

Revista cubana de Física

Sociedad Cubana de Física
Facultad de Física, Universidad de La Habana



La Revista Cubana de Física (*RCF*), publica artículos originales de investigación, revisión y divulgación en el campo de la Física.

Editor

María Sánchez Colina
Facultad de Física,
Universidad de la Habana 10400
San Lázaro y L, Vedado
Ciudad de la Habana. Cuba
maruchy@fisica.uh.cu

Editores asociados

Víctor Fajer Ávila
Ernesto Altshuler
Augusto González
Oscar Díaz Rizo
Roberto Mulet
Arnaldo González

Edición formato electrónico

Arnaldo González
arnaldo@fisica.uh.cu

Instrucciones a los autores

1. Los manuscritos enviados a la RCF son contribuciones originales que no están bajo la consideración de otra revista. Deben ajustarse a las instrucciones y formato de la plantilla que se proporciona, a descargar del sitio www.fisica.uh.cu/biblioteca/revcubfi/index.htm usando cualquier versión de Microsoft Office Word. Hay un formato para artículos/revisiones y otro para divulgación, con instrucciones que difieren, contenidas en el cuerpo de la plantilla, **que debe ser leído detenidamente** para evitar retrasos posteriores. *Los manuscritos que no se ajusten a las especificaciones de la plantilla serán devueltos sin iniciar proceso.*
2. También es posible solicitar el envío de la plantilla por correo electrónico al editor correspondiente.
3. La revista publica artículos de tres categorías (a) de revisión, conciliados previamente con el Consejo Editorial, con una extensión máxima de 10 páginas; (b) de investigación, con un máximo de 6 páginas; (c) de divulgación, con extensión no mayor de 6 páginas.
4. Se aceptan artículos en español e inglés.
5. El procedimiento de arbitraje consta de un sólo paso. El Comité Editorial, oído el criterio de los árbitros, aceptará o rechazará el artículo de forma definitiva. En caso de aceptación, y de acuerdo al arbitraje, el artículo podrá ser remitido al autor para correcciones.
6. Enviar el manuscrito, preferentemente por correo electrónico, a rcf@fisica.uh.cu o por correo ordinario (en este caso dos copias + copia en formato electrónico en diskette ó CD) a la dirección que aparece mas abajo:
Editor Revista Cubana de Física
Facultad de Física
Universidad de la Habana
San Lázaro y L, La Habana 10400
Cuba.

- Epitaxia a capas atómicas de semiconductores II-VI por sublimación isotérmica a distancia cercana**
O. de Melo y E. M. Larramendi 3
- La aproximación LDA+U en sus versiones: HMD, SIC, AMF(DFT) y ¿una cuarta versión la LDA+U(d+p)?** E. Chigo y J. F. Rivas 12
- Effective properties of periodic or non-periodic multilayered thermopiezoelectric composites**, E. García Santoyoa, L. Cortés Carrasqueroa, R. Martínez Rosadob, Federico J. Sabinac, R. Rodríguez Ramosa, J. Bravo Castillero 20
- Determinación del espesor e índice de refracción de capas delgadas epitaxiales de $CdxZn(1-x)Se$ a partir de espectros de reflectancia**, L.O. Martínez, Erick M. Larramendi y Osvaldo de Melo, 25
- Utilidad de la espectroscopia de impedancias para la determinación de la composición corporal en humanos**, A. Peláiz, E. Barranco, O. García, I. González y Ch. Magrans-Buchc; 30
- Efecto del cromo (Cr) sobre las propiedades eléctricas en el sistema PZT modificado con estroncio y cromo**, J. Costa Marrero, A. Suárez-Gómez, J. M. Saniger Blesaa y F. Calderón-Piñar35
- Investigación all-electron de la estructura electrónica de sulfuros de actínidos XS (X=Th, Pu)**
E. Chigo y J. F. Rivas,39
- Comparación de los procesos reactivos y de relajación vibracional en las colisiones de OH con O2 vibracionalmente excitados; implicaciones atmosféricas**, Y. Guerrero y J.D. Garrido, Dpto. de Física General y Matemáticas,45
- Estudio de la predisociación vibracional del complejo $NeBr_2(X, v = 1)$** , M. L. González, W. Arbelo González y J. Rubayo Soneira,54
- Modified PZT ferroelectric ceramics for fetal heart sensors**, M. D. Durruthy-Rodríguez, A. Jiménez-Cañas, O. Sánchez-Casals, L. D. Pérez-Fernández, A. Peláiz-Barranco, F. Calderón-Piñar y L. Leija-Salas,62
- Objetos compactos y campos magnéticos intensos**, A. Pérez, D. Manreza y A. Ulacia Rey,66

Epitaxia a capas atómicas de semiconductores II-VI por sublimación isotérmica a distancia cercana

O. de Melo y E. M. Larramendi

Facultad de Física, Universidad de La Habana, omelo@fisica.uh.cu

Recibido el 4/06/2006. Aprobado en versión final el 1/12/2006

Resumen. En este trabajo se reportan los resultados obtenidos en el crecimiento auto-regulado de semiconductores del tipo II-VI usando la sublimación a corta distancia. Lo que distingue el uso de este método es en primer lugar el hecho de que la sublimación ocurre a partir de fuentes elementales a las cuales se expone el substrato alternativamente y en segundo que todo el sistema se encuentra a la misma temperatura. Es esta última condición la que garantiza el mecanismo de autorregulación. En efecto, en condiciones isotérmicas, la fuerza motriz del crecimiento puede ser únicamente la diferencia de composición entre fuente y superficie de crecimiento. Una vez eliminada esta diferencia, el crecimiento se detiene. Con este método se han obtenido capas de los compuestos ZnTe y, CdTe y de las aleaciones $Zn_xCd_{1-x}Te$. Se discuten en el trabajo la influencia de los diferentes parámetros en los mecanismos de regulación. Así mismo se analiza la influencia del uso de diferentes gases de transporte. Las capas obtenidas son epitaxiales como se concluye del análisis de los patrones de difracción de electrones y de Rayos X y también de las imágenes de Microscopía Electrónica de Alta Resolución. La razón de crecimiento en término de monocapas por ciclo varía en dependencia de los tiempos de exposición a las fuentes elementales y de otros parámetros de crecimiento. Esta dependencia es discutida ampliamente en el trabajo.

Abstract. In this work, the results on the self regulated growth of II- VI semiconductors using the Closed Space Sublimation technique are reported. The main features of the method are: i) the sublimation occurs by exposing the substrate to elemental sources alternately; ii) the whole system is at the same temperature. This last condition warrants the self regulation mechanism. In fact, in isothermal conditions, the driving force for the growth can only be due to the difference in composition between the source and the growth surface. Once that difference is eliminated, the growth stops. With this method, films of ZnTe, CdTe compounds and $Zn_xCd_{1-x}Te$ alloys have been obtained. The influence of different parameters in the regulation mechanism is discussed, as well as the use of different transport gases. Epitaxial films were obtained as can be concluded from x- Rays and electron diffraction patterns as well as from high resolution electron microscopy images. The growth rate in terms of monolayers per cycle varies depending of the exposure times and other growth parameters. This dependence is discussed in this work.

Palabras clave. Semiconductors 61.82.Fk, Adsorption 68.43.-h, Vapor Phase Epitaxy 81.15.Kk, Thin layers 28.45.Mp

1 Introducción

Uno de los regímenes adecuados para la obtención de materiales de dimensiones nanométricas es la autorregulación. Es característico de este régimen que en algún momento del proceso de formación de un cristal sólido,

el crecimiento del mismo cesa, aún cuando la superficie de crecimiento se mantenga en presencia del material fuente. De esta manera se puede obtener un control preciso de las dimensiones sin necesidad de mecanismos complicados de control de flujos. Uno de los regímenes de autorregulación es el que se ha dado en llamar Epi-

taxia a Capas Atómicas (ECA). En este caso, una de las dimensiones del material crecido es controlada a partir de la autorregulación y se pueden crecer capas muy delgadas con un control muy preciso del espesor. Diversas técnicas de crecimiento de capas delgadas han sido usadas para obtener el régimen de ECA.¹⁻⁹ La más común de estas técnicas es la Epitaxia de Haces Moleculares.²⁻⁵ En ella los materiales a depositar son evaporados en una cámara a muy alto vacío (alrededor de 10^{-10} Torr). En el caso de esta técnica de no equilibrio, el mecanismo de autorregulación es un parámetro cinético llamado coeficiente de pegado.² Para un rango dado de temperatura del sustrato, el coeficiente de pegado de un elemento dado es 1 si la superficie no está completamente cubierta con el elemento y 0 si la superficie está cubierta. Fuera de este rango de temperaturas o bien el crecimiento no se produce pues el coeficiente de pegado es 0 para cualquier recubrimiento (a temperaturas elevadas) o bien el elemento crece indefinidamente mientras la superficie esté expuesta a él (a bajas temperaturas). En este trabajo se presentan los resultados del uso de una técnica novedosa, que permite alcanzar regímenes autorregulados del tipo de la epitaxia a capas atómicas.¹⁰⁻¹⁸ La técnica es relativamente económica y fácil de implementar.

2 Epitaxia a capas atómica

La epitaxia a capas atómicas^{2, 19} se basa en la obtención secuencial de estados estables y auto-controlados de la superficie de crecimiento. Esto se logra al aplicar los reactantes de forma seriada, en condiciones donde ocurra una saturación de la reacción superficial entre cada reactante y la superficie de crecimiento. Cada reacción superficial adiciona una capa monoatómica, del reactante en cuestión, sobre la superficie de crecimiento a manera de arreglo cristalino que reproduce la estructura del sustrato. De aquí el nombre del procedimiento. El término epitaxia viene del griego y significa "arreglado sobre". La razón de crecimiento (MC/ciclo) en un régimen de ALE no está sujeta al tiempo de exposición o a la magnitud de los flujos sino que está gobernada por el recubrimiento superficial de los reactantes y, consecuentemente, por la naturaleza de las reconstrucciones superficiales en el rango de temperatura de interés.

El mecanismo de autorregulación o control es la característica principal del régimen de epitaxia a capas atómicas. Éste permite esencialmente controlar el espesor de la capa del compuesto a través del número de ciclos y no del tiempo de exposición o de la magnitud de los flujos. Además, la lentitud del proceso permite el acomodamiento de los átomos en las posiciones cristalinas adecuadas y por ende la obtención de materiales epitaxiales e interfaces de gran calidad. Estas ventajas hacen a la ALE muy atractiva para el crecimiento de heteroestructuras complejas, super-redes y aleaciones semiconductoras a capas atómicas. Antes de los experimentos descritos en este trabajo, estas facilidades sólo habían sido explotadas utilizando equipamientos de

altísimo costo como el de Epitaxia de Haces Moleculares (MBE) y la Deposición Química del Vapor asistida con Compuestos Metalorgánicos (MOCVD).

3 Epitaxia a capas atómicas por sublimación isoterma a distancia cercana

Algunas de las técnicas de crecimiento de transporte químico de fase vapor emplean la *configuración de sublimación a distancia cercana*. Las capas son depositadas a partir de la sublimación del compuesto que se quiere crecer, en un ambiente cerrado con el menor volumen posible con el objetivo de facilitar el transporte de los vapores entre la fuente y el sustrato. En ocasiones la distancia fuente - sustrato cambia por cuestiones prácticas relacionadas con la obtención de un perfil adecuado de temperatura. En el modo tradicional de esta técnica: La fuente y el sustrato son colocados a una distancia muy pequeña, con la fuente a una temperatura mucho más alta que el sustrato. Generalmente, tanto la fuente como el sustrato son del mismo material y es la diferencia de temperaturas la fuerza motriz del crecimiento. Si se utilizase una configuración de sublimación a corta distancia en condiciones isotérmicas uno podría esperar que, desde el punto de vista termodinámico, el crecimiento no ocurriría. Una o unas pocas capas atómicas del compuesto fuente sobre el sustrato (de otro material) serían suficientes para inhibir el crecimiento, al alcanzarse la igualdad de potenciales químicos (presiones de vapor) entre la fuente y la capa sobre el sustrato. Por lo que se necesita algo más para que el crecimiento ocurra en estas condiciones. Sin embargo, hay reportes de crecimientos de soluciones sólidas de HgCdTe, HgCdSe y HgCdSeTe sobre sustratos de CdTe²⁰ utilizando esta configuración en condiciones isotérmicas. El crecimiento ocurre, pues conjuntamente con el depósito se produce la interdifusión de la capa con el sustrato, obteniéndose una capa con menor contenido de Hg y mayor contenido de Cd que la fuente y por ende con menor presión de vapor.

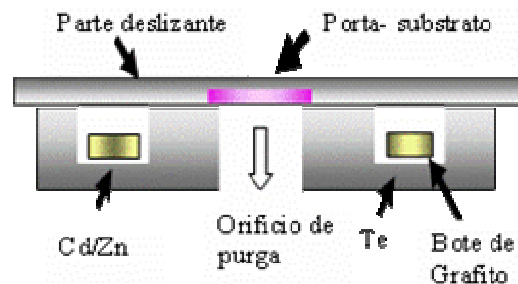


Figura 1. Esquema simplificado del sistema de crecimiento empleado. Todo el sistema se coloca en un ambiente isotérmico dentro de un horno.

En el procedimiento que se presenta en este trabajo se aprovecha el hecho que los elementos químicos puros tienen mayor presión de vapor que el compuesto químico que conforman. El sistema utilizado se muestra en la

Fig. 1. Los compartimentos separados para las fuentes elementales y el agujero para la purga de vapores fueron diseñados para evitar la impurificación (mezcla) entre las fuentes. La parte deslizante, además de servir como soporte del sustrato, permite su exposición secuencial a las fuentes elementales manteniendo la configuración de distancia cercana sobre las fuentes elementales. Debido a la condición isotérmica del sistema, es de esperar que la única fuerza motriz del crecimiento sea la diferencia de presiones de vapor entre la fuente elemental y la superficie de crecimiento. Diferencia que sólo existe cuando hay una diferencia de composición, o sea cuando la superficie de crecimiento todavía no está cubierta por el elemento en exposición. Una vez que se cubre completamente (al menos por una capa atómica estable del elemento), fuente y superficie de crecimiento son exactamente iguales y desaparece la fuerza motriz, deteniéndose el crecimiento con recubrimiento superficial del elemento estable. Sin embargo, al colocar el sustrato sobre el agujero de purga cambia la configuración de equilibrio termodinámico de la cámara de crecimiento y por ende se ve afectada la estabilidad de la superficie de crecimiento. En estas condiciones la obtención de un nuevo estado superficial estable determinará la presencia de un mecanismo de autorregulación, esencial para la obtención de un régimen de epitaxia a capas atómicas.

El procedimiento de crecimiento se puede realizar de forma aditiva, ya que la exposición del sustrato a las fuentes elementales es secuencial. Un ciclo de crecimiento finaliza una vez que el sustrato es expuesto a todas las fuentes elementales empleadas en secuencia. Repitiendo el ciclo varias veces puede obtenerse una capa del material (compuesto por los elementos utilizados) de espesor proporcional a la cantidad de ciclos efectuados. De este modo el espesor de la capa puede calcularse multiplicando el número de ciclos por el espesor del material incorporado sobre el sustrato en un ciclo. Si la cantidad de material incorporado es independiente del tiempo de exposición a las fuentes elementales y del tiempo de purga, se dice que el crecimiento es auto-regulado y sigue un régimen de epitaxia a capas atómicas. En nuestro caso, el mecanismo de autorregulación esperado está basado en las presiones de vapor de un sistema en cuasi-equilibrio (que determina la incorporación de material a la superficie sobre las fuentes elementales) y a la existencia de estados estables de los recubrimientos de cada elemento a presiones de vapores nulas de los constituyentes (estado que se obtiene por desorción sobre el agujero de purga); y no en el coeficiente de pegado (adsorción) como en el caso de los sistemas de no-equilibrio (MBE y CVD). A este modo de crecimiento se le denominó ICSSE (siglas de su denominación en inglés: "Isothermal Closed Space Sublimation and Epitaxy").

4 Modelo de difusión de los vapores elementales en presencia de un gas inerte

Para evaluar el tiempo necesario para depositar una monocapa de un elemento en un sistema del tipo de sublimación a distancia cercana se puede proceder del siguiente modo.

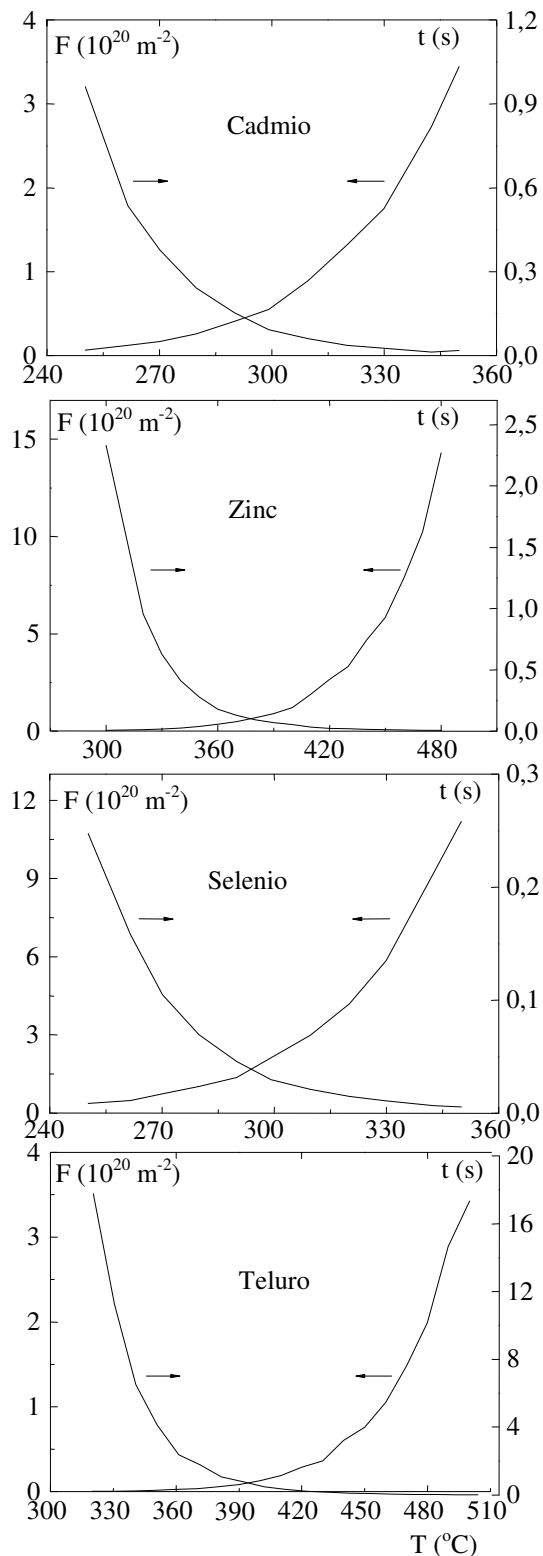


Figura 2. Dependencia del flujo y del tiempo de crecimiento de una monocapa para algunos elementos componentes de los semiconductores II-VI.

El flujo de vapor de la fuente hacia el sustrato puede calcularse según la ley de Fick:

$$F = -D \frac{dN}{dx},$$

donde D es el coeficiente de difusión de la especie a considerar en el gas, N es la concentración de la especie y x es la coordenada vertical medida a partir de la superficie de la fuente. Al ser la distancia d entre fuente y sustrato muy pequeña podemos sustituir la derivada por el cociente de las diferencias: $\Delta N/d = (N_f - N_s)/d$. Las concentraciones N en la fuente (N_f) y en la superficie de crecimiento (N_s) son las concentraciones de equilibrio. Dado que en la fuente está el elemento puro, mientras que en la superficie de crecimiento el compuesto; podemos despreciar la concentración de equilibrio del elemento en la superficie frente a la del elemento puro en la fuente. O sea, $N_f \gg N_s$. Además considerando el vapor como un gas ideal tenemos que $N_f = P_f/kT$, donde P_f es la presión de vapor de equilibrio del elemento puro de la fuente, k es la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta del sistema. De acuerdo con estas aproximaciones, el flujo puede calcularse sencillamente utilizando la expresión simplificada:

$$F = -D \frac{P_f}{kTd}$$

En esta expresión, D puede calcularse usando el modelo de esferas rígidas²¹:

$$D_A^{H_2} = \frac{2}{3\pi} \cdot \frac{1}{N_{H_2} + N_A} \cdot \frac{1}{(r_{H_2} + r_A)^2} \sqrt{\frac{kT}{\pi} \left(\frac{1}{m_{H_2}} + \frac{1}{m_A} \right)}$$

En esta expresión $D_A^{H_2}$ representa el coeficiente de difusión del elemento A en la mezcla de H_2 y el propio elemento A ; m_A es la masa del átomo del elemento en cuestión, m_{H_2} la masa de la molécula de hidrógeno; r_A , r_{H_2} los radios del átomo y de la molécula de H_2 respectivamente y N_{H_2} y N_A representan las concentraciones de H_2 y del elemento.

Una vez conocido el flujo a una dada temperatura se puede determinar el tiempo de deposición de una monocapa, τ , a partir de conocer la densidad superficial de sitios (n_s) en la estructura de que se trate y de la propia definición de flujo: $F = n_s/\tau$. En la fig. 2 se observan los flujos y los tiempos de deposición de una monocapa para algunos de los elementos utilizados en este trabajo. Estos resultados representan una guía para estimar los tiempos de exposición y las temperaturas a utilizar para crecer diferentes compuestos II-VI. A partir de estas gráficas y de algunas pruebas preliminares se escogió la temperatura de 380 °C para el de ZnTe. Esta temperatura permitió usar tiempos relativamente cortos de exposición, adecuados para tener una duración razonable de los procesos de crecimiento.

