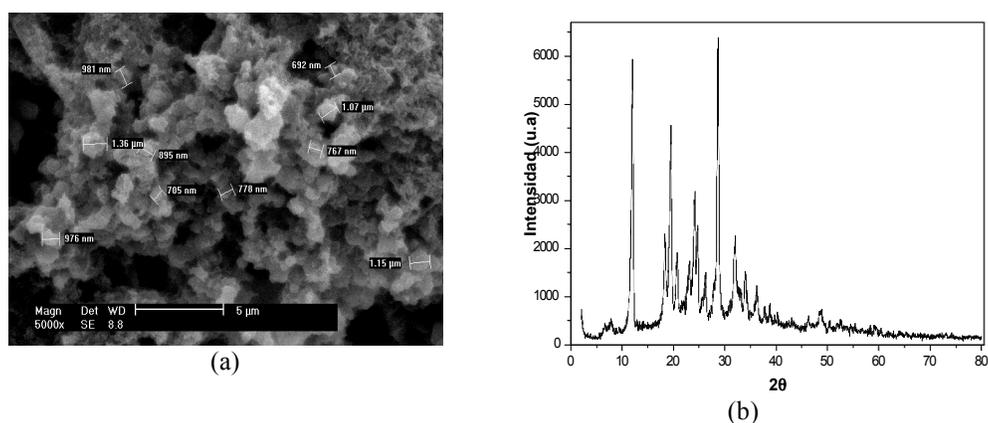


Fig. 3. (a) Imagen de las micropartículas sintetizadas por polimerización en emulsión inversa, ampliación 5000x. (b) Difractograma de rayos X del copolímero.

Mediante el análisis superficial por SEM (Fig. 3a) se pudo demostrar que el producto obtenido es homogéneo y con un tamaño de nivel nano y micrométrico de entre 692 nm y 1.360 μm, con 1.0 mL de agente entrecruzante EGDMA y 0.08 g de MC. Esto abre la posibilidad de tener una máxima absorción en relación a su área superficial. Mediante el difractograma de rayos X (Fig. 3b) es posible confirmar que el copolímero es un material constituido por fases cristalinas embebido en una matriz amorfa, debido a la presencia de picos de alta intensidad y líneas de difracción difusas.

Conclusiones

Como resultado de las evaluaciones llevadas a cabo, se concluye que:

El tipo de producto, obtenido es homogéneo y con un tamaño de nivel nano y micrométrico de entre 692 nm y 1.360 μm. El mayor grado de absorción se obtuvo en el COP-4, alcanzándose una capacidad de absorción de 1171.65 %. Por tanto, la obtención de un producto con dimensiones mínimas no requiere de un pulverizado posterior.

Los hidrogeles muy entrecruzados tuvieron una estructura más compacta y se hincharon mucho menos comparándolos con el mismo hidrogel con un entrecruzamiento menor..

Las velocidades de hidratación de los hidrogeles fue menor a la que presenta los sintetizados en masa (pulverizado), este caso es adverso al que se esperaba por la dimensión de las partículas. Sin embargo es justificable al igual que en el caso anterior por la presencia del surfactante, el cual entorpece el proceso de absorción por generar un recubrimiento hidrofóbico sobre la superficie de las partículas obtenidas.

Las técnicas de caracterización empleadas permitieron validar el proceso de síntesis, confirmando la identidad estructural y morfológica del copolímero obtenido.

Referencias

- [1] Doo-Won L., Kyong-Geun S., Kee-Jong Y., Sohk-Won K., *Eur Polym J.* **38**, (2002) 580-581
- [2] Erdener K. y Dursun S. *Turk J Chem.* **26**, (2002) 863.
- [3] Hoffman A. *Adv Drug Delivery Rev.* **43**, (2002) 3-6.
- [4] K. Mohana R., y M. Padmanabha R. *Adv Polym Tech.* **20**, 2, (2001) 146-147.
- [5] Leo-Wang Ch., Bin-Zw Y., Mei-Lin W. *Prog Org Coat.* **31**, (1997) 393-398.
- [6] Ohgun S. y Dukjoon K. *J Appl Polym Sci.* **87** (2002) 253.

Síntesis y caracterización microestructural del metacrilato de cromo

Y. Valencia Centeno¹, V. Sánchez Mendieta¹, R. López Castañares¹ y F. Ureña Nuñez^{1,2}

¹. *Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA) Facultad de Química. Universidad Autónoma del Estado de México, Campus “El Rosedal” Carretera Toluca-Atlacomulco Km.12, C.P. 50200, Toluca, Estado de México.*

²*Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química. Apartado Postal 18-1027. México. D. F. C.P. 11801*

Resumen

A diferencia de lo reportado hasta ahora respecto a los compuestos organocromo, se propone una novedosa síntesis llevada a cabo en dos etapas para la obtención del metacrilato de cromo, el cual es considerado un compuesto de coordinación, debido a que el átomo de cromo está enlazado al átomo de oxígeno. El porcentaje de rendimiento fue de aproximadamente 80%, el producto es un polvo fino, color azul pizarra, las pruebas de solubilidad indican que el compuesto es relativamente insoluble en cualquier compuesto, polar o no polar. Las técnicas utilizadas para la caracterización del metacrilato fueron: FTIR, SEM, EDS, XDR, EPR, TGA y XPS.

Introducción.

De todos los compuestos organocromo que se conocen, el complejo Hein ($(\eta^6 - (C_6H_6))_2Cr$, descubierto en 1919 ha sido el más estudiado, determinándose a partir de este, que el cromo es un elemento capaz de formar complejos estables con compuestos que contengan anillos aromáticos [1]. Si un compuesto aromático se coordina con el átomo de cromo, entonces el compuesto aromático adquiere otras propiedades. La síntesis de compuestos organocromo es fácil y sencilla de realizar, debido a que son estables. Los complejos de cromo son usados principalmente como agentes organosintéticos [2]. Entre los métodos utilizados para preparar los compuestos organocromo, se encuentran: la síntesis de Grignard [1], la síntesis Fisher-Hafner [3], la síntesis vapor metal [4,5] y las reacciones de remplazamiento [6]. Todos los compuestos que son obtenidos, utilizando cualquiera de los métodos antes descritos son clasificados como compuestos organometálicos debido a que el átomo de cromo es enlazado a un átomo de carbono. A diferencia, lo que proponemos con este nuevo compuesto es la formación de un complejo de coordinación ya que el cromo se enlaza al oxígeno; además de que la síntesis del metacrilato de cromo es sencilla de realizar empleando un método diferente a los reportados.

Por otro lado, se conoce que el cromo es un fuerte agente oxidante [7], por lo que una de las aplicaciones de este compuesto sería su uso como catalizador en reacciones orgánicas, sobre todo en oxidación de alcoholes.

Experimento.

La síntesis del metacrilato de cromo fue llevada a cabo en dos etapas. La primera consistió en la obtención del metacrilato de sodio y la segunda en la preparación del metacrilato de cromo.



Para la formación del metacrilato de sodio, se hacen reaccionar en concentraciones equimolares, el bicarbonato de sodio y el ácido metacrílico, para favorecer la reacción, ésta estuvo en constante agitación durante 30 minutos. Una vez obtenida la sal, se adiciona el tricloruro de cromo, previamente disuelto en agua, dejando la reacción durante 2 horas en agitación constante a una temperatura no mayor a los 50°C. Concluida la reacción se llevó a cabo una filtración al vacío para recuperar el producto. Las técnicas utilizadas para la caracterización micro estructural fueron: Infrarrojo con transformada de fourier, Difracción de rayos-X, Microscopía electrónica de barrido, Análisis de energía de dispersión de rayos-X, Análisis termogravimétrico, Resonancia paramagnética electrónica y Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X.

Resultados y Discusión.

La síntesis del metacrilato de cromo se llevó a cabo mediante un método novedoso, pero además sencillo en donde los parámetros a controlar son el tiempo, la agitación y la temperatura, ésta última no debe exceder los 50°C ya que puede iniciar la polimerización. El porcentaje de rendimiento es de aproximadamente 80%. El producto es un polvo fino color azul pizarra.

FTIR. En la figura 1 se observa el espectro de infrarrojo del metacrilato de cromo, éste sugiere que el compuesto es un complejo bidentado debido a las bandas características que se observan en 1423 cm^{-1} y 1528 cm^{-1} . La señal observada en 1647 cm^{-1} indica un doble enlace carbono-carbono presente en el compuesto. Por último el enlace metal-oxígeno (Cr-O) se observa en la banda que aparece en 460.32 cm^{-1} .

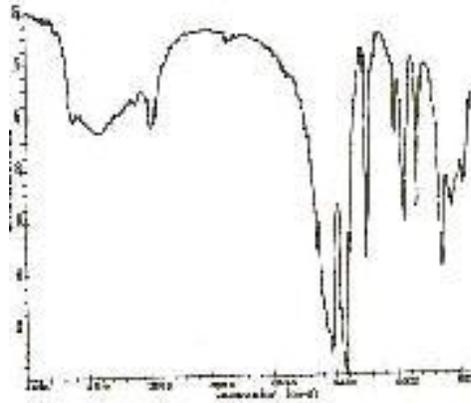


Figura 1. Espectro de IR del metacrilato de cromo

DRX. El espectro de la figura 2 proporciona información acerca de la cristalinidad de la muestra. No se observan picos definidos, ni siquiera el del cromo, lo cual indica que el compuesto es amorfo y que el cromo presente está enlazado.

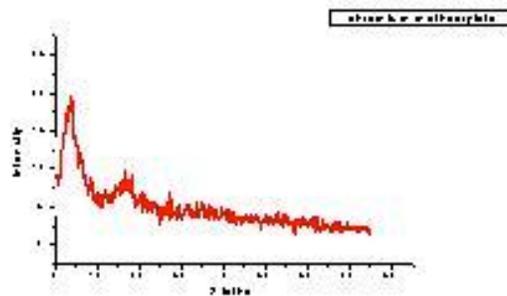


Figura 2. Patrón de difracción del metacrilato de cromo

SEM. En la figura 3 se puede observar que las partículas del metacrilato de cromo son esféricas y tienen un tamaño aproximado de 3 μm , además se utilizó la técnica EDS para determinar los elementos presentes en el compuesto, encontrándose únicamente carbono, oxígeno y cromo, en un porcentaje atómico de 68.34446%, 25.61713% y 6.03841% respectivamente.

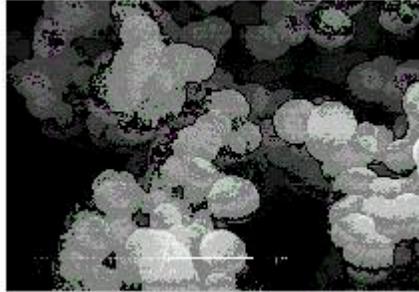


Figura 3. Micrografías del metacrilato de cromo

TGA. El análisis termogravimétrico es una medida de la ganancia o pérdida en peso de un material como una función de la composición de la atmósfera y la temperatura. En el termograma del metacrilato de cromo mostrado en la figura 4 se observan tres pérdidas principales de peso a 53.85°C, 226.92°C y a 486.54°C. La primera corresponde a la pérdida de moléculas de agua. La segunda puede corresponder a la pérdida de CO₂ de la muestra, y la tercera a la degradación del compuesto.

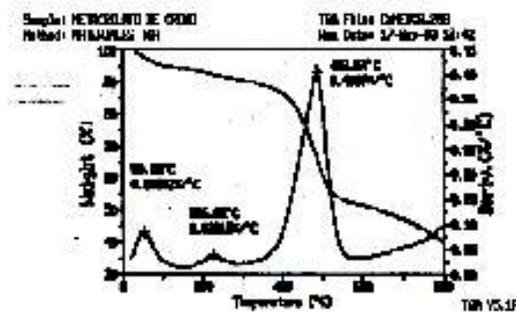
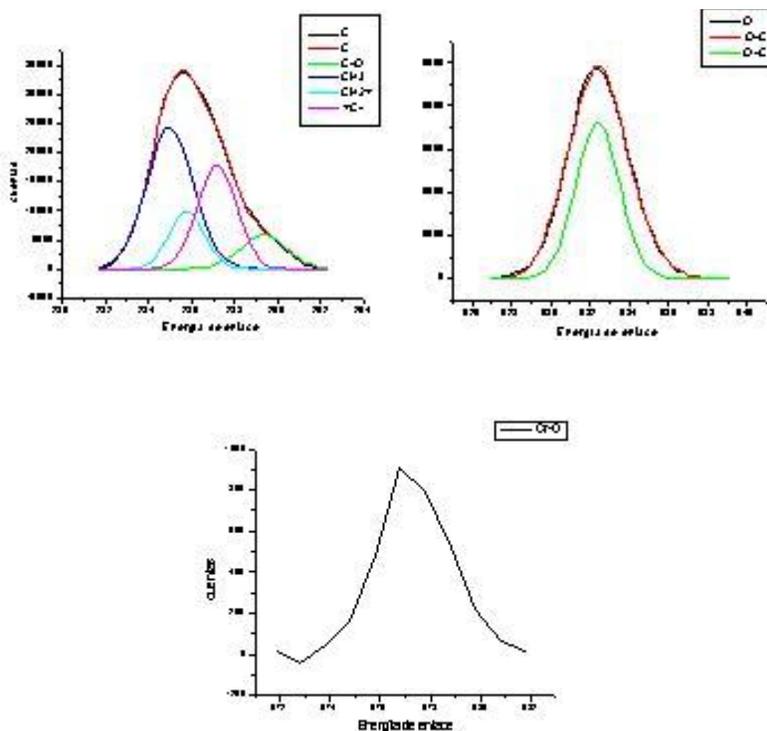
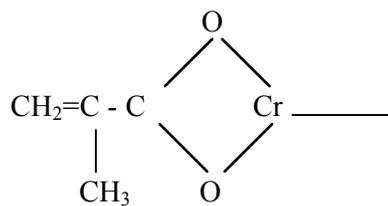


Figura 4. Termograma del metacrilato de cromo

EPR. En ésta técnica se observan electrones desapareados. Para poder hacer la determinación, una microonda es aplicada para que los electrones decaigan de su estado excitado y emitan un fotón de energía, el cual es detectado y forma el espectro. Debido a que el cromo tiene seis electrones desapareados se observó una señal en el espectro; cuando se llevó a cabo la medición el campo fijo se ajustó a 3200 Gauss y el centro se localizó a 2980 Gauss, de manera que al realizar los cálculos se determinó un valor $g = 0.2406$, el cual corresponde al cromo; por lo que se puede concluir que el cromo esta presente en el compuesto.

XPS. Esta técnica fue aplicada para estudiar el ambiente químico del compuesto. Los espectros muestran como se encuentran enlazados el carbono, el oxígeno y el cromo en el compuesto. Además se determinó que el estado de oxidación en el cual se encuentra el cromo es III de acuerdo al valor de la energía de enlace obtenida.



Conclusiones.

La obtención del metacrilato de cromo es relativamente fácil y sencilla a diferencia de los métodos reportados en la literatura sobre compuestos organocromo. Se determinó que este compuesto es de coordinación y no organometálico, además de que sugiere ser un complejo bidentado como lo muestran los resultados de IR y XPS; ésta última técnica indica que el cromo se encuentra en un estado de oxidación III. Por otro lado las partículas son de tamaño y forma homogénea por lo que se pretende aplicar el compuesto como catalizador en reacciones de tipo orgánico debido a que el cromo es un fuerte agente oxidante. Estudios posteriores de esta investigación incluyen la polimerización de este compuesto, además de la caracterización del polímero y su evaluación catalítica.

Agradecimientos. Los autores agradecen al M en C. Lázaro Huerta Del IIM de la UNAM y al Dr. Enrique Camps del ININ por su valiosa colaboración para la realización del análisis de XPS.

Referencias.

- [1] F. Hein, *Chem.Ber.*, **52** (1919) 195.
- [2] Omae Iwao. Applications of organometallic compounds. Jonh Wiley and Sons. New York. USA. 1999.
- [3] E.O Fischer and W. Hafner, *Z. Naturforsch., B*, **10** (1955) 665.
- [4] P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Chem. Commum.*, (1969) 1033.
- [5] P. L. Timms, *J. Chem. Educ.*, **49** (1972) 782.
- [6] F. Cohen, R. Goumont, H. Rudler, J. C. Daran and R. A. Toscano, *J. Organomet. Chem.*, **431** (1992) C6.
- [7] M. Mansour Lakouraj and A. Keyvan, *J. Chem. Research (S)* (1999) 206-207.

Mediciones Eléctricas en Materiales

^aJ.C. Pérez-Hernández, ^bM. Abatal, ^bE. Chavira y ^aValentín García-Vázquez
^aInstituto de Física LRT, Universidad Autónoma de Puebla, Apartado Postal J-48,
Puebla, Pue. 72570

^bInstituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Apartado postal 70-360, México
D.F., 04510

Resumen

Se presenta un sistema experimental para realizar mediciones eléctricas como función de la temperatura. El sistema consiste en un refrigerador de ciclo cerrado instrumentado con equipo convencional para realizar mediciones eléctricas de bajo nivel. El monitoreo continuo de todos los parámetros eléctricos durante un ciclo de medición permiten detectar, en tiempo real, errores comunes en los valores de resistencia eléctrica. Con esto, se logran obtener perfiles limpios de resistencia contra temperatura en materiales superconductores sin la necesidad de realizar algún tratamiento matemático adicional a los datos experimentales.

Sistema experimental de medición

El sistema que se utiliza para la medición de resistencia a bajas temperaturas está construido por los siguientes elementos¹:

- Compresor de He, Marca Cryogenics Inc., Modelo Csw-204SL-6.5
- Controlador de Temperatura, Marca LakeShore, Modelo 330
- Dilatador, Marca APD Cryogenics, Modelo DE-204SLA
- Fuente de corriente, Marca Keithley, Modelo 220
- Medidor de presión, Marca HPS, Modelo 315 Pirani
- Nanovoltímetro, Marca Hewlett Packard, Modelo 34420a
- Sistema de vacío, Marca Alcatel, Modelo Packtel
- Picoamperímetro, Marca Keithley, Modelo 485

Técnica de medición utilizada

Se utiliza La *técnica de cuatro puntas*² para calcular la resistencia de una muestra. Esta técnica utiliza cuatro puntas localizadas arbitrariamente en los puntos A, B, C y D sobre la superficie de la muestra como se observa en la Fig. 1.

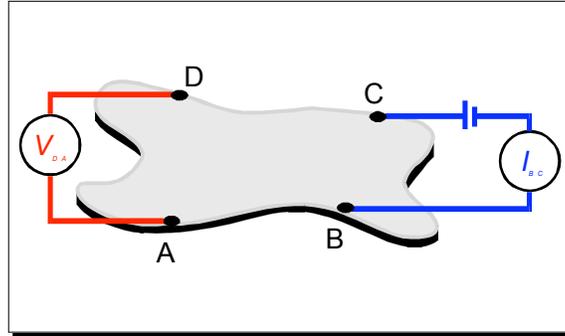


Fig. 1. Técnica de cuatro puntas.

Para obtener el valor de la resistencia, se requieren dos conjuntos de mediciones de corriente-voltaje usando contactos alternados. Una vez que se tienen estas mediciones, la resistencia puede ser calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$R = \frac{|V_A - V_B|}{I_A + I_B}$$

en donde V_A es el primer voltaje medido (primera configuración), y V_B es el voltaje medido al enviar la corriente en dirección opuesta (segunda configuración). I_A e I_B , son las corrientes enviadas en la primera y segunda configuración, respectivamente.