5 Crecimiento de capas epitaxiales de ZnTe por ICSSE

Un esquema simplificado del sistema de crecimiento se presenta en la Fig. 1. Para la obtención de las capas se utilizaron fuentes sólidas de Zn y Te de alto grado de pureza, y una oblea (9 x 9 mm) de GaAs(100) como sustrato cristalino. Tanto el sistema (tratamiento térmico a 600 °C) como los materiales necesarios fueron limpiados antes del crecimiento. El procedimiento es el siguiente: el material usado como fuente de Zn se trata químicamente en una solución de $H_2O : H_2NO_3$ (1:1) durante 90 s y el Te se tritura y raspa cuidadosamente. La oblea de GaAs se trata químicamente en una solución de $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O$ (5:1:1) durante 60 s, HF durante 30 s y finalmente es enjuagada en agua bidestilada. El sustrato de GaAs(100), previamente tratado químicamente, se coloca en el porta-sustrato (c, en la Fig. 1). La fuentes elementales se colocan en los orificios (a, en la Fig. 1) de forma separada (en uno el Zn y en el otro el Te). Luego se acoplan todas las piezas del bote de grafito y se colocan en un reactor por donde fluye H_2 previamente purificado (120 burbujas/min). Después del tiempo necesario (~60 min) para la evacuación de gases no deseados y la obtención de un ambiente de H_2 puro, la temperatura del reactor se eleva a la temperatura de crecimiento: 380 °C. El sustrato se mantiene durante el calentamiento sobre el orificio de purga. Una vez alcanzada y estabilizada la temperatura de crecimiento el sustrato se desplaza sobre las fuentes elementales, sometiéndolo a sus vapores típicamente durante 3 segundos en cada caso. Este intervalo de tiempo es superior al tiempo necesario para cubrir la superficie de crecimiento con 1 MC del elemento en exposición, según los cálculos esbozados en la sección anterior. Entre las exposiciones a las fuentes elementales, la cavidad del sustrato se purga sobre el orificio pasante (b, en la Fig. 1) en presencia de flujo de H_2 durante 3 s.

En la Fig. 3a se muestra una fotografía de una capa característica de ZnTe obtenida por ICSSE sobre una oblea de GaAs(100). Las capas son especulares, de color homogéneo y tienen bordes definidos. Una imagen de la sección transversal de la heteroestructura ZnTe/GaAs al microscopio electrónico de transmisión se muestra en la Fig. 3b. En la misma se observa claramente que un arreglo periódico de dislocaciones y defectos está presente. El mismo es generado en las vecindades de la interfaz a consecuencia del desacople reticular (~7%). La semejanza de este arreglo a formas de dientes de sierra es característica de estas heteroestructuras.²² Las líneas oblicuas (bordes de planos), que se extienden desde la intercara hasta la superficie, forman un ángulo de 60 ° con el plano de la intercara, quizás debido a dislocaciones del tipo 60 ° ó 90 °.

La Fig. 3c muestra el patrón de difracción de electrones de una heteroestructura de ZnTe/GaAs. La aparición de los puntos de difracción en pares, el más interno corresponde al ZnTe ($a = 0.610$ nm, calculado) y el más externo y pequeño al GaAs ($a = 0.565$ nm, se asume conocido), es indicativo del carácter monocristalino y

completamente relajado de la capa de ZnTe y que todos los planos ZnTe(*hkl*) son paralelos a los planos GaAs(*hkl*). Este hecho demuestra el carácter epitaxial de la capa de ZnTe, con la misma orientación del sustrato. Un resultado similar puede ser deducido y confirmado del patrón de difracción de rayos-x de la heteroestructura ZnTe/GaAs.

De la dependencia del espesor de las muestras de ZnTe, obtenidas por este método, en relación con el número de ciclos se verifica que se deposita la misma cantidad de material en cada ciclo de crecimiento igual a 1 MC de ZnTe(100) (0.305 nm). Además se comprueba que este resultado es independientemente de los tiempos de exposición y purga empleados en el crecimiento (considerando pequeñas variaciones). Estos resultados sugieren de forma evidente la autorregulación del crecimiento por ICSSE del ZnTe a razón de 1 MC/ciclo y la presencia de un régimen ALE. Varias muestras crecidas a 385 °C conservaron la misma dependencia. Sin embargo, si se utilizan tiempos de exposición lo suficientemente largos (> 1 min) se observan razones de crecimiento mayores a 1 MC/ciclo. Esto puede deberse a: (i) la evolución de estados estables o metaestables de las superficies con un elevado recubrimiento superficial o, (ii) debido al transporte de material adicional en la cámara de crecimiento. Aunque, los resultados obtenidos con el uso de tiempos de purga largos presuponen la existencia ineludible del primer mecanismo.

6 Crecimiento de capas epitaxiales de CdTe por ICSSE

Para el crecimiento de capas de CdTe por ICSSE¹³ se procede experimentalmente de forma similar a la descrita en el epígrafe anterior para el crecimiento de capas de ZnTe. En lugar de Zn se emplea una fuente sólida de Cd de alto grado de pureza, que antes de introducirla al sistema de crecimiento se trata químicamente durante 90 s en una solución de H₂O: H₂NO₃ (1:1). Los crecimientos se realizan a 385 °C en presencia de un flujo de hidrógeno (120 burbujas/min) purificado a través del paso por una membrana de paladio. Diferentes tiempos de purga (3, 10 y 20 s) y de exposición a las fuentes elementales (3, 6 y 10 s) fueron utilizados. Antes del crecimiento se realiza un tratamiento térmico al sistema a 900 °C. Si éste se realiza a menor temperatura en las capas de CdTe se detecta una contaminación no intencional de Zn, procedente de los restos adsorbidos en el bote de grafito en crecimientos anteriores.

Las capas de CdTe, observadas a los microscopios ópticos y de fuerza atómica, presentan una coloración homogénea y superficie especular. En la Fig. 4 se muestra el patrón de difracción de rayos-x de una muestra característica de CdTe crecida por ICSSE sobre un sustrato de GaAs(100).

Sólo los picos correspondientes a los planos de difracción (200) y (400) del CdTe y GaAs se observan claramente. Resultado que evidencia el crecimiento

epitaxial de las capas de CdTe con la misma orientación del sustrato. Otros picos asociados a fases no deseables no fueron detectados. Además, el análisis de la difracción de rayos-x permitió calcular el parámetro reticular del CdTe, resultando ser $a = 0.648$ nm La igualdad de este valor con el del CdTe volumétrico sugiere la completa relajación de las capas.

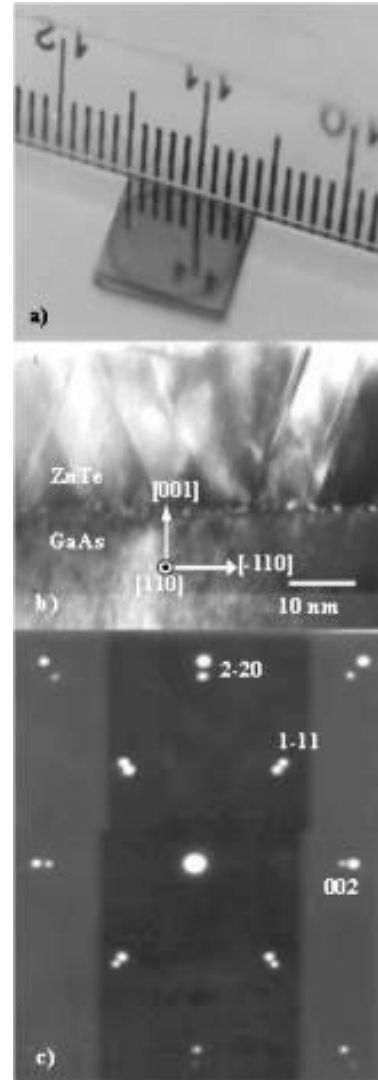


Figura 3. Fotografía de la apariencia de una capa de ZnTe (a), imagen de microscopía electrónica de transmisión de la sección transversal de una heteroestructura de ZnTe/GaAs (b) y patrón de difracción de electrones de la sección transversal de la misma heteroestructura (c).

Después de varios ensayos, observamos que 380 °C fue la temperatura más baja a la que ocurre el crecimiento de las capas de ZnTe y CdTe. Para explicar este comportamiento abrupto de la razón de crecimiento es necesario considerar la presencia de hidrógeno en el reactor. Este gas fue utilizado para evitar oxidación de los materiales dentro del reactor, además de que el H₂ puede ser purificado eficazmente con Pd y así asegurar una atmósfera muy limpia. Sin embargo, no debe descartarse que

el H_2 pudiera actuar como un agente de transporte. Se conoce que ha tenido este papel para el Se a través de la formación de compuesto de H_2Se^{23} . Si éste fuera el caso, el aumento drástico en la proporción de crecimiento alrededor de $380^\circ C$ en CdTe y ZnTe indica una reacción activada relacionada a un compuesto de hidrógeno-teluro. Este asunto aún requiere de más investigación. Además, es necesario mencionar que a pesar del método de preparación del sustrato (solamente un tratamiento químico *ex-situ* de la superficie del GaAs) las muestras obtenidas por esta técnica tienen un carácter epitaxial bien definido. Posiblemente, el crecimiento epitaxial de las muestras puede estar favorecido por un tratamiento térmico no intencional de la superficie de GaAs bajo flujo de H_2 antes del crecimiento.

El espesor de las capas fue calculado a partir del espectro de reflectancia, sobre las bases de un modelo simplificado de transiciones de bandas (modelo de la función dieléctrica) incluyendo la interferencia. Los detalles de este procedimiento se presentan en ref. 24. Diferentes tipos de combinaciones de tiempos de purga y exposición fueron empleados para estudiar su influencia en la velocidad de crecimiento de las capas de CdTe. La Fig. 5 muestra la dependencia del espesor de las capas epitaxiales de CdTe con el número de ciclos para varias combinaciones de tiempos de purga y exposición. Tres velocidades de crecimientos fueron calculadas: 5.5, 3.5 y 2.0 MC/ciclo (1 MC de CdTe(100) = 0.324 nm). De la Fig. 5, se puede apreciar que las muestras con la combinación 10-3-10 (en segundos: tiempo de exposición a Cd - tiempo de purga - tiempo de exposición a Te), con los tiempos de exposición más grandes y el tiempo de purga más pequeño, exhiben la mayor velocidad de crecimiento (5.5 MC/ciclo). Las combinaciones 6-3-6 y 10-10-10 representan combinaciones intermedias, donde el tiempo de exposición (purga) fue reducido (incrementado) con respecto a la combinación 10-3-10. Nótese que ambos efectos tienden a disminuir la velocidad de crecimiento a 3.5 MC/ciclo. Las combinaciones donde la relación entre el tiempo de purga y exposición a Cd es grande (3-10-3, 3-10-10 y 10-20-10) mostraron la menor velocidad de 2.0 MC/ciclo, sin que la variación de tiempo de exposición a Te influyera en el resultado.

Las razones de crecimiento mayores a 2.0 MC/ciclo pueden ser atribuidas a la existencia de una superficie no estable entre las exposiciones de Cd y Te, debida al efecto combinado de: i) recubrimientos no regulados de Cd superiores a 2 MC durante la exposición al Cd; y ii) la no consumación de la desorción de una superficie inestable de Cd durante el tiempo de purga. Si el tiempo de purga es lo suficiente grande como para que la desorción cese en una superficie estable de Cd, estaríamos en presencia de un mecanismo de autorregulación para el crecimiento de CdTe.

Casualmente, esta condición parece cumplirse para las combinaciones de tiempo donde la relación entre el tiempo de purga y el de exposición a Cd es grande. La correspondencia en entre la razón de crecimiento de varias muestras con diferentes combinaciones de tiempos

de exposición y purga (independientemente del tiempo de exposición a Te) y la ausencia de razones de crecimientos inferiores a 2 MC/ciclo, parece indicar que un recubrimiento de 2 MC de Cd a $385^\circ C$ es estable bajo flujo de hidrógeno. Luego, tiempos largos de purga y de exposición razonablemente cortos permiten la autorregulación del crecimiento de CdTe y la obtención de un régimen ALE a 2 MC/ciclo. A diferencia de las técnicas tradicionales de crecimiento de no equilibrio como MBE y CVD, en ICSSE la condición de autorregulación se obtiene por desorción y no por adsorción. Esto puede deberse a la variación de la configuración de equilibrio isotérmico de la cámara de crecimiento (o del sustrato) durante el crecimiento.

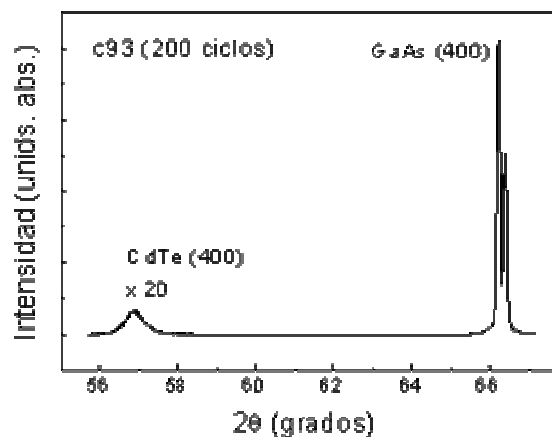


Figura 4. Patrón de difracción de rayos-x de una muestra característica de CdTe crecida por ICSSE.

La adsorción no-regulada del Cd durante la exposición al Cd, a pesar de la condición isotérmica de todo el sistema, puede ser explicada del siguiente modo. Al ser la temperatura de crecimiento ($385^\circ C$) mayor que la temperatura de fusión del Cd ($321^\circ C$), el Cd puro permanece en estado líquido durante el crecimiento y por tanto ocurre la evaporación en lugar de la sublimación de la fuente. Un estado estable de la superficie sobre la fuente de Cd se obtiene con el equilibrio termodinámico entre la fuente líquida, los vapores y el Cd adsorbido sobre la superficie de crecimiento. Este estado sólo se alcanza cuando la presión de vapor del Cd adsorbido en la superficie de crecimiento se iguala a la presión de vapor de equilibrio, que en este caso está determinada por la presión de vapor del Cd líquido. Por consiguiente, la estabilidad superficial se logra con un recubrimiento de Cd líquido sobre la superficie. Sin embargo, no se detectó ninguna evidencia de la presencia de líquido en la formación de las capas. Es de esperar que debido a la gran diferencia de presión de vapor entre el Cd adsorbido en la superficie y la fuente de Cd líquido, ocurra la adsorción de varias monocapas de Cd. La adsorción de multicapas en presencia de vapores del elemento ha sido un hecho muy estudiado y actualmente muy entendido con el desarrollo de la teoría de la isoterma BET (Brunauer Emmett y Teller) de adsorción²⁵. Es conocido que

cuando la presión de vapor tiende a la presión de saturación, la velocidad de adsorción y condensación de los vapores sobre la superficie es muy grande e indeterminada. A este fenómeno se le conoce como condensación volumétrica, el cual es el causante de que la adsorción de Cd no ocurra de manera regulada durante la exposición de la superficie en crecimiento a la fuente de este elemento, y que el recubrimiento superficial está determinado principalmente por el tiempo de exposición. En las técnicas tradicionales de crecimiento de no-equilibrio como MBE y CVD, la condensación volumétrica de una especie sobre la superficie de crecimiento nunca ocurre, incluso con la fuente en fase líquida. En tales técnicas la presión de vapor en la cámara de crecimiento nunca alcanza el valor de la presión de vapor de equilibrio de la fuente.

Al colocar la superficie sobre el agujero de purga, después de la exposición a Cd, el estado termodinámico del sistema cambia y la estabilidad de la superficie se ve afectada. En estas condiciones parte del Cd adsorbido (cuya presión de vapor es muy similar a la del Cd líquido) se desorbe por evaporación hasta que la estabilidad superficial se restablece o cese el tiempo de purga. Sobre la fuente de Te, la mayoría del Cd superficial se incorpora a la capa. La fuente de Te sublima a la temperatura del crecimiento (385 °C) y se espera que la adsorción de este elemento sea regulada o controlada por la igualdad entre las presiones de vapor de la superficie en crecimiento y la fuente sólida. Por tanto, es el estado de la superficie (recubrimiento de Cd) al exponer a Te el que determinará el régimen y la razón de crecimiento. De aquí que el principal parámetro para precisar el régimen del crecimiento es la relación entre el tiempo de purga y de exposición a Cd. Crecimientos ALE con velocidades mayores a 1 MC/ciclo para el CdTe han sido detectados en experimentos de MBE, pero han sido asociados a recubrimientos grandes de Te.²⁶

Los crecimientos no autorregulados del CdTe son muy sensibles a los cambios de los parámetros cinéticos durante el crecimiento, debido a que la superficie de crecimiento no alcanza un estado estable o auto-controlado entre las exposiciones al Cd y Te. Se conoce que la razón de desorción (adsorción) depende de la configuración y morfología de la superficie. De hecho, la tensión de la red reduce la incorporación de cationes por la disminución de la barrera potencial de la desorción.²⁷ Luego, se puede esperar que la razón de crecimiento no sea una constante durante el crecimiento de heteroestructuras, sino que ésta varíe en dependencia de como evolucione el estado de la superficie. De la Fig. 5 se puede observar que las muestras, crecidas con la combinación de tiempos 10-3-10, se ajustan a una dependencia lineal (~ 6.2 MC/ciclo) que no intercepta al eje de tiempo en cero. Esto puede deberse a afectaciones en la razón de crecimiento (a razones menores de crecimiento) principalmente debidas a la tensión en los estados iniciales del crecimiento de la heteroestructura. De aquí que la razón de crecimiento en régimen no autorregulado no sólo estará determinada por la combinación de los tiempos,

sino además por el estado de la superficie (asociado a los parámetros cinéticos). Nótese que para las muestras con una razón de crecimiento de 2 MC/ciclo el ajuste lineal pasa por cero, como corresponde a un régimen autorregulado.

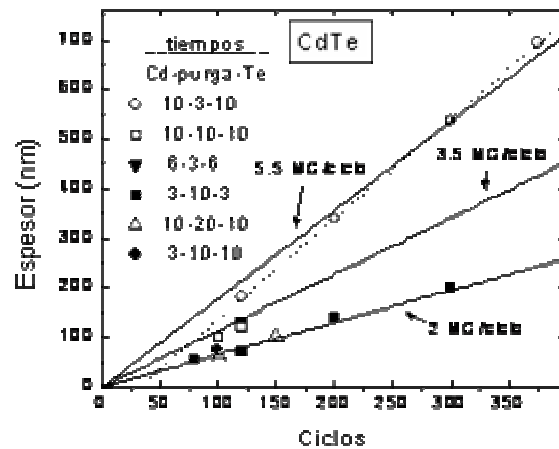


Fig. 5. Dependencia del espesor con el número de ciclos de las capas epitaxiales de CdTe obtenidas por ICSSE bajo diferentes condiciones de crecimiento. Las combinaciones de tiempos están dadas en el siguiente orden: exposición a Cd - purga - exposición a Zn.

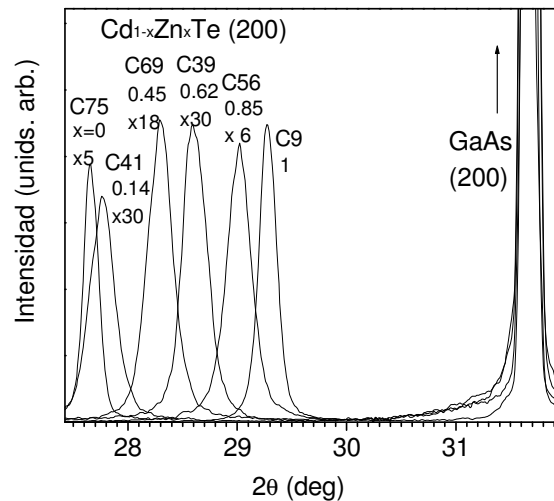


Fig. 6. Patrones de difracción de rayos x de varias capas epitaxiales de CdZnTe obtenidas por ICSSE. Se muestra la región correspondiente a los planos (200).

7 Crecimiento de capas epitaxiales de CdZnTe por ICSSE

El crecimiento de las aleaciones de CdZnTe¹⁴⁻¹⁷ se realizó alternando ciclos de ZnTe y CdTe en 9 secuencias diferentes 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, 2:2, 2:3, 3:1, 3:2, 3:3 (ZnTe:CdTe). Se utilizó un bote de 5 orificios. En todos los casos la secuencia se repitió hasta completar 120 ciclos simples (ciclos de ZnTe + ciclos de CdTe). La preparación del sistema y los pasos a seguir son muy similares a los ya descritos para el crecimiento de los compuestos binarios. En este caso se utilizan tres agujero-

ros para fuentes elementales y dos de purga. La fuente de Te se coloca en el agujero central para facilitar la realización de las secuencias. La temperatura de todo el sistema fue de 385 °C, el tiempo de exposición a cada fuente elemental fue de 10 s y el de purga 3 s.

Las capas de aleación mostraron una apariencia especular al igual que los compuestos binarios. La Fig. 6 muestra los patrones de difracción de rayos-x para seis muestras. Por conveniencia sólo se muestra la región correspondiente a los picos (200) del GaAs y CdZnTe. Fases indeseables no fueron detectadas. El análisis de la difracción de los rayos-x permitió calcular el parámetro reticular y con la ley de Vegard:

$$a(x) = 6.103x + 6.842(1 - x) \quad (\text{en } \text{Å})$$

se calculó la fracción molar de Zn, x , para cada aleación.

El patrón difracción de electrones por transmisión (TED, "Transmission electron diffraction") de la sección transversal de una muestra de aleación (crecida con la secuencia 1:3) se muestra en la parte superior izquierda de la Fig. 7. Los puntos de difracción ocurren en pares y sin la evidencia de ningún punto adicional que pueda relacionarse con la existencia de fases ordenadas de la aleación de CdZnTe. El punto más interno corresponde al ZnTe ($a = 0.610$ nm), y el más externo y pequeño al GaAs ($a = 0.565$ nm). Este patrón TED indica la relación en orientación epitaxial entre la capa de CdZnTe y el sustrato de GaAs en la orientación cristalina de este último, y el estado monocristalino y relajado de las capas de CdZnTe. Una imagen de alta resolución del microscopio de electrones por transmisión correspondiente a la sección transversal de la región interfacial de la heteroestructura CdZnTe/GaAs, que exhibe los planos (111), se muestra en la Fig. 7. En la parte inferior de la Fig. 7, se muestran tres regiones diferentes de la imagen han sido ampliadas. Las regiones (a) y (c) corresponden al GaAs y al CdZnTe, respectivamente. La distancia interplanar de ambos materiales fue usada para calcular la composición de esta muestra, considerando el parámetro reticular del GaAs conocido. La composición concuerda muy bien con la calculada del patrón TED (usando la distancia entre los puntos de difracción) y la calculada de la difracción de rayos-x. La ampliación de la región (b), Fig. 7b, muestra una dislocación en la intercara CdZnTe/GaAs.

La tabla I muestra los resultados de las mediciones de la fracción molar de Zn (rayos-x) y el espesor de las aleaciones (reflectancia). Un simple análisis de los resultados de la fracción molar muestra que la incorporación de Zn es mayor que la de Cd en las aleaciones (C20, C39 y C33), a pesar de que la razón de crecimiento para el CdTe es mayor que la de ZnTe. Esto puede ser apreciado más claramente si calculamos un estimado de la composición de las aleaciones tomando en consideración las razones de crecimiento de los compuestos binarios: 1 MC/ciclo para el ZnTe y 5.5 MC/ciclo para el CdTe (por la combinación de tiempos utilizada).

De la tabla 1 se observa que la fracción molar de Zn medida excede a la estimada; resultado que puede suge-

rir la existencia de un proceso de sustitución de los átomos de Cd por los de Zn.

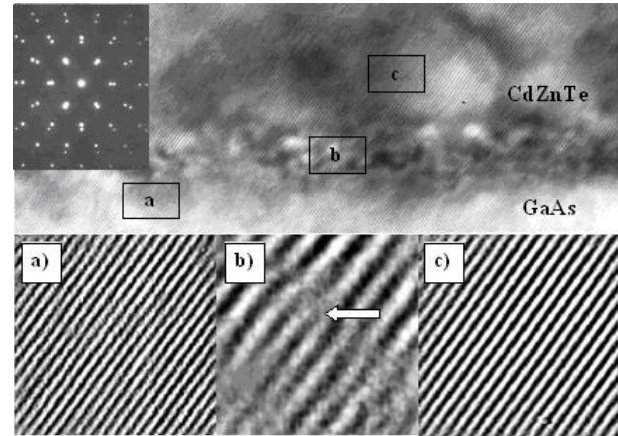


Fig. 7. Micrografía electrónica de transmisión de la sección transversal de una heteroestructura de CdZnTe/GaAs. En la parte superior izquierda se muestra el patrón de difracción de electrones correspondiente. En la parte inferior se muestran magnificaciones de diferentes regiones relevantes. Una dislocación esta indicada por una flecha.

Tabla I

Secuencia de ciclos, espesor y fracción molar de Zn de las muestras de CdZnTe. Todas las muestras tienen 120 ciclos elementales con 10 s de exposición a las fuentes elementales y 3 s en los agujeros de purga.

Muestra	m (ZnTe)	n (CdTe)	Espesor medido (nm)	Espesor estimado (nm)	Fración molar de Zn medida	Fración molar de Zn estimada
C75	0	1	180	214	0	0
C32	1	2	159	155	0.11	0.08
C41	2	2	100	125	0.14	0.15
C38	1	3	129	170	0.18	0.05
C58	3	3	72	125	0.24	0.15
C39	2	3	124	143	0.62	0.11
C20	1	1	120	125	0.64	0.15
C33	2	1	109	96	0.84	0.27
C56	3	2	66	107	0.85	0.21
C46	3	1	89	81	0.87	0.35
C9	1	0	36	36	1	1

Este proceso fue estudiado en detalle utilizando una técnica de crecimiento de alta tecnología (MBE)²⁸. Para esto se crecieron pozos cuánticos y se realizaron estudios de caracterización estructural y óptica.

8 Conclusiones

Se presenta el crecimiento de los semiconductores del tipo II-VI ZnTe, CdTe y CdZnTe. El método utilizado es la sublimación a corta distancia empleando fuentes elementales y condiciones isotérmicas. Estas condiciones

permitieron la obtención de un régimen autorregulado con el cual se obtuvieron capas muy finas de estos semiconductores (en el rango de las decenas de nanómetros) con muy buen control del espesor. Tanto los tiempos de exposición a las fuentes elementales como los tiempos de purga juegan un papel importante en relación con el mecanismo de regulación. Esto es particularmente importante en el caso del CdTe donde la regulación se obtiene para tiempos de purga grandes y tiempos de exposición pequeños. En este caso el crecimiento es regulado en el proceso de desorción. Además se evidenció la dificultad de controlar la composición en las aleaciones de CdZnTe debido a que los átomos de Cd pueden ser desplazados por los de Zn, obteniéndose un corrimiento de la composición hacia valores grandes de Zn. Esta técnica de crecimiento puede ser promisoría para la obtención de diferentes tipos de nanoestructuras semiconductoras debido al magnífico control del espesor y al hecho de que exista un mecanismo de regulación.

Referencias

- Suntola T. *et al.*, U.S. Patent 4058430 (1977); Yokohama *et al.*, U.S. Patent 5483919 (1996); Kim *et al.*, U.S. Patent 6306216 (2001).
- Herman, M. Sitter, H. "Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status" (Springer Series in Materials Science, Vol 7) Springer Verlag, Segunda edición (1997).
- Mayer, E.J. Pelekanos, N. Khul, J. Magnea, N. Mareitte, H. Phys. Rev. B 51, 17263 (1995).
- Kozlovsky, V.I. Krysa, A.B. Korostelin, Yu.V. Sadofyev, Yu.G., J. Crystal Growth 214–215, 35 (2000).
- Miles, R. H. Wu, G. Y. Johnson, M. B. McGill, T. C. Faurie, J. P. Sivananthan, S., Appl. Phys. Lett. 48, 1383 (1986).
- Levy, M. Amir, N. Khanin, E. Nemirovsky, Y. Beserman, R., J. Crystal Growth 197, 626 (1999).
- Cohen, K. Stolyarova, S. Amir, N. Chack, A. Beserman, R. Weil, R. Nemirovsky, Y., J. Crystal Growth 198-199, 1174 (1999).
- Sadowski, J. Herman, M. Appl. Surf. Sci. 112, 148 (1997).
- Sadowski, J. Herman, M. Thin Solid Films 306, 266 (1997).
- de Melo, O. Hernández, L. C. Hernández, L. Sánchez, M. Peña- Sierra, R. Romero- Paredes, G. Larramendi, E. M., Surface Science and its Applications: Proc. of the IX Latin American Congress, World Scientific Publishers (2000) 175.
- Larramendi, E. M. Purón, E. Hernández, L. C. Sánchez, de Roux, M. S. de Melo, O. Romero-Paredes, G. Peña-Sierra, R. Tamura, M. J. Crystal Growth 223, 447 (2001).
- de Melo, O. Purón, E. Sánchez, M. Larramendi, E. M. Hernández, L. C. Tobeñas, S., Modern Phys. Lett. B, 15, 579 (2001).
- Larramendi, E. M. Purón, E. de Melo, O., Phys. Status Solidi B 230, 339 (2002).
- Tobeñas, S. Larramendi, E. M. Purón, E. de Melo, O. Cruz-Gandarilla, F. Hesiquio-Garduño, M. Tamura, M. J., Crystal Growth 234, 311 (2002).
- Fernández-Lima, F. Larramendi, E. M. Purón, E. Pedrero, E. de Melo, O. Baptista, D. L. Zawislak, F.C., J Crystal Growth 253, 89 (2003).
- Larramendi, E. M., de Melo, O., Hernández Vélez, M. and Tamargo, M.C., Journal of Applied Physics 96, 7164 (2004).
- Larramendi, E. M., Tesis de doctorado, Contribuciones a la epitaxia a capas atómicas de los compuestos semiconductores II-VI, Universidad de La Habana (2004)
- de Melo O., Larramendi E. M., Certificado de Autor de Invención No. 23135, OCPI (2006)
- Suntola, T. en "Atomic Layer Epitaxy". Handbook of crystal growth. Ed. Hurle, D.T.J. Elsevier Science. Vol. 3 (1994) 601.
- de Melo, O., Universidad de La Habana, Crecimiento de semiconductores II-VI a base de Teluros, Tesis de doctorado (1992).
- Matvéev A. N. "Física Molecular" Editorial Mir (1987) 412.
- Kima, T.W. Lee, D.U. Choa, J. Lim, Y.S. Lee, J.Y. Park, H.L., J. Physics and Chemistry of Solids 60, 857 (1999); Kim, T.W. Park H.L Lee, J.Y., Appl. Phys. Lett. 64, 2526 (1994)
- de Melo, O. Sanchez, E. Rodriguez, H. De Roux, S. Rabago Bernal, F. Ruiz-Garcia, J., Mat. Chem. Phys., 59, 120 (1999).
- Larramendi, E. M. Purón, E. de Melo, O., Semiconductor Science and Technology 17, 8 (2002).
- Gregg S. J. Sing, K. S. W., Academic Press Inc. (London) LTD, 42 (1982)
- Daudin, B. Brun-Le Cunff, D. Tatarenko, S., Surface Science 352-354, 99 (1996).
- Herman, M. A. Sadowski, J.T. Kozhukhov, A.V., J. Crystal Growth. 174, 768 (1997).
- Larramendi, E. M., de Melo, O. and Hernández-Calderón, I., Physica status solidi (b) 242, 1946 (2005); Larramendi, E. M., de Melo, O. and Hernández-Calderón, I., Physica status solidi (b) 242, 1824 (2005).

La aproximación LDA+U en sus versiones: HMD, SIC, AMF(DFT) y ¿una cuarta versión la LDA+U^(d+p)?

E. Chigo Anota y J. F. Rivas Silva^a

Facultad de Ingeniería Química-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y 18 sur, Ciudad Universitaria. 72570. Puebla, Pue., México; echigoa@sirio.ifuap.buap.mx.

a) Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas"-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48. Ciudad Universitaria, 72570. Puebla, Pue., México; rivas@sirio.ifuap.buap.mx

Recibido el 1/06/2006. Aprobado en versión final el 1/12/2006.

Sumario. Continuamos con la revisión realizada por E. Chigo-Anota y J. F. Rivas Silva (*Rev. Mex. Fís. E* **50**(2), 88 (2004)) en donde se describen las características de la aproximación LDA+U (Local Density Approximation +Hubbard correction term) desarrollada por Vladimir Anisimov *et al.*, (*Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991)), la cual hace correcciones a la aproximación LDA (Local Density Approximation) de la teoría DFT (Density Functional Theory) para el tratamiento de *sistemas fuertemente correlacionados*. Aquí se describen las correcciones conocidas como LDA+U^{HMF}, LDA+U^{SIC} y LDA+U^{AMF o DFT} y una cuarta versión llamada LDA+U^(d+p).

Abstract. We continue the review accomplished by E. Chigo Anota and J. F. Rivas Silva (*Rev. Mex. Fís. E* **50**(2), 88 (2004)) where the characteristics presented by the approximation LDA+U (Local Density Approximation +Hubbard correction term) are described. Such method was developed by Vladimir Anisimov *et al.*, (*Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991)), which one makes corrections to the LDA (Local Density Approximation) approximation of the DFT (Functional Density Theory) theory for the systems treatment of *strongly correlated systems*. We described here the corrections known as LDA+U^{HMF}, LDA+U^{SIC} and LDA+U^{AMF or DFT}, and a fourth version called LDA+U^(d+p).

Palabras clave: LDA+U approximation 31.30.-i, LDA approximation 31.10.+z, DFT theory 61.66.-f, strong electron correlation 31.25.-v.

1 Introducción

Como es bien sabido la aproximación LDA (Local Density Approximation)¹ de la teoría DFT convencional (Density Functional Theory)²⁻⁴ tiene inconsistencias⁵ cuando trata de describir el comportamiento de sistemas que contienen lantánidos y actínidos. Esto debido a que esos sistemas presentan la llamada *correlación electrónica fuerte*⁶⁻¹⁰. Para dichos cálculos *ab-initio*, se hacen diversas aproximaciones para el tratamiento de *muchos cuerpos*, como la mencionada anteriormente, que es

válida para estados electrónicos *delocalizados* (es decir, para una densidad de carga que varía suavemente a través del cristal).

De acuerdo con la reseña hecha por E. Chigo Anota y J. F. Rivas¹¹ de la estructura de la aproximación LDA+U¹² desarrollada por Vladimir Anisimov *et al.*, en la década de los 90's, y dado que han surgido correcciones a dicha aproximación, aquí hacemos una revisión de dichas extensiones, conocidas ahora como LDA+U^{HMF} (Hubbard Mean Field), LDA+U^{SIC} (Self Interaction Correction), LDA+U^{AMF} (Around the Mean Field) llamada así

por Czyzyk-Sawatzky o llamada LDA+U^{DFT} por Novák *et al.*, y una cuarta versión LDA+U^(d+p) debida a Nekrasov-Korotin-Anisimov reformulada en el 2000.

La pregunta que queremos contestar es: ¿Estas aproximaciones desarrolladas bajo la formulación de un gas de electrones desde la formulación de la LDA en la DFT convencional son en verdad una solución a los problemas de correlación fuerte?.

Con esta intención damos una breve revisión de los hechos importantes señalados por esta teoría DFT convencional desarrollada por Walter Kohn *et al.*, en la década de los 60's.

2 La teoría DFT (Density Functional Theory)

En el artículo original de 1964 de Kohn se señalaba que si consideramos electrones encerrados en una caja que se mueven bajo la influencia de un potencial externo $v(\vec{r})$ y bajo la repulsión de Coulomb, entonces el Hamiltoniano en el estado base *no-magnético* y *no-degenerado* (ver apéndice A.1) toma la forma

$$H = T + V + U, \quad (2.1)$$

donde $T \equiv -\frac{1}{2} \sum_j \nabla_j^2$, $V \equiv \sum_j v(r_j)$ (energía cinética y potencial externo debido por ejemplo al de los núcleos del material o molécula respectivamente) y

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

(la interacción electrónica en unidades atómicas, ver apéndice A.6).

El punto de central de dicha teoría DFT radica en el primer teorema de Hohenberg-Kohn (HK, apéndice A.2), en donde se señala que si conocemos la densidad del estado base, $n(r)$, entonces podemos determinar un único potencial externo $v(r)$, y así conocer el resto de las observables (apéndice A.3) del sistema:

$$n(r) \rightarrow \Psi(r) \rightarrow v(r)$$

Con este teorema se deduce la existencia de la funcional (función de una función, apéndice A.2) de la energía dependiente de la densidad electrónica. Para un potencial $v(r)$ se define la funcional de energía en términos de la densidad electrónica $n(r)$ (segundo teorema de HK, ver apéndice A.3)

$$E_{v(r)}[n(r)] \equiv \int v(r)n(r)dr + F[n(r)], \quad (2.2)$$

donde

$$F[n(r)] \equiv \langle \Psi[n(r)], (T + U) \Psi[n(r)] \rangle = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (2.3)$$

es una funcional de la densidad electrónica dada en términos de la función de onda del sistema electrónico Ψ y debido a que está formado por fermiones, dicha función de onda es antisimétrica bajo el intercambio de pares de posición y coordenadas de espín ($\vec{r}_i \sigma_i \leftrightarrow \vec{r}_j \sigma_j$). El principio variacional de mínima energía indica que

$$E_{v(r)}[n(r)] \geq E_{v(r)}[n_0(r)] \equiv E, \quad (2.4)$$

donde $n_0(r)$ y E es la densidad y la energía del estado base respectivamente.

Una ventaja de esta metodología es que si se realizan aproximaciones sencillas se puede obtener una deducción de la aproximación de Thomas-Fermi de la energía^{13,14}. Entonces la funcional $F[n(r)]$ puede ser escrita como:

$$F[n(r)] = T_s[n(r)] + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[n(r)] \quad (2.5)$$

donde $T_s[n(r)]$ es la energía cinética en el estado base (índice s) de un sistema que no-interactúa de densidad $n(r)$, el segundo término representa la interacción entre densidades electrónicas y el último término es la energía de intercambio-correlación, la cual es una parte central de la teoría. Nótese que si no se toma en cuenta el término de E_{xc} se obtiene la aproximación de Hartree^{15,16}. Ahora bien haciendo uso de la ecuación de Euler-Lagrange¹⁷ del cálculo variacional se obtienen las ecuaciones autoconsistentes de Kohn-Sham (KS)

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr'\right) \phi_j(r) - \epsilon_j \phi_j(r) = 0, \quad (2.6)$$

$$\text{donde } n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2, \quad (2.7)$$

$$v_{xc}(r) = \delta E_{xc}[n(r)] / \delta n(r). \quad (2.8)$$

La única diferencia con respecto a la aproximación de Hartree es el potencial de intercambio-correlación. La solución autoconsistente de dichas ecuaciones KS nos la energía del estado base de la forma

$$E = \sum_j \epsilon_j - \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' - \int v_{xc}(r)n(r)dr + E_{xc}[n(r)]. \quad (2.9)$$

La aproximación usual para la funcional de intercambio-correlación se tiene por medio de la aproximación LDA

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] \equiv \int \epsilon_{xc}(n(r))n(r)dr, \quad (2.10)$$

donde $\epsilon_{xc}(n)$ es la energía de intercambio-correlación por partícula (electrón) de un gas de electrones uniforme interactuando y cuya densidad local es n . Dicha funcional de energía se considera buena aproximación si la densidad es una función de la posición que varía suavemente. Otras aproximaciones que mejoran los cálculos de la estructura electrónica se denominan como "Gradient-Expansion Approximation" (GEA) que calculan vía el gradiente de la densidad esta interacción. Estos son de la forma $|\nabla n(\vec{r})|$, $|\nabla n(\vec{r})|^2$, $\nabla^2 n(\vec{r})$, etc., y así tenemos a la GGA (Generalized-Gradient Approximation)¹⁸⁻²¹, Meta-GGA (dependencia tanto de la densidad como de su gradiente además de la densidad de energía cinética KS)^{22,23}, ADA (Average-Density Approximation)²⁴, WDA (Weighted-Density Approximation)²⁴, y OEP

(Optimized Effective Potential, equivalentemente llamado el modelo del potencial optimizado (OPM))²⁵⁻²⁷. Su implementación al término de Fock (la funcional de intercambio, apéndice A.5) se conoce como el método de intercambio exacto (EXX).

Unas de las principales *fallas* de la LDA (consultar referencia⁵) se señalan como:

1. Por la manera en que la teoría se desarrolla sabemos que dicha aproximación *se basa en obtener propiedades del estado base* y no de estados excitados. Dado que la densidad es escrita en términos de funciones de onda de un-electrón, todo queda en función de los eigenvalores de orbitales de un-electrón.

2. Los eigenvalores mencionados (apéndice A.6) no tienen un significado físico directo, aunque en muchos sistemas pueden ser interpretados como la energía para remover un estado correspondiente. Esta situación es inapropiada para materiales que contienen tierras raras dado que los estados *f* se comportan como localizados o como átomos. Por otro lado, la DFT solo da una energía para cada orbital y los eigenvalores representan las energías de las capas *f* que resulta parcialmente llena y cercana al nivel de Fermi (nivel de energía que según su densidad de estados, describe el comportamiento del sistema de metal o aislante). Esto resulta finalmente como una banda estrecha *f* que *sugiere una alta densidad de estados* en el nivel de Fermi y un *gran calor específico electrónico*²⁸ el cual no es observado.

3. Normalmente se considera la densidad de carga atómica *esférica* en cálculos prácticos (aproximación ASA, apéndice A.7), sucediendo en este caso que el potencial de Hartree y el potencial de intercambio-correlación provea de una densidad de carga promedio, permitiendo únicamente la polarización del espín. En el caso de que los potenciales sean *no-esféricos*, debe implicarse que dichos potenciales dependen del llenado del orbital (ocupación electrónica). Esta situación corrige por ejemplo la predicción del comportamiento metálico de óxidos de metales de transición; FeO y CoO²⁹.

3 La aproximación LDA+U

Debido a las fallas⁵ detectadas de la LDA surgen aproximaciones como la LDA+U para tratar en una forma más adecuada la interacción electrón-electrón. En dicha LDA+U a la *aproximación de la densidad local se le agrega un término adicional basado en la expresión de Hubbard* (ver abajo). Esto se hace en analogía con el *modelo de impureza de Anderson*³⁰, que fue desarrollado en la década de los 90's¹², con la finalidad de refinar el potencial LDA. Esta expresión incluye un potencial dependiente de la ocupación del orbital y del espín con el objeto de tratar directamente la repulsión de Coulomb entre electrones *d* o *f* con distinto espín (aunque puede generalizarse para cualquier orbital). Dicho refinamiento es necesario para corregir la contribución del campo medio de la interacción en el sitio $d \leftrightarrow d$ (o $f \leftrightarrow f$) que no

posee tal interacción directa por una corrección intratómica (electrones en el mismo átomo).

Primera versión-LDA+U^{HMF}. En la *primera* versión de la LDA+U desarrollada por Vladimir Anisimov *et al.*,¹² llamada también HMF (Hubbard Mean Field) por estar construida en analogía a la teoría Hartree-Fock. La aproximación consiste en que:

Para un sistema que es *degenerado en el espín y orbital*, se considera un término de interacción de Hubbard es escrito como

$$H = \frac{1}{2} U \sum_{v, v' (v \neq v')} n_{iv} n_{iv'}, \quad (3.1)$$

donde $v = (m, \sigma)$ representa la ocupación del orbital (m) y del espín (σ). La nueva funcional para energía total aparece como

$$E = E^{LDA} + \frac{1}{2} \sum_{m, m', \sigma} U (n_{im\sigma} - n^0) (n_{im'\sigma} - n^0) + \frac{1}{2} \sum_{m, m', \sigma} (U - J) (n_{im\sigma} - n^0) (n_{im'\sigma} - n^0) \quad (3-2)$$

donde la E^{LDA} (ec. 2.9) es la expresión normal para la energía total en la DFT independiente del espín y orbital. Esta expresión se define únicamente con respecto a una base de una partícula ortonormal de orbitales localizados, y n^0 es la ocupación promedio de un orbital *d* o *f*, es decir, $n^0 = \frac{n_d}{10}$ (recuérdese que el orbital *d* máximo per-

mite 10 electrones o en caso de los *f*, $n^0 = \frac{n_f}{14}$), $n_{im\sigma}$ re-

presenta la ocupación dependiente del orbital y espín de los orbitales locales. U y J son el parámetro de correlación y el parámetro de Stoner I ³¹ que luego se identifica con el parámetro de intercambio o parámetro de Hund.