Software de Control

Los experimentos de medición de resistencia a bajas temperaturas son controlados por medio de la computadora a través de un programa desarrollado en Visual Basic®. Por medio de este programa, logramos tomar mediciones de corriente, voltaje y temperatura.

Con los valores obtenidos, el programa realiza cálculos para graficar el valor de la resistencia contra la temperatura en tiempo real. En la Fig. 2 podemos ver el aspecto de la ventana en donde se grafica el valor de la resistencia contra la temperatura.

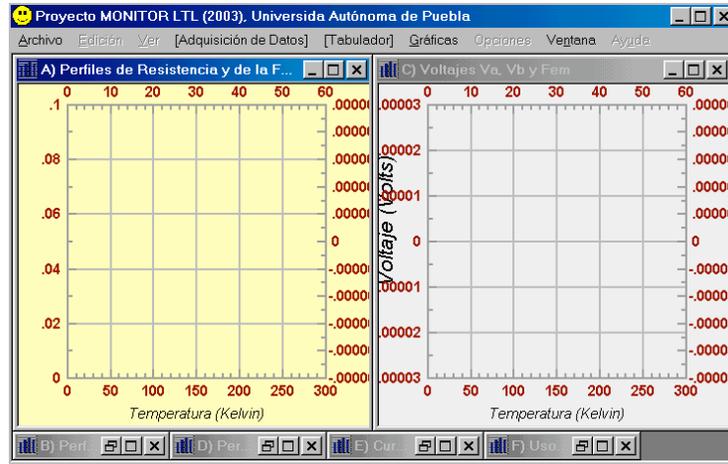


Fig. 2. Ventana en la que se visualizan las graficas.

Proceso de medición automático

Para llevar a cabo una medición de resistencia, sólo basta con indicarle al software la corriente con la que se desea realizar el experimento y dar clic al botón de inicio. El programa se encargará de inicializar a los instrumentos de medición (nanovoltímetro, picoamperímetro y controlador de temperatura) y activar la fuente de corriente. Una vez activados todos los instrumentos, el programa tomará datos de la siguiente manera:

- ✓ Enviará una corriente por dos puntas.
- ✓ Medirá el valor de la corriente enviada.
- ✓ Tomará el valor del voltaje producido en las otras dos puntas.

- ✓ Enviará una corriente en dirección opuesta a la primera corriente.
- ✓ Medirá el valor de la corriente enviada.
- ✓ Tomará el valor del voltaje producido.
- ✓ Tomará el valor de la temperatura.

Con estos valores, calculará el valor de la resistencia, eliminando el ruido térmico. Una vez que se obtiene el valor de la resistencia, graficará dicho valor contra la temperatura correspondiente en la gráfica apropiada.

Resultados y discusión

El sistema de medición propuesto ha sido probado en mediciones de resistencia contra temperaturas de varias muestras. Aquí presentamos algunos resultados obtenidos con este proceso automático de medición (Figs. 3 y 4).

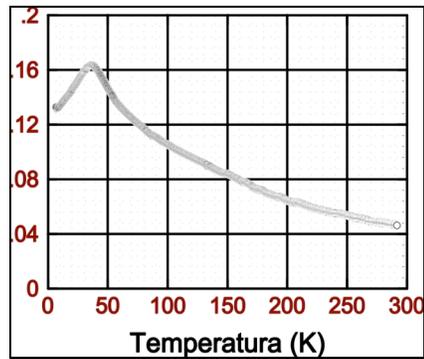


Fig 3. Perfil de resistencia vs. temperatura de una muestra de $Ru_{1-x}Cu_{2+x}$, $x=0.2$.

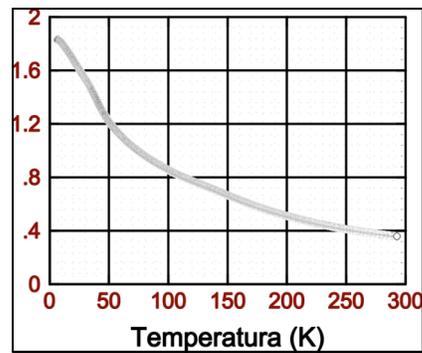


Fig. 4. Perfil de resistencia vs. temperatura de una muestra de $Sn_{2-x}Ca_x$, $x=0.05$.

Como se puede ver en las gráficas, las curvas están libres de ruido, por lo que no se necesita hacer un procesamiento adicional de filtrado para limpiar los datos³.

Conclusiones

Con el software de control propuesto, se facilita el proceso de medición. El software permite elegir lo que se quiere graficar y nos permite ver el comportamiento de la muestra en el mismo momento en que está midiendo.

Referencias

- [1] Neftalí Pérez Amaro, Sistema para Realizar Mediciones Finas de Resistencia en Materiales Superconductores, *Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Universidad Autónoma de Puebla*, Diciembre del 2002.
- [2] W.R. Runyan, *Semiconductor Measurement and Instrumentation* (McGraw-Hill, Kogakusha, Tokyo, 1975), p. 65.
- [3] Valentín García-Vázquez, Neftalí Pérez-Amaro, A. Canizo-Cabrera, B. Cumplido-Espindola, R. Martínez-Hernández, and M.A. Abarca-Ramírez, *Rev. Sci. Instrum.* 72, 3332 (2001).

Teorema de la Superconductividad Reentrante como un Error Sistemático de Medición

Neftalí Pérez-Amaro, A. Canizo-Cabrera, Bernardo Cumplido-Espíndola y Valentín García-Vázquez

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

Resumen

Se propone el planteamiento y la respectiva demostración analítica de un teorema matemático. Se estudian las condiciones que dan origen a la aparición de errores acumulativos en las mediciones de resistencia eléctrica para cualquier material superconductor. Se analizan aquellos errores que llegan a tener un comportamiento bien definido como función de la temperatura, permitiendo así plantear que es posible que ciertos errores de medición del tipo sistemático sean capaces de corromper un perfil de resistencia contra temperatura como para que éste llegara a dar la falsa impresión de que un fenómeno de superconductividad reentrante estuviera presente. Se presentan detalles de la demostración matemática de esta afirmación.

Medición de Resistencia DC

Un procedimiento típico para medir resistencia en materiales superconductores es el uso de la *Técnica de Cuatro Puntas*,^{1, 2, 3} combinada con un *Método de Conmutación de Corriente*,^{4, 5, 6} ambos operados en un *Modo de Corriente Constante*.⁷ La *Técnica de Cuatro Puntas* (usada para minimizar los efectos de los cables de la muestra cuando se realizan mediciones de resistencia de bajo nivel) consiste en aplicar una corriente I por dos de los cuatro cables pegados a la muestra bajo prueba y medir el voltaje V generado a través de los dos cables restantes. El *Método de Conmutación de corriente* (requerido para separar efectos térmicos no deseados) se realiza para tomar dos lecturas de voltaje: una medición de voltaje V_A cuando se aplica la corriente I a la muestra en una dirección, y otra medición de voltaje V_B cuando se invierte la polaridad de la corriente I , pero manteniendo fija la magnitud del valor de la corriente I para satisfacer la restricción de *Modo de Corriente Constante*. Dentro de estas condiciones, la resistencia R_M de la muestra se determina por

$$R_M = \frac{1}{2I}(V_B - V_A) \quad (1)$$

El procedimiento también permite obtener la fuerza electromotriz térmica fem como

$$fem = \frac{1}{2I}(V_B + V_A) \quad (2)$$

La *fem* es un voltaje producido por la unión de dos materiales distintos (*efecto térmojunta*), el cual puede expresarse en términos de las cantidades de voltaje medidas previamente para el cálculo de la resistencia.

El procedimiento proporciona la resistencia de la muestra no como una medición directa de un único parámetro, sino como el cálculo de valores medidos de corriente (el parámetro de excitación) y de voltaje (el parámetro de respuesta). Puesto que la magnitud de la corriente de excitación I se restringe a mantener un valor constante, la caracterización de la muestra realmente se da con los dos voltajes de respuesta V_A y V_B . En la región superconductor ($T < T_C$), los perfiles de voltaje $V_A(T)$ y $V_B(T)$ deben coincidir con el fin de producir valores de resistencia de cero ohms, o sea

$$V_B(T) = V_A(T) = fem(T), \quad T < T_C \quad (3)$$

Aberración del Estado de Cero Resistencia

Matemáticamente, la Ec.(3) da la condición necesaria y suficiente sobre los voltajes de respuesta dependientes de la temperatura para producir una resistencia nula. En la práctica, sin embargo, no siempre es posible obtener, numéricamente, un cero perfecto. Para dar un ejemplo, para una corriente de 1 mA (un valor típico usado para examinar materiales superconductores), una diferencia de 0.5 nV en las señales de voltaje V_A y V_B en los voltajes a una temperatura fija T por debajo de la temperatura crítica T_C , conduce, de acuerdo a la Ec.(1), a un valor finito de resistencia de $0.25 \mu\Omega$. El valor calculado R_M difiere del valor esperado de cero ohms como consecuencia directa de que la diferencia en los voltajes no es cero. El valor de cero ohms está limitado, por lo tanto, por los niveles de ruido que se detectan en las señales de respuesta V_A y V_B a una temperatura fija T y por la resolución del instrumental que mide estos voltajes.

Cuando se realizan mediciones de voltaje en la muestra, el primer voltaje V_A se obtiene cuando una corriente circula por el circuito en una dirección. Para el segundo voltaje V_B se invierte primero la polaridad de la corriente y luego se realiza la medición de voltaje. En la transición de invertir la polaridad de la corriente, ésta no se estabiliza de manera inmediata. Por esta razón, se requiere dejar un tiempo Δt para que la corriente se estabilice. Entonces, la relación de resistencia considerando el parámetro tiempo t se expresa como

$$R_s = \frac{1}{2I} [V_B(t + \Delta t) - V_A(t)] \quad (4)$$

que se cumple para ambos estados, normal y superconductor. En particular, para el estado superconductor (SC), la Ec. (4) se reduce a

$$R_s^{(SC)} = \frac{1}{2I} [fem(t + \Delta t) + fem(t)] \quad (5)$$

Esta ultima ecuación indica claramente que la presencia de un corrimiento de tiempo Δt también evita la obtención numérica de cero resistencia en el estado superconductor. Consecuentemente, aparece un error durante la determinación de la resistencia de la muestra. Este error lo podemos expresar como

$$\varepsilon_{TOT} = |Valor\ medido - Valor\ Esperado|. \quad (6)$$

resultando

$$\varepsilon_{NSM}(t) = \left| \frac{1}{2I} [V_B(t + \Delta t) - V_B(t)] - Valor\ Esperado \right| \quad (7)$$

Esta relación es valida tanto en el estado normal como en el estado superconductor. En particular, para el estado superconductor toma la forma simple

$$\varepsilon_{NSM}^{(SC)}(t) = \left| \frac{1}{2I} [fem(t + \Delta t) - fem(t)] \right| \quad (8)$$

que es la misma expresión matemática de la Ec. (5), pero ahora con un significado conceptual diferente. Si la fuerza electromotriz fem se propone como una función analítica en el tiempo t , entonces la Ec. (8) puede expresarse como

$$\varepsilon_{NSM}^{(SC)}(t) = \frac{1}{|2I|} \left| \frac{d(fem)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2(fem)}{dt^2} (\Delta t)^2 + \dots \right| \quad (9)$$

Suponiendo también que existe una relación entre la temperatura T y el tiempo t , descrita mediante una función analítica $T = T(t)$, y considerando una aproximación a primer orden, obtenemos finalmente

$$\varepsilon_{NSM}^{(SC)}(t) \approx \left| \frac{1}{2I} \left(\frac{d(fem)}{dT} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right) \Delta t \right| \quad (10)$$

Esta ecuación da una dependencia en la temperatura para el error. Este error proviene de la no simultaneidad de las mediciones de voltaje. Los escenarios extremos para la aparición de este error en las mediciones pueden proponerse de la siguiente manera. En un extremo, buscamos las condiciones técnicas para las cuales este error pudiera ser despreciable. De acuerdo a la Ec.(10), vemos que el error depende de la temperatura, por lo que, para minimizarlo, se deben cumplir las siguientes condiciones: (a) que la fem deba ser próxima a una función constante en T , (b) que la temperatura no cambie apreciablemente en el tiempo t , y (c) que el parámetro Δt de retraso en el tiempo se cambia experimentalmente por uno más pequeño. Para el otro escenario, el error dependiente de la temperatura tendrá valores grandes cuando las siguientes condiciones se satisfagan: (d) que el voltaje de la fem cambie abruptamente con respecto a la temperatura; (e) que el sistema de enfriamiento sea tal que los cambios en la temperatura varíen rápidamente en el tiempo, y (f) que el parámetro de ajustamiento Δt se cambie en el experimento por un valor más grande

Conclusiones

La no simultaneidad en la medición de los voltajes V_A y V_B produce un error en los valores de resistencia. Este error es más notorio en el estado superconductor, donde el valor esperado para la resistencia de la muestra presentara niveles cercanos de cero ohms. Este tipo de errores, por lo tanto, pueden llegar a tener un comportamiento bien definido como función de la temperatura. Hemos presentado las condiciones experimentales para las cuales el error sea despreciable, así como las condiciones para que el error sea notorio y se presente solamente en una región limitada de la temperatura. De esta manera, hemos demostrado de forma analítica que se pueden dar las condiciones experimentales como para lograr corromper un perfil de resistencia contra temperatura en la región superconductora. El perfil así dañado puede tener cualquier comportamiento funcional, y en particular pudiera llegar a dar la falsa impresión de que un fenómeno de superconductividad reentrante estuviera presente.

Referencias

- [1] L. B. Valdes, Proc. IRE 420, 12 (1954).
- [2] J. P. Laplume, *L'Onde Electrique* **335**, 113 (1955).
- [3] W. R. Runyan, *Semiconductor Measurements and Instrumentation* (McGraw-Hill, Kogakusha, Tokio, 1975), p. 65.
- [4] Low Level Measurements, 5th ed. (Keithley Instruments Inc. , Cleveland, OH, 1988), pp. 3-20.
- [5] Ken Rosenow, *Automating Low Resistance Measurements* (Keithley Instruments Inc., Cleveland, OH, 1985).
- [6] *Switching Handbook*, 3 th ed. (Keithley Instruments, Cleveland, 1995), pp. 3-17, 3-59.
- [7] Valentín García-Vázquez, Neftalí Pérez-Amaro, A. Canizo-Cabrera, B. Cumplido-Espindola, R. Martínez-Hernández, and M. A. Abarca-Ramírez, Rev. Sci. Instrum. 72, 3332 (2001).

Inteligencia Artificial: Software para Resolver Problemas de Cinemática

Omar Pérez-Amaro, J. C. Pérez Hernández y Valentín García-Vázquez

*Instituto de Física LRT, Universidad Autónoma de Puebla
Apartado Postal J-48, Puebla, Pue. 72570*

Resumen

Se presenta un algoritmo de computadora que simula las funciones utilizadas para resolver problemas de Física básica. El algoritmo hace uso de las cuatro ecuaciones que describen el movimiento lineal de una partícula bajo aceleración constante. Se presenta la implementación del algoritmo en un programa de computadora, el cual permite dar al usuario no solamente la solución analítica del problema sino también identificar aquellos problemas que no presentan solución física, o aquellos que no presentan una solución única. Se trata por lo tanto de un proyecto basado en un algoritmo simple y fácil de implementar en cualquier lenguaje de computadora.

Introducción

Este programa está desarrollado para que el estudiante de nivel medio superior no se desanime al trabajar con problemas de cinemática que trata con ecuaciones, sino todo lo contrario, en ayudarlo a ver de que se trata y como es que se resuelve. Este software es en cierta forma un sistema inteligente, ya que simula el razonamiento humano de resolver problemas sencillos.

Algoritmo y Programa

El algoritmo es el siguiente:

- ✓ **Plantear el problema.**
- ✓ **Identificar que datos tengo.**
- ✓ **Identificar que datos me piden hallar.**
- ✓ **Encontrar la ecuación y despejarla.**
- ✓ **Sustituir valores.**
- ✓ **Mostrar el resultado.**

Para resolver un problema, el estudiante identifica que parámetros tiene e indicará el parámetro del que no se habla. En el programa se pide que se introduzca los parámetros y después se pide que seleccione el parámetro a calcular. Al dar clic en

CONTINUAR , la computadora da la ecuación a utilizar y muestra despejado el parámetro que se pide hallar. Este resultado se da en forma analítica. Por último, en esa misma ventana se pide que se sustituya los valores conocidos para dar el resultado numérico, y entonces decimos que el problema está resuelto como por arte de magia. Como último paso, el programa tiene la opción de continuar con otro nuevo problema ó si así se desea salir del programa.

Pantalla final de programa, en donde se tienen todos los resultados tanto en forma analítica como en forma numérica.

Teoría de funcionamiento

El algoritmo y el programa están desarrollados para el análisis de la cinemática lineal de un cuerpo con aceleración constante. Al usar las ecuaciones para resolver un problema, puede elegirse el origen del sistema de coordenadas en cualquier ubicación conveniente. Las tres ecuaciones que dependen de la posición final x_f dependen también de la posición inicial x_i y, de hecho, siempre dependen de la diferencia $x_f - x_i$. Usualmente el origen se elige para hacer $x_i = 0$, de modo que las ecuaciones resulten un tanto simplificadas. Puede también elegirse cualquier dirección del eje de coordenadas como positiva. Una vez que ha sido elegida una dirección en particular para designarla como positiva, entonces todos los desplazamientos, las velocidades y aceleraciones en esa dirección serán positivas, y

las de dirección opuesta serán negativas. Cabe aclarar que cuando se habla de velocidad tenemos que tener en cuenta de que también existen la velocidad final v_f y velocidad inicial v_i . De igual forma para el tiempo, se tiene el tiempo final t_f y el tiempo inicial t_i . Con respecto a la aceleración a no hay problema, ya que estamos trabajando con problemas de aceleración constante. La elección del origen y la dirección del eje de coordenadas deben permanecer sin cambio durante la solución de cualquier problema en particular. La siguiente tabla resume las cuatro ecuaciones a utilizar.

| Posición | | | | |
|-------------|---|---|---|----------------------------------------------------------|
| Velocidad | | | | |
| Aceleración | | | | |
| Tiempo | | | | |
| x | v | a | t | Ecuaciones |
| X | ✓ | ✓ | ✓ | $V_f = V_i + a(t_f - t_i)$ |
| ✓ | X | ✓ | ✓ | $X_f = X_i + V_i(t_f - t_i) + \frac{1}{2}a(t_f - t_i)^2$ |
| ✓ | ✓ | X | ✓ | $X_f = X_i + \frac{1}{2}(V_i + V_f)(t_f - t_i)$ |
| ✓ | ✓ | ✓ | X | $V_f^2 = V_i^2 + 2a(X_f - X_i)$ |

Ecuaciones que describen el movimiento lineal de una partícula con aceleración constante.

Conclusiones

Se propone un algoritmo de computadora para hallar la solución de un problema de movimiento lineal con aceleración constante. Se simula el razonamiento humano de manera artificial al resolver un problema de física. Este algoritmo nos ha permitido desarrollar un programa de computadora.

Referencias

1. Serway Beichner, "Física para Ciencias e Ingeniería", McGrawHill (2002).
2. Marcelo Alonso, Edward j. Finn, "Mecánica", Wesley (1967).
3. Robert Resnick, David Halliday, Kenneth S. Krane, "Física" (1999).