La expresión para el potencial (derivada parcial de la funcional de la energía con respecto al número de ocupación) es de la forma

$$V_{m\sigma} = U \sum_{m'} (n_{m'\sigma} - n^0) + (U - J) \sum_{m' (\neq m)} (n_{m'\sigma} - n^0) + V^{LDA} \quad (3-3)$$

Aquí V^{LDA} es el potencial usual en la DFT-LDA correspondiente a la densidad de carga con *d* (o *f*) electrones dado por $n_d = \sum_{m, \sigma} n_{im\sigma}$.

Aquí la ocupación promedio n^0 es un punto de referencia, dado que las ocupaciones en diferentes orbitales (llamado también canales) difieren de uno a otro debido a los efectos de partícula individual, es decir, los efectos provocados por el campo cristalino y el campo ligante. Esta ecuación (3-2) únicamente obedece la primera regla de Hund (regla de Hund de intercambio)³².

Para aplicaciones de esta versión sobre metales de óxidos de transición XO ($X = Ni, Co, Fe, Mn, V, Ti$), LiNiO₂ y el superconductor CaCuO₂ consultar la referencia¹² y para el La_{2-x}Sr_xCuO₄ consultar³³.

Segunda versión-LDA+U^{SIC}. Esta segunda versión fue reestructurada por el mismo Anisimov *et al.*,³⁴ y llamada así por que remueve la autointeracción (Self Interaction Correction).

Recordemos que la idea principal según el modelo propuesto por P. Anderson es separar los electrones en dos subsistemas:

a) electrones *localizados d* o *f* para el cual la interacción *d-d* (*f-f*) de Coulomb debe ser tomada de la forma

$$\frac{1}{2}U\sum_{i\neq j}n_i n_j$$

en el Hamiltoniano modelo y

b) electrones *delocalizados* (itinerantes) *s* y *p* el cual puede ser descrito usando el potencial V^{LDA} .

Ejemplo: Considérese un ion *d* como un sistema abierto (capa abierta u orbital semilleno) con el número de electrones de ocupación *d* fluctuando. Representemos la energía de Coulomb de interacción *d-d* como función del número *N* de electrones *d* dado por la LDA. Entonces la expresión correcta toma la forma $E=UN(N-1)/2$, luego entonces la funcional de energía total toma la forma

$$E = E_{\text{LDA}} - UN\frac{(N-1)}{2} + \frac{1}{2}U\sum_{i\neq j}n_i n_j \quad (3-4)$$

en donde las energías de los orbitales es

$$\epsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon_{\text{LDA}} + U\left(\frac{1}{2} - n_i\right). \quad (3-5)$$

Estas energías ϵ_i contienen una apertura respecto de las bandas de energía LDA por $-U/2$ para orbitales ocupados ($n_i=1$) y $+U/2$ para orbitales desocupados ($n_i=0$).

El potencial es la derivada de la ec. (3.4) con respecto a la densidad de carga $n_i(\vec{r})$

$$V_i(\vec{r}) = \frac{\partial E}{\partial n_i(\vec{r})} = V_{\text{LDA}}(\vec{r}) + U\left(\frac{1}{2} - n_i\right) \quad (3.6)$$

Este potencial incluye el *comportamiento discontinuo* del potencial de un electrón para la teoría DFT convencional, es decir, la ocupación máxima de la energía del orbital Kohn-Sham es

$$U = (\epsilon_{\text{max}(j)} - \epsilon_{\text{max}(i)}),$$

que es el parámetro de Coulomb sin considerar la hibridación^{35,36} ($\epsilon_{\text{max}} = \epsilon_i$ orbital ocupado) para el caso $N-\delta$ y $\epsilon_{\text{max}} = \epsilon_j$ orbital vacío para el caso $N+\delta$).

La ec. (3.5) es análoga a la aproximación de Slater del *estado de transición*³⁷, es decir, la energía de excitación se define como la diferencia de energías totales entre los estados final e inicial.

Dado que la ec. (3.4) no considera el *intercambio* y la *no-esfericidad* de la interacción *d-d* de Coulomb, entonces la funcional de la energía total se propone como (ec. 3.7)

El *segundo* término se considera por que el intercambio en la LDA es tomado parcialmente ($N\uparrow=N\downarrow$) y por tal motivo al considerar las interacciones *d-d* se toma como función del número total de electrones *d*. Si se considera el *intercambio*, entonces el *tercer* término es la

interacción para *espines diferentes* y el *cuarto* término de esta expresión de la energía es para *espines iguales*.

$$E = E_{\text{LDA}} - \left[UN\frac{(N-1)}{2} - JN\frac{(N-2)}{4} \right] + \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U_{mm'} n_{m\sigma} n_{m'-\sigma} + \quad (3.7)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{m\neq m',m',\sigma} (U_{mm'} - J_{mm'}) n_{m\sigma} n_{m'\sigma}.$$

La *no-esfericidad* para la interacción de Coulomb e intercambio se considera al introducir matrices dependientes de la ocupación del orbital, $U_{mm'}$ y $J_{mm'}$

$$U_{mm'} = \sum_k a_k F^k, \quad (3.8)$$

$$J_{mm'} = \sum_k b_k F^k, \quad \text{donde} \quad (3.9)$$

$$a_k = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle \text{Im} | Y_{kq} | \text{Im} \rangle \langle \text{Im}' | Y_{kq}^* | \text{Im}' \rangle \quad (3.10)$$

$$b_k = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k | \langle \text{Im} | Y_{kq} | \text{Im}' \rangle |^2 \quad (3.11)$$

y F^k son las integrales de Slater²⁴ y $\langle \text{Im} | Y_{kq} | \text{Im}' \rangle$ son las

integrales sobre productos de tres armónicos esféricos Y_{lm} . Para una matrix de densidad diagonal los términos proporcionales a J son despreciados, es decir $\langle mm' | \frac{1}{r_{12}} | m''m'' \rangle$, los únicos elementos de la matriz que

son considerados se deben al término de Hartree. Para el potencial tenemos,

$$V_{m\sigma}(\vec{r}) = V_{\text{LDA}}(\vec{r}) + \sum_{m'} \left\{ (U_{mm'} - U_{\text{eff}}) n_{m-\sigma} + (U_{mm'} - J_{mm'} + U_{\text{eff}}) n_{m\sigma} \right\} + \sum_{m\neq m'} U_{\text{eff}} \left(\frac{1}{2} - n_{m\sigma} \right) - \frac{1}{4} J, \quad (3.12)$$

donde $U_{\text{eff}} = U-1/2J$. Para fines prácticos estas matrices para electrones *d* toman la forma

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{mm'} U_{mm'} = F^0, \quad (3.13)$$

$$U - J = \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{mm'} (U_{mm'} - J_{mm'}) \quad (3.14)$$

$$= F^0 - (F^2 + F^4),$$

$$J = \frac{F^2 + F^4}{14} \quad (3.15)$$

donde $F^2 = \frac{14}{1.625} J$ y $F^4 = 0.625 F^2$ ³⁸ (para electrones *f*)

la J tiene una contribución de las integrales de Slater de la forma

$$J = (286F^2 + 195F^4 + 250F^6)/6435).$$

Para ver aplicaciones de esta versión SIC en el oxido de níquel (NiO) usando las aproximaciones LMTO-ASA^{39,40} y FP-LMTO⁴¹⁻⁴⁴ consúltese la referencia³⁴.

En la referencia⁴⁷ se dá una revisión del cálculo del parámetro de correlación U . Una interpretación a nivel de *Química Cuántica* aparece utilizando los orbitales frontera debido a que dicho parámetro puede representar la energía que necesita el electrón para pasar del nivel de energía HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) al LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), en particular si el HOMO es el orbital d o f .

Tercera versión-LDA+U^{AMF} o DFT. Esta *tercera* versión recibe el nombre de AMF (Around the Mean Field) y se debe a Czyzyk y Sawatzky⁴⁸ y el nombre de DFT (esquema que es invariante ante rotaciones) se debe a Novák *et al.*,⁴⁹. El nombre se debe a que se construye en la misma forma que la HMF (primera versión). Se basa en dos consideraciones: la *primera* es que toma una forma para la ocupación promedio como, $n_{\sigma}^0 = \frac{1}{2l+1} \sum_m n_{m\sigma}$, es decir, el promedio es tomado para cada orientación de espín (ec. 3.18). La *segunda* es que acepta la versión SIC, tomando matrices para $U_{mm'}$ y $J_{mm'}$, permitiendo la *anisotropía cristalina*.

Por otro lado, también se formula la aproximación en que se propone una segunda funcional para remover la autoenergía, es decir, introduce una nueva funcional para el potencial U que lleva la información de los orbitales correlacionados, punto que se etiqueta como AL (Atomic Limit).

La energía total es expresada como:

$$E = E_0 + E_{\text{LDA+U}}, \quad (3.16)$$

donde

$$E_0 = T_{S,0} + E_{\text{ei}} + E_{\text{H}} + E_{\text{ii}} + E_{\text{XC}}.$$

$T_{S,0}$ es la energía cinética, E_{ei} es la interacción *núcleo-electrón*, E_{H} es la energía de Hartree, E_{ii} es la energía de interacción *núcleo-núcleo* y E_{XC} es la energía de *intercambio-correlación*. Además,

$$E_{\text{LDA+U}} = -\frac{U-J}{2} \sum_{\text{iatom}} \sum_{m=-l}^l \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (n_{m,\sigma} - \bar{n}_{\sigma})^2 \quad (3.17)$$

$n_{m,\sigma}$, es la ocupación del orbital $|l, m, \sigma\rangle$ y el número promedio de electrones \bar{n}_{σ} en el orbital con espín σ es

$$\bar{n}_{\sigma} = \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^l n_{m,\sigma} \quad \text{con} \quad n = \frac{1}{2}(n_{\uparrow} + n_{\downarrow}) \quad (3.18)$$

El correspondiente potencial $V_{\text{LDA+U}}$ es

$$V_{\text{LDA+U}} = \sum_{\text{iatom}} \sum_{m,\sigma} |m,\sigma\rangle v_{m,\sigma} \langle m,\sigma|, \quad (3.19)$$

con

$$v_{m,\sigma} = \frac{\partial E_{\text{LDA+U}}}{\partial n_{m,\sigma}} = -(U-J)(n_{m,\sigma} - \bar{n}_{\sigma}). \quad (3.20)$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham (análogas las ecs. 2.6) son:

$$(T + V_{\text{ei}} + V_{\text{H}} + V_{\text{XC}} + V_{\text{LDA+U}}) \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i. \quad (3.21)$$

La energía cinética en presencia del potencial LDA+U

es

$$T_S = T_{S,0} - \sum_{\text{occ}} \langle \varphi_i | V_{\text{LDA+U}} | \varphi_i \rangle \quad (3.22)$$

considerando que el potencial es diferente de cero dentro de las esferas atómicas de átomos seleccionados esta T_S toma la forma

$$\begin{aligned} T_S &= T_{S,0} - \sum_{m,\sigma} \sum_{\text{occ}} |\langle \varphi | m, \sigma \rangle|^2 v_{m,\sigma} \\ &= T_{S,0} - \sum_{m,\sigma} n_{m,\sigma} v_{m,\sigma} \end{aligned} \quad (3.23)$$

La *primera* expresión para la energía total usando la (ec. 3.17 y 3.20) toma la forma

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= \tilde{E}_0 + E_{\text{LDA+U}} - \sum_{M,\sigma} v_{m,\sigma} \\ &= \tilde{E}_0 + \frac{U-J}{2} \sum_{m,\sigma} (n_{m,\sigma}^2 - \bar{n}_{\sigma}^2) \\ &= \tilde{E}_0 + \frac{U-J}{2} \sum_{m,\sigma} (n_{m,\sigma} - \bar{n}_{\sigma})^2 \end{aligned} \quad (3.24)$$

Ahora bien, se introduce la siguiente ecuación

$$\tilde{n}_{m,m',\sigma} = n_{m,m',\sigma} - \bar{n}_{m,m,\sigma} \delta_{m,m'}, \quad (3.25)$$

donde $n_{m,m',\sigma}$ es el elemento (m,m') de matrix de ocupación con espín σ . Con esto la *segunda* expresión para la energía total es

$$\begin{aligned} E_{\text{LDA+U}} &= \frac{1}{2} \sum_{m_1, m_2, m_3, m_4}^{\sigma, \sigma'} \\ &\tilde{n}_{m_1, m_2, \sigma} \tilde{n}_{m_3, m_4, \sigma'} \left\{ \begin{aligned} &\langle m_1, m_3 | V_{\text{ee}} | m_3, m_4 \rangle \\ & - \langle m_1, m_3 | V_{\text{ee}} | m_4, m_2 \rangle \delta_{\delta, \delta'} \end{aligned} \right\} \end{aligned} \quad (3.26)$$

con

$$\langle m_1, m_3 | V_{\text{ee}} | m_2, m_4 \rangle = \sum_k a_k(m_1, m_2, m_3, m_4) F^k \quad (3.27)$$

donde a_k es la (ec. 3.10) y $0 \leq k \leq 2l$. Por lo que el potencial (ec. 3.20) será una matrix con elementos (m,m')

$$\begin{aligned} v_{m_1, m_2, \sigma} &= \sum_{m_3, m_4, \sigma'} \\ \tilde{n}_{m_3, m_4, \sigma} &\left\{ \begin{aligned} &\langle m_1, m_3 | V_{\text{ee}} | m_2, m_4 \rangle \\ & - \langle m_1, m_3 | V_{\text{ee}} | m_4, m_2 \rangle \delta_{\delta, \delta'} \end{aligned} \right\} \end{aligned} \quad (3.28)$$

La expresión para la energía cinética toma la forma

$$T_S = T_{S,0} - \sum_{m_1, m_2, \sigma} v_{m_1, m_2, \sigma} \sum_{\text{occ}} n_{m_1, m_2, \sigma} \quad (3.29)$$

con $n_{m_1, m_2, \sigma} = \sum_{\text{occ}} \langle \varphi_i | m_1, \sigma \rangle \langle m_2, \sigma | \varphi_i \rangle$.

Ahora bien la expresión para la energía total, análoga a la (ec. 3.24) es

$$\tilde{E} = \tilde{E}_0 + E_{\text{LDA+U}} - \sum_{\sigma} \text{Tr} \{ \eta_{\sigma} v_{\sigma} \}. \quad (3.30)$$

En la segunda referencia de⁴⁹ se aplica esta aproximación para sistemas que presentan valencia mezclada⁵⁰ como el $(\text{YM}_2)\text{BaNiO}_5$ con $M=\text{Ca, Sr}$. Aquí el autor hace una comparación usando la formulación SIC y DFT

de la aproximación LDA+U.

4 ¿Una cuarta versión de la LDA+U?

Para el caso de materiales que contienen oxígeno (orbitales p) junto con metales de transición, tales como NiO, MnO y LaCuO₄, se han realizado modificaciones a la aproximación LDA+U dado que los efectos de la interacción de Coulomb de esos orbitales *no son despreciables* debido a que su valor (U_p) presenta un orden de magnitud importante^{51,52} como en el caso de U_d , ($d \leftrightarrow d$). Tal modificación se le llamo la aproximación LDA+U^(d+p) [53]. Esta situación se aplicó para el estudio de la *carga y efectos de ordenamiento del orbital* del compuesto La_{7/8}Sr_{1/8}MnO₃^{54,55}, donde la inclusión de la interacción de Coulomb controla *el valor de la energía de transferencia de carga* entre estados de valencia del Mn ($3d$) y O ($2p$). Esto incrementa la *tendencia de localización* de dicho sistema, por la inclusión de la interacción de Coulomb entre electrones de orbitales p del oxígeno. El potencial adicional que tiene una contribución diferente de cero para estos estados ocupados del oxígeno es de la forma

$$V_p = -\frac{U_p}{2} \quad (3.31)$$

El principal cambio en la estructura electrónica usando este potencial adicional es la separación de energía entre la banda p del oxígeno y la banda d del metal de transición (observado en la gráfica de la densidad de estados, ver referencia⁵³). Esta última versión fue implementada bajo versión HMF.

V Discusión

Esta revisión de la aproximación LDA+U tiene como finalidad unir en una forma clara las diversas reformulaciones realizadas a esa tal aproximación que mejora el tratamiento de la estructura electrónica *ab-initio* de materiales que presentan *correlación electrónica fuerte*.

Se nota, por un lado que en estas cuatro reformulaciones las reglas de Hund son incluidas y por el otro que se considera la contribución al potencial de los átomos de capa cerrada (como la contribución de la interacción de Coulomb de los orbitales p del oxígeno en compuestos que lo contienen).

En 1996 se hizo otra reformulación debida a Pickett-Erwin-Ethridge⁵⁶ que introduce una *base de orbitales locales* de Bloch tipo LCAO. La implementación al método FP-LAPW se debe a Shick-Liechtenstein-Pickett⁵⁷. Y sin lugar a duda el éxito de tal aproximación ha repercutido al grado que se han propuesto ya varias reformulaciones en menos de dos décadas.

Nótese que ese éxito radica en parte por el uso de Hamiltonianos modelos que tomen en cuenta las interacciones electrónicas con más detalle, como el propuesto por P. W. Anderson en su artículo de 1961³⁰.

Actualmente el único código que hace uso de las tres

versiones de la aproximación LDA+U es WIEN2K⁵⁸, aunque pero el único que calcula concretamente dichos parámetros es la versión TB-LMTO-ASA del Instituto Max Planck⁵⁹. Ya surgió también un nuevo código llamado FPLO (Full-Potential Local-Orbital Minimum-Basis Scheme)^{60,61} del grupo de Helmut Eschrig en Dresden, Alemania que maneja la versión LSDA+U^{AMF} y que además contiene efectos relativistas. Este difiere de la formulación de Czyzyk-Sawatzky que fue implementada con la versión AMF bajo el esquema LSW (Local Spherical Wave) siendo análogo al TB-LMTO^{62,63}.

En cálculos sobre materiales de interés el parámetro U es el que tiene mayor repercusión en las propiedades de la estructura electrónica. Por *ejemplo*; en la gráfica de la densidad de estados total puesto que los efectos de la correlación pueden provocar la transición metal-aislante de Mott⁶⁴. Mientras tanto la J (llamado parámetro de Hund) repercute en el cálculo de propiedades magnéticas tales como el momento magnético debido a que lo reduce cerca del 40 %. Esto sucede en particular en el compuesto CeFeGe₃^{65,66}, lo que indicaría que hay una cierta tendencia *hacia la localización* de los orbitales $3d$ del Fe. Como ejemplo de aplicación de la metodología en el USb⁶⁷ se calculan los parámetros U y J siguiendo el esquema propuesto por Anisimov-Gunnarsson-91 [ver referencia 36] y se calculan sus propiedades electrónicas bajo este mismo esquema.

Otra aplicación de esta metodología de Hamiltonianos modelos es la obtención de la U y así poder investigar la estructura electrónica de sólidos formados por compuestos de carbón^{68,69}.

Para una revisión de la aproximación LDA+U con mas aplicaciones consultar ese la referencia⁷⁰, donde se analiza su cercanía con la aproximación GW⁷¹ (G= función de Green y W= interacción de Coulomb).

Apéndice A

Definiciones de algunos conceptos básicos usados en este texto:

A.1 Primer teorema de HK: Este teorema nos dice que la función de onda del estado base no-degenerado de un sistema de electrones interactivos es una funcional de la densidad del estado base, $\Psi_0 = \Psi[n_0]$.

A.2 Funcional: Puede ser definida en una forma no muy estricta como una regla que nos permite pasar de una función a un número, es decir, en $y=f(x)$, f es la regla que permite pasar de un numero (x) a otro número (y). Ejemplos esenciales en la teoría DFT es la conservación del número de partículas $N = \int d^3r n(r) = N[n]$ y el potencial de Hartree

$$v_H[n](r) = e^2 \int d^3r' \frac{n(r')}{|r-r'|}$$

A.3 Segundo Teorema de HK: Esta ligado al primer teorema y nos dice que existe una funcional de energía de la densidad electrónica que tiene un valor mínimo

para la energía del estado base.

A.4 Unidades atómicas: En este sistema conveniente de unidades, la carga del electrón, masa del electrón, así como la constante de Planck dividida entre 2π tienen valor numérico igual a 1;

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = \hbar = m = 1.$$

A.5 Funcional de intercambio: En la representación de Hartree-Fock y en DFT, esta funcional expresa el Principio de exclusión de Pauli,

$$E[\{\phi_i[n]\}] = -\frac{e^2}{2} \sum_{jk} \int d^3r \int d^3r' \frac{\phi_j^*(\vec{r})\phi_k^*(\vec{r}')\phi_j(\vec{r}')\phi_k(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|}.$$

La única diferencia entre ambas es la utilización de los orbitales HF ($\phi_i^{\text{HF}}(\vec{r})$) y los orbitales KS ($\phi_i^{\text{KS-DFT}}(\vec{r})$), respectivamente.

A.6 Eigenvalores Kohn-Sham: Para entender el significado físico de estos eigenvalores (\mathcal{E}_j) en la ecuación KS revisemos su analogía con el método HF. En la teoría HF los eigenvalores adquieren un significado físico a través del teorema de Koopman's. Este teorema requiere que los otros orbitales no cambien cuando la ocupación n_i es reducida y se identifica con la energía requerida para remover un electrón de un orbital i . Dicho teorema no es del todo válido en la teoría DFT en donde se tiene que los eigenvalores son de la forma

$$\epsilon_i^{\text{DFT-KS}}(n, L, n_N) = \frac{\partial E}{\partial n_i} \text{ y cuya diferencia es de la forma}$$

$$E(n_1, \dots, n_i, \dots, n_N) - E(n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_N) = \int_0^1 dn \epsilon_i(n_1, \dots, n_i + n - 1, \dots, n_N) \quad \text{A.1}$$

Esta ecuación es válida si el número de ocupación se refiere al estado base del sistema con M y $M-1$ partículas, en donde $M = \sum n_i$, es decir, ϵ_i se refieren a eigenestados ocupados mas altos en el sistema con M -electrones. Utilizando esta última expresión e introduciéndola en A.8.1 se puede ver que el eigenvalor más alto representa la energía de ionización del sistema.

A.7 Aproximación ASA: La aproximación de la esfera atómica⁷² argumenta que la celda unitaria de un material cristalino puede ser llenada de esferas traslapadas para cubrir el volumen total de esta. Dicho esquema se conoce como la Approximation Sphere Atomic (ASA) con la condición $V^{\text{cu}} = \sum_i \frac{4\pi}{3} S_i$, donde el índice representa la esfera en la celda unitaria (CU).