Síntesis y caracterización de películas delgadas de TiO₂-CdS

F.G. Nieto-Caballero, E. Sánchez-Mora y J. M. Gracia-Jiménez.
Instituto de Física, BUAP, Apdo. postal J-48 C.P. 72570, Puebla, Pue. México.

Resumen

Se depositaron por el método Sol-Gel/inmersión películas delgadas de TiO₂ y TiO₂-CdS sobre sustratos de vidrio, utilizando Tetrabutóxido de Titanio (97%) y como agente de hidrólisis ácido acético, como solvente 1-butanol. Para obtener el CdS se utilizó Cd(NO₃)₂ y NH₄SCN en medio alcohólico. El proceso de inmersión se realizó a velocidad constante de 1 cm/min. A las películas se les aplicó tratamiento térmico en flujo de Argón a temperaturas de 100, 200, 300 y 400 °C. Por medio de espectroscopia UV-Vis se observan los bordes de absorción que se van definiendo conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico. Estos están ubicados en los intervalos de 300 a 400 y 500 a 550 nm, los cuales corresponden al TiO₂ y al CdS respectivamente.

Introducción.

La fotocatalisis es un método utilizado para la descomposición de compuestos contaminantes, principalmente la oxidación de compuestos orgánicos y la reducción de iones metálicos disueltos en agua. Entre los semiconductores que están siendo estudiados, el TiO₂ es uno de los fotocatalizadores más eficientes debido a la estabilidad fotoquímica contra la fotocorrosión [1], pero su energía de banda prohibida es grande ($E_g \approx 3.1$ eV) lo que reduce enormemente la fracción de la luz solar que puede ser utilizada. Recientemente, para ampliar el rango espectral limitado del TiO₂, se han utilizado semiconductores de E_g pequeña como el CdS (2.4 eV) y Fe₂O₃ (2.2 eV) [2,5]. Bajo iluminación con luz visible el CdS ha sido uno de los fotocatalizadores más activos, sin embargo no se ha utilizado en el control de la contaminación del agua ya que éste presenta una disolución en medio acuoso (pH ácido o básico) debido a su fotosensibilidad intrínseca [6].

Por lo tanto, es esencial aumentar la fotoestabilidad del CdS ya sea evitando la disolución con compuestos orgánicos que contienen azufre [6] o mediante la formación de sistemas “acoplados”. Sistemas que constan de partículas de semiconductores que tienen una E_g grande combinados con uno de E_g pequeña. En este caso, la banda de conducción del último está situada energéticamente por arriba de la del semiconductor de E_g grande.

La inyección de cargas desde un semiconductor a otro puede conducir a una separación de carga grande, eficiente y minimizar la recombinación electrón-hueco. Por lo tanto, los compuestos “acoplados” tendrán aplicaciones potenciales en fotocatalisis y en la conversión de energía solar.

En este trabajo se presentan los resultados preliminares de la formación de películas delgadas de TiO₂ y CdS intercaladas preparadas mediante el método sol-gel/inmersión y caracterizadas mediante espectroscopia UV-Vis. Para la caracterización por UV-Vis., se empleó un espectrofotómetro Marca Varian (CARY 1), con el accesorio de reflectancia difusa, como referencia se utilizó CaSO₄.

Preparación de las películas

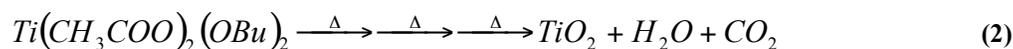
Se preparó mediante el método de sol-gel/inmersión, películas delgadas de TiO₂ sobre sustratos de vidrio utilizando una solución de Ti(OBu)₄ (Aldrich, 97%) {0.3 M} a la cual se le agregó ácido acético glacial (Omnichem), y como solvente 1-butanol (Omnichem). Se sumergió el sustrato (previamente lavado con TCE) a una velocidad de 1 cm/min, se dejó en la solución durante 5 min, se retiró a la misma velocidad y se secó a temperatura ambiente. Posteriormente, se trataron térmicamente a 100, 200, 300 y 400 °C, durante 30 min, en flujo de Argón.

La temperatura se incrementó a intervalos de 5 °C por min. Para la síntesis de las películas de TiO₂-CdS, primero se preparó el TiO₂ con las mismas condiciones que la anterior, posteriormente para obtener la película de CdS, se sumergió en una solución preparada a partir de Cd(NO₃)₂ (Omnichem) y NH₄SCN (Omnichem) a concentraciones de 0.3 y 1.5 M, respectivamente. Se dejó 5 min en la solución, se sacó y secó a temperatura ambiente. Las películas combinadas se trataron térmicamente con las mismas condiciones que la de TiO₂.

Resultados y discusión.

Las películas de TiO₂ y TiO₂-CdS tratadas y sin tratar térmicamente se presentan en las figuras 1 y 2, respectivamente. La película de TiO₂ tratada a 100 °C presenta un ligero oscurecimiento, que se va incrementando a medida que se aumenta la temperatura. Este oscurecimiento se puede explicar considerando lo siguiente:

En la reacción 1 se observa que el tetrabutoóxido de titanio con el ácido acético y el butanol, forman un complejo, que rompe sus enlaces al aplicarle calor (reacción 2) y se forman nuevos compuestos, en este caso H₂O, CO₂ y TiO₂. Adicionalmente, durante el tratamiento se compacta la película y se deshidroxila. Como consecuencia, estos procesos originan el oscurecimiento de las muestras.



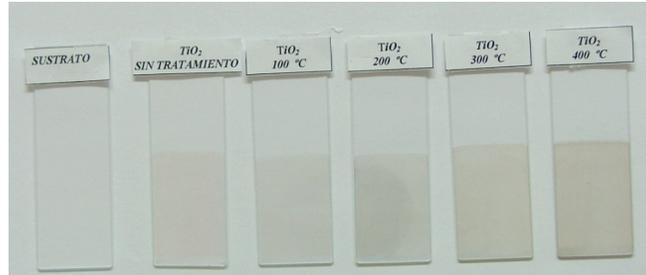
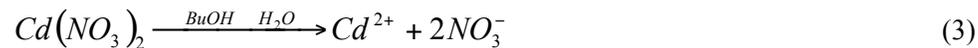


Figura 1. Películas de TiO_2 : sustrato, sin tratamiento térmico, 100, 200, 300 y 400 °C (de izquierda a derecha) respectivamente.

Por otro lado, en las películas de $TiO_2 - CdS$, se observa que la muestra tratada a 200 °C presenta una ligera coloración amarilla, que se hace más intensa a mayor temperatura. Este cambio en el color se puede explicar considerando las siguientes reacciones.

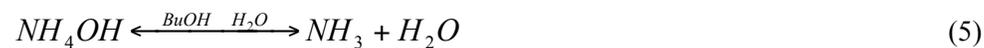
De la solución de nitrato de cadmio, obtenemos iones de cadmio y nitrato:



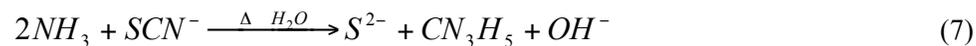
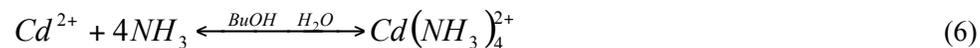
En la solución de tiocianato de amonio, obtenemos hidróxido de amonio y ácido sulfúrico:



Del hidróxido de amonio formado se obtiene amoníaco y agua:



Las soluciones anteriores mezcladas, dan lugar a la formación de complejos de cadmio:



Finalmente los iones Cd^{2+} reaccionan con los iones S^{2-} para formar el CdS :



Al aplicarle calor se rompen los enlaces, y los iones libres de cadmio y azufre se unen para formar CdS. Conforme se incrementa la temperatura de tratamiento, mayor cantidad de estos iones se liberan y así aumenta la formación de CdS, esto se ve reflejado en la intensidad del color amarillo, el cual es propio de dicho material.

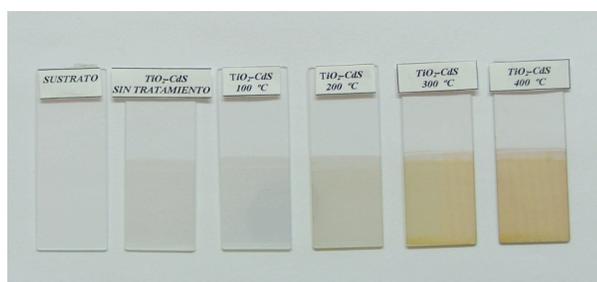


Figura 2. Películas de $\text{TiO}_2\text{-CdS}$: sustrato, sin tratamiento térmico, 100, 200, 300 y 400 °C (de izquierda a derecha) respectivamente.

En la figura 3 se presentan los espectros de absorción de las muestras de TiO_2 tratadas y sin tratar térmicamente. En todos los espectros se observa en el intervalo de 300-400 nm un aumento abrupto de la absorción. Este comportamiento lo presentan los materiales con propiedades semiconductoras y es debida a la transición electrónica desde la banda de valencia a la banda de conducción. La región donde se ubica el aumento de la absorción, esta en buen acuerdo con el reportado para el TiO_2 [2].

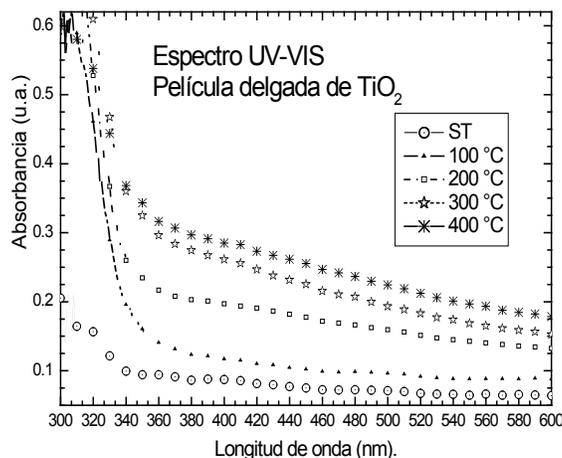


Figura 3. Espectro de UV-Vis., de las muestras de TiO_2 sin tratamiento térmico (ST) y tratadas a 100, 200, 300 y 400 °C.

En la muestra sin tratamiento, el cambio en la absorción no es tan pronunciado como en las muestras tratadas térmicamente. Este comportamiento se debe a que en esta muestra no ocurrieron los arreglos estructurales debido a la descomposición del complejo que forma al TiO_2 , como se explicó anteriormente. Es decir, la cantidad de TiO_2 en esta muestra es menor, debido a que no se aplicó el tratamiento térmico. En la absorbancia de las películas de $\text{TiO}_2\text{-CdS}$, (figura 4), las muestras sin tratar y tratada a 100°C sólo presentan el aumento abrupto en la absorción que corresponde al TiO_2 ($\sim 350\text{ nm}$). En las tratadas a $200, 300$ y 400°C , además del cambio anterior, se observa un cambio adicional en la región de 550 nm , el cual está en buen acuerdo con el reportado para el CdS [2]. El cambio es más pronunciado en las muestras tratadas a mayor temperatura. Este comportamiento se puede explicar considerando la discusión realizada con anterioridad para explicar el cambio de color, es decir, el aumento en la temperatura, incrementa la cantidad de CdS y así el cambio en la absorción es más pronunciado. En los espectros UV-Vis de las películas de $\text{TiO}_2\text{-CdS}$, (figura 4), las muestras sin tratar y tratada a 100°C sólo presentan el aumento abrupto en la absorción que corresponde al TiO_2 ($\sim 350\text{ nm}$), mientras que en las muestras tratadas a $200, 300$ y 400°C , además del cambio anterior, se observa un cambio adicional en la región de 550 nm , el cual está en buen acuerdo con el reportado para el CdS [2].

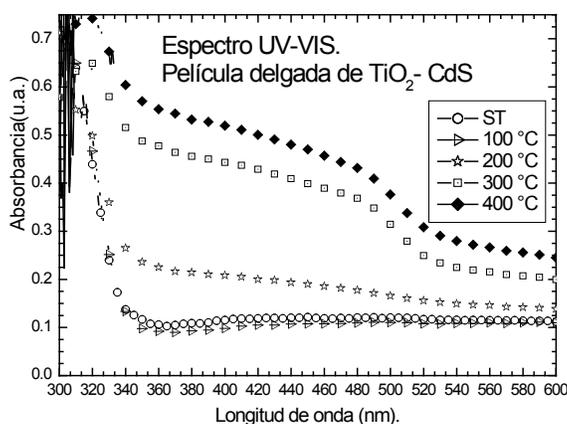


Figura 4. Espectros de UV-Vis., de las muestras de $\text{TiO}_2\text{-CdS}$, sin tratamiento térmico y tratadas a $100, 200, 300$ y 400°C

El cambio es más pronunciado en las muestras tratadas a mayor temperatura. Este comportamiento se puede explicar considerando la discusión realizada con anterioridad para explicar el cambio de color, es decir, el aumento en la temperatura, incrementa la cantidad de CdS y así el cambio en la absorción es más pronunciado.

Conclusiones.

De acuerdo con la discusión realizada se puede concluir que el método sol-gel/inmersión permite preparar películas delgadas, las cuales una vez tratadas térmicamente se transforman en TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CdS}$. Los materiales precursores para la obtención de las películas son los adecuados.

Agradecimientos. Este trabajo fue apoyado parcialmente por el Programa de Mejoramiento del Profesorado (PROMEP), clave BUAP-PTC-52 y por VIEP-BUAP/SEP (No. II59G02) y a la Dra. Tessy María López Goerne de la UAM-I por el apoyo para la caracterización de las muestras con UV-Vis.

Referencias.

- 1.- A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Trety, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 1-21, (2000).
- 2.- M. G. Kang, H. Han and K. Kim, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 125, 119 (1999)
- 3.- H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura and S. Yanagida, *Environ Sci. Technology*, 35, 227, (2001).
- 4.- E. Hao, B. Yang, J. Zhang, X. Zhang, J. Sun and J. Shen, *J. Mater. Chem.*, 8, 1327 (1998)
- 5.- M.R. Dhananjeyan, E. Mielczarski, K.R. Thampi, Ph. Buffet, M. Bensimon, A. Kulik, J. Mielczarski and J. Kiwi. *J. Phys. Chem. B.*, 105, 1204 (2001).
- 6.- W.Z. Tang and C.P. Huang, *Wat. Res.* 29, 745 (1995).
- 7.- M. Zelner, H. Minti, R. Reisfeld, H. Cohen, R. Tenne. *Chem. Mater.*, 9, 2541 (1997).

Caracterización óptica y estructural de películas basadas en óxido de níquel obtenidas por baño químico

M. A. Vidales Hurtado y A. Mendoza Galván
CINVESTAV-Unidad Querétaro, Apdo. Postal 1-798. 76001 Querétaro, Qro.

Resumen

Se obtuvieron películas delgadas de hidróxido-óxido de níquel sobre sustratos de vidrio y silicio mediante la técnica de depósito en baño químico. La solución precursora consistió en una mezcla de urea y nitrato de níquel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Como variables se consideraron la concentración del nitrato de níquel, el tiempo de depósito y el número de baños. La caracterización se realizó con difracción de rayos x, espectroscopía de infrarrojo, así como reflexión y transmisión en la región UV-visible del espectro. La química del depósito se basa en la formación de un precipitado de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ que se adhiere a la superficie del sustrato para dar lugar a la formación de una película de aproximadamente 40 nm de espesor. Realizando depósitos sucesivos con el mismo baño, es posible obtener películas con espesores mayores. Los espectros de IR de películas depositadas sobre silicio presentan bandas de absorción características de la fase $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ para tiempos de depósito mayores a 30 min. Al variar la concentración de níquel en la solución de reacción entre 1M y 0.5M, se obtienen películas amorfas o cristalinas de NiO , respectivamente, después de ser tratadas a 300 °C. Las oscilaciones de interferencia presentes en los espectros de reflexión y transmisión, así como la alta transmitancia en el intervalo visible, revelan la buena calidad óptica de las películas.

Introducción

En los últimos años se ha incrementado notablemente el interés por el estudio de los óxidos de metales de transición debido a que presentan propiedades ópticas y eléctricas que son importantes tanto para aplicaciones tecnológicas como para el desarrollo de la ciencia básica. Las películas de óxido de níquel han sido preparadas por varios métodos entre los cuales se encuentran: electrodeposición, erosión catódica, oxidación de níquel a altas temperaturas, sol-gel, etc.^[1-4] También se ha empleado la técnica de depósito en baño químico, siendo esta una de las más simples y baratas. El fundamento de la técnica se basa en reacciones químicas que presentan como producto final precipitados de hidróxido de níquel que se depositan sobre un sustrato formando una película delgada, la cual posterior a un tratamiento térmico es transformada en NiO .^[5,6]

Experimento

Las películas fueron depositadas sobre portaobjetos de vidrio corning y obleas de silicio. El baño de depósito se prepara mezclando 50 ml de una solución de nitrato de níquel con concentración 1M (para la formulación M1) y 0.5M (para la

formulación M5), 25 ml de una solución de urea 1M, y 25 ml de agua desionizada. Los substratos se soportan verticalmente contra las paredes de un vaso de precipitados de 100 ml, el cual contiene la mezcla de reacción. Este arreglo se somete a un calentamiento en baño maría a una temperatura entre 90-100 °C. Los substratos son retirados del baño de reacción a diferentes tiempos y en algunos casos son tratados térmicamente a 300 y 400 °C durante 30 min. Para incrementar el espesor las películas se tratan térmicamente a 300 °C durante 30 min, una vez que alcanza la temperatura ambiente se retira la capa superficial de polvo y se repite el procedimiento ya descrito, esto se hace de manera sucesiva hasta lograr el espesor deseado. Las mediciones ópticas de transmisión y reflexión (*T&R*) a incidencia normal fueron realizadas en el intervalo espectral UV-visible de 240 a 840 nm, usando un sistema de medición de películas delgadas FilmTek™ 3000, SCI. Inc. Los espectros de absorción infrarroja se obtuvieron con un espectrómetro Nicolet 205, empleando substratos de silicio. Los patrones de difracción se adquirieron con un difractómetro convencional Rigaku D/Max-2100.

Resultados y discusión

La química del proceso de depósito se basa en la descomposición de urea a CO₂ y NH₃ por calentamiento a temperaturas entre 90-100°C. La reacción química puede ser expresada con las siguientes ecuaciones:



La solución de reacción se presenta turbia después de 30 min de calentamiento y aparece un precipitado verde en el fondo del vaso. Las películas sin tratamiento térmico presentan el mismo color, una vez tratadas a 300°C presentan una capa de polvo que se incrementa con el tiempo de exposición. Esta capa es removida con facilidad para dar lugar a una película transparente de color negro-grisácea. Conforme se incrementan los depósitos (el espesor), también se incrementa la reflexión especular.

Espectroscopía de reflexión y transmisión.

En la Fig. 1a se presentan los espectros de *T&R* de películas obtenidas a partir de la formulación M1 con un solo depósito. Las muestras fueron retiradas de la solución de reacción a diferentes tiempos y tratadas a 300 °C durante 30 min.

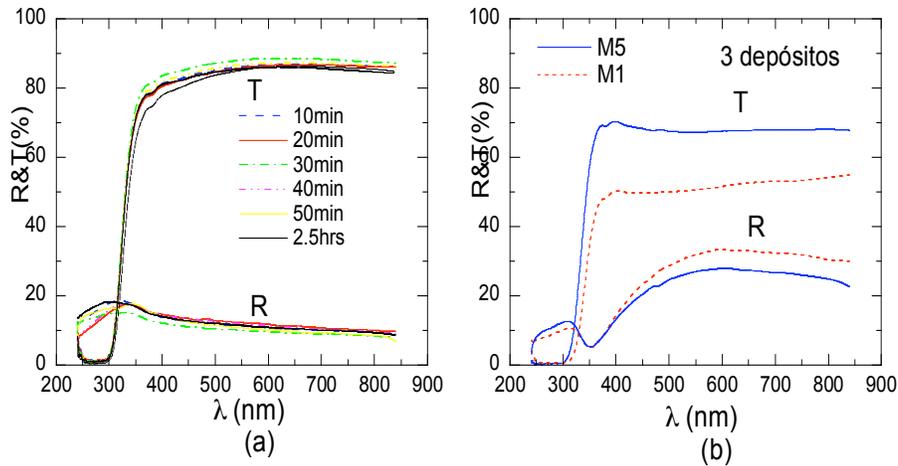


Figura 1. Espectros de reflexión y transmisión de películas de NiO (a) con un depósito a diferentes tiempos preparadas con M1; (b) con tres depósitos preparadas con M1 y M5

La similitud de los espectros en la Fig. 1a indica que el espesor de la película (~40 nm) es independiente del tiempo de exposición. Sólo en los primeros minutos se adhiere una capa delgada de Ni (OH)₂, la cual después del tratamiento térmico es transformada a NiO. Cabe mencionar que antes de realizar las mediciones, se retiró una capa superficial de polvo, la cual si se incrementa con el tiempo de depósito. El incremento en el espesor se logra realizando depósitos sucesivos. La Fig. 1b muestra los espectros de *T&R* de películas de NiO con tres depósitos obtenidas con las formulaciones M1 y M5. La transmitancia de esta última presenta un incremento notable respecto a las preparadas con M1. Disminuyendo la concentración de níquel, la reacción de precipitación es más controlada, con lo que se mejora la calidad óptica de las películas al realizar varios depósitos. La Figura 2a muestra los espectros de películas con diferentes depósitos obtenidas a partir de la formulación M5. Las curvas continuas corresponden a los espectros experimentales y las curvas discontinuas fueron calculadas empleando un modelo óptico apropiado, incluido en el software del equipo de mediciones ópticas. Esta gráfica presenta cambios apreciables tanto en transmisión como en reflexión que van de 18 a 28 %, y de 65 a 85 %, respectivamente. Estos cambios se deben principalmente al incremento del espesor con el número de depósitos. A partir de un modelo óptico es posible obtener los espesores y constantes ópticas de las películas (Fig. 2b). El modelo empleado corresponde a vidrio-película y la relación de dispersión utilizada es del tipo de oscilador de Lorentz. Las variaciones tanto en el índice de refracción, (de 2.5 a 2.9) como en el coeficiente de extinción (de 0.88 a 1.2) se deben principalmente a la

diferencia en el espesor de cada una de las películas. Sin embargo, las mediciones son similares a otros datos reportados para el NiO.[7]

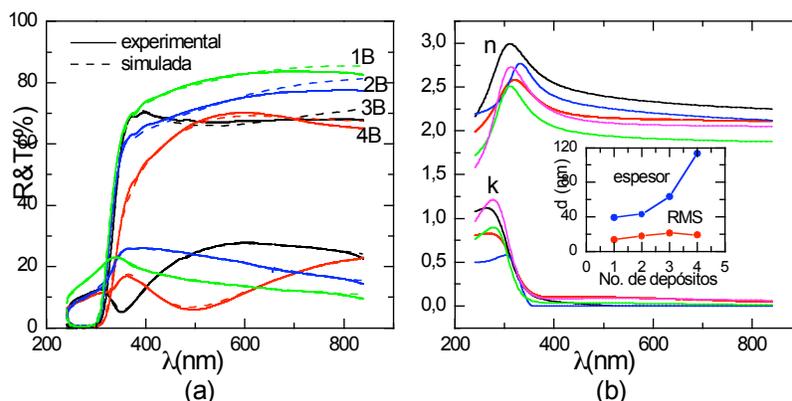


Figura 2. (a) Espectros de reflexión y transmisión de películas de NiO con diferente número de depósitos obtenidas a partir de la formulación M5, en el mismo baño de reacción. (b) Constantes ópticas y espesores de las películas.

Espectroscopía de infrarrojo

La Fig. 3 presenta los espectros de infrarrojo de películas obtenidas con la formulación M5 sobre sustratos de silicio con diferentes tiempos de depósito. Como puede apreciarse, con tiempo de depósito de 90 min y 150 min las películas presentan una banda de absorción a 3641 cm^{-1} , que corresponde al modo vibracional de estiramiento ν_{OH} de grupos OH libres. Esta banda es característica de la fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$.^[2,3] Con tiempos de depósito de 30 min no se presenta dicha banda. En la literatura se reporta que su ausencia confirma la desaparición de la fase β (II) o bien una mezcla de fases α -(II) y β -(II).^[4,5]

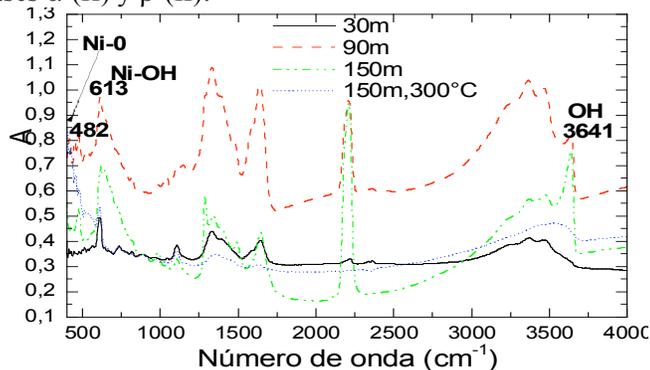


Figura 3. Espectros de infrarrojo de películas de Ni(OH)₂ con diferentes tiempos de depósito.

Difracción de rayos x

La Fig. 4 presenta los resultados de difracción de rayos x de películas preparadas con M1 y M5. Como se aprecia la película tratada a 300 °C con mayor concentración de níquel es amorfa, mientras que la preparada con 0.5M es cristalina como lo muestran los picos de difracción. Esto resulta conveniente para estudios posteriores de electrocromismo, ya que a una misma temperatura se pueden obtener películas de NiO amorfas o cristalinas variando la concentración de níquel en el baño de reacción.

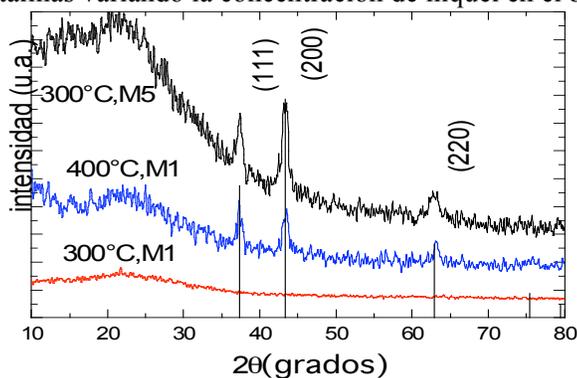


Figura 4. Difractogramas de rayos x de películas de NiO.

Conclusiones

Se ha encontrado que sólo en los primeros minutos de reacción se deposita una capa fuertemente adherida de Ni(OH)₂ en la superficie del substrato. En tiempos posteriores se adhiere una capa superficial de polvo fácilmente removible. Existe evidencias de que en los primeros minutos de reacción se deposita la fase α -Ni(OH)₂ o una mezcla de fases α -Ni(OH)₂ y β -Ni(OH)₂ y posteriormente predomina la fase β -Ni(OH)₂. El espesor de las películas de NiO se incrementa con depósitos sucesivos empleando una sola solución de reacción. Se ha encontrado también que disminuyendo la concentración de níquel en el baño de reacción, se obtienen películas con mejor calidad óptica y cristalinidad.

Agradecimientos. Este trabajo fue parcialmente apoyado por el CONACYT.

Referencias

- [1] A. E. Jiménez-González and J. G. Cambray, *Surface Engineering*, **16** (2000) 73-76.
- [2] Young Ran park, Kwang Joo Kim, *Journal of Cristal growth*, **258** (2003) 380-384.
- [3] Zheng Jiao, Minghong Wu, Zheng Qin and Hong Xu, *Nanotechnology*, **14** (2003) 458-461.
- [4] A. Surca, B. Orel, B. Pihlar, P. Bukovec, *Journal of Electroanalytical chemistry*, **408** (1996) 83-100.
- [5] R. M. Torresi, M.V. Vázquez, A. Gorentein and S. I. Córdoba de Torresi, *Thin Solid Films*, **229** (1993) 180-186.
- [6] Biljana Pejova, Tanja Kocareva, Metodija Najdoski, Ivan Grozdanov, *Applied Surface Science*, **165** (2000) 271-278.
- [7] R. J. Powell and W. E. Spicer, *Physical Review B*, **2**, 6 (1970) 2182-2193.

Simulación numérica de la transmisión en un cristal fotorrefractivo $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

M. P. Sampedro¹, M. A. Cerezo Jácome², D. Ramírez Martínez¹, M. Méndez Otero¹,
M. Palomino Ovando¹.

¹*Facultad de Ciencias Físico Matemáticas. Posgrado en Optoelectrónica*

²*Facultad de Ciencias de la Electrónica, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apartado Postal 1152, Puebla 72000, México*

Resumen

Se presentan resultados experimentales de la generación un arreglo periódico de índices de refracción en un cristal fotorrefractivo $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, obtenido a través de la superposición de dos haces de un láser de He-Ne emitiendo a una longitud de onda de 632.8 nm., linealmente polarizado en la dirección perpendicular al campo externo aplicado al cristal. Como es un hecho conocido la periodicidad en los índices de refracción generan una estructura de bandas similares a las de los cristales fotónicos, dichas estructuras son estudiadas en este trabajo.

Introducción

La interacción de los campos electromagnéticos con la materia da origen a diversos fenómenos ópticos lineales y no lineales, los cuales son descritos a través de la polarización óptica [1,2], por otra parte el índice de refracción depende directamente de la intensidad de dichos campos.

Ciertos fenómenos como enfocamiento y desenfocamiento de la luz pueden ser generados en materiales que obedecen el efecto fotorrefractivo. Este efecto se puede explicar de la siguiente forma:

Cuando a un material se le hace incidir un patrón de franjas brillantes y oscuras se genera dentro de este una redistribución de carga interna en función de las zonas brillantes y oscuras, lo cual produce un campo eléctrico interno que a su vez da origen a un cambio en el índice de refracción, contribuyendo así a la generación de la no linealidad del material [3].

Este trabajo esta basado en el fenómeno de enfocamiento y desenfocamiento, en particular, en la modificación del índice de refracción no lineal del medio de acuerdo a la distribución de un campo electromagnético que incide en él, en este caso la temperatura no es relevante, y la dispersión es compensada con la no linealidad del medio.

Esta variación se da a través del fenómeno fotorrefractivo, dadas las condiciones de incidencia de la luz en el cristal es posible generar en éste un índice de

refracción periódico similar al que caracteriza a los cristales fotónicos, que por sus amplias aplicaciones han sido extensamente estudiadas en la literatura. [4], en este trabajo se pretende caracterizar a un cristal fotorrefractivo como un cristal fotónico, esto es a partir de resultados experimentales es posible determinar los diferentes índice de refracción que se generan, y a partir de estos predecir cuáles serían las amplitudes de transmisión y reflexión de la luz incidente en la dirección de periodicidad del índice de refracción.

A continuación se hará una descripción del arreglo experimental usado y se mostrarán los resultados, posteriormente será posible a través de un proceso de simulación determinar las amplitudes de transmisión y reflexión de los campos electromagnéticos.

Arreglo experimental

En la figura 1a) se muestra el esquema experimental para la generación del arreglo periódico del índice de refracción. El haz de un láser de HeNe emitiendo en la línea de 632.8 nm es expandido y filtrado con un objetivo de microscopio y una abertura circular de 25 μm de diámetro (pinhole), se empleó una lente con una distancia focal de 5 cm para colimar la luz.

De esta forma se obtuvo que el diámetro del haz fuera de 1 cm con el propósito de cubrir totalmente al cristal.

Se dividió el haz con un cubo divisor 50/50 para producir los dos haces, donde uno de ellos se dirigió directamente al cristal y el otro con un espejo se reflejó hacia el cristal para generar el patrón de interferencia.

Como material óptico se utilizó un cristal fotorrefractivo de tipo $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (cristal cúbico, isotrópico en todas sus propiedades físicas descritas por tensores de segundo grado, este cristal pertenece a la familia de los selenitas), de dimensiones y orientaciones $2[1\bar{1}1] \times 5[001] \times 9[110]$ mm, debido a la ausencia del centro de inversión hace posible observar efectos relacionados con el tensor de tercer grado, tales como: electro-óptico lineal, foto-galvánico, actividad óptica intrínseca entre otros.

Este cristal fue cultivado en los laboratorios “Hughes Research”, con corte convencional transversal electro-óptico (110), figura 1b), el cristal fue sometido a un campo eléctrico externo aplicado con el objetivo de amplificar la no linealidad del cristal. A 15 cm de la salida del cristal la imagen del haz fue enfocada a campo lejano con una lente de 15 cm de longitud focal, captando la imagen con una cámara de digitalización de imágenes (CCD).

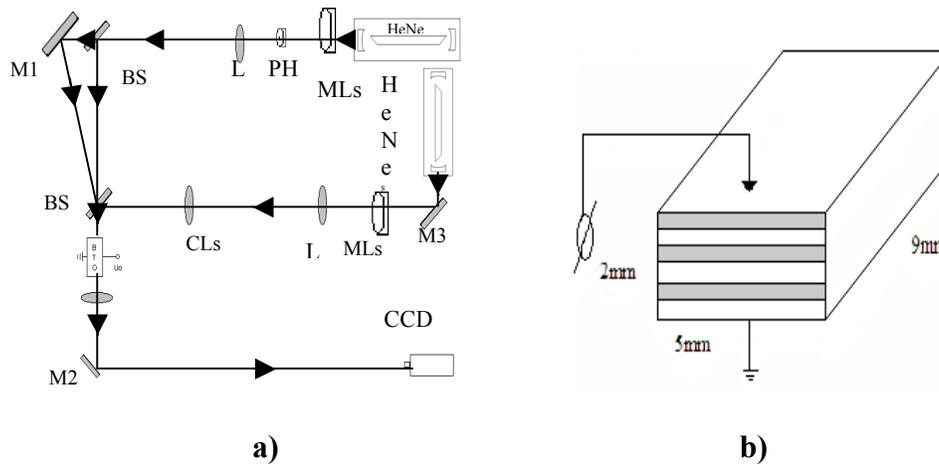


Figura 1. a) Diagrama a Bloques del arreglo experimental. MLs objetivo de microscopio, PH apertura circular, M1, M2, M3 espejos, BS divisor de haz, Uo alto voltaje, BTO cristal selenita, CCD cámara CCD, CLs lente cilíndrica, L lente colimadora del haz. b) Cristal fotorrefractivo de tipo $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

Resultados

Para obtener una distribución periódica del índice de refracción es necesario emplear como condición inicial un campo electromagnético periódico así, empleando el arreglo experimental mostrado en la figura 1a) se obtuvo a la entrada del cristal un patrón de franjas a diferentes periodos, el cual fue propagado a lo largo del cristal (9mm) y después de aplicar un campo externo a lo largo de los 2mm del cristal se obtuvo una distribución de índice de refracción periódica. Se observa que los parámetros que definen una estructura similar a la de los cristales fotónicos en la distribución en el índice de refracción son el período del patrón de franjas incidente y el voltaje externo aplicado al cristal. La forma de determinar los valores adecuados de periodo y voltaje es empleando el concepto de un solitón óptico espacial oscuro [5], el cual es un fenómeno que se conoce como un haz que se autoenfoca dentro de un material óptico, es decir que durante su propagación a lo largo del medio no pierde su forma inicial ni pierde intensidad, por ello se considera como una guía de onda y a su vez una guía de onda tiene una distribución de índice de refracción cuadrada. De esta manera, al generar un arreglo de guías de onda o de solitones espaciales ópticos se genera un arreglo periódico de índice de refracción periódica. De esta forma, para determinar el periodo y voltaje adecuado fue necesario propagar un haz de prueba a través de una de las zonas oscuras. Observando que a un periodo de 6 líneas/milímetro y un voltaje de 1.6 kV se obtuvo la mejor guía (ver figura 4). Los

resultados obtenidos se clasifican en tres partes: Variación del período de franjas, Variación del campo externo aplicado y Guía de onda

Variación del período de franjas.

Se realizaron una serie de experimentos en los cuales se varió el periodo de franjas y el voltaje externo aplicado al cristal, y después de llevar a cabo un análisis de ellos se muestran los resultados más representativos. Los resultados que se muestran a continuación fueron obtenidos a un mismo voltaje externo aplicado de 1.6 kV, para diferentes periodos de las franjas (ver figura 2). En la figura 2 inciso a) se muestra la imagen y perfil del patrón de franjas obtenida a la salida del cristal con un periodo de 4 líneas/milímetro, sin aplicarle voltaje. Por otro lado, los incisos b), c), d) y e) corresponden a imágenes en la salida del cristal a diferentes periodos de franjas/milímetros pero con el mismo voltaje externo aplicado de 1.6 kV. En estas imágenes se observa que a medida que el periodo aumenta, la región de la intensidad máxima se va aplanando y la región del mínimo se va angostando, comportamiento general de un solitón espacial óptico. Bajo estas condiciones el patrón de franjas con un periodo de 6 franjas/milímetro es el adecuado para generar una distribución periódica de índice de refracción.

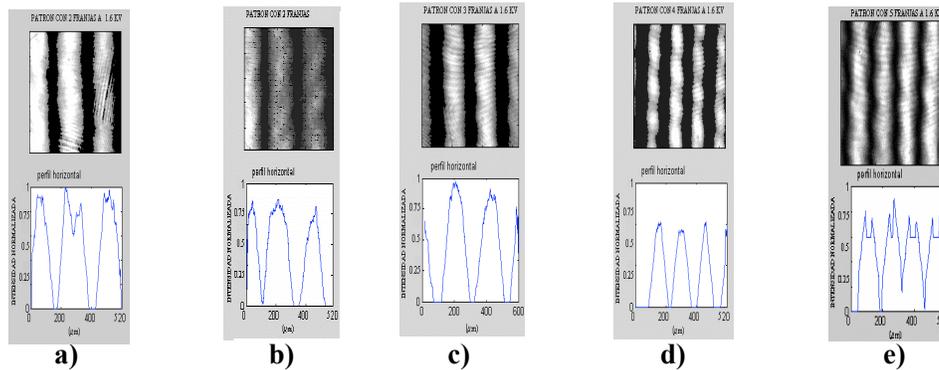


Figura 2. Imágenes y perfiles obtenidas a la salida del cristal con un período de: a) 4 líneas/milímetro sin voltaje, b) 4 líneas/milímetro, c) 6 líneas/milímetro, d) 8 líneas/milímetro y e) 10 líneas/milímetro Para un voltaje externo aplicado al cristal de 1.6 kV.

Variación del campo externo aplicado.

Otro de los parámetros dominantes en la generación de distribuciones periódicas del índice de refracción es el voltaje aplicado, el cual se varió de 1 kV a 1.8 kV, en intervalos de 0.2 kV para cada periodo. En la figura 3, se muestran imágenes y perfiles para un solo periodo de 6 franjas/milímetro, pero para diferentes voltajes aplicados. Del mismo modo que en el caso anterior, los perfiles de las imágenes muestran que a medida que aumenta el voltaje aplicado la zona de los puntos

máximos se va aplanando y además van siendo mas uniformes, en el caso de las zonas oscuras los mínimos se van angostando y cada una de ellas llega al valor de cero. Estos perfiles muestran que el voltaje adecuado es el de 1.6 kV, puesto que los máximos están mas uniformes al igual que los mínimos.