Agradecimientos

Agradezco a los proyectos VIEP-BUAP, No. 28/G/EXC/05, 31/EXC/06-G y 02/ING/06-G de la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado de

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

Referencias

1. W. Kohn y L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
2. P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
3. W. Kohn, A. D. Becke y R. G. Parr, J. Phys. Chem. 100, 12974 (1996).
4. R. O. Jones y O. Gunnarsson, Rev. Modern Phys. 61 (3), 689 (1989).
5. E. Chigo Anota, J. F. Rivas Silva, Rev. Col. Fís. 37 (2), 405 (2005).
6. E. Chigo Anota y J. F. Rivas Silva, Rev. Temas de Ciencia y Tecnología, 6 (18), 17 (2002).
7. E. Chigo Anota y J. F. Rivas Silva, Rev. Mex. Ing. Quím. 5 (2), 105 (2006).
8. E. Chigo Anota y J. F. Rivas Silva, Rev. Soc. Quím. Mex. 47 (3), 221 (2003).
9. E. Chigo Anota, Tesis de Doctorado-Posgrado en Ciencias Químicas-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (2005).
10. Y. He, J. Gräfenstein, E. Kraka y D. Cremer, Mol. Ecular Phys. 98, 1639, (2000);
11. E. Chigo Anota y J. F. Rivas Silva, Rev. Mex. Fís. E 50 (2), 88 (2004).
12. V. I. Anisimov, J. Zaanen y O. K. Andersen, Phys. Rev. B 44, 943 (1991).
13. L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1937).
14. Enrico Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
15. John C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951);
16. E. Chigo-Anota, Tesis de Maestría. Benemérita Universidad Autonoma de Puebla (2000).
17. K. F. Riley, Mathematical Methods for the Physical Sciences, Cap. 12, pag. 332. Cambridge University Press (1974).
18. J. P. Perdew y Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
19. J. P. Perdew, K. Burke, y M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
20. A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
21. C. Lee, W. Yang y R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
22. J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan y P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 82, 2544 (1999).
23. A. D. Becke, J. Chem. Phys. 104, 1040 (1996).
24. O. Gunnarsson, M. Jonson y. B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B 20, 3136 (1979).
25. J. B. Krieger, Y. Li, y G. J. Iafrate, Phys. Rev. A 45, 101 (1992);.
26. J. B. Krieger, Y. Li, y G. J. Iafrate Phys. Rev. A 46, 5453 (1992).
27. J. B. Krieger, Y. Li, y G. J. Iafrate Phys. Rev. A 47, 165 (1993).

28. W. A. Harrison, *Phys. Rev. B* 29, 2617 (1984).
29. K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, y J. Kuebler, *Phys. Rev. B* 30, 4734 (1984).
30. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 124, 41 (1961).
31. P. Coleman, *Lectures on the Physics of Highly Correlated Electron Systems VI*, (Editor F. Mancini, American Institute of Physics, New York 2002), p 79 - 160.
32. Peter William Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, pag. 319. Oxford University Press (1983).
33. V. I. Anisimov, M. A. Korotin, J. Zaanen y O. K. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* 68, 345 (1992).
34. V. I. Anisimov, I. V. Soloyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk y G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 48, 16929 (1993).
35. J. Zaanen, G. A. Sawatzky, y J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* 55, 418 (1985).
36. V. I. Anisimov y O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* 43, 7570 (1991).
37. John C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, editorial McGraw-Hill (1974).
38. B. R. Judd, *Operator techniques in atomic spectroscopy*, editorial McGraw-Hill (1963).
39. F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole y G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 42, 5459 (1990).
40. O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
41. Hans L. Skriver, *The LMTO Method*, Springer-Verlag (1984);
42. O. K. Andersen y O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* 53, 2571 (1984).
43. M. Methfessel, *Phys. Rev. B* 38, 1537 (1988);
44. M. Methfessel y M. V. Schilfgaard, *Int. J. Mod. Phys. B* 7, 262 (1993).
45. M. Methfessel y M. V. Schilfgaard, *Phys. Rev. B* 48, 4937 (1993).
46. M. Methfessel, C. Rodríguez, y O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 40, 2009 (1989).
47. E. Chigo Anota, en arbitraje en *Rev. Mex. Fis.*
48. M. T. Czyzyk y G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 49, 14211 (1994);
49. P. Novak, F. Boucher, P. Gressier, P. Blaha, y K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 63, 235114 (2001).
50. C. M. Varma, *Rev. Mod. Phys.* 48(2), Part I, 276 (1976).
51. A. K. McMahan, R. M. Martín, y S. Satpathy, *Phys. Rev. B* 38, 6650 (1988).
52. M. S. Hybertsen, M. Schlüter y N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* 39, 9028 (1989).
53. I. A. Nekrasov, M. A. Korotin y V. I. Anisimov, arXiv: cond-mat/0009107 v1 Septiembre (2000).
54. M. Korotin, T. Fujiwara y V. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* 62(9), 5696 (2000).
55. M. Korotin, T. Fujiwara y V. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* 62, 5696 (2000).
56. W. E. Pickett, S. C. Erwin, y E. C. Ethridge, *Phys. Rev. B* 58, 1201 (1998).
57. A. B. Shick, A. I. Liechtenstein y W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* 60, 10763 (1999).
58. P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka y J. Luitz, *User's Guide WIEN2k*, Viena, Austria (2001).
59. O. Jepsen, G. Krier, A. Burkhardt y O. K. Andersen, *The TB-LMTO-ASA program*, Max-Planck Institute, Stuttgart, Germany (1995).
60. K. Koepnik y H. Eschrig, *Phys. Rev. B* 59, 1743 (1999)
61. H. Eschrig, K. Koepnik y I. Chaplygin, *J. Solid State Chem.* 176 (2), 482 (2003).
62. O. K. Andersen y O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* 53, 2571 (1984).
63. O. K. Andersen, Z. Pawlowska y O. Jepsen, *Phys. Rev. B* 34, 5253 (1986).
64. D. Belitz y T. R. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.* 66, 261 (1994).
65. E. Chigo Anota, J. F. Rivas Silva, et al., *Surfaces y Vacío* 16 (1), 17 (2003).
66. E. Chigo Anota, A. Flores Riveros y J. F. Rivas Silva, *Int. J. Modern. Phys. B* 20 (3), 287 (2006).
67. E. Chigo Anota, A. Flores Riveros y J. F. Rivas Silva, enviado a *Int. J. Quantum. Chem.* (2006).
68. L. Forró y L. Mihály, *Rep. Prog. Phys.* 64, 649 (2001).
69. O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* 69, 575 (1997).
70. V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan y A. I. Liechtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter* 9, 767 (1997).
71. F. Aryasetiawan, O. Gunnarsson, *Rep. Prog. Phys.* 61, 237 (1998).
72. O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).

Effective properties of periodic or non-periodic multilayered thermopiezoelectric composites

Esperanza García Santoyo^a, Leonardo Cortés Carrasquero^a, Raúl Martínez Rosado^b,
Federico J. Sabina^c, Reinaldo Rodríguez Ramos^a, Julián Bravo Castillero^a.

^a Facultad de Matemática y Computación, Universidad de La Habana. San Lázaro y L, Vedado, Habana 4, CP 10400, Cuba, jbravo@matcom.uh.cu

^b Instituto Superior de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Estado de México, Escuela de Ingeniería y Computación, Apartado Postal 52-926, Estado de México, México.

^c Instituto de Investigaciones en Matemáticas Aplicadas y Sistemas, Universidad Nacional Autónoma de México. Delegación Álvaro Obregón, México 01000, D. F., México.

Recibido el 7/06/2006. Aprobado en versión final el 1/12/2006.

Sumario. Aplicando el Método de Homogeneización Asintótica se obtienen fórmulas analíticas exactas para todas las propiedades efectivas de compuestos termo-piezoeléctricos formados por cualquier número finito de láminas. Se muestran cálculos numéricos para ilustrar la relevancia de estos resultados en aplicaciones al diseño de transductores para imágenes biomédicas e hidrófonos.

Abstract. Exact analytical formulae for the effective properties of periodic multilayered thermopiezoelectric composites are derived using the asymptotic homogenization method. The general expressions are also valid for plate laminated composites, i.e., a plate bounded by traction-free plane surfaces. Numerical calculations are shown to illustrate the relevance of these results in transducer biomedical imaging and hydrophone applications.

Palabras clave. Piezoelectric composite materials, 77.84 Lf, Acoustic properties of solids, 62.65.+k.

1 Introduction

It is well known that study of stratified media leads to exact formulae for their effective coefficients. See, for instance, in recent references [1] and [3]. In ref. [4] the asymptotic homogenization method is applied to find general formulae of two-layered thermopiezoelectric composites. The asymptotic homogenization model is also applied in ref. [2] to obtain general formulae for overall properties of n-layered piezoelectric composites by a previous generalization of the results published in Chapter 5 of ref [8] for the purely elastic case. In Chapter 9 of ref [6] an extensive revision of several results in

the prediction of effective properties of layered structures elastic, thermoelastic, thermoelectric and piezoelectric is presented, and other important references in this area are quoted there. In ref. [9] the problem of homogenization of a thermopiezoelectric composite is also mathematically treated by the method of two-scale asymptotic expansions. The theoretical contribution of this paper is the generalization of the formulae in ref [4] to the case of multilayered thermopiezoelectric composites. Following the model of ref. [5] it is also proved that the generalized formulae are also valid for the not necessarily regular structures. From a practical point of view the relevance of this effort is shown by means of examples of three-layered composites useful either in bio-

medical imaging or hydrophone applications. The dependence of the overall properties of a composite as function of the individual physical properties and of the specific application of interest is also illustrated in these numerical experiments. In several cases the improvement of global characteristics is remarkable for the case of three-layered composites in respect to their binary counterparts.

In section 2, the statement of the problem is given for a periodic multilayered thermopiezoelectric structure, and the local problems, which are required to be solved, are formulated using a compact notation. A simple derivation of the corresponding effective formulae is described. Such formulae are exactly those reported in ref. [4] for the two-layered thermopiezoelectric composite. In section 3 deals with useful numerical calculations to optimize ultrasonic transducer applications. In section 4 some concluding remarks are summarized.

2 Effective coefficients and local problems

Let $\Omega \subset \mathfrak{R}^3$ be a bounded laminated thermopiezoelectric composite made of cells which are periodically distributed along Ox_3 axis. Each cell may be made of any finite number of thermopiezoelectric layers. The axis of material symmetry of each layer are parallel to each other and the x_3 -axis is perpendicular to the layering. The tensors of elastic, thermoelastic, piezoelectric, dielectric and pyroelectric modules are denoted by c_{ijkl} , γ_{ij} , g_{ijk} , ϵ_{ij} and λ_i respectively. Throughout this paper Latin indices take values 1, 2 and 3; and Greek indices run from 1 to 4. The summation convention is understood, but it is taken only over repeated lower case indices. Next, k_{ij} stands for the heat conductivity and $\beta = \frac{C_e}{T_0}$; C_e is the specific heat at constant strain per

unit volume and T_0 is the reference (absolute) temperature. Let the material functions be Y -periodic functions, where $Y = \{y_3 : 0 \leq y_3 \leq 1\}$ is the unit periodic cell.

Here $y_3 = \frac{x_3}{\alpha}$ is the local (fast) coordinate and $\alpha = \frac{l}{L}$ is the geometrical small parameter, which represents the ratio between the characteristic length l of the periodic cell Y , and the characteristic length L of the whole domain Ω .

By using a compact notation, introduced in ref. [4], the effective coefficients can be written as follows:

$$\bar{C}_{\alpha\beta\mu\nu} = \left\langle C_{\alpha\beta\mu\nu} + C_{\alpha\beta\gamma 3} \frac{d_{\mu\nu} \mathcal{X}_\gamma}{dy_3} \right\rangle \quad (1)$$

$$\bar{K}_{ij} = \left\langle K_{ij} + K_{i3} \frac{d_j \Theta}{dy_3} \right\rangle \quad (2)$$

where $C_{ijmn} \circ c_{ijmn}, C_{4jmn} \circ g_{jmn}, C_{4j4n} \circ$
 $-\hat{I}_{jn}, C_{ij44} \circ -\gamma_{ij}, C_{4j44} \circ \lambda_j$

and $C_{4444} \equiv \beta$. The angular brackets define the average per unit length of the relevant quantity over the unit cell,

that is, $\langle F \rangle = \frac{1}{|Y|} \int_Y F(y_3) dy_3$, where $|Y|$ denotes the

length of the unit periodic cell Y . For simplicity, the

following notation will be used: $\langle F \rangle = \int_0^1 F(y_3) dy_3$. Note

that the local auxiliary functions ${}_{\mu\nu} \mathcal{X}_\gamma$ and ${}_j \Theta$ pre-indexes $\mu\nu$ and j use to relate them to certain differential equations L below are solutions of the following local problems:

Problem ${}_{\mu\nu} L$: find ${}_{\mu\nu} \mathcal{X}_\gamma$ being Y -periodic with $\langle {}_{\mu\nu} \mathcal{X}_\gamma \rangle = 0$ such that

$$\frac{d}{dy_3} \left(C_{\alpha 3 \gamma 3} \frac{d_{\mu\nu} \mathcal{X}_\gamma}{dy_3} + C_{\alpha 3 \mu\nu} \right) = 0. \quad (3)$$

Problem ${}_j L$: find ${}_j \Theta$ being Y -periodic with $\langle {}_j \Theta \rangle = 0$ such that

$$\frac{d}{dy_3} \left(K_{3j} + K_{33} \frac{d_j \Theta}{dy_3} \right) = 0. \quad (4)$$

The above problems are solved using the procedure appear in Chapter 5 of ref. [8], for the purely elastic case; obtaining the following expressions for derivatives of the local functions:

$$\frac{d_{\mu\nu} \mathcal{X}_\gamma}{dy_3} = C_{\gamma 3 \delta 3}^{-1} \left(\langle C_{\delta 3 \rho 3}^{-1} \rangle^{-1} \langle C_{\rho 3 \theta 3}^{-1} C_{\theta 3 \mu\nu} \rangle - C_{\delta 3 \mu\nu} \right)$$

$$\frac{d_j \Theta}{dy_3} = K_{33}^{-1} \left(\langle K_{33}^{-1} \rangle^{-1} \langle K_{33}^{-1} K_{3j} \rangle - K_{3j} \right) \quad (5,6)$$

In (5) and below, the exponent -1 denotes the indicated component of the 4x4 inverse matrix. Finally, substituting (5), (6) into (1), (2) respectively, the effective coefficients take the simple form

$$\bar{C}_{\alpha\beta\mu\nu} = \left\langle C_{\alpha\beta\mu\nu} \right\rangle + \left\langle C_{\alpha\beta\gamma 3} C_{\gamma 3 \delta 3}^{-1} \right\rangle \left\langle C_{\delta 3 \rho 3}^{-1} \right\rangle^{-1} \left\langle C_{\rho 3 \theta 3}^{-1} C_{\theta 3 \mu\nu} \right\rangle, \quad (7)$$

$$-\left\langle C_{\alpha\beta\gamma 3} C_{\gamma 3 \delta 3}^{-1} C_{\delta 3 \mu\nu} \right\rangle$$

$$\bar{K}_{ij} = \left\langle K_{ij} \right\rangle + \left\langle K_{i3} K_{33}^{-1} \right\rangle \left\langle K_{33}^{-1} \right\rangle^{-1} \left\langle K_{33}^{-1} K_{3j} \right\rangle - \left\langle K_{i3} K_{33}^{-1} K_{3j} \right\rangle. \quad (8)$$

It is interesting to point out that these formulae are also valid for a finite laminate not necessarily periodic, that is, a plate. The expressions of the local problems and effective coefficients are the same in both cases, with the particularity that for the non-periodic problem, the local functions take the value zero on opposed sides of the unit cell Y ⁵. These boundary conditions are equivalent to the periodicity conditions for the present one-dimensional case.

After some algebraic manipulations it is verified that the effective constants in (7) and (8), for the particular case of a binary medium, coincide exactly with formulae (17) and (18) reported in ref. [4].

In the engineering literature this kind of layer distribution ($y \equiv y_3$) is known as “connectivity in series” (see for instance Figure 1) and the case corresponding to $y \equiv y_1$ (or y_2) is called “connectivity in parallel”, see for instance ref. [7]. From (7) and (8), interchanging in these expressions the indices 3 and 2 (or 1), the corresponding formulae for parallel connectivity case can be obtained.

3 Improvement of physical characteristics

In order to show the importance of these results, we will consider the case of parallel connectivity where each periodic cell consists of three different homogenous phases: a polymer phase (medium 1) which is piezoelectrically inactive or active, the medium 2 is a TLZ5 piezoelectric ceramic, and the medium 3 is a VDF/TrFE piezoelectrically active polymer. Two applications of these composite materials will be shown: one of them is relevant to passive detectors subjected to hydrostatic conditions (such as hydrophones) and the other one is related to transducers for biomedical imaging applications. The basic effective coefficients for computing the main physical parameters for both applications can be derived from (7) (replacing 3 by 2, and assuming that each phase belongs to the class 6mm). They are finally given by the following formulae:

$$\begin{aligned} \bar{c}_{11} &= \sum \lambda_i c_{11}^{(i)} + \\ & \left(\sum \lambda_i c_{12}^{(i)} / c_{11}^{(i)} \right)^2 / \left(\sum \lambda_i / c_{11}^{(i)} \right), \\ & - \left(\sum \lambda_i \left(c_{12}^{(i)} \right)^2 / c_{11}^{(i)} \right) \\ \bar{c}_{12} &= \left(\sum \lambda_i c_{12}^{(i)} / c_{11}^{(i)} \right) / \left(\sum \lambda_i / c_{11}^{(i)} \right), \\ \bar{c}_{13} &= \sum \lambda_i c_{13}^{(i)} + \\ & \left(\sum \lambda_i c_{12}^{(i)} / c_{11}^{(i)} \right) \left(\sum \lambda_i c_{13}^{(i)} / c_{11}^{(i)} \right) / \left(\sum \lambda_i / c_{11}^{(i)} \right), \\ & - \sum \lambda_i c_{12}^{(i)} c_{13}^{(i)} / c_{11}^{(i)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{c}_{22} &= 1 / \left(\sum \lambda_i / c_{11}^{(i)} \right), \\ \bar{c}_{23} &= \left(\sum \lambda_i c_{13}^{(i)} / c_{11}^{(i)} \right) / \left(\sum \lambda_i / c_{11}^{(i)} \right), \\ \bar{c}_{33} &= \sum \lambda_i c_{33}^{(i)} + \\ & \left(\sum \lambda_i c_{13}^{(i)} / c_{11}^{(i)} \right)^2 / \left(\sum \lambda_i / c_{11}^{(i)} \right), \\ & - \left(\sum \lambda_i \left(c_{13}^{(i)} \right)^2 / c_{11}^{(i)} \right) \\ \bar{g}_{31} &= \sum \lambda_i g_{31}^{(i)} + \\ & \left(\sum \lambda_i g_{31}^{(i)} / c_{11}^{(i)} \right) \left(\sum \lambda_i c_{12}^{(i)} / c_{11}^{(i)} \right) / \left(\sum \lambda_i / c_{11}^{(i)} \right), \\ & - \sum \lambda_i g_{31}^{(i)} c_{12}^{(i)} / c_{11}^{(i)} \\ \bar{g}_{32} &= \left(\sum \lambda_i g_{32}^{(i)} / c_{11}^{(i)} \right) / \left(\sum \lambda_i / c_{11}^{(i)} \right), \\ \bar{g}_{33} &= \sum \lambda_i g_{33}^{(i)} + \\ & \left(\sum \lambda_i g_{31}^{(i)} / c_{11}^{(i)} \right) \left(\sum \lambda_i c_{13}^{(i)} / c_{11}^{(i)} \right) / \left(\sum \lambda_i / c_{11}^{(i)} \right), \\ & - \sum \lambda_i g_{31}^{(i)} c_{13}^{(i)} / c_{11}^{(i)} \\ \bar{\hat{I}}_{33} &= \sum \lambda_i \hat{I}_{33}^{(i)} + \sum \lambda_i \left(g_{31}^{(i)} \right)^2 / c_{11}^{(i)} \\ & - \left(\sum \lambda_i g_{31}^{(i)} / c_{11}^{(i)} \right)^2 / \left(\sum \lambda_i / c_{11}^{(i)} \right) \\ \bar{\rho} &= \sum \lambda_i \rho^{(i)} \end{aligned} \quad (9)$$

where \sum denotes the summation for i from 1 to 3, $\lambda_i = |Y_i|/|Y|$ is the volumetric fraction of phase i (which represents the ratio between the length $|Y_i|$, of the region occupied by phase i , and the length $|Y|$ of the periodic unit cell Y), and ρ is the mass density.

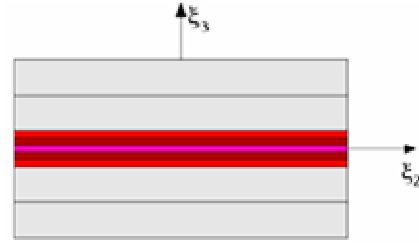


Figure 1: Layer distribution “connectivity in series”

The usual notation of adjacent indices:

((11) \rightarrow 1, (22) \rightarrow 2, (33) \rightarrow 3) has been used to express briefly the elastic, piezoelectric and dielectric coefficients.

Using the effective coefficients (9) it is possible to calculate the components of averaged tensors of elastic compliances \bar{S}_{ij}^E , piezomoduli \bar{d}_{mi} , elastic rigidity

\bar{c}_{mn}^{-D} , and permittivity $\bar{\epsilon}_{mn}^{-T}$, by using the following formulae

$$\bar{S}_{ij}^{-E} = (-1)^{i+j} \frac{\Delta_{ij}}{\Delta}, \quad \bar{d}_{mi} = \bar{g}_{mj} \bar{S}_{ji}^{-E},$$

$$\bar{c}_{mn}^{-D} = \bar{c}_{mn}^{-2} + \bar{g}_{mp}^{-2} \bar{g}_{pn}^{-1}, \quad \bar{\epsilon}_{mn}^{-T} = \bar{\epsilon}_{mn}^{-1} + \bar{d}_{mp}^{-1} \bar{g}_{pn}^{-1},$$

where, Δ is the determinant of the \bar{c}_{ij} matrix and Δ_{ij} is the minor obtained by excluding the i th row and j th column.