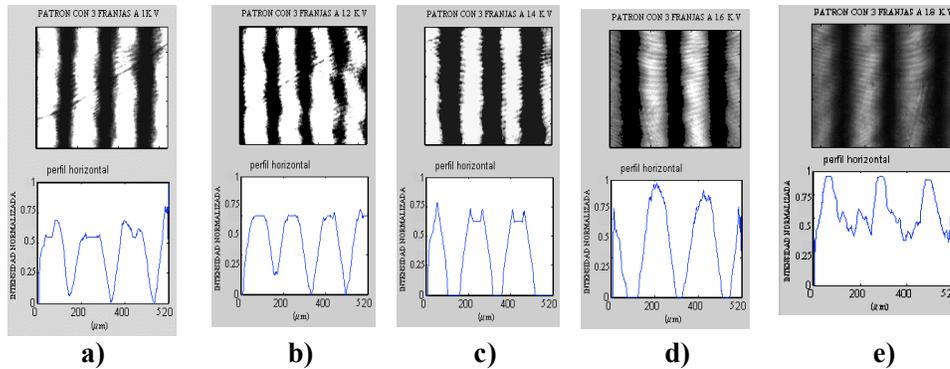


Figura 3. Imágenes y perfiles obtenidas a la salida del cristal con un voltaje aplicado de: a) 1 kV, b) 1.2 kV, c) 1.4 kV, d) 1.6 kV y e) 1.8 kV. Para un periodo de 6 franjas/milímetro.

Guía de onda.

A partir de los resultados obtenidos en las figuras 2 y 3, en el que se indica que el valor del periodo y voltaje adecuados para la generación de distribuciones periódicas del índice de refracción son de 6 franjas/milímetro y 1.6 kV, respectivamente, mostramos la propagación de un haz brillante unidimensional a través de una zona oscura (guía de onda). Cuando un haz se propaga a través de un medio óptico, este tiende a difractarse, lo cual implica pérdida de energía y la forma de la sección transversal del haz se ensancha (perfil del haz), sin embargo, cuando este haz se propaga a través de una guía de onda no se difracta, es decir, no hay pérdida de energía ni de la forma del perfil. Así, en la figura 4 se muestra el comportamiento de guía de onda, para un haz brillante unidimensional propagándose a lo largo de una zona oscura de periodo 6 franjas/milímetro y 1.6 kV de voltaje aplicado al cristal. En la figura 4 a) se muestra la imagen y perfil del haz brillante unidimensional enfocado a la entrada del cristal, en esta imagen se observa que el haz tiene un cierto ancho. En la figura 4 b) se muestra la imagen y perfil del haz brillante unidimensional a la salida del cristal (después de atravesarlo), en este caso no se ha aplicado voltaje al cristal, esta imagen muestra que el haz sufrió difracción, el ancho del haz se incrementó y la intensidad disminuyó en comparación con la imagen de la entrada del cristal. Sin embargo, cuando el haz se propaga dentro de una de las zonas oscuras con el voltaje aplicado se observa que el haz a la salida mantiene su forma e intensidad, como se

muestra en la figura 4 c). Esto significa que la zona oscura funciona como una guía de onda, por lo tanto la distribución del índice de refracción es periódico.

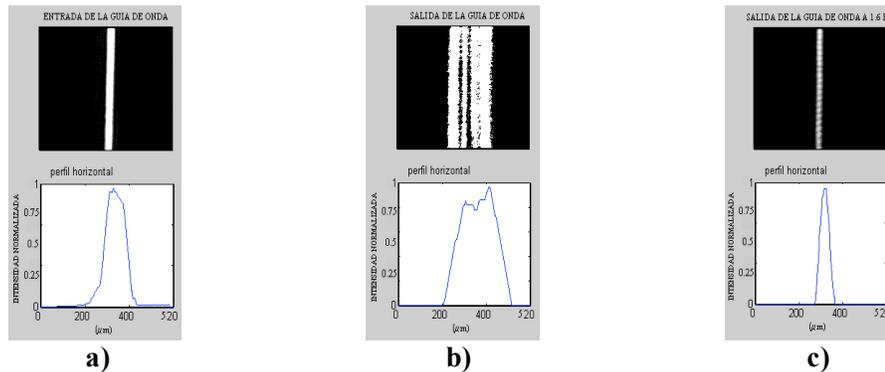


Figura 4. Imágenes y perfiles de la propagación de un haz brillante unidimensional tomadas a la: a) entrada del cristal, b) salida del cristal sin voltaje aplicado y c) salida del cristal con voltaje aplicado de 1.6 kV y un periodo de 6 franjas/milímetro.

Guía de onda.

A partir de los resultados obtenidos en las figuras 2 y 3, en el que se indica que el valor del periodo y voltaje adecuados para la generación de distribuciones periódicas del índice de refracción son de 6 franjas/milímetro y 1.6 kV, respectivamente, mostramos la propagación de un haz brillante unidimensional a través de una zona oscura (guía de onda). Cuando un haz se propaga a través de un medio óptico, este tiende a difractarse, lo cual implica pérdida de energía y la forma de la sección transversal del haz se ensancha (perfil del haz), sin embargo, cuando este haz se propaga a través de una guía de onda no se difracta, es decir, no hay pérdida de energía ni de la forma del perfil. Así, en la figura 4 se muestra el comportamiento de guía de onda, para un haz brillante unidimensional propagándose a lo largo de una zona oscura de periodo 6 franjas/milímetro y 1.6 kV de voltaje aplicado al cristal. En la figura 4 a) se muestra la imagen y perfil del haz brillante unidimensional enfocado a la entrada del cristal, en esta imagen se observa que el haz tiene un cierto ancho. En la figura 4 b) se muestra la imagen y perfil del haz brillante unidimensional a la salida del cristal (después de atravesarlo), en este caso no se ha aplicado voltaje al cristal, esta imagen muestra que el haz sufrió difracción, el ancho del haz se incrementó y la intensidad disminuyó en comparación con la imagen de la entrada del cristal. Sin embargo, cuando el haz se propaga dentro de una de las zonas oscuras con el voltaje aplicado se observa que el haz a la salida mantiene su forma e intensidad, como se muestra en la figura 4 c). Esto significa que la zona oscura funciona como una guía de onda, por lo tanto la distribución del índice de refracción es periódico.

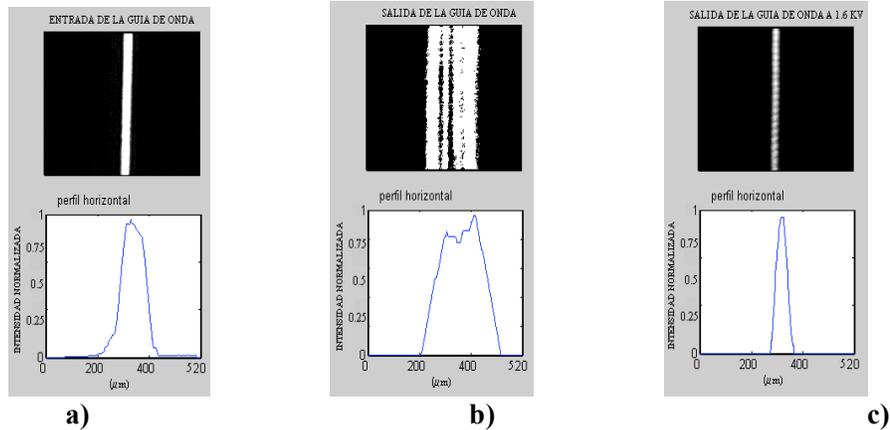


Figura 4. Imágenes y perfiles de la propagación de un haz brillante unidimensional tomadas a la: a) entrada del cristal, b) salida del cristal sin voltaje aplicado y c) salida del cristal con voltaje aplicado de 1.6 kV y un periodo de 6 franjas/milímetro.

Simulación

La generación de un índice de refracción periódico en el cristal fotorrefractivo $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ reproduce una estructura similar a la presentada por un cristal fotónico (cristales artificiales que pueden soportar bandas de frecuencias prohibidas para la transmisión de ondas electromagnéticas –*gaps* fotónicos-), y por tanto es posible determinar las amplitudes de transmisión y reflexión de ondas electromagnéticas atravesando el cristal con una dirección de propagación paralela a la presencia del índice de refracción periódico, el método usado en este trabajo es el de la matriz de transferencia [6], que parte de las condiciones de frontera de los campos eléctricos y sus correspondientes campos magnéticos en las interfaces, y de ahí se deriva una relación entre los campos incidente, reflejado y transmitido, los parámetros usados en este trabajo fueron determinados del experimento dado que en una región de $520 \mu\text{m}$ fueron observados 3 periodos, en los 2 mm que tiene el ancho del cristal existen un número entero de 12 periodos, donde cada periodo debe tener un ancho total de $173.3 \mu\text{m}$, estableciendo una relación entre los anchos de las regiones brillantes d_1 y oscuras d_2 que obedecen a los dos índices de refracción en cuestión, se consideró $d_2 = 2.5 d_1$, por lo tanto $d_1 = 49.52 \mu\text{m}$ y $d_2 = 123.8 \mu\text{m}$. Se hallaron gráficas de transmisión en función del ángulo para dos de los índices de refracción obtenidas experimentalmente, las curvas se muestran a continuación en la figura 5.

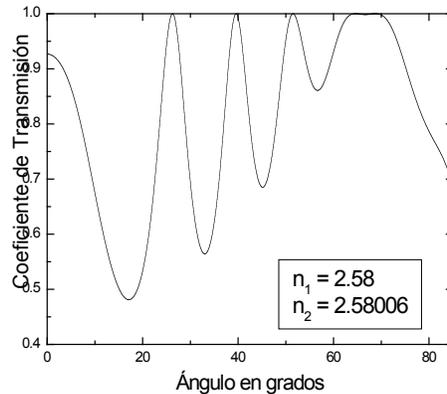


Figura 5. Coeficiente de transmisión en función del ángulo de incidencia de la radiación, para dos índices de refracción calculados en el experimento.

La gráfica muestra las diferentes resonancias presentes para una variación del ángulo, no se observan regiones de frecuencia prohibida por lo que se requiere estudiar la relación entre los índices de refracción para determinar estructuras donde pueda tenerse una reducida transmisión lo que correspondería a un “gap fotónico”, en la figura 6 se muestra el coeficiente de transmisión para relaciones entre los dos índices de refracción generados, tomando como base el valor de uno de los índices como $n_1 = 2.58$, ante una frecuencia incidente de $\omega = 2.1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

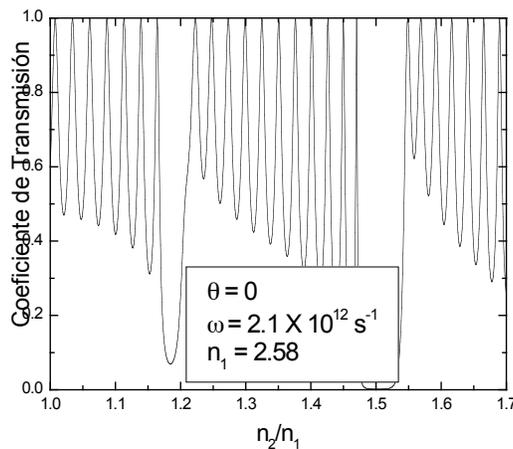


Figura 6. Coeficiente de transmisión a incidencia normal, en función de la variación del índice de refracción, para una región de frecuencias donde se espera exista una región prohibida para la transmisión.

En la figura 6 pueden apreciarse los valores de la relación entre los índices de refracción para los cuales existen bandas de energía prohibida, y estados de resonancia, a una frecuencia dada.

Conclusiones

Se concluye que la distribución periódica de índices de refracción depende del número de franjas del patrón y de la magnitud del potencial aplicado. Encontrando que estos parámetros corresponden a una distribución periódica del índice de refracción con 6 franjas/milímetro y a un potencial de 1.6 KV. Esto se corrobora demostrando que estos arreglos periódicos son arreglos de solitones ópticos oscuros. Es posible a través de estos resultados predecir la respuesta óptica del cristal al hacerle incidir luz en la dirección de periodicidad del índice de refracción, y modelar la estructura de bandas a través de la aplicación del campo eléctrico.

Referencias.

- [1] Robert W. Boyd Nonlinear Optics, Ed. Academic Press Inc., San Diego California, (1992)
- [2] N. Bloembergen. Nonlinear Benjamin, New York, (1964).
- [3] G. E. Torres –Cisneros, J.J. Sánchez –Mondragón, M.D. Iturbe-Castillo y C. Treviño-Palacios, Revista Mexicana de Física 41 no. 5 (1995) 662-694.
- [4] J.D. Joannopoulos, Robert D. Meade, and Joshua N. Winn, Photonic Crystal: Molding the flow, Princeton University press, 1995.
- [5] Strillo W. Torruellas (Eds.), Spatial Solitons, Ed. Springer,p.38 (2001) Germany.
- [6] M. Palomino-Ovando, H. A. Coyotecatl, R. Esquivel_Sirvent, G. H. Cocoltzi, Physics Letters A, 267, (2000), Pags 429-433.

Transmisión de paquetes de onda gaussianos en heteroestructuras con respuesta óptica no lineal.

Clemente Aguilar Galicia¹, Martha Palomino Ovando¹, Felipe Ramos Mendieta²

¹*Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Posgrado en Optoelectrónica, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apartado Postal 1152, Puebla 72000, México*

²*Centro de Investigaciones en Física, Universidad de Sonora, Apartado postal 5-088, Hermosillo, Sonora 83190, México.*

Resumen

Se estudia la transmisión de paquetes de onda de tipo gaussiano a través de superredes de base no lineal. Se calcularon los espectros de transmisión de la componente fundamental así como de los armónicos segundo y tercero. En algunos casos los paquetes transmitidos (tanto de la respuesta lineal como de los armónicos) preservan la forma pero no el valor de la frecuencia media; en otros casos los paquetes transmitidos se desdoblan dando lugar a varios picos que dejan la superred a tiempos diferentes.

Introducción

En la última década han tomado especial importancia los materiales artificiales cuya constante dieléctrica presenta periodicidad en una, dos o tres dimensiones [1 - 7]. La característica principal de estos *crisales* artificiales es que pueden soportar bandas de frecuencias prohibidas para la transmisión de ondas electromagnéticas – los *gaps* fotónicos. Revisten especial interés aquellos materiales cuya respuesta óptica a la incidencia de radiación electromagnética depende de la intensidad de ésta última. Es sabido que la presencia de no linealidades ópticas en un sistema proporciona una respuesta a la incidencia de radiación electromagnética mucho más compleja que aquella del caso lineal. Entonces, la presencia de componentes de respuesta no lineal en un cristal fotónico puede repercutir en la estructura de bandas modificando las posiciones y tamaños de las bandas prohibidas correspondientes al problema lineal. En este trabajo estamos interesados en la transmisión de paquetes de onda gaussianos a través de sistemas multicapas periódicos, en donde uno o dos materiales componentes pueden soportar efectos no lineales. En un medio estratificado que soporta una estructura de bandas fotónicas (curvas de dispersión de las ondas electromagnéticas) las ondas de diferentes frecuencias que componen el paquete se propagan con diferente velocidad de fase[8]. Por consecuencia, si la dispersión es lo suficientemente importante, los paquetes transmitido y reflejado diferirán del paquete incidente en forma y frecuencia media, así como la distribución de dichos paquetes para diferentes posiciones no conservarán la forma de un paquete gaussiano y sí podrían identificarse dos o más

paquetes de este tipo, detectando una serie de señales en diferentes tiempos de transmisión.

Formalismo Matemático

El método de la matriz de transferencia ha sido usado extensivamente para determinar las propiedades de la propagación de radiación electromagnética en sistemas construidos con capas alternadas de materiales de diferentes índices de refracción [9]; consiste en partir de las condiciones de frontera de los campos eléctricos y sus correspondientes campos magnéticos en las interfaces y de ahí derivar una relación entre los campos incidentes, reflejados y transmitidos. Bethune [10] incluyó en el método fuentes no lineales, el procedimiento consiste en considerar una superred con un índice de refracción periódico en la dirección de crecimiento z , siendo el plano x - z el plano de incidencia. Se hace incidir una onda electromagnética monocromática que puede tener polarización TM o TE. Para cada una de las capas j del sistema, podemos escribir:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_j &= \mathbf{E}_j + 4\pi\mathbf{P}_j = \mathbf{E}_j + 4\pi(\mathbf{P}_j^{(l)} + \mathbf{P}_j^{NL}) \\ &= \mathbf{E}_j + 4\pi\chi_j\mathbf{E}_j + 4\pi\mathbf{P}_j^{NL}. \end{aligned} \quad (1)$$

Siendo $\mathbf{P}_j^{NL}(\mathbf{r}, t) = \sum_{n \geq 2} \mathbf{P}_j^n(\mathbf{r}, t)$ y cada término \mathbf{P}_j^n tiene la siguiente forma:

$$\mathbf{P}_j^n(\mathbf{r}, t) = \chi_j^{(n)} \left[\bar{\mathbf{E}}_j^+(\omega) e^{i(k_x x + k_j z - \omega t)} + \bar{\mathbf{E}}_j^-(\omega) e^{i(k_x x - k_j z - \omega t)} \right]^n \quad (2)$$

donde \mathbf{P}_j , \mathbf{E}_j^\pm son vectores. En el presente trabajo sólo serán tomadas en cuenta no linealidades de segundo y tercer orden, la susceptibilidad χ_j se considera escalar, esto es, los materiales son isotrópicos, y dado que los medios aquí tratados son no magnéticos y en ausencia de corrientes eléctricas, se obtiene partir de las ecuaciones de Maxwell, la ecuación de onda:

$$\left[\nabla \times (\nabla \times) + \frac{1 + 4\pi\chi_j}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \mathbf{E}_j = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}_j^{NL}}{\partial t^2} \quad (3)$$

De acuerdo con Shen [11] se propone el campo total para cada una de las capas que presenten una respuesta no lineal como una suma de tres componentes:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_j &= \mathbf{E}_{j1}(\omega) + \mathbf{E}_{j2}(2\omega) + \mathbf{E}_{j3}(3\omega) \\ &= \mathbf{A}_{j1}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} + \mathbf{A}_{j2}(\mathbf{r}) e^{-2i\omega t} \\ &\quad + \mathbf{A}_{j3}(\mathbf{r}) e^{-3i\omega t} \end{aligned} \quad (4)$$

que al sustituirla en (3) se obtendrán tres ecuaciones acopladas para $E_{j1}(\omega)$, $E_{j2}(2\omega)$ y $E_{j3}(3\omega)$. En concordancia con Bethune, suponiendo que las contribuciones de $E_{j2}(2\omega)$ y $E_{j3}(3\omega)$ son pequeñas en comparación con $E_{j1}(\omega)$ (haz incidente o haz fundamental), la ecuación de onda para el primer armónico se

$$\phi(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\mathbf{k}z} \psi(z) dz. \quad (5)$$

convierte en una ecuación de onda típica (caso lineal) donde

$E_{i1} = M_{ij} E_{j1}$ siendo: $E_{i1} = \begin{bmatrix} E_{i1}^+ \\ E_{i1}^- \end{bmatrix}$, y M_{ij} la matriz de transferencia para la interface i -

j . [9], por otra parte, las ecuaciones para el segundo y tercer armónico resultan más complicadas pues dependen, respectivamente, de las susceptibilidades de segundo y tercer orden, además de los dobles o triples productos del haz fundamental, sin embargo su solución es directa. Determinada cada una de las contribuciones de los campos en la capas, es posible relacionar estas componentes en las interfaces a partir de las condiciones de frontera y establecer una relación matricial para cada una de las componentes de los campos. El problema que nos ocupa requiere de la construcción de un paquete de onda tipo gaussiano propagándose en la dirección de crecimiento de la superred, $\Psi(z)$ que tiene asociada una distribución de momentos dado por la expresión:

La distribución gaussiana centrada en $z = -l$, con el vector de onda promedio k_{0i} con σ_k , queda como:

$$\phi_i(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi\sigma_k^2)^{1/4}} e^{i\mathbf{k}l} e^{-(\mathbf{k}-\mathbf{k}_{0i})^2 / 4\sigma_k^2} = \mathbf{g}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_{0i}) e^{i\mathbf{k}l} \quad (6)$$

Las funciones de distribución para los paquetes de onda transmitido y reflejado son proporcionales a los coeficientes de transmisión y reflexión

$$\phi_R(\mathbf{k}) = \mathbf{g}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_{0i}) |R|, \quad (7)$$

$$\phi_T(\mathbf{k}) = \mathbf{g}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_{0i}) |T|, \quad (8)$$

Con esta información es posible construir los paquetes de onda $\Psi(z, t)$ en las regiones $z < 0$ y $z > d$, si consideramos que la heteroestructura esta ubicada entre las fronteras $z = 0$ y $z = d$, los paquetes reflejado y transmitido se escriben:

$$\Psi_R(z, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{g}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_{0i}) e^{-i\mathbf{k}(z-l)} \mathbf{R} e^{-i\omega(\mathbf{k})t} d\mathbf{k} \quad (9)$$

$$\Psi_T(z, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{g}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_{oi}) e^{i\mathbf{k}(z+l)} T e^{-i\omega(\mathbf{k})t} d\mathbf{k} \quad (10)$$

Resultados.

Se realizaron cálculos para una superred del tipo AlAs/GaAs, bajo la acción de campos para los cuales los dos materiales presentan una respuesta no lineal. Se hizo incidir luz con una polarización TM y un ángulo de 20° respecto a la normal, los valores de los parámetros de los materiales fueron obtenidos de [4,12]. Los anchos de las capas que forman la estructura se han elegido de tal manera que sean un ancho correspondientes a un cuarto de la longitud de onda fundamental de donde se obtiene $d_{\text{AlAs}} = 2.0 \times 10^{-5}$ cm y $d_{\text{GaAs}} = 2.5 \times 10^{-5}$ cm., por otra parte la radiación incidente cuya dispersión da lugar a la banda prohibida fundamental (la banda prohibida de frecuencias más bajas) en una superred satisface la relación $\lambda = 2n_0d$, con n_0 el índice de refracción lineal promedio y d la constante de red unidimensional, dado que n_0 es del orden de 3, encontramos que $\lambda \sim 2.7 \mu\text{m}$. Esto nos da una estimación de la longitud de onda (o equivalentemente frecuencia $\omega = 2\pi c/\lambda \sim 7 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$) en donde se espera el primer gap de la respuesta lineal. Es sabido que las bandas electrónicas prohibidas para el AlAs y el GaAs se encuentran en el infrarrojo, $0.8 - 1 \mu\text{m}$. Entonces no es necesario considerar correcciones por efectos de absorción en los materiales constituyentes pues estamos interesados en los efectos no lineales en longitudes de onda mayores a aquellas correspondientes a sus bandas electrónicas prohibidas.

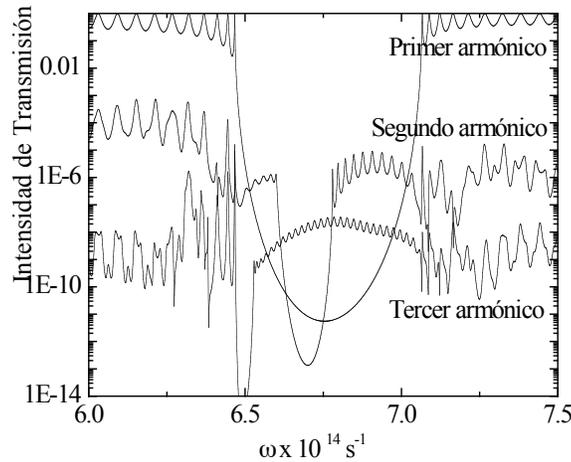


Figura 1. Intensidad de transmisión en función de la frecuencia para cada uno de los armónicos que se propaga en una estructura de gap fotónico con un número total de 100 periodos, en escala logarítmica, el primer gap se encuentra entre 6.41 y $7.1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, es observada la predominancia de la intensidad de transmisión del segundo y tercer armónico sobre el primero en dicha región.

A continuación se presentan resultados de la propagación de los campos en la dirección del crecimiento de la red (eje z). En la Fig. 1 presentamos tres espectros de la intensidad de transmisión en escala logarítmica a través de una muestra de 100 períodos. El de intensidad mayor corresponde a la componente lineal (primer armónico); debajo de éste se ubican las soluciones para los armónicos segundo y tercero. Como es esperada la intensidad de la respuesta lineal en promedio es mucho mayor a la de los armónicos segundo y tercero. No obstante se ha encontrado en frecuencias correspondientes a la primera banda prohibida lineal, de 6.41 a $7.1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, la intensidad del segundo armónico puede ser mayor que la intensidad de la componente lineal (en adelante evitaremos el 10^{14} s^{-1} para referirnos a la frecuencia). Y más aún, el tercer armónico puede dar lugar a una transmisión mayor que la de los dos primeros armónicos.

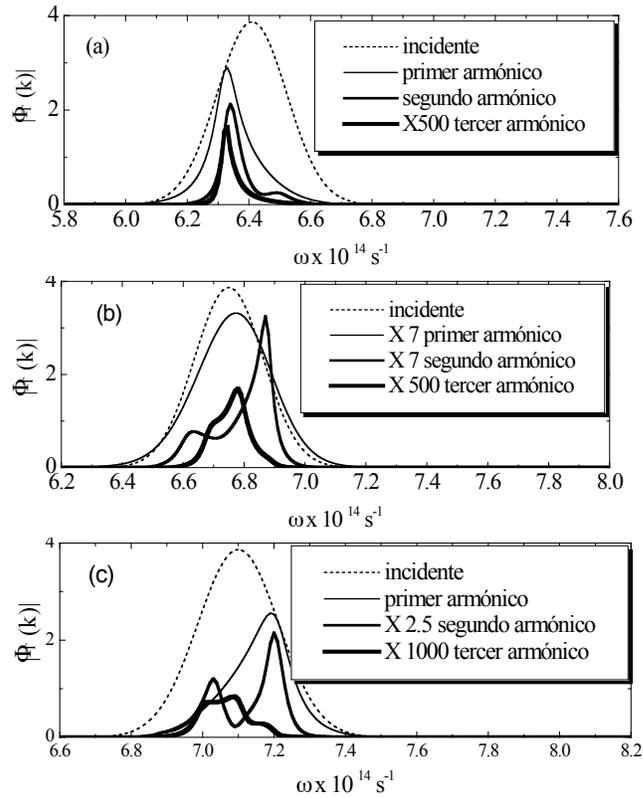


Figura 2 . Paquete de onda gaussiano en el espacio de las frecuencias, para tres casos, centrado en la primera frontera del gap, (a), en el centro del gap (b) y en la segunda frontera del gap (c), para una estructura construida con 20 períodos y con un ancho de $\sigma = 0.8 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ del paquete incidente la escala vertical es arbitraria y dado el ancho del paquete sólo se observa el desdoblamiento del segundo armónico.

Consideramos paquetes gaussianos de anchura $\sigma = 0.8 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$ incidiendo sobre la muestra de 20 bicapas. Estudiamos tres casos con la frecuencia media ω_0 dentro o cercana a la banda prohibida centrada en 6.7: (a) paquete incidente con ω_0 en el borde izquierdo de la banda prohibida, (b) paquete incidente con $\omega_0 = 6.7$ y, (c) paquete incidente con ω_0 coincidente con el borde derecho de la banda prohibida. Como el objetivo es observar corrimientos de los valores medios de los paquetes transmitidos de los tres armónicos, en las Figs. 2 (a), (b) y (c) graficamos sus correspondientes funciones de distribución en escalas de intensidad arbitrarias. Como puede observarse sólo el primer armónico mantiene la forma del paquete incidente mientras que el segundo y tercer armónicos toman una estructura más complicada. La frecuencia de los picos corresponde en general a la presencia de estados oscilantes en el espectro del armónico respectivo. Sólo en la Fig. 2 (b) notamos un ligero desplazamiento del primer armónico hacia frecuencias superiores el cual no coincide con modos oscilantes accesibles pues se encuentra dentro de la banda prohibida (del modo fundamental). El efecto tiene que ver con el hecho de que algunas ondas tunelan la multicapa (las ondas de frecuencias centrales), mientras que otras ondas (en ambos extremos del paquete) se transmiten oscilando. Entonces, la diferencia de velocidades deforma el paquete fundamental desplazando ligeramente hacia la derecha su frecuencia central. En la medida que el paquete se vuelve más ancho, la estructura de los paquetes se enriquece y podemos observar una serie de desdoblamientos para los tres armónicos como puede verse en la figura 3.

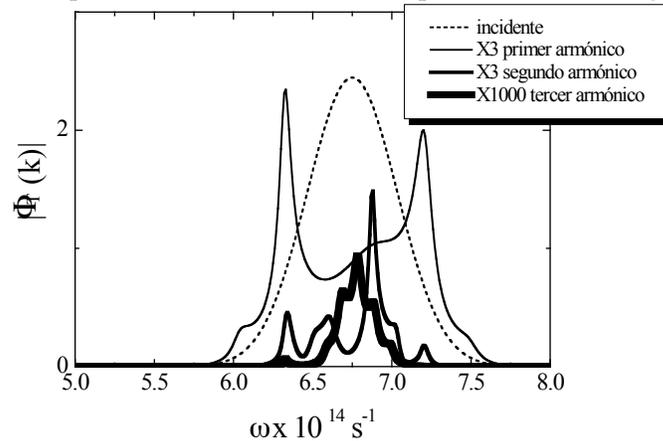


Figura 3. La figura muestra el paquete de onda gaussiano incidente centrado en el gap (línea punteada), y primero segundo y tercer armónico del paquete transmitido, para una estructura de 20 periodos y con un ancho de $\sigma = 2.0 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$, dado que el ancho del paquete es mayor al mostrado en la figura 2, pueden observarse desdoblamientos de los tres armónicos, para una frecuencia de $6.88 \times 10^{14} \text{s}^{-1}$ la amplitud del segundo armónico es mayor que la del primer armónico.

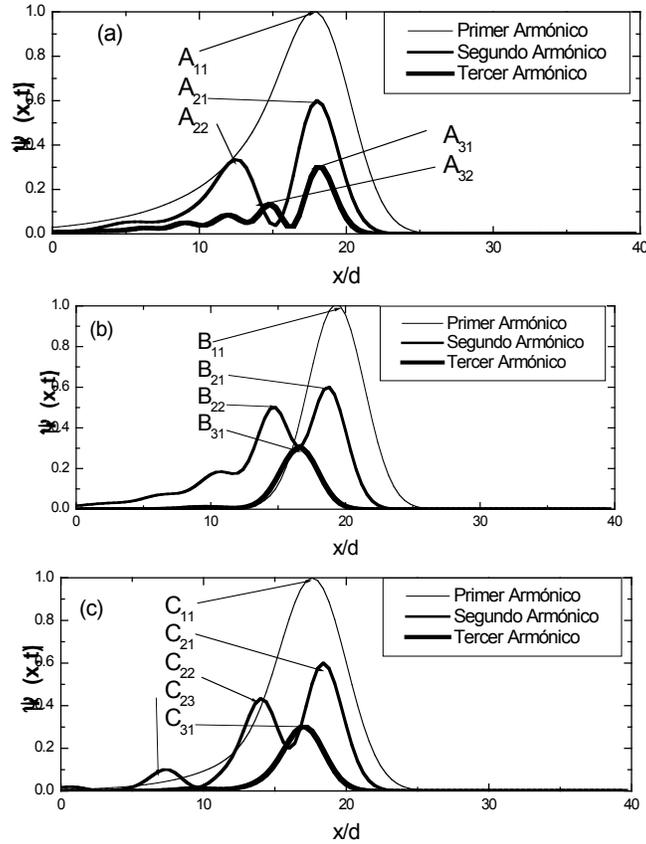


Figura 4. Se muestran las gráficas de las funciones de distribución en el espacio de las posiciones para cada una de las curvas presentadas en la figura dos, en cada una de ellas puede notarse una serie de máximos a partir de los cuales es posible identificarlos con tiempos de transmisión.

Si hacemos uso de las ecuaciones (9) y (10) podemos obtener la forma de los paquetes distribuidos a lo largo de las posiciones, la figura 4 muestra las correspondientes transformadas de Fourier para cada una de las curvas de la figura 2, el valor d corresponde al ancho de la estructura, el paquete incidente se encuentra en la posición $x = -10d$ para $t = 0$, después de 900 fs debería estar centrado en la posición $x = 20d$, en dichas gráficas no se percibe un paquete de onda tipo gaussiano como el que incidió en la estructura, sin embargo podemos generar una correspondencia de estas curvas con una serie de “paquetes gaussianos”, si a cada uno de estos lo identificamos con un máximo, podemos evaluar el tiempo de retraso de cada uno de estos “paquetes”, respecto al paquete incidente, la tabla 1 muestra los

valores para cada uno de los máximos de la figura 4 y los correspondientes tiempos de retraso, la diferencia en los tiempos de llegada de las diferentes señales pueden variar hasta en un orden de cientos de femtosegundos.

| Máximo en x/d | Armónico | Denotada por | Tiempo de retardo |
|------------------|-----------|------------------|-------------------|
| 20 | Incidente | Figura 4a | |
| 17.73 | Primero | A_{11} | 68 fs |
| 17.87 | Segundo | A_{21} | 64 fs |
| 12.2 | Segundo | A_{22} | 234 fs |
| 14.67 | Tercero | A_{31} | 160 fs |
| 11.76 | Tercero | A_{32} | 247 fs |
| Figura 4b | | | |
| 19.34 | Primero | B_{11} | 19.fs |
| 18.61 | Segundo | B_{21} | 41 fs |
| 14.53 | Segundo | B_{22} | 164 fs |
| 16.42 | Tercero | B_{31} | 107 fs |
| Figura 4c | | | |
| 17.74 | Primero | C_{11} | 68 fs |
| 18.32 | Segundo | C_{21} | 50 fs |
| 13.92 | Segundo | C_{22} | 181 fs |
| 7.26 | Segundo | C_{23} | 382 fs |
| 16.72 | Tercero | C_{31} | 98 fs |

Tabla I

Conclusiones

Se obtuvieron las funciones de distribución para el primero, segundo y tercer armónico de un paquete transmitido en una superred construida con dos medios alternados que presentan una respuesta no lineal al tránsito de la radiación electromagnética. Hemos encontrado que las intensidades de los armónicos segundo y tercero pueden ser mayores que aquella del haz fundamental en frecuencias correspondientes a una banda prohibida. El tiempo de tránsito para cada uno de los armónicos en las diferentes longitudes de onda puede diferir hasta en un orden cientos de femtosegundos, y si tomamos en cuenta que la señal para el segundo armónico e incluso para el tercer armónico puede ser mayor que la señal del haz fundamental en las regiones de frecuencias prohibidas, resulta relevante tomar a cada una de estas en cuenta.

Referencias

- [1] A. J. Ward, Contemporary Physics, 1999, vol 40, No2 Pag 117-137
- [2] J.D. Joannopoulos, Robert D. Meade, and Joshua N. Winn, Photonic Crystal: Molding the flow, Princeton University press, 1995.

- [3] J. B. Pendry, Journal of Modern Optics, 1994, Vol 41, No2. Pag 209-229
- [4] M. Scalora M. J. Bloemer, A. S. Manka J. P. Dowling, C. M. Bowden, R. Viswanathan, J. W. Haus, Phys Rev A, Vol 56, No 4, 1997, pag 3166.
- [5] Wei Chen D. L. Mills Phys. Rev B, Vol 36 No 12 1987, Pag 6269
- [6] T. E. Hartman, J. Appl. Phys. Vol 33 , 1962, Pag 3427.
- [7] Spielmann R. Szipocs, A. Stingl F. Krausz, *Phys. Rev. Letters*, Vol **73**, No 17, 1994, Pag 2308
- [8] M. Palomino D. Rios, F. Ramos-Mendieta, *Optics Communications*. Vol **217** pag. 47-51 (2003)
- [9] M. Palomino-Ovando, H. A. Coyotecatl, R. Esquivel_Sirvent, G. H. Cocolletzi, Physics Letters A, 267, (2000), Pags 429-433.
- [10] D.S. Bethune, J. Opt. Soc. Am. B/Vol. 6, 1989.
- [11] Y.R. Shen, The Principles of Nonlinear Optics, Wiley, 1984.
- [12] Handbook of optical constants of solids Ed. E.P. Palik, Academic Press (1985)

ACORDE, a cosmic ray detector for ALICE

A. Fernández¹, E. Gámez¹, G. Herrera², N. Jiménez¹, R. López¹,
S. Román¹, A. Rosado³, M. A. Vargas⁴, S. Vergara⁴, L. Villaseñor⁵, A. Zepeda²

¹ *Facultad de Ciencias Físico Matemáticas BUAP, Puebla Pue.*

² *Departamento de Física CINVESTAV, México DF.*

³ *Instituto de Física BUAP, Puebla Pue.*

⁴ *Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, México DF*

⁵ *Instituto de Física y Matemáticas UMSNH, Morelia Mich.*

Abstract

ACORDE (ALICE cosmic ray detector) is one of the 8 detectors of ALICE. It will consist of an array of plastic scintillator counters placed on the three upper faces of the magnet. This array will act as the ALICE cosmic ray trigger (level zero), and together with some other ALICE detectors, will provide precise information on cosmic rays with primary energies around 10^{15-17} eV. We present the performance of the plastic scintillator material available to build the ACORDE counter array, the simulated response of this array to single atmospheric muons arriving at the ALICE hall, as well as the proposed electronics design for this cosmic ray trigger. We also discuss the integration of the ACORDE scintillator array in to the ALICE detector.