The use composite materials for hydrophone applications is based on the idea of decoupling the piezoelectric \bar{d}_{33} , \bar{d}_{31} and \bar{d}_{32} coefficients and lowering the permittivity $\bar{\epsilon}_{33}^{-T}$, these composites have produce some remarkable improvements in the hydrostatic $\bar{d}_h (= d_{31} + d_{32} + d_{33})$ and $\bar{g}_h (= \bar{d}_h / (\bar{\epsilon}_0 \bar{\epsilon}_{33}^{-T}))$ coefficients, where $\bar{\epsilon}_0$ denotes the permittivity of free space. The principle of designing a composite material for hydrophone applications is maintain \bar{d}_{33} as large as possible and reduce \bar{d}_{31} , \bar{d}_{32} and the dielectric constant $\bar{\epsilon}_{33}^{-T}$ resulting in an enhanced value of $\bar{d}_h \bar{g}_h$.

Figure 2 shows the variation of $\bar{d}_h \bar{g}_h$, the figure of merit, versus volume fraction of piezoelectric ceramic (λ_2) for four different three-layered composites, in parallel connection, made of a polymer (medium 1), TLZ5 (ceramic medium, 2) and VDF/TrFE (piezoelectric polymer, medium 3). The medium 1 is the only one varies for each composite. For composite 1, Ecothane (solid line) is used; and for composite 4, the medium 1 is the VDF/TrFE piezoelectric polymer (dotted line) (in this case it becomes a two-layered composite). The material parameters used in the calculation are listed in Table 1. For the calculations the value of $\lambda_1 = 0.8$ is fixed. As it can be observed in Figure 1, the optimum percentage of TLZ5 to maximize the value of $\bar{d}_h \bar{g}_h$ should be about eight percent of TLZ5 for the best combination which is composite 2. Figure 3 illustrates the variation of thickness electromechanical coupling factor

$$\bar{K}_t \left(= \sqrt{1 - \bar{c}_{33}^{-D} / \bar{c}_{33}} \right)$$

versus acoustic impedance $\bar{Z} (= \sqrt{\bar{\rho} \bar{c}_{33}^D})$ for the same four composites involved in Figure 1. The objective now is to show which is the best combination in the design of transducer for biomedical imaging applications. In this case the piezoelectric material requires of a high electromechanical coupling coefficient ($= 0.6$ to 0.7) for high sensitivity; and a low acoustic impedance ($Z < 7.5$ Mrayl) to minimize reflection losses at the interfaces.

The optimum material can be obtained by adjusting the volume fraction of ceramic piezoelectric. As the volume fraction decreases the acoustic impedance also diminished which eventually causes deterioration in the electromechanical coupling.

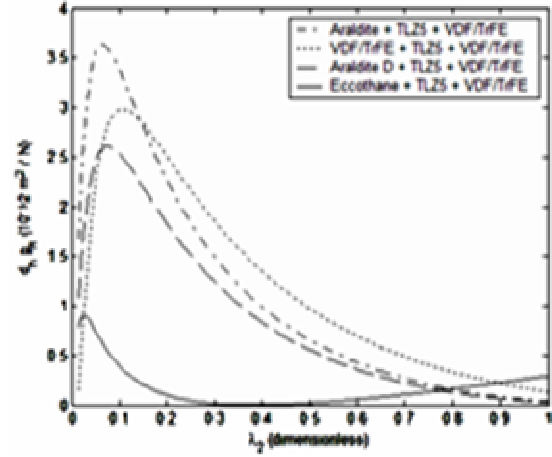


Figure 2. Figure of merit for hydrophone applications in three-layered piezocomposites, in parallel connection, between the products $\bar{d}_h \bar{g}_h$ versus volume fraction of piezoelectric ceramic TLZ-5.

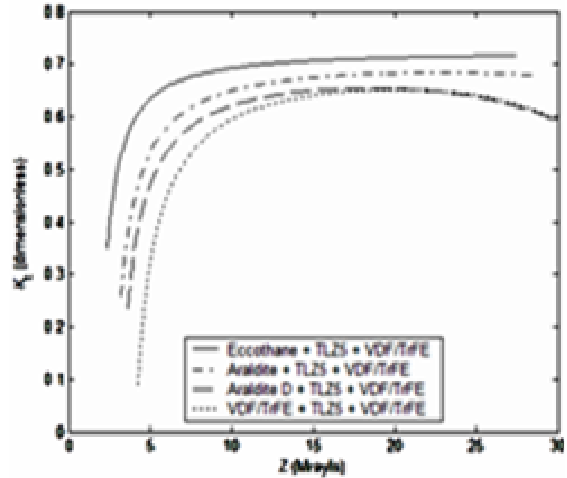


Figure 3. Trade-off between high electromechanical coupling and low acoustic impedance in three layered piezocomposites, in parallel connection, made from TLZ-5, VDF/TrFE and four different polymers.

A trade-off then must be made between minimizing the impedance and maximizing the coupling, as illustrated in this Figure the composite 1 reflects the best combination of materials for this application.

4 Concluding remarks

Analytical expressions of the effective coefficients for thermopiezoelectric layered composites with any finite number of layers are derived based on the asymptotic

homogenization method (equations (7) and (8)). These general formulae are applied in order to calculate the overall thermopiezoelectric properties for layered media composed of layers with 6mm symmetry.

Parameters	TLZ-5	VDF/TrFE	Araldite	Araldite D	Eccothane
$c_{11} \text{ (GPa)}$	126	8.5	5.46	8.0	1.64
$c_{12} \text{ (GPa)}$	79.5	3.6	2.94	4.4	1.57
$c_{13} \text{ (GPa)}$	84.1	3.6	2.94	4.4	1.57
$c_{33} \text{ (GPa)}$	109	9.9	5.46	8.0	1.64
$g_{31} \text{ (C/m}^2\text{)}$	-6.5	0.008	0	0	0
$g_{33} \text{ (C/m}^2\text{)}$	24.8	-0.29	0	0	0
ϵ_{33}/ϵ_0	1813	6.0	7.0	4.0	5.4
$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)}$	7898	1880	1170	1150	1130

Two examples of applications for the design of improved ultrasonic devices (hydrophones and biomedical imaging) are presented. The basic effective formulae for these applications (equations (9)) are of very easy computation. These examples illustrates that three layered composites can possess improved properties than two layered ones. The dependence of the overall properties

of a composite relative to the physical characteristics of the individual phases and the predetermined application is also shown in these examples. For instance the combination Eccothane-TLZ5-VDF/TrFE is a very good candidate for biomedical imaging but is not recommendable for hydrophone applications.

Acknowledgements

This work was sponsored by CoNaCyT Project Number 47218-F, and CITMA PNCIT IBMFQC Project Number 09 – 2004. Thanks to the referee for useful suggestions to improve the presentation of this contribution.

References

1. J.G. Berryman. Transversely isotropic poroelasticity arising from thin isotropic layers. In: K.M. Golden, G.R. Grimmett, R.D. James, G.W. Milton, P.N. Sen eds., Mathematics of Multiscale Materials, 37-50. (Springer-Verlag. Springer-Verlag Berlin 1998).
2. J.B. Castillero, J.A. Otero, R.R. Ramos, A. Bourgeat, Int. J. Solids Struc., **35** 527-541 (1998).
3. Z.R. Chen, S.W. Yu, X.Q. Feng, M. Lu, Comp. Sci. Technol., **62** 441-449 (2002).
4. A. Galka, J.J. Telega, R. Wojnar. Comput. Assis. Mech. Engng. Sci., **3** 113-154 (1996).
5. V.I. Golbachev, B.E. Pobedrya, J. Appl. Maths. Mechs., **61** 145-151 (1997).
6. G.M. Milton. The Theory of Composites. (Cambridge University Press, 2002).
7. R.E. Newnham, D.P. Skinder, L.E. Cross. Mater. Res. Bull. **13** 525-536 (1978).
8. B.E. Pobedrya. Mechanics of Composite Materials. (Moscow State University Press, Moscow -in Russian- 1984).
9. A. Galka, J.J. Telega, R. Wojnar, Reports on Mathematical Physics, **40** 585-598 (1997).

Determinación del espesor e índice de refracción de capas delgadas epitaxiales de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Se}$ a partir de espectros de reflectancia.

Liliana O. Martínez-Martínez, Erick M. Larramendi y Osvaldo de Melo

Facultad de Física, Universidad de La Habana, Colina Universitaria, 10400, La Habana, Cuba; omelo@fisica.uh.cu, erickla@fisica.uh.cu

Recibido el 6/06/2006. Aprobado en versión final el 1/12/2006.

Sumario. En este trabajo se reporta el cálculo de espesores e índices de refracción para capas delgadas y epitaxiales de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Se}$ usando sus espectros de reflectancia. El uso de una función de ajuste con un argumento oscilatorio similar al del coeficiente de reflectividad de la heteroestructura permitió simplificar el análisis de los espectros de reflectancia. El espesor de las capas se obtuvo considerando los datos del índice de refracción con la energía del fotón y la composición de la aleación reportados por Suzuki et al.¹. Para este cálculo sólo se consideró la región espectral que ha sido confirmada experimentalmente (región de transparencia de la aleación por encima de 1.4 eV). Además, se comprueba que la ley de dispersión del índice de refracción de las capas delgadas epitaxiales de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Se}$ se puede expresar con buena aproximación en términos de una relación empírica similar al modelo del oscilador simple efectivo de Wemple - DiDomenico para toda la región de transparencia; y se presenta la extrapolación de esta ley para todo el rango de composición de la aleación. Estos resultados facilitarán el análisis y diseño de dispositivos optoelectrónicos en base a capas delgadas de esta aleación.

Abstract. Calculations of thickness and refraction index of epitaxial thin films of $\text{Cd}_x\text{Zn}_x\text{Se}$ by means of the reflectance spectra are reported in this work. The experimental reflectance spectra were analyzed and fitted using a simple function with the same oscillatory argument of the reflectivity coefficient of the heterostructure. The thickness of the layers was calculated considering the data of the refraction index in function of the photon energy and alloy composition reported by Suzuki et al.¹ and the interference extremes within transparency region above 1.4 eV. It was confirmed that the dispersion law of the refractive index of epitaxial thin films of $\text{Cd}_x\text{Zn}_x\text{Se}$ can be expressed in terms of an empiric relationship similar to the Wemple - DiDomenico single oscillator model with good approximation in the whole transparency region. These results could facilitate the analysis and design of optoelectronic devices based on thin layers of this alloy.

Palabras claves. Refractive Index 78.20.Ci, II-VI Semiconductor 78.55.Et

1 Introducción

En la actualidad la inmensa mayoría de los dispositivos optoelectrónicos de alta tecnología son obtenidos por medio del depósito de multicapas de diferentes materiales (semiconductores, metales, dieléctricos, óxidos, compuestos orgánicos, aleaciones, etc.)². Debido a que el espesor y las propiedades ópticas de cada capa constituyente influye decisivamente en las propiedades y utilidades de todo el dispositivo, resulta necesario el desarrollo

de técnicas y métodos de caracterización sencillos, no destructivos y rápidos. Las técnicas de medición más empleadas en este sentido han sido las de espectroscopia óptica (elipsometría, reflectancia y transmitancia)². Las mediciones de reflectancia y transmitancia son particularmente las más sencillas de hacer y de interpretar. Sin embargo, a diferencia de la transmitancia, la reflectancia no requiere que el sustrato sea transparente en el rango de medición lo que la hace más versátil y aplicable en mayor variedad de heteroestructuras.

En los espectros de reflexión y transmisión de capas delgadas, generalmente, se observan los efectos de la interferencia en la región de transparencia. Las posiciones espectrales de los extremos de interferencia (máximos o mínimos) proporcionan una información relevante, pero incompleta. La determinación de las propiedades ópticas y el espesor usando estos espectros es un problema inverso de la óptica en el sentido de que la respuesta óptica del sistema es conocida y los parámetros que la originan deben ser estimados. Este es un problema altamente indeterminado ya que su solución no es única. Sin embargo, esta dificultad puede superarse si se introduce información adicional a priori respecto a la dependencia de algún parámetro³.

En la literatura científica existe escasa información sobre los índices de refracción de la aleación de CdZnSe. La mayoría de los reportes disponibles corresponden a los materiales binarios extremos de la aleación para la región del infrarrojo⁴. Sin embargo, en un reporte relativamente reciente se calcula indirectamente el índice de refracción para la aleación de Cd_xZn_(1-x)Se de la función dieléctrica¹. No obstante, a pesar del buen ajuste del modelo de la función dieléctrica a los datos experimentales existentes de espectroscopia elipso-métrica para varias composiciones, fue necesario realizar aproximaciones adicionales para su ajuste a los datos experimentales del índice de refracción (disponibles sólo para las composiciones de 0 y 0.47).

Si bien todos estos reportes pueden ser muy útiles para la comprensión de las propiedades ópticas fundamentales de esta aleación, presentan una gran desventaja en cuanto a su utilidad: El índice de refracción no está expresado a través de funciones analíticas continuas y sencillas con la energía del fotón y/o la composición de la aleación.

El propósito de la presente contribución es la determinación del espesor y el índice de refracción de capas delgadas epitaxiales de Cd_xZn_(1-x)Se usando los espectros de reflectancia. Y además, obtener una ley de dispersión empírica del índice de refracción de la aleación expresada en función de la energía del fotón y la composición para un rango espectral amplio.

2 Detalles experimentales

Las muestras de Cd_xZn_(1-x)Se fueron crecidas por Epitaxia de Haces Moleculares ("Molecular Beam Epitaxy", MBE) en los laboratorios del Departamento de Física del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional de México. La epitaxia por haces moleculares es una técnica habitual en el crecimiento de heteroestructuras de semiconductores que permite obtener una gran perfección cristalina. Los haces moleculares inciden sobre un sustrato ocasionando la deposición del material deseado con una gran homogeneidad tanto en espesor como en composición⁵. Mediante el adecuado control de los flujos de especies químicas se puede variar la composición de las capas. Los requere-

mientos técnicos son elevados pues se exige un perfecto control de la temperatura y vacío en la cámara de crecimiento. Se crecieron tres capas delgadas de Cd_xZn_(1-x)Se sobre sustratos de GaAs. Los detalles experimentales fundamentales para el crecimiento de las capas pueden encontrarse en la ref. [6].

Los espectros de reflectancia de las muestras crecidas, fueron obtenidos por medio de un fotospectrómetro UV-Vis Unicam en el rango comprendido entre 200 y 900 nm, y con un Nicolet FTIR en el rango de 900 y 25000 nm. Las imágenes de la sección transversal de muestras clivadas fueron tomadas utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

3 Resultados y discusión

En la Fig. 1 se muestran los espectros de reflectancia correspondientes a tres capas de la aleación Cd_xZn_(1-x)Se crecidas por MBE. En la región de altas energías se observa un umbral a partir del cual aparecen franjas u oscilaciones de interferencia. Es conocido, de las propiedades ópticas de los semiconductores, que este umbral o borde corresponde aproximadamente con el valor de la energía de la banda prohibida, donde la absorción de luz cambia bruscamente. El valor de la longitud de onda correspondiente al borde de absorción para cada muestra es representado en la Fig. 1 por una flecha. Los valores obtenidos para las muestras A, B y C fueron 2.39, 2.33 y 1.67 eV, respectivamente. Las composiciones de las capas se determinaron haciendo uso de la dependencia del ancho de la banda prohibida de la aleación con la fracción molar de Cd ($E_g = 2.69 - 1.33x + 0.30x^2$)⁷. Esta relación fue determinada de la caracterización óptica de capas epitaxiales de Cd_xZn_(1-x)Se obtenidas bajo condiciones similares de crecimiento. Los valores de la fracción molar de Cd calculados para las muestras A, B y C fueron 0.24, 0.29 y 0.99, respectivamente.

Una característica importante de estos espectros es que debido al amplio rango de longitudes de onda utilizado, se puede observar el comienzo de las franjas de interferencia en la región infrarroja, y con ello determinar el valor absoluto del orden de cada extremo de interferencia. No obstante, si se conoce la ley de dispersión del índice de refracción para un rango espectral, el espesor de la capa delgada se puede calcular de la posición relativa de dos extremos de interferencia³,

$$d = M\lambda_1\lambda_2 / 2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1], \quad (1)$$

donde M es el número de oscilaciones entre los dos extremos en λ_1 y λ_2 , y $n(\lambda)$ el índice de refracción para estas dos longitudes de onda. En nuestro caso, para reducir el error en la determinación del espesor, se puede repetir este procedimiento para todas las combinaciones de pares de extremos de interferencia en todo el intervalo espectral donde la ley de dispersión del índice de refracción se evalúa.

Sin embargo, este procedimiento puede ser simplificado si se define una función del tipo

$$f\{\lambda, d, n(\lambda, x)\} = \frac{h(\lambda, x) - l(\lambda, x)}{2} \left\{ \cos\left(\frac{4\pi n(\lambda, x) d}{\lambda}\right) + 1 \right\} + l(\lambda, x) \quad (2)$$

donde $h(\lambda, x)$ y $l(\lambda, x)$ son las funciones correspondientes al ajuste de los máximos y mínimos de interferencia de la data experimental, respectivamente. Note que el argumento oscilatorio de la función f involucra las condiciones de los extremos de interferencia de la capa y las funciones h y l acotan la amplitud de la intensidad de las oscilaciones. De este modo, se puede aproximar la reflectividad de la heteroestructura mediante una función simple, lo cual constituye una herramienta útil para la determinación del índice de refracción o el espesor de la capa (en caso de conocer uno de estos parámetros) por medio de algoritmos de ajuste de curvas. Es importante aclarar, que se debe tener en cuenta la adición de $\pi/2$ al argumento oscilatorio de la función por cada cambio de fase en las intercaras de la capa. De esta manera se garantiza la correspondencia de las condiciones de los extremos de interferencia para la heteroestructura en particular.

Mediante el ajuste de la Ec. 2 a los datos experimentales de la reflectividad de las capas de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Se}$ se determinó el espesor considerando la ley de dispersión del índice de refracción reportada por Suzuki y Adachi para la aleación de la ref. [1]. Para este cálculo sólo se utilizó el rango espectral comprendido entre 1.4 eV y el borde de absorción para cada composición, ya que fue el intervalo donde esta ley de dispersión fue corroborada experimentalmente para dos composiciones (0 y 0.47). Además, las funciones $h(\lambda, x) = h$ y $l(\lambda, x) = l$ se asumieron constantes debido a que los extremos de interferencia de los espectros de reflectancia no varían mucho en intensidad. El ajuste de la función, Ec. 2, a los datos experimentales se realizó a través del programa Origin.

En la figura 2 se muestran los mejores ajustes de la Ec. 2 a los datos experimentales. El error del espesor proveniente del método de ajuste se puede considerar relativo al error que se comete en la determinación de los extremos de interferencia. Para el estimado del error total del espesor además se tuvo en cuenta el error que tienen los valores del índice de refracción de la aleación reportados en la ref. 1. En la tabla I, se reporta el espesor y su error para las muestras estudiadas. Observe que los resultados de los espesores de las capas tienen una buena correspondencia con los estimados por microscopia de barrido, también mostrados en la tabla I.

Generalmente los resultados de los espesores determinados por microscopia de barrido tienen mayor valor y error que los determinados de los espectros de reflectancia. Esto se debe a que la coincidencia entre el plano de la fotografía y el plano que contiene la dirección de crecimiento es prácticamente improbable. Además, existen deficiencias en el contraste de la imagen en las zonas de las intercaras a causa de las tensiones e/o interdifusión entre los materiales de la heteroestructura.

Si se hubiese calculado el índice de refracción utili-

zando los espesores obtenidos por microscopia de barrido y los espectros de reflectancia, los resultados de la dependencia de n con la composición de la aleación hubiesen sido contradictorios (los valores de n calculados para la muestra C hubiesen sido menores a los reportados para el ZnSe).

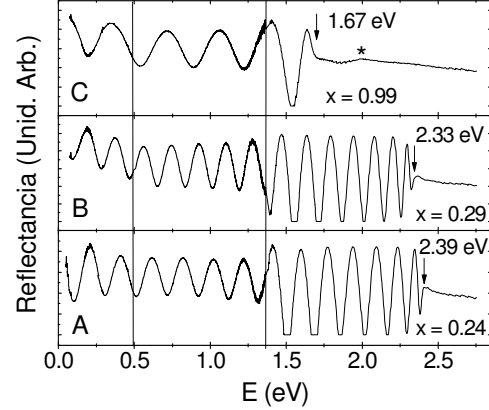


Figura 1. Espectros de reflectancia de capas delgadas epitaxiales de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Se}$ crecidas por MBE. Las líneas verticales delimitan las regiones del espectro donde se emplean diferentes sistemas de medición.

Tabla I

Fración molar de Cd y espesor de las capas $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Se}$ determinada de los espectros de reflectancia. Además, se muestra el espesor determinado por Microscopia electrónica de barrido.

Muestra	x	d (nm)	
	Reflectancia	Microscopia	Reflectancia
A	0.24 ± 0.01	1231 ± 77	1185 ± 18
B	0.29 ± 0.01	1333 ± 83	1291 ± 20
C	0.99 ± 0.01	833 ± 83	631 ± 12

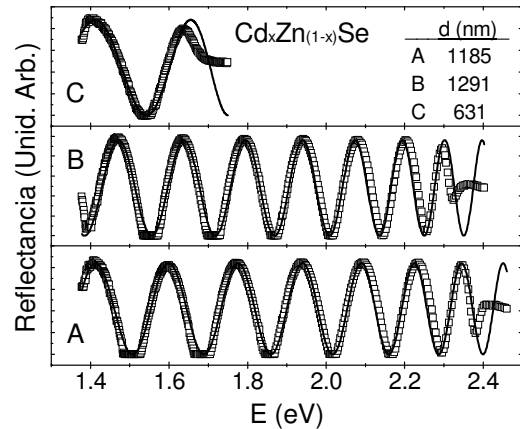


Figura 2. Espectros de reflectancia de las muestras en estudio (puntos experimentales) y ajustes (líneas sólidas) según la Ec. 2 y considerando la ley de dispersión del índice de refracción reportada por Suzuki et al.¹ para este rango espectral.