Introduction

Observation of cosmic ray particles with energies around and beyond the knee region of the cosmic ray spectrum (10^{15-17} eV) is possible only using indirect methods, because of their extremely low flux. Grounds based arrays, so-called extensive air shower arrays, located on the Earth surface or underground, detect the shower of particles created by the interaction of the primary cosmic ray with nuclei of the Earth atmosphere. The large collecting surface of these arrays allows the detection of a number of events of extremely high energies. One of the basic difficulties of an extensive air shower array in the reconstruction of the primary energy and mass originates from the required detailed understanding of the interaction mechanism of the showering particle and the modelling of the shower development and its fluctuations in the 10 interaction length deep atmosphere. In fact, new phenomena in very forward high-energy hadronic interactions, such as coherent pion production, disoriented chiral condensate states or heavy flavour production can significantly influence the hadronic cascade and hence the observables at the ground level. This may well be the cause for the conflicting results about the particle composition among several experiments. Particle production, both at large energies and in the forward direction, can today only be estimated by model based extrapolation of

accelerator data. The interpretation of the cosmic ray data, in particular the identification of the primary cosmic ray, depends crucially on these models. Indeed, there are presently no accelerator data for particle production at very small forward angles and in the relevant energy region around the cosmic ray knee. While it may be that some of the models will converge on a common interpretation, they may still be wrong. At CERN, the use of large underground high-energy physics experiments for cosmic ray studies has been suggested by several groups [1]: The L3 experiment has established a cosmic ray experimental program, L3+Cosmics, with the principal aim to precisely measure the inclusive cosmic ray muon spectrum between 20 and 2000 GeV, in the context of the current interest in neutrino oscillations and the pressure for a more precise calculation of the muon-neutrino spectrum. The utility of LEP experiments based data for cosmic ray studies has also been explored by the CosmoLep group [2] in an analysis of multi-muon events recorded by the ALEPH experiment, using triggers during normal $e+e-$ data taking. Intriguing high-multiplicity events have been observed with the ALEPH detector [3]. ACORDE will be part of the ALICE spectrometer. This device will act as the ALICE cosmic ray trigger (level zero), but also ACORDE (in combination with others ALICE detectors) is planned to search for atmospheric muons, generated by cosmic rays with energies around 10^{15-17} eV. The ACORDE physics goals are discussed with detail in the ALICE Physics Performance Review, Chapter 6 [4]. In this note we present some results on the work done on ACORDE since March 2002, the time when we presented to ALICE our interest to join the collaboration. At that time we proposed to install an array of scintillator counters on top of the ALICE magnet, an array that will provide a fast level-zero trigger signal to the central trigger processor, when cosmic ray particles impinge upon the ALICE detector. On the other hand, taking into account the fine granularity of the TPC and the fast response of the ACORDE array it will be possible to measure several properties of those cosmic ray events with high density muon tracks, the so-called muon bundles.

In what follows we present the ACORDE design considerations, a test performance of the ACORDE scintillator material available, some simulation studies on atmospheric muons arriving to the ALICE hall, and, finally, some comments about the ACORDE-ALICE integration procedure.

The cosmic ray trigger, design considerations

The cosmic ray trigger (CRT) system will provide a fast level-zero trigger signal to the central trigger processor, when atmospheric muons impinge upon the ALICE detector. The signal will be useful for calibration, alignment and performance of

several ALICE tracking detectors, mainly the TPC and ITS. The cosmic ray trigger signal will be capable to deliver a signal before and during the operation of the LHC beam. The typical rate for single atmospheric muons crossing the ALICE Cavern will be less than 3-4 Hz/m² [5]. The rate for multi-muon events will be lower (less than 0.04 Hz/m² [5]) but sufficient for the study of these events provided we can trigger and store tracking information from cosmic muons parallel to the ALICE normal data taking with colliding beams. The energy threshold of cosmic muons arriving to the ALICE hall is approximately 17 GeV (see Simulation Work section), while the upper energy limit for reconstructed muons will be less than 2 TeV, depending of the magnetic field intensity (up to 0.5 T). The cosmic trigger system will be operational before the first LHC beams are produced. Also it will be capable of delivering trigger signals with the beam on or off.

The CRT system consists of an array of plastic scintillator counters placed on the top and sides of the ALICE magnet. The available plastic scintillator material to build the array was previously used in the DELPHI experiment [6]. The current layout of the cosmic trigger on the top face of the ALICE magnet consists of 60 scintillator modules (covering the upper part of the top face) arranged perpendicularly to the beam axis. Figure 1 shows a schematic representation of this design.

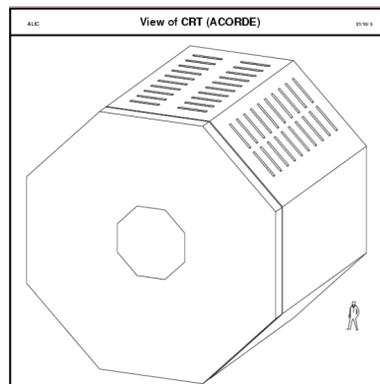


Fig.1. CRT scintillator array on top of the ALICE magnet.

Each module will consist of scintillators with 1.95×0.197 m² effective area, arranged in a doublet configuration. Each doublet consists of two superimposed scintillator counters. See figure2 for a schematic representation of a doublet and the setup used to estimate the performance of these types of counters.

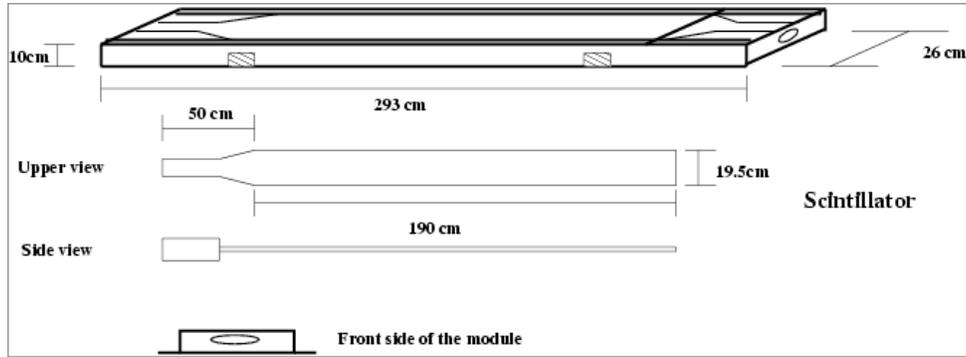


Fig 2. The dimensions of one ACORDE panel and its effective area

With this setup we achieve a uniform efficiency higher than 90% along the whole module.

Performance of the ACORDE scintillator counters.

We received 64 DELPHI counters, grouped in eight panels, each panel having 8 doublets. These counters have their original PM, optical guide material and wrapping cover. To test the performance of these DELPHI counters we selected arbitrarily a doublet and made several measurements:

- Plateau curves for each of the two counters, named A and B, of the doublet (counter A above counter B, PM face of counter A "looking" the PM face of the counter B). As it is shown in figure 3, the plateau is clearly seen. A pulse height threshold from -45mV to -20mV was set for the signal PM pulse. To test the DELPHI counter we used a couple of scintillator paddles ($20 \times 20 \text{ cm}^2$ area) placed above and below. We fixed the position of this hodoscope at 21 cm from the ending part of the DELPHI counter.

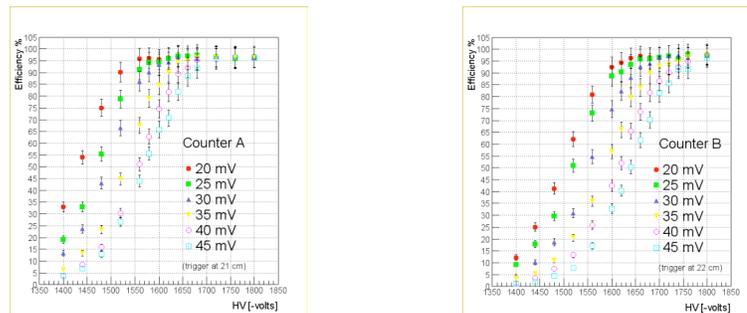


Fig. 3 Efficiency vs HV for 2 DELPHI counters with different thresholds. The position of the hodoscope trigger was at 21 cm from the ending part of the DELPHI counter

- Efficiency vs distance from PM at fixed HV. Moving the position of the hodoscope to along the counter. This position was changed from 25 cm up to 350 cm (the original DELPHI counters have an area of $350 \times 19.7 \text{ cm}^2$) with respect to the location of the PM, see figure 4. As we can see in figure 5, the efficiency drops down from 95% at 25 cm to less than 40% at 120 cm from the PM. It is possible to see two exponential curves (one for each counter) with symmetric behaviour with respect to the middle point (approx. 180 cm) of the counters A and B. Making an OR of the response of each counter in the doublet we obtain the blue dots showing this symmetric efficiency response with respect to the position of the hodoscope.

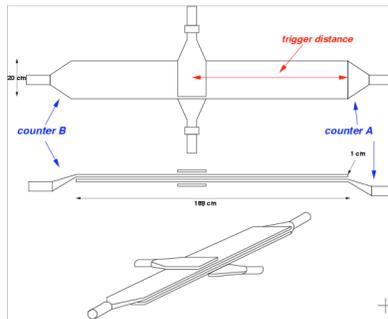


Fig. 4 Schematic view of a doublet of scintillator counters and the couple of paddles (hodoscope) used to measure the counter detection efficiency. The thickness of these plastic scintillators is 1cm, these will be the size of the ACORDE counters, the original size of the DELPHI counters is 350 cm long.

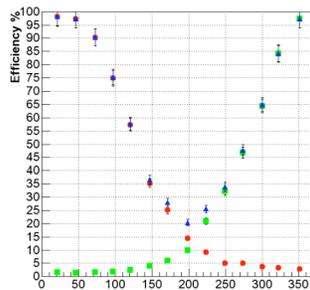


Fig. 5 Efficiency vs distance, counter A (left) and counter B (right) at HV=-1700 V.

- Attenuation length measurements. For each point on Fig. 5, we obtained the Most Probable Value (MPV) of the collected charge, fitting the MPV distribution to a Landau curve. Each distribution (with around 2K events) was obtained using an ADC (the pedestal was subtracted before performing the fit) and changing the distance of the hodoscope from the PM, fitting the MPV distribution as function of the distance to a Landau curve (see figure 6). Fitting the tail of the MPV distribution to $A \exp(x/\lambda)$ function (with A and λ variable parameters) we obtained the attenuation length of the DELPHI counters, at given HV. We measured the attenuation length for several counters for different HV (from 1620 to 1750 V) obtaining a value of 92-95 cm attenuation length (see figure7).

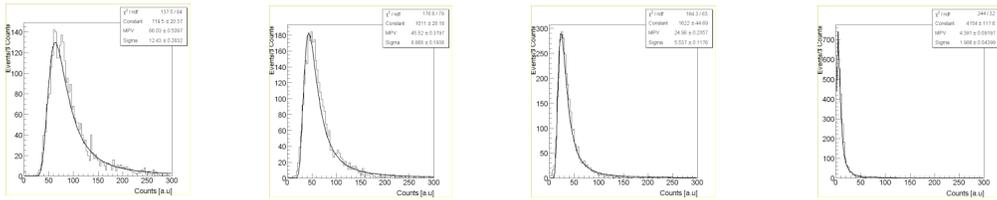


Fig. 6 Collected charge distribution in ADC counts. The MPV distributions are fitted to a Landau curve. At HV = - 1700 V, fixing the hodoscope trigger at 21 cm from the PM, the MPV is 66.03 ± 0.5 (see two plots left). Placing the hodoscope at 46.0 cm the value is 45.52 ± 0.37 , see top right plot. The MPV decreases drastically if we measure the collected charge when the trigger hodoscope is located far from the PM: at 97cm, MPV= 24.98 ± 0.23 , at 250cm, MPV= 4.38 ± 0.09 (See two plots right).

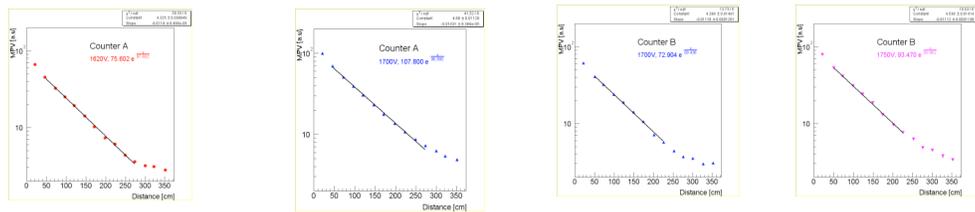


Fig. 7 Attenuation length calculation. The plots show the collected charge (in MPV) vs distance of the trigger hodoscope to the counter PM. For counter A, fitting the MPV distribution to $A=75.602 \lambda = 87.062$ the attenuation length is 87.69 cm at 1620 V and 97.0 cm at 1700 V. (see two left plots). Similar results are obtained for the counter B, as we can see in two right plots.

Based on the results obtained by the performance measurements of these counters, mainly the attenuation length and low detection efficiency for regions far from the PM position, we propose to reduce the length of the DELPHI counters. What we suggest is we could get uniform (high) efficiency detection along the length of the doublet if we cut in half the plastic scintillator counters, so that their effective area is of 195.0 cm times 19.7 cm (See figure 2).

Figure 8 shows the measurement of the efficiency for a doublet counter with the shorter length. The efficiency became higher than 90% along the whole counter length. This is the kind of scintillator counter that we want to distribute all over the upper faces of the ALICE magnet.

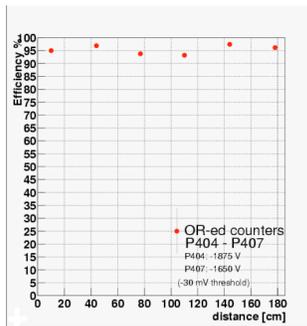


Fig. 8 Efficiency vs. distance for a doublet with reduced length.

ACORDE simulation work

In this part we present some results about the geometrical representation of the ALICE cavern, the calculation of the energy cut-off of (atmospheric) muons reaching the ALICE magnet and the corresponding angular distribution of the flux. We generate muons at the surface level, pointing to the ALICE Interaction Point (IP), with a uniform angular distribution and a parametric distribution function for their initial momentum. We use a GEANT- AliRoot interface code to propagate muons through 30 m of molasses material above ALICE. Because the ACORDE scintillator array will work as the ALICE cosmic ray detector, we calculate the detection efficiency for a single atmospheric muon using the proposed ACORDE scintillator counter array.

In order to obtain the flux of atmospheric muons is important to have a good representation of the geometry of the cavern as well as of the volume and chemical composition of the rock material covering the cavern and then propagate the energetic atmospheric muons through the rock material above the ALICE cavern.

About the rock material we use the information provided by previous studies of the density and composition of the Sub-alpine molasses above the cavern [7]. Details of the geometric dimensions of the cavern, including position of the three shafts, stairs, space between walls, floor, ceiling and some other civil constructions, can be found in the CERN general layout architecture planes (LHC ring, Point 2). With this information in hand, we produce a GEANT 3 geometric representation of the ALICE cavern, which is shown in figure 9 together with the location of the detector and some civil engineering details.

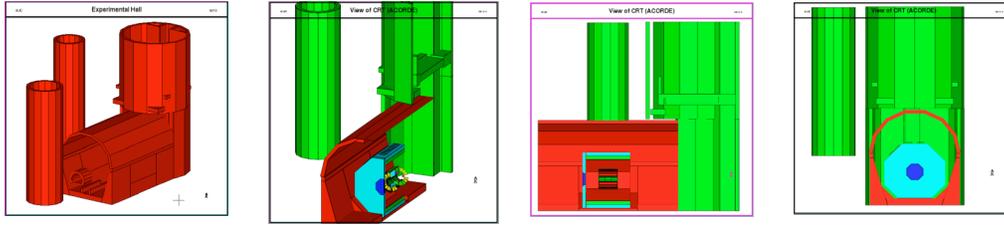


Fig. 9 Geometric details of the ALICE cavern, using a GEANT 3 framework. First left picture shows the molasses volume, three shafts and ALICE hall. The wider shaft is labeled as PX24 while PM25 is the nearest shaft to ALICE. Second picture shows a transversal view of the previous one. The rest figures show the front and side view of the ALICE hall, including the position of the ACORDE scintillator array, the octagonal shape of the magnet and the TPC detector

To study the characteristics of the atmospheric muon flux at the ALICE hall and the response of the ACORDE scintillator array we have developed an AliRoot module, named CRT, to simulate the transport of muons, crossing 30 m of molasses rock and reaching the ALICE detector. The simulation work also includes the calculation of the detection efficiency in our scintillator array.

Our CRT code is now at the AliSoft CVS repository. There we included a macro to generate muons, with our own particle generator. The CRT module includes two detector geometry classes, AliCRTv0 and AliCRTv1. Both classes contain the 3 access shafts in the ALICE site, and the composition of the molasses above the ALICE hall. AliCRTv1 was specifically written to study the energy cut-off of atmospheric muons in the rock above ALICE, that means that with this version only the CRT and some specific parts of few detectors (HMPID, TPC) can be used during

the simulation, while AliCRTv0 can be used to study the full response of these detectors when atmospheric muons reach them.

Muons, with uniform azimuthal angular distribution at ground level were generated according to the parametrization of the flux of atmospheric muons as a function of the initial momentum and zenithal angle taken from a recent compilation of high energy atmospheric muon data at sea level [8] (see figure 10). Figure 11 shows the angular distribution (zenithal angle vs azimuthal angle) of muons, generated at surface level and pointing to the Alice-IP, that reach the upper hemisphere of the magnet. The two bumps clearly seen in this plot correspond to muons penetrating through the PX24 and PM25 shafts arriving at a slanted azimuthal angle ~ 30 at the CRT. The third shaft is not very well seen because muons crossing this region do not reach the ALICE hall.

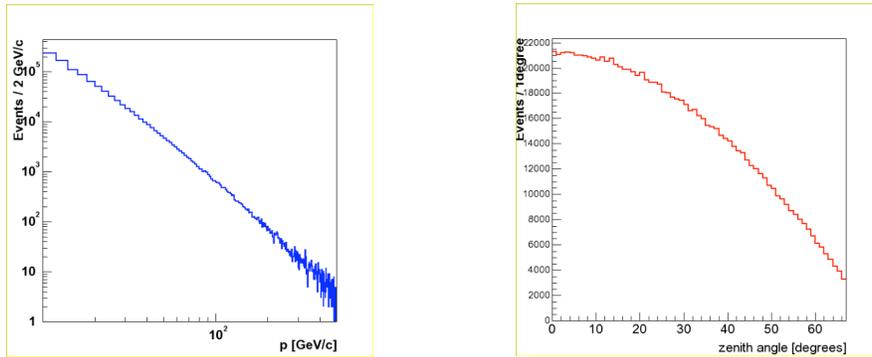


Fig. 10 Initial momentum (left) and zenith (right) distributions of the generated muons

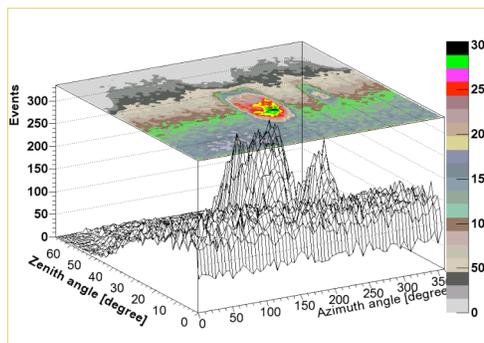


Fig. 11 Angular distribution (zenithal angle vs azimuthal angle) of atmospheric muons reaching the ALICE hall.

In relation with the natural energy cut-off for atmospheric muons reaching the ALICE cavern. Figure 12 shows the simulated energy loss of muons, crossing 30 m of molasses material. In this figure it is possible to see also two bumps (almost no energy loss) at azimuthal $\phi = 180$ and 270 degrees, considering $\phi = 0$ at beam direction and counting clockwise, where the two shafts are located. This figure was obtained from the simulation of the ALICE cavern and the rock material composition above the cavern (see Fig. 9). Figure 13 shows the energy loss as a function of the zenithal angle.

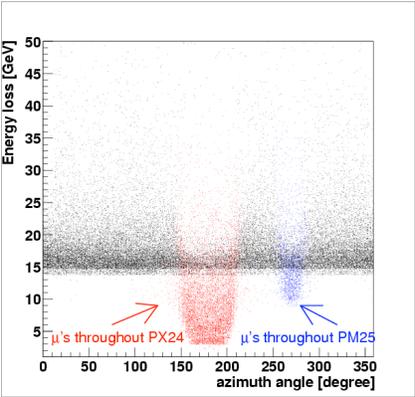


Fig. 12 Angle ϕ vs energy loss distribution of atmospheric muons reaching the ALICE cavern. The distribution of generated muons at surface level follows an exponential function. Dots in red show the muons that crossed throughout the shaft PX24 and the dots in blue, muons that went throughout the shaft PM25.

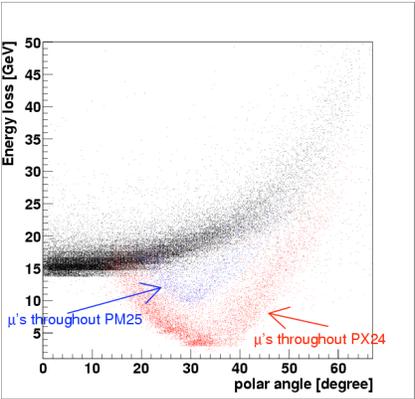


Fig. 13 Energy loss of (atmospheric) muons vs (initial) zenithal angle.

Muons crossing the rock change the momentum and direction that have at ground due to multiple scattering. This introduces an uncertainty in the evaluation of the flux of muons that has to be added to the errors of the tracking. The calculation of this error is under development. Given the performance of the plastic scintillator material available, the ALICE TPC acceptance and its high tracking resolution, we consider that it is not necessary to cover the whole area of the upper faces of the magnet to be able to reconstruct atmospheric muon events. It is still under consideration the minimal amount of counter modules necessary to have a good reconstruction of very high multiplicity muon events. The scintillator counter array that we propose to install is shown in Fig. 1. There, we will have 60 doublets (120 signal channels) of scintillator counters, with 20 doublets on each of the three magnet upper faces. Certainly, this amount of plastic scintillator material would be enough to put working ACORDE as the ALICE cosmic ray trigger. We have calculated the geometrical efficiency (number of the muons we are able to detect with respect to those which hit the magnet).of the proposed scintillator array. Taking into account the atmospheric muon flux at the ALICE hall and the ratio $A1/A2$ where $A1$ is the effective area of ACORDE and $A2$ is the area of the three upper faces of the magnet. We obtained a distribution of the geometrical efficiency in terms of the momentum of the muons in the ALICE hall, as shown in figure 14 the geometric efficiency is 7.86 %.

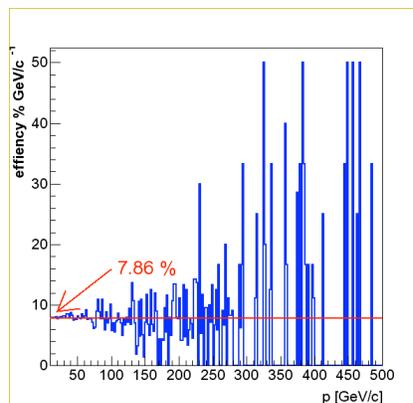


Fig. 14 Geometrical efficiency of the array (atmospheric muons) vs muon momentum at the ALICE hall.

Electronics for the trigger system

The trigger system is based on a set of coincidence and control electronic modules to deliver a 25 ns pulse trigger to the Central Trigger Processor. Each coincidence

module will analyze the signals from 50 scintillators. If one of the coincidence modules reports a hit, then the control module will generate a level zero trigger signal within a time window of 450ns (including electronics, PM, and cable length delay), shorter than the 500ns upper limit, required by the Central Trigger Processor system (CTP). The coincidence and control modules will be in synchronization with the LHC clock. What follows is a brief explanation of the preliminary trigger system for ACORDE. The signal coming from each scintillator is connected to the input of a discriminator. The output of the discriminator will be connected to a D Flip-Flop to synchronize each scintillator signal with the LHC clock, this clock signal is received through a TTCrx chip. The coincidence between the two scintillators in the same module is done by means of a AND gate. Each output of the AND gates are connected to an OR gate to generate the Level 0 trigger signal. See figure 15.

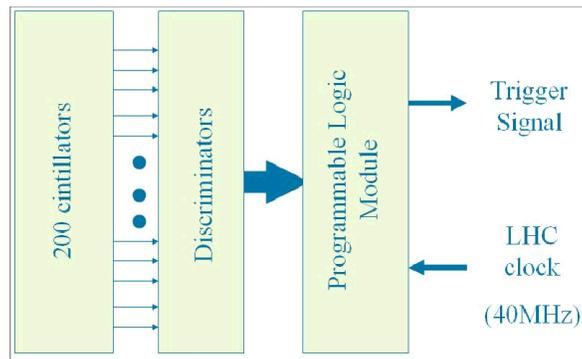


Fig. 15 General concept of the preliminary design of the cosmic ray triggers electronics.

We divide this system in two parts (see figure 16), the first uses four boards (called coincidence modules) to produce a sub-trigger signal for each fifty channels, giving the possibility to accept up to 200 channels in total. The second part consists in a board (called control module) to supervise the other four boards. This module will check the sub-trigger signal for each coincidence module, if some of them fires then the control module will produce a 25 ns pulse to provide the cosmic ray Level 0 trigger signal. Also, this module provides 8 bits to set the voltage threshold in each coincidence module through the DAC. This device is used to provide a voltage threshold between -150mV to -30mV.

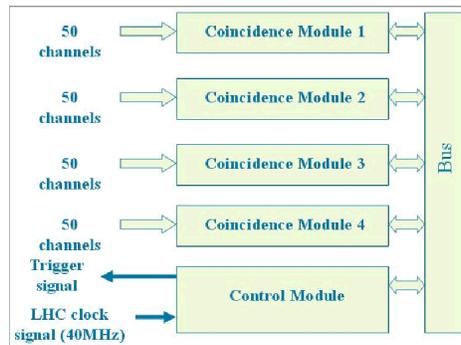


Fig. 16 Coincidence and control electronic modules synchronized to the 40 MhZ LHC clock.

The coincidence modules use MAX9203 chip to discriminate the scintillator signals. Each discriminator output is connected to a D Flip-Flop to synchronize all the channels with the LHC clock. We use a AND gate to produce the coincidence signal between the two PM signals of each ACORDE scintillator module. All the AND gate outputs are connected at the input of an OR gate to produce the sub-trigger signal. The control module receives the four sub-trigger signals from the BUS that connect the five modules. We manage the logic coincidence using an Altera FPGA EPM7256. If a sub-trigger fires then the control module will send a 25ns pulse to the CTP indicating a comic ray Level 0 trigger. This trigger pulse will have a LVDs format.

The latency of this electronics is 75 ns.

Integration into ALICE

In November 3th 2003, the necessary material to construct the ACORDE scintillator panels was sent to Mexico. Boxes with (4 m. long) scintillators, PMs, optic guide and shielding cages were shipped by sea from CERN/Meyrin to Mexico City. We will build 60 ACORDE panels as the ones described in the previous section (See figure 3). The plan is to construct and characterize these scintillator panels, expecting to ship them back to CERN by December, 2004.

We will need a metallic structure to support the panels on the magnet.

We have already contacted the people responsible for the ALICE detector cabling and racks to save space for our scintillator array necessities.

Referencias

- [1] A. C. et al., *The UAI detector as possible cosmic ray device*, Proc. 17th Int. Cosmic Ray Conf., Paris, **10**, 401, 1981
- [2] C. Taylor et al., *CosmoLep, an underground cosmic ray muon experiment in the LEP ring*, **CERN/LEPC 99-5, LEPC/P9**, 1999.
- [3] V. Avati et al., *Cosmic multi-muon events observed in the underground CERN-LEP tunnel with the ALEPH experiment*, **CERN EP/2000-152**, 2000.
- [4] ALICE Collaboration, ALICE Physics Performance Report, **CERN/LHCC 2003-049**
- [5] O. Adriani, et. al. (L3 + C Collaboration), NIMA 488, (2002) pp. 209-225.
- [6] R. I. Dzhelyadin, et al., DELPHI Internal Note 86-108, TRACK 42, (1986), CERN.
- [7] C. Richards-Serre, Technical Report CERN 71-81, 1971.
- [8] T. Hebbeker, C. Timmermans, *A Compilation of high energy atmospheric muon data at sea level*, Astroparticle Physics, **18**, 107-127, 2002.

Síntesis y caracterización de partículas esféricas de TiO₂ de tamaño nanométrico

Mou Pal¹, J. García Serrano², J.P. Sebastián³, P. Santiago⁴, U. Pal²

¹*Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Morelos, México.*

²*Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, Puebla, Pue. 72570, México*

³*Centro de Investigación en Energía, UNAM, Temixco, 62580 Morelos, México.*

⁴*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., 01000 México D.F., México.*

Resumen

Se sintetizaron partículas de TiO₂ esféricas y de tamaño nanométrico mediante la hidrólisis del glicolato de titanio y un tratamiento térmico posterior a diferentes temperaturas. El tamaño de las partículas ha sido controlado a través de la proporción del precursor y solvente. Se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido para estudiar la forma, tamaño y morfología de las partículas. El efecto del tratamiento térmico en la formación de TiO₂ ha sido estudiado por la técnica de absorción infrarroja (IR).

Introducción

En años recientes el dióxido de titanio ha sido motivo de atención de numerosas investigaciones debido a su potencial para aplicaciones tecnológicas tales como: catálisis, fotocátalisis, sensores de gas y para conversión de energía solar en celdas solares [1]. En el año de 1990, Grätzel y colaboradores desarrollaron una celda solar formada por películas de TiO₂ sensibilizadas por el *dye* (DSSC) con una alta eficiencia de conversión de energía (poco más de 10%) [2, 3]. Desde entonces el interés en la preparación y caracterización de TiO₂ nanocristalino ha crecido considerablemente. Para optimizar la eficiencia del DSSC es muy importante controlar la morfología, tamaño y la dispersión de las nanopartículas de TiO₂.

En la presente investigación preparamos partículas de TiO₂ con tamaño nanométrico y en forma esférica con una distribución de tamaño relativamente menos disperso (15-25%). La forma, morfología y distribución del tamaño de las partículas ha sido estudiado por la técnica de microscopía electrónica del barrido. El efecto de la temperatura de tratamiento en la formación del TiO₂ ha sido estudiado por la técnica de espectroscopía infrarroja.

Propiedades físicas de TiO₂:

El TiO₂ es un semiconductor tipo *n* con estructura cristalina tetragonal y de color blanco o ligeramente amarillo. Su peso molecular es 79.9 g/mol con punto de fusión de 1830-1850 °C y punto de ebullición 2500-3000 °C. El dióxido de titanio es insoluble en agua.

El TiO₂ está comercialmente disponible en dos fases cristalinas: La anatasa con densidad de 3.5 g/cc, ancho de banda E_g = 3.2 eV, constante dieléctrica de 80 e índice de refracción de 2.5. Por todas estas propiedades, la fase anatasa del TiO₂ se considera un candidato ideal para la fabricación de fotoelectrodos en celdas solares [4]. Por otro lado la fase rutilo tiene una densidad de 4.2 g/cc, ancho de banda E_g = 3.0 eV e índice de refracción de 2.9. Esta fase se ha usado ampliamente como pigmento blanco por tener buenos efectos de dispersión lo cual protege a los materiales de los rayos ultravioleta [5].

Experimentos

La síntesis del TiO₂ se llevó a cabo a través de la formación de un complejo intermediario llamado glicolato de titanio. A diferencia de otros alcóxidos de titanio los cuales son muy susceptible a la humedad (se hidrolizan fácilmente al exponerse al aire formando un precipitado blanco), los precursores de glicolato de titanio son mucho más resistente a la hidrólisis.

Paso 1: Síntesis de glicolato de titanio:

En un matraz erlenmeyer de 250 ml se adicionó 0.08 M de butóxido de titanio (97 %, Aldrich) y 4 M de etilenglicol (Baker) bajo atmósfera de nitrógeno. La solución se dejó durante 8 horas en agitación constante a temperatura ambiente. Después de este tiempo a la mezcla se le agregó acetona (Baker, 0.3% de agua) en una proporción volumétrica de 1:10 manteniendo una agitación vigorosa por 15 minutos. Inmediatamente se obtuvo la formación del precipitado de glicolato de titanio, el cual fue filtrado y lavado varias veces con agua destilada para eliminar el etilenglicol de la superficie de las partículas del glicolato de titanio. La reacción química que se llevó a cabo fue la siguiente:



Paso 2: Formación del TiO₂:

La formación del TiO₂ se llevó a cabo mediante el tratamiento térmico del glicolato de titanio en aire para eliminar el agua absorbida en las muestras y para la formación del óxido. Las muestras fueron tratadas a las temperaturas de 400, 550, 700 y 850 °C en un horno tubular (cuarzo) con control de la

temperatura durante 2 horas. Las muestras de TiO_2 tratadas a diferentes temperaturas fueron caracterizadas mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de absorción infrarroja (IR).

Resultados y discusión

En la Fig. 1 se muestran las imágenes de SEM de partículas de glicolato de titanio antes y después del tratamiento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$. En las muestras sin tratamiento térmico, observamos la formación de nanopartículas de glicolato de titanio de forma esférica y de tamaño promedio de 352 nm . Después del tratamiento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (2 horas) el tamaño promedio de las partículas disminuye considerablemente a un tamaño promedio de 278 nm , esto es debido a la pérdida de agua y a la descomposición química del glicolato de titanio. Las imágenes también muestran que la morfología esférica de las partículas se conserva durante el tratamiento térmico. Encontramos que algunas de las partículas se unen formando grandes agregados. La morfología esférica de las partículas de TiO_2 sugiere que éstas pueden ser utilizadas como bloques de construcción en la fabricación de cristales fotónicos.

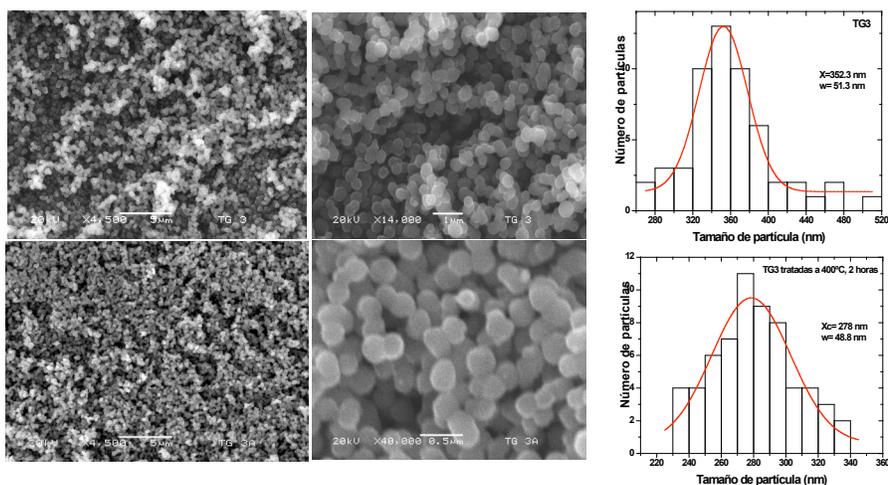


Figura 1. Imágenes de SEM de nanopartículas de glicolato de titanio sin tratamiento térmico (arriba) y después del tratamiento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (abajo) y su correspondiente distribución de tamaño.

La Fig. 2 presenta los espectros de absorción IR de las muestras sin tratamiento térmico y tratadas a diferentes temperaturas. En el espectro de la muestra sin tratamiento térmico se observa una banda de absorción alrededor de 3400 cm^{-1} correspondiente al modo de vibración elongación del O-H del agua y la banda correspondiente al modo deformación del O-H del agua se observa en 1640 cm^{-1} [6]

La banda correspondiente al modo elongación (*stretching*) del O-H del etilenglicol que comúnmente se encuentra alrededor de 3350 cm^{-1} [6] en nuestro caso se encuentra traslapada con la absorción de agua, observándose una banda bastante ancha y asimétrica. La banda localizada en 1072 cm^{-1} fue asignada al modo de vibración de elongación (*stretching*) de C-O del etilenglicol. Finalmente se observa una banda alrededor de 612 cm^{-1} [6] correspondiente a la vibración del enlace Ti-O en glicolato de titanio.

En los espectros IR de las muestras tratadas a temperaturas de 400, 550, 700 y $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, se observa que la intensidad de las bandas del O-H del agua y del O-H y C-O del etilenglicol disminuye con el progresivo aumento de la temperatura de tratamiento. Por otro lado, se observa un ensanchamiento de la banda de absorción correspondiente al enlace Ti-O con el aumento desde temperatura ambiente hasta $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Además por encima de esta temperatura se observa un corrimiento de la banda hacia menores números de onda. Tal efecto puede atribuirse a la absorción de Ti-O en la fase de anatasa, la cual se encuentra traslapada con la banda de Ti-O en fase amorfa.

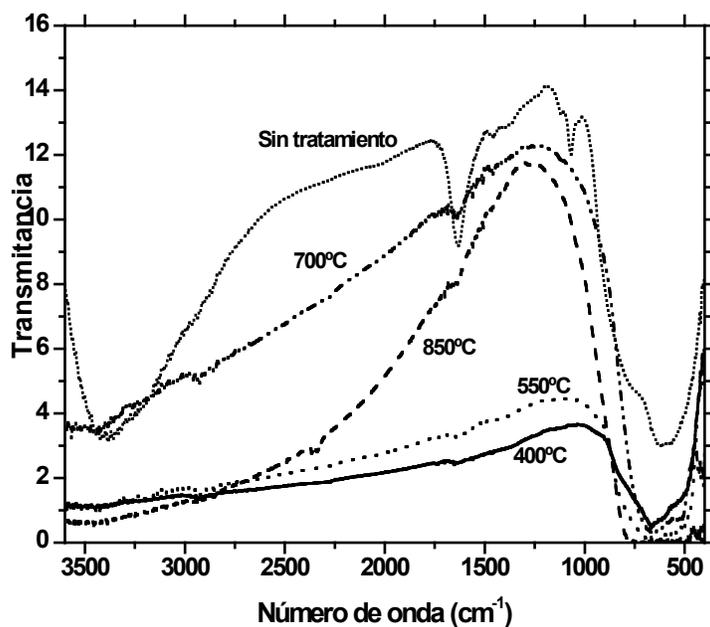


Figura 2. Espectro IR de glicolato de titanio

Conclusiones

Se crecieron nanopartículas de TiO₂ de forma esférica mediante la formación de glicolato de titanio y su hidrólisis. El tamaño de las partículas depende fuertemente de la concentración de glicolato en acetona. Mediante el tratamiento térmico a altas temperaturas, aparte de la disociación del compuesto de glicolato y la formación del óxido de titanio, se produce un cambio en la cristalinidad, fase estructural y tamaño de las partículas.

Agradecimientos

Agradecemos al CONACyT (Proyecto: CIAM-CONACyT 42146) y a la BUAP por sus apoyos para la realización de este trabajo.

Referencias

- [1] Harish Parala, Anjana Devi, Raghumandan Bhakta and Ronald A.Fischer, *J. Mater. Chem.*, **12** (2002) 1625-1627
- [2] B. O'Reagan, M. Grätzel, *Nature* **353** (1991) 737.
- [3] M.K. Nazzerruddin, A. Kay, I. Podicio, R. Humphy-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 6382.
- [4] A. Kay, M. Grätzel, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **44** (1996) 99-117.
- [5] Kim et al, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, No. 4, (1999) 927-932.
- [6] Xuchun Jiang, Thurston Herricks, Younan Xia, *Adv. Mater.*, **15**, No. 14 (2003), 1205-1208.