Por lo que, para el cálculo de la ley de dispersión del índice de refracción a partir del espectro de reflectancia y el espesor de una capa delgada es necesario que este último tenga el menor error posible.

La Fig.3 muestra los resultados del índice de refracción para las tres muestras de $Cd_{1-x}Zn_xSe$, calculados a partir de las condiciones de los extremos de interferencia, y los espesores determinados de los espectros de reflectancia. Este gráfico se representa con $1/[n^2-1]$ vs. E^2 para facilitar el análisis de la ley de dispersión del índice de refracción.

Una gran cantidad y diversidad de materiales se ajusta con buena aproximación a la ley de dispersión del índice de refracción que enuncia el modelo del oscilador simple efectivo de Wemple - DiDomenico⁸. Esta viene dada por,

$$n^2 - 1 = \frac{E_d E_s}{E_s^2 - E^2}, \quad (3)$$

donde E , es la energía del fotón, E_s la energía del oscilador simple y E_d la energía de dispersión. Generalmente, se han observado desviaciones de esta ley en las proximidades de la energía de la transición principal banda-banda. De la Fig. 3 resulta evidente que esta ley no es aplicable a las aleaciones de $Cd_{1-x}Zn_xSe$, al menos para un amplio rango de energías. Sin embargo, la gráfica sugiere una dependencia potencial de la magnitud que se representa en el eje y con la energía del fotón ($1/(n^2 - 1) \propto E^\gamma$, con $\gamma > 2$). Luego, proponiendo una ley del tipo,

$$\frac{1}{n^2 - 1} = P - Q \cdot E^\gamma, \quad (4)$$

y realizando los ajustes correspondientes de esta ley a cada colección de datos representada en la Fig. 3, se comprueba que $\gamma \approx 4$ para todos los casos. En la Fig. 4, se puede comprobar que la Ec. 3 con $\gamma = 4$ ajusta con buena aproximación en todo la región de transparencia para las tres muestras. Observe que existe mayor dispersión de los puntos experimentales en la región de bajas energías. Esto puede ser producto a que en esta región las oscilaciones de interferencia son más extendidas respecto a la longitud de onda y por tanto la incertidumbre para la determinación de la longitud de onda del extremo de interferencia aumenta.

De los ajustes lineales en la Fig. 4 se obtuvieron los valores de P y Q . Estos valores se representan en función de la composición de la aleación en la Fig. 5. Además, en esta figura se representa el resultado obtenido para P y Q del ajuste simultaneo de la Ec. 4 con $\gamma = 4$ a las colecciones de datos reportadas para el $ZnSe$ ($x = 0$) por Suzuki et al.¹ y la ref. [4]. Las dependencias de los parámetros P y Q con la composición de la aleación sugieren ser suaves y continuas en todo el intervalo. Las interpolaciones de estos parámetros para todas las composiciones pueden ser expresadas por las siguientes expresiones cuadráticas: $P=0.1975 - 0.0761x + 0.0325x^2$, y $Q=(13 + 2x + 21x^2) \cdot 10^{-4} eV^{-4}$.

En la Fig. 6 se muestran el índice de refracción calculado según la Ec. 3 con $\gamma = 4$ considerando las dependencias de los parámetros $P(x)$ y $Q(x)$ para diferentes composiciones. Además de los valores de n calculados del espectro de reflectancia para las muestras A y C, en

la Fig. 6 se grafican las dependencias reportadas por Suzuki et al.¹ y la ref. [4] para los materiales binarios extremos de la aleación.

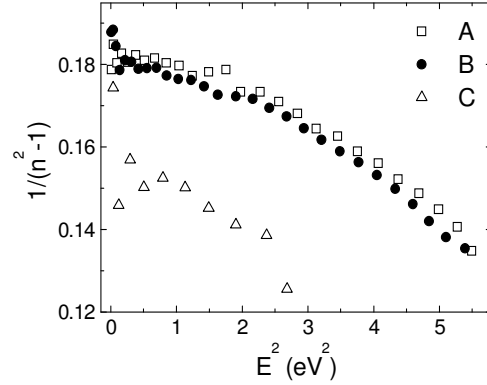


Figura 3. Dependencia espectral del índice de refracción determinado de los espectros de reflectancia aplicando las condiciones de los extremos de interferencia en la representación del modelo de Wemple - DiDomenico.

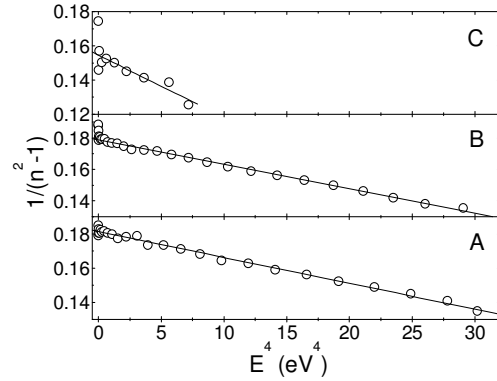


Figura 4. Dependencia espectral del índice de refracción determinado de los espectros de reflectancia aplicando las condiciones de los extremos de interferencia (en la representación del modelo de Wemple-DiDomenico modificado).

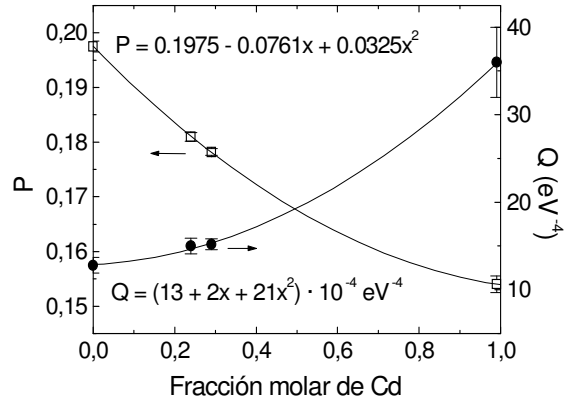


Figura 5. Dependencia de los parámetros, P y Q , de la ley de dispersión del índice de refracción (ec. 4, con $\gamma = 4$) con la fracción molar de Cd para la aleación de $Cd_xZn_{(1-x)}Se$. Además, se representa el resultado obtenido para P y Q del ajuste simultaneo de la ec. 4 con $\gamma = 4$ a las colecciones de datos reportadas para el $ZnSe$ ($x = 0$) por Suzuki et al.¹ y Landolt-Bornstein⁴.

Observe que como debe esperarse la ley de dispersión obtenida en este trabajo es muy similar a la reportada por Suzuki en la región de altas energías. Sin embargo, una diferencia entre ellas se hace más evidente en la región de bajas energías y a medidas que nos acercamos en composición al CdSe. Además, existe gran discrepancia entre los valores aquí obtenidos y los reportados para el CdSe⁴, que al contrario de la ley de dispersión extrapolada por Suzuki *et al*⁴ es más acentuada tanto en el valor absoluto como en la dependencia espectral con la energía del fotón. De aquí, podría pensarse que el corrimiento en valor absoluto de n para el CdSe podría deberse a una mala evaluación del espesor de la capa. En contra de esto puede decirse que la discrepancia entre el índice de refracción calculado indirectamente por el modelo de la función dieléctrica (el cual fue comprobado experimentalmente para el CdSe con mediciones de espectroscopia elipsométrica) y los resultados experimentales del índice de refracción para el ZnSe y el Cd_{0,47}Zn_{0,63}Se fue menor del 2%.

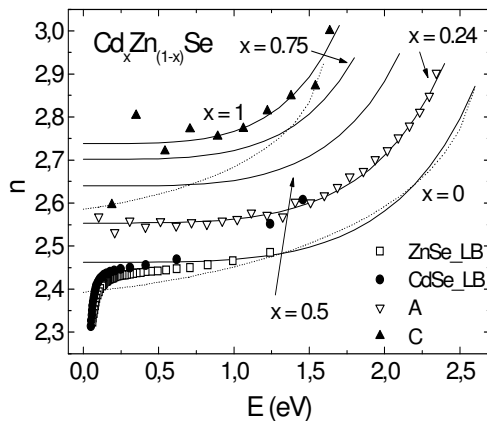


Figura 6. Ley de dispersión del índice de refracción calculada según la ec. 4 con $\gamma = 4$ considerando las dependencias con la composición de los parámetros $P(x)$ y $Q(x)$ (líneas sólidas) para diferentes composiciones. Los valores de n de las muestras A y B calculados de los espectros de reflectancia se incluyen a modo de comparación. Los reportes de Suzuki *et al.*¹ (líneas punteadas) y ref. [4] para el índice de refracción correspondiente a los materiales binarios extremos de la aleación, CdSe y ZnSe, también se muestran.

Además, asumir los valores de n para el CdSe reportados en ref. 4 conllevaría a una anomalía en la dependencia del índice de refracción con la composición de la aleación. Otra característica interesante es que se observó una aparente disminución del índice de refracción de las capas B y C para energías muy bajas (esto se traduce en un incremento en la Fig. 4) a semejanza de otros

reportes⁴ para los compuestos binarios. No obstante, este resultado debe ser estudiado con mayor detalle utilizando muestras más gruesas para tener mayor información proveniente de la interferencia en la región de bajas energías.

4 Conclusiones

Se determinó el índice de refracción y el espesor de capas delgadas y epitaxiales de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Se}$ a partir de sus espectros de reflectancia.

La utilización de una función de ajuste con un argumento similar al del coeficiente de reflectividad de la heteroestructura simplificó el ajuste de los extremos de interferencia.

Los resultados de los espesores de las capas delgadas obtenidos considerando los datos del índice de refracción con la energía del fotón y la composición de la aleación reportados por Suzuki *et al.*¹ tienen buena correspondencia con los estimados por Microscopía Electrónica de Barrido.

La dependencia espectral empírica de la dispersión del índice de refracción obtenida resultó ser muy similar a la del modelo del oscilador simple efectivo de Wemple - DiDomenico. Esta concuerda con buena aproximación en toda la región de transparencia de las capas de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Se}$. Además, esta aproximación se extendió para todo el rango de composiciones de la aleación.

El hecho de que el índice de refracción se pueda expresar a través de funciones analíticas continuas y sencillas con la energía del fotón y/o la composición de la aleación constituye un indiscutible avance para la ingeniería de dispositivos optoelectrónicos basados en esta aleación.

Referencias

1. Suzuki, K. and S. Adachi J. Appl. Phys. 83, 1018 (1998).
2. Eckertová, L. Physics of Thin Films (Plenum Press, 1977).
3. Manifacier, J. C., J. Gasiot, and J. P. Fillard J. Phys. E 9, 1002, (1976).
4. Landolt-Börnstein Group III Condensed Matter (Springer, Berlin / Heidelberg 1999).
5. Herman, M.A. and H. Sitter, Molecular Beam Epitaxy, (Springer-Verlag, 1989).
6. Vargas-Hernández, C., O. de Melo, I. Hernández Calderón, Phys. Stat. Sol. (B) 230, 331 (2002)
7. Samarth, N. *et al* Appl. Phys. Lett. 56, 1163 (1990)
8. Wemple, S.H. and M. DiDomenico Phys. Rev. B 3, 1338 (1971)

Utilidad de la espectroscopia de impedancias para la determinación de la composición corporal en humanos

A. Peláiz-Barranco^a, E. Barranco-Hernández^b, O. García-Zaldívar^a, I. González-Carmenate^a y Ch. Magrans-Buch^c; pelaiz@fisica.uh.cu

a) Facultad de Física-Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana. San Lázaro y L, Vedado. La Habana 10400, Cuba.

b) Servicio de Nefrología, Hospital “Hermanos Ameijeiras”. Ciudad de La Habana, Cuba.

c) Instituto de Nefrología “Abelardo Buch López”. Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido el 1/6/2006. Aprobado en versión final el 1/12/2006.

Sumario: La determinación de la composición corporal es muy importante para el análisis de la hidratación y nutrición en humanos. El paciente en hemodiálisis suele sufrir importantes variaciones de su hidratación y deterioro nutricional que repercute negativamente en su calidad de vida. Actualmente la técnica de bioimpedancia (espectroscopia de impedancias) muestra gran utilidad para estos estudios, sobre otras técnicas tradicionales, por ser un método simple, confiable, no invasivo y barato. Este trabajo presenta el estudio realizado en 20 personas sanas aplicando una corriente de 800 microamperes en un intervalo de 5-200 kHz. Los resultados se modelaron satisfactoriamente y se determinaron los parámetros físicos, posteriormente asociados a los parámetros clínicos de interés. Se obtuvieron resultados acordes a los reportados en la literatura, permitiendo validar el estudio realizado sobre la composición corporal con vistas a su aplicación en pacientes en hemodiálisis para su mejor evaluación clínica y la adecuación de su tratamiento.

Abstract. Measurements of body composition have become as important procedure in hydrate and nutrition assessments. The patients in hemodialysis usually suffer important variations of their hydrate and nutritional deterioration that rebounds negatively in their quality of life. Today, the bioimpedance technique (impedance spectroscopy) shows a better utility for these studies than that of other techniques because it is a simple, cheap, safe and noninvasive method. This paper presents the study carried out in 20 healthy people by using this technique, applying 800 microamperes of current in a wide frequency range (5-200 kHz). The experimental results showed a good agreement with the theoretical values, obtained by using the Cole-Cole representation. The physical parameters were determined and later associated to the clinical parameters. The clinical parameters showed a good agreement with previous reports, which validate this kind of study to be applied to patients in hemodialysis in order to make a better clinical analysis of them.

Palabras clave. Biological effects of electric fields, 87.50.Rr, electrical impedance electrical, 84.37.+q

1 Introducción

La determinación de la composición corporal se ha convertido en la actualidad en un importante procedimiento para el análisis del estado nutricional y de hidratación en humanos. Muchas enfermedades se acompañan

de cambios en la composición corporal. El nefrópata crónico en tratamiento en hemodiálisis (HD), suele sufrir importantes variaciones de su hidratación (por defecto o exceso) y deterioro nutricional, cuyos efectos repercuten negativamente en su calidad de vida. Diversas técnicas¹⁻³ han sido desarrolladas para la estimación de parámetros clínicos como el peso seco, el volumen total de agua en

el organismo, el peso graso, entre otros. Podemos mencionar la ecografía del diámetro de la vena cava inferior, la dilución de isótopos, la densitometría, métodos antropométricos, entre otras. Todas ellas son de alto costo, en general invasivas y establecen consideraciones que no son siempre válidas.

Con el objetivo de establecer un método de medición que resolviera las dificultades que se presentaban con las técnicas ya establecidas, se comenzó a emplear la espectroscopia de impedancias (denominada bioimpedancia en este tipo de estudio), la cual tenía ya una amplia aplicación en diversas ramas de la física y la química⁴.

El método de medición consiste en aplicar una corriente eléctrica alterna al cuerpo humano^{1,5}, imperceptible por la persona en cuestión, y la correspondiente medición de la impedancia eléctrica (Z) y el ángulo de fase (ϕ , desfase entre corriente y tensión eléctrica). A partir de estos parámetros físicos, ya sea a una frecuencia fija^{1,5,9} o en un amplio intervalo de frecuencias^{1,5,8,10} se pueden estimar el volumen de líquido extra- (ECW) e intra-celular (ICW), el volumen de agua total (TBW), el peso seco, entre otros parámetros^{1,5,11}. La estimación de estos parámetros clínicos se realiza a través de expresiones matemáticas que los relacionan con los parámetros físicos determinados experimentalmente, las cuales son validadas por las técnicas convencionales¹. El empleo de esta técnica representa un método seguro, rápido, no invasivo, y de menor costo que las técnicas tradicionalmente conocidas². Mediante ella es posible evaluar el estado nutricional y de hidratación del paciente simultáneamente¹².

Este trabajo reporta el estudio realizado en 20 personas sanas con relación al volumen de líquido extra- (ECW) e intra-celular (ICW), el volumen de agua total (TBW), masa libre de grasa (FFM) y masa grasa (FM), con el objetivo de validar el empleo de la técnica para su aplicación en pacientes en tratamiento en hemodiálisis para su mejor evaluación clínica y la adecuación de su tratamiento.

2 Principios Físicos

El empleo de la espectroscopia de impedancias en sistemas biológicos parte del principio de que los tejidos se comportan como conductores de la corriente eléctrica y/o dieléctricos dependiendo de su composición^{1,5,6}. Por ejemplo, en los tejidos blandos no grasos, los fluidos intra- y extra-celulares son muy buenos conductores; por su parte los huesos constituyen buenos aislantes y el tejido adiposo puede tener ambos tipos de comportamientos según su composición. La conducción eléctrica que se presenta es del tipo iónica y está relacionada con el contenido, concentración y movilidad de iones libres de sales, bases y ácidos.

El procedimiento experimental empleado se basa en la aplicación de una corriente eléctrica alterna al cuerpo humano^{1,5}, de una intensidad pequeña (imperceptible por

el cuerpo humano), y la correspondiente medición de la impedancia eléctrica (Z) y el ángulo de fase (ϕ).

El vector impedancia (Z), parámetro físico complejo (posee parte real e imaginaria), en un conductor cilíndrico es proporcional a la longitud (L) e inversamente proporcional a la sección transversal (A), $Z = \rho L/A$, donde ρ es la resistividad eléctrica. Precisamente en esta proporcionalidad se basa el cálculo de los volúmenes de los fluidos del cuerpo humano considerando al cuerpo humano como un cilindro isótropo. La impedancia Z representa la oposición del material en cuestión (biológico o de otro tipo) al paso de la corriente eléctrica. Se puede descomponer en diferentes componentes: resistencia, reactancia capacitiva, reactancia inductiva; todas dependientes de la frecuencia de medición.

En el caso de sistemas biológicos tendremos dos componentes: la resistencia (R), dada por el paso de la corriente eléctrica a través de los fluidos intra (ICW) y extra-celulares (ECW), y la reactancia (X_c), dada por las propiedades dieléctricas de los tejidos^{1,5}. Debe entenderse por propiedades dieléctricas las asociadas a la acumulación temporal de cargas sobre las membranas celulares o sobre otras interfaces, tal que físicamente pueden verse las estructuras como condensadores ante el paso de la corriente eléctrica. Matemáticamente tendremos,

$$Z^2 = X_c^2 + R^2 \quad (1)$$

donde la relación entre ambas componentes está dada por el ángulo de fase (ϕ) en la representación X_c vs R . En tal representación, Z estará dada por el vector que parte del origen hacia el punto que representa cada frecuencia de medición (Figura 1).

En los métodos de análisis convencionales^{1,5} se considera que el cuerpo es un conductor isótropo cilíndrico de sección constante, y con ecuaciones de regresión se estima el volumen eléctrico total (agua corporal total, TBW) a partir de la componente R , y de esta, asumiendo una hidratación constante de los tejidos blandos, la masa libre de grasa (FFM). Por diferencia de la masa libre de grasa del peso corporal es estimada la masa grasa (FM). En la mayor parte de las ecuaciones de regresión (ecuaciones de predicción) el componente X_c es ignorado. Ahora, un análisis más riguroso es el tipo vectorial, donde se consideran ambas contribuciones, R y X_c , del vector impedancia. En este caso no se hacen consideraciones iniciales sobre la isotropía de los tejidos ni sobre modelos de tejidos del cuerpo humano.

El análisis de impedancia puede efectuarse mediante diferentes métodos^{1,5,10}. Los más comunes son a una frecuencia fija (generalmente 50 kHz) o barriendo un amplio intervalo de frecuencias (1kHz-1MHz), donde se manifiestan principalmente fenómenos de polarización y relajación en las interfases (efecto Maxwell-Wagner)¹³. Cada tejido contribuirá con sus propiedades dieléctricas según sea el estado clínico del organismo. Los estudios a frecuencia fija se basan en ecuaciones empíricas y no permiten la determinación precisa de parámetros de interés como el ICW. Por su parte, el método de estudio

en un amplio intervalo de frecuencias emplea modelaciones matemáticas y ecuaciones de ligadura, planos Cole-Cole¹⁴, que permiten una mejor predicción de parámetros como ECW, ICW, TBW, etc.¹.

Para el análisis de los resultados diversos circuitos eléctricos han sido propuestos. El más simplificado (Figura 1) consiste en un arreglo de dos ramas en paralelo, una de ellas representando el fluido extra-celular (buen conductor) a través de una resistencia y la otra representando el intra-celular, mediante una resistencia y un capacitor en serie^{1,7}. En esta rama el capacitor representa físicamente el carácter dieléctrico (aislante) de las membranas de las células. Este modelo considera que a bajas frecuencias de medición la corriente eléctrica fluye a través del fluido extracelular debido a la capacidad de las membranas de las células; en la región de altas frecuencias la corriente no es bloqueada por las membranas y fluye a través de los fluidos intra- y extra-celulares^{1,5,7}. El resultado de la representación X_c vs R , es un semicírculo con su centro por debajo del eje real correspondiente a la representación de Cole-Cole¹⁴. A partir del modelado experimental empleando el circuito mostrado, R_{ECW} se corresponde con la resistencia a cero frecuencia (R_0), mientras R_{ICW} se obtiene a partir de la resistencia a muy alta frecuencia (R_∞) considerando que:

$$\frac{1}{R_\infty} = \frac{1}{R_{ECW}} + \frac{1}{R_{ICW}} \quad (2)$$

Luego de determinados los valores de la resistencia correspondientes a los fluidos intra- y extra-celulares, o la resistencia a una frecuencia simple (R_ω) a partir de la impedancia y la fase a dicha frecuencia, pueden determinarse los diversos parámetros clínicos, empleando ecuaciones matemáticas establecidas para cada uno de ellos^{1-2,4-10,15-16}. Estas ecuaciones relacionan linealmente los parámetros clínicos con los términos físicos (H^2/R_{ECW}), (H^2/R_{ICW}), (H^2/X_c), (H^2/R_ω), según el tipo de análisis efectuado (a frecuencia simple o en un intervalo de frecuencias), siendo H la estatura y X_c la reactancia capacitiva característica. Todas estas ecuaciones han sido validadas por las técnicas invasivas conocidas^{1-2,4-10,15-16}.

3 Procedimiento experimental

Los estudios fueron realizados mediante el método de multi-frecuencias, consistente en el análisis de la respuesta eléctrica del cuerpo humano, ante la aplicación de una corriente eléctrica, en un amplio intervalo de frecuencias (espectroscopia de impedancias) y el posterior modelado a través de los planos Cole-Cole¹⁴. Para el estudio se aplicó al cuerpo humano, en posición horizontal, una corriente eléctrica alterna de 800 μ A en un intervalo de 5 a 200 kHz. Los electrodos fueron situados en mano y pie (un par en cada sitio: uno para la aplicación de la corriente eléctrica y el otro para la medición de la respuesta del organismo en valores de impedancia). Los valores de impedancia eléctrica y de fase fueron obtenidos a través de un equipo QUADTECH 1750. Se realiza-

ron además, estudios en el intervalo de 20 Hz a 5 kHz, pero los efectos de ruido introducidos por el contacto electrodo-piel no permitieron evaluar con fiabilidad los resultados para este intervalo de frecuencias. A partir de la determinación de la impedancia y el ángulo de fase para cada frecuencia de medición, se modelaron los planos Cole-Cole (X_c vs R) a partir del circuito mostrado en la Figura 1, empleando el programa ZView 2.1b¹⁷.

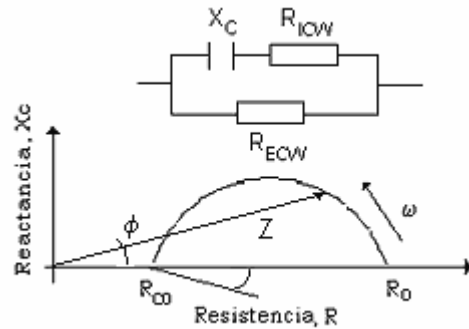


Figura 1. Representación gráfica (Diagrama Cole-Cole) del vector impedancia eléctrica (Z) a partir de sus componentes: reactancia capacitiva (X_c) y resistencia (R). Se muestra además, el circuito eléctrico para representar el cuerpo humano.

4 Resultados y Discusión

Las características de edad, sexo, estatura (H), peso (P) e índice de masa corporal ($BMI=H^2/P$) de las personas estudiadas, con su correspondiente desviación estándar (DS), son reportadas en la Tabla 1. El estudio fue realizado sobre individuos de raza blanca.

La Figura 2 muestra la dependencia experimental X_c - R (diagrama Cole-Cole) correspondiente a una de las personas estudiadas, como ejemplo del resultado obtenido en todos los casos. Se muestra además la curva teórica resultado del ajuste de los datos experimentales a través del circuito equivalente presentado anteriormente (Figura 1). A partir de este tipo de ajuste para todos los casos se determinaron los parámetros $R_0=R_{ECW}$, R_∞ , R_{ICW} (según expresión 2) y X_c en la frecuencia crítica (f_c), cuyos valores medios y desviación estándar se presentan en la Tabla 1. El parámetro frecuencia crítica se refiere al valor de la frecuencia en el máximo del semicírculo, donde se cumple la condición $2\pi f_c RC=1$ (C -capacidad). Puede observarse muy buen ajuste entre los resultados experimentales y la curva teórica derivada del empleo del circuito equivalente. Con relación a los parámetros eléctricos presentados en la Tabla 1, se muestran resultados similares a los reportados por otros autores^{6-7,18}, con mejores valores de la desviación estándar en nuestro análisis para los valores de R_0 , R_∞ y R_{ICW} .

A partir de los parámetros eléctricos se pueden determinar valores precisos de TBW, ECW, ICW, FFM y FM en el adulto sano, con coeficientes de correlación (r^2) siempre próximos a 1 y desviación estándar del orden de 3-5 kg ^{1,5,8,10,15-16}. Esta cuantificación se logra a partir de los índices de impedancia (H^2/Z) o resistencia (H^2/R),

considerando además variables como sexo, peso y edad. Partiendo de los resultados obtenidos a partir del modelado de la respuesta experimental, se determinaron estos parámetros clínicos, partiendo de ecuaciones establecidas en la literatura especializada, considerando su exactitud y la rigurosidad de su validación mediante otras técnicas. Se tuvo en cuenta además que las ecuaciones empleadas fuesen establecidas mediante el método de multifrecuencias (nuestro caso), pues muchas de las ecuaciones propuestas y validadas son referidas al método de medición a una frecuencia simple (generalmente 50 kHz). La Tabla 2 muestra las expresiones utilizadas en cada caso, su correlación (r^2), desviación estándar (DS), la referencia correspondiente y la técnica de validación empleada.

Para el caso de los parámetros ICW y FM se emplearon la expresiones (3) y (4), que los relacionan con los parámetros previamente conocidos o calculados:

$$ICW = TBW - ECW \quad (3)$$

$$FM = P - FFM \quad (4)$$

La Tabla 3 muestra los resultados medios para los parámetros TBW, ECW, ICW, FFM y FM con su correspondiente desviación estándar. Los resultados obtenidos son similares a los reportados por otros autores^{6-7,10}, con mejores valores para la desviación estándar. Luego, la técnica empleada nos permite obtener buenos resultados para los parámetros clínicos de interés, lo cual la valida para su aplicación en pacientes en tratamiento en hemodiálisis.

Adicionalmente a este tipo de análisis, que permite cuantificar de forma directa determinados parámetros clínicos con parámetros eléctricos, pueden realizarse valoraciones adicionales a través del análisis vectorial de la respuesta eléctrica mediante la dependencia X_c vs R y su análisis vectorial⁶. La hiperhidratación o deshidratación puede evaluarse a partir del acortamiento o alargamiento del vector impedancia, mientras la variación de la

cantidad de tejidos blandos a través de la variación del ángulo de fase. Es decir, a través de la bioimpedancia es posible abordar diferentes aspectos de importancia para el tratamiento en hemodiálisis con vistas a una mejor evaluación clínica y la adecuación del tratamiento.

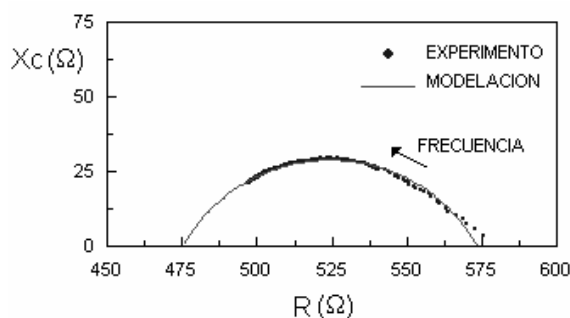


Figura 2. Dependencia experimental y teórica X_c - R obtenida en uno de los casos estudiados, como ejemplo del resultado obtenido en todas las personas analizadas.

5 Conclusiones

Se presentó el estudio realizado en 20 personas sanas con relación al volumen de líquido extra- (ECW) e intra-celular (ICW), el volumen de agua total (TBW), masa libre de grasa (FFM) y masa grasa (FM), empleando el análisis de impedancia eléctrica en un amplio intervalo de frecuencias. Los resultados experimentales fueron modelados lográndose muy buen ajuste entre los datos experimentales y la curva teórica derivada del empleo circuito equivalente correspondiente. A partir de los parámetros eléctricos se calcularon los parámetros clínicos, obteniéndose resultados en correspondencia a los reportados en la literatura. Esto permitió validar el estudio realizado sobre la composición corporal, mediante la bioimpedancia, con vistas a su aplicación en pacientes en tratamiento en hemodiálisis para su mejor evaluación clínica y la adecuación de su tratamiento.

Tabla I

Características físicas de las personas estudiadas y parámetros eléctricos determinados a partir del modelado de la respuesta experimental.

	Total (n=20)		Hombres (n=13)		Mujeres (n=7)	
	Valor Medio	DS	Valor Medio	DS	Valor Medio	DS
Edad (años)	29.85	10.36	27.31	6.71	34.57	14.48
Peso (kg)	63.0	9.96	67.85	9.29	63.43	11.25
Estatura (m)	1.69	0.09	1.71	0.09	1.65	0.08
BMI (kg/m ²)	23.26	3.48	23.17	2.95	23.40	4.57
$R_0=R_{ECW}$ (Ω)	617.31	43.84	596.02	25.35	656.86	44.65
R_∞ (Ω)	451.49	41.74	430.58	31.79	490.31	28.08
R_{ICW} (Ω)	1748.96	451.94	1605.43	399.76	2015.54	446.82
X_c en f_c (Ω)	53.34	22.10	52.27	23.96	55.19	20.17

Tabla II

Ecuaciones para adultos, recomendadas en la literatura por su exactitud y la rigurosidad de su validación mediante otras técnicas. Se muestra en cada caso su correlación (r^2), desviación estándar (DS), la referencia correspondiente y la técnica de validación empleada.

Ecuación	r^2	DS	Referencia	Técnica de Validación
$TBW = 0.60 + \left(0.50 \frac{H^2}{R_o}\right) + (0.186 \cdot P)$	0.85	2.1	10	2H_2O
$ECW = 1.2 + \left(0.194 \frac{H^2}{R_o}\right) + (0.115 \cdot P)$	0.65	2.2	10	NaBr
$FFM(\text{Hombres}) = 0.115 + \left(0.518 \frac{H^2}{R_o}\right) + (0.231 \cdot P) + (0.130 \cdot X_C)$	0.97	1.8	15	DXA
$FFM(\text{Mujeres}) = -4.104 + \left(0.518 \frac{H^2}{R_o}\right) + (0.231 \cdot P) + (0.130 \cdot X_C)$	0.97	1.8		

Tabla III

Parámetros clínicos calculados a partir de la bioimpedancia eléctrica.

	Total (n=20)		Hombres (n=13)		Mujeres (n=7)	
	Valor Medio	DS	Valor Medio	DS	Valor Medio	DS
TBW (l)	36.24	4.10	37.86	3.36	33.22	3.79
ECW (l)	17.87	1.95	18.56	1.95	16.57	1.90
ICW (l)	18.37	2.18	19.30	1.74	16.64	1.91
FFM (kg)	44.72	6.08	47.87	4.38	39.30	4.64
FM (kg)	20.97	7.06	19.12	6.44	24.13	7.43

Agradecimientos

La Dra. A. Peláiz-Barranco desea agradecer a la Academia de Ciencias del Tercer Mundo (TWAS) por el apoyo financiero para el proyecto RG/PHYS/LA No. 99-050.

Referencias

- Kyle U. G., Boseaus I., De Lorenzo A. D., Deurenberg P., Elias M., Gómez J. M., Heitmann B. L., Kent-Smith L., Melchior J. C., Pirlich M., Scharfetter H., Schols A. M. W. J., Pichard C., *Clinical Nutrition* 23, 1126 (2004).
- Jaeger J. Q., Mehta R. L., *Journal of American Society of Nephrology* 10, 392 (1999).
- Rodríguez H. J., Domenci R., Diroli A., Goykhman I., *Kidney International* 68, 854 (2005).
- Macdonald J. R., in *Impedance Spectroscopy* (John & Sons, 1987).
- Kushner R. F., Facn M. D., *Journal of American College of Nutrition* 11, 199 (1992).
- Piccoli A., Nescolarde L. D., Rosell J., *Nefrología XXII*, 228 (2002).
- Van Marken Lichtenbelt W. D., Westerterp K. R., Wouters L., Luijendijk S. C. M., *American Journal of Clinical Nutrition* 60, 159 (1994).
- Piccoli A., Pastori G., Guizzo M., Rebeschini M., Naso A., Cascone C., *Kidney International* 67, 301 (2005).
- Di Iorio B. R., Scalfi L., Terracciano V., Bellizzi V., *Kidney International* 65, 2435 (2005).
- Cornish B. H., Ward L. C., Thomas B. J., Jebb S. A., Elia M., *European Journal of Clinical Nutrition* 50, 159 (1996).
- Guida B., Laccetti R., Trio R., Procino A., Romano G., Memoli B., *Kidney International* 67, 1637 (2005).
- Kushner R. F., De Vries P. M. J. M., Gudivaka R., *American Journal of Clinical Nutrition* 64, 503S (1996).
- Jonscher A. K., in *Dielectric Relaxation in Solids* (Chelsea Dielectrics Press, London, 1983).
- Cole K. S., Cole R. H., *Journal of Chemical Physics* 9, 341 (1941).
- Kyle U. G., Genton L., Karsegard L., Slosman D. O., Richard C., *Nutrition* 17, 248 (2001).
- Houtkooper L. B., Lohman T. G., Going S. B., Howell W. H., *American Journal of Clinical Nutrition* 64, 436S (1996).
- Johnson D., in *ZView 2.1b* (Scribner Associates, Inc., 1990).
- Dumler F., Kilates M. C., *Hong Kong Journal of Nephrology* 5, 24 (2003).

Efecto del cromo (Cr) sobre las propiedades eléctricas en el sistema PZT modificado con estroncio y cromo

J. Costa Marrero, A. Suárez-Gómez^a, J. M. Saniger Blesa^a y F. Calderón-Piñar^b

Centro de Ultrasonía ICIMAF, Calle 15 #551 e/ C y D Vedado, Ciudad de La Habana 10400, Cuba;
jacqueline@icmf.inf.cu

a) CADET, UNAM, Circ. Exterior s/n, A.P. 70-186 Ciudad Universitaria, C.P. 04510 México D.F.

b) Facultad de Física/IMRE, San Lázaro y L, Universidad de la Habana 10400, Cuba.

Recibido el 6/06/2006. Aprobado en versión final el 1/12/2006.

Sumario. En todos los ferroeléctricos, utilizados como capacitores o transductores, el estudio de la conductividad eléctrica es muy importante ya que las propiedades físicas asociadas son dependientes del orden y naturaleza de la conductividad en estos materiales. Usualmente, en materiales dieléctricos la conductividad eléctrica debe crecer con la temperatura. Se ha observado en cerámicas ferroeléctricas con transición de fase normal ferroeléctrica-paraeléctrica, que alrededor de la temperatura de transición T_c la conductividad muestra un punto crítico. En este trabajo se estudia el sistema no estequiométrico titanato-circonato de plomo (PZT) modificado con estroncio y cromo en la frontera de fase morfotrópica. Se investigó el comportamiento de la conductividad eléctrica con la temperatura y la frecuencia. En todas las muestras, la conductividad siguió la ley universal de Jonscher, además presentó un máximo a la temperatura de transición.

Abstract. In all ferroelectrics, used as capacitor or transducer, the control of the conductivity is very necessary to improve the physical properties, because these compounds are used in industrial application and, thus, knowledge about this parameter is particularly important. In dielectrics, in general, the electrical conductivity increase with increasing temperature. It should be emphasized that in ferroelectrics there is also a maximum at the phase transition temperature T_c (critical point), where T_c is the temperature at which permittivity is at its maximum value. In the present paper the electric parameters of modified PZT $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + x\% \text{wtCr}_2\text{O}_3$, $x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.5$, near the morphotropic boundary zone, is studied and it is shown that the ferroelectric paraelectric transition temperature can be determined using ac measurements. The variation of the conductivity as a function of the temperature and frequency was studied. In all samples, the total conductivity $\sigma(\omega)$ as a function of frequency, exhibits a power law dependence ($\sigma = \sigma_0 + A\omega^s$, Jonscher universal response).

Palabras clave. Conductividad eléctrica 72.15.Cz, cerámicas PZT 77.84.Dy.

1 Introducción

El sistema ferroeléctrico $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) ha sido estudiado intensivamente para aplicaciones tecnológicas. Este compuesto cristaliza en la estructura tipo perovskita, cuya fórmula química es ABO_3 , donde A y B son sitios ocupados por los iones Pb^{2+} y $(\text{Zr}^{4+}, \text{Ti}^{4+})$ respectivamente¹.

Usualmente se realizan muchas investigaciones para mejorar las características de la PZT mediante sustituciones en los sitios A ó B de la estructura. En nuestro caso, hemos estudiado el sistema cerámico PZT en la frontera de fase morfotrópica ($\text{Zr}/\text{Ti} = 53/47$) con una modificación simultánea con estroncio y cromo en los

sitios A y B respectivamente. En este caso el estroncio reemplaza parcialmente a los iones plomo de, acuerdo al radio iónico, mientras que el cromo, por su parte, reemplaza parcialmente a los iones circonio y titanio^{2,3}.

En el caso particular del dopaje duro, los iones dopantes tienen menor valencia química que el ión que sustituirán, provocando vacancias de oxígeno en la estructura para mantener la electroneutralidad de la red⁴. Iones dopantes duros como K^+ , Na^+ , ocupan los sitios A de la estructura perovskita e iones como Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , ocupan los sitios B de la misma. Los iones dopantes duros son considerados centros de cargas negativas (como las impurezas aceptoras en semiconductores); mientras que las vacancias de oxígeno son consideradas centros de cargas positivas (como las impurezas donoras en semiconductores)^{1,5}.

El ión Cr^{3+} generalmente se incorpora al sitio B de la estructura perovskita y actúa como endurecedor o estabilizador dependiendo de la cantidad que se adiciona. Una cerámica PZT dopada con cromo tiene alta Q_m , mientras que sus pérdidas dieléctricas se incrementan y la k_p decrece con el aumento de la concentración¹.

Diversos estudios⁶ han apuntado que impurezas del grupo del cromo tienen efecto combinado de parcial donador y parcial aceptor sobre las propiedades electromecánicas de las cerámicas. Se considera que esto está relacionado a más de un estado de valencia del ión de transición en la red.

En este trabajo se estudia la influencia del dopante cromo en las características eléctricas de las cerámicas en estudio.

2 Método de preparación de las muestras

Los cerámicos se obtuvieron por el método tradicional a partir de óxidos y carbonatos de alta pureza: $PbCO_3$ (98 % de pureza, suministrado por BDH), ZrO_2 (99 %, Merck), TiO_2 (99 %, Riedel-de-Häen), $SrCO_3$ (98 % de pureza, Fluka AG) y Cr_2O_3 (puro para análisis, Rea-chim).

Las condiciones fueron creadas para obtener el sistema no estequiométrico:

$Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3 + x\%wtCr_2O_3$, donde $x = 0.1, 0.2, 0.4$ y 0.5 , que en lo adelante designaremos por PSZTC $x/53/47$.

Se realizó la pesada de los reactivos de partida y seguidamente una molienda durante 120 minutos; la presinterización (calcinación) fue realizada en un horno Nabert-herm L08/14 en dos etapas: primero calentando hasta una temperatura de 850 °C, para la cual se comienza a verificar la correcta formación de fases, y después hasta 950 °C para garantizar el mayor avance posible en la reacción de estado sólido propuesta.

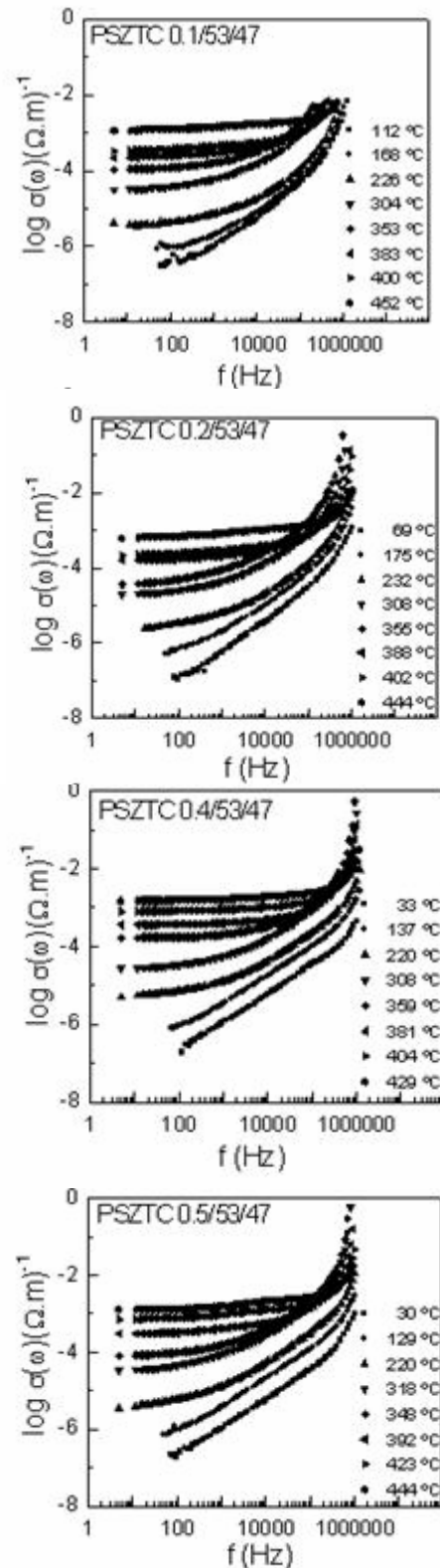


Figura 1. Dependencia de la conductividad del sistema con la frecuencia en el plano logarítmico, para diferentes temperaturas.

El tiempo total de calcinación fue de 150 min.

El material obtenido, nuevamente molido, fue tamizado y aglutinado con una solución al 10 % de alcohol polivinílico. Los polvos secos fueron prensados a 250 MPa en una prensa hidráulica y finalmente sinterizados a 1290 °C durante 70 minutos.

La información experimental de carácter eléctrico y dieléctrico se obtuvo mediante un analizador de impedancias Hewlett-Packard 4192A controlado por una computadora. Las mediciones fueron efectuadas isotérmicamente desde la temperatura ambiente hasta los 450°C, cubriendo un intervalo de frecuencia desde los 5 Hz hasta los 13 MHz y aplicando un voltaje de 1 V a las muestras.

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica (EPR) fueron tomados en el laboratorio MMB de la ESFM del IPN en México mediante un espectrómetro EPR JEOL JES-RE3X. Se llevaron a cabo mediciones a 300 K y a 77 K en temperatura. Se varió la potencia de microondas de 1 mW hasta 40 mW, a una frecuencia de microondas alrededor de 9.45 GHz (Banda X).

3 Resultados y discusión

Los resultados de la conductividad eléctrica (σ) muestra la dependencia con la frecuencia (f) (Figura 1) para diferentes temperaturas que abarcan desde el estado ferroeléctrico al paraeléctrico para el sistema PSZTC.

En todas las composiciones la conductividad sigue la ley potencial universal de Jonscher⁶. Para bajas temperaturas, las curvas experimentales exhibieron un comportamiento “ac” y a medida que aumenta la temperatura, la componente “dc” comienza a manifestarse, así, a medida que la temperatura aumenta, la componente “ac” aparece a más altas frecuencias.

El comportamiento de la conductividad eléctrica con la temperatura para 10 kHz se muestra en la Figura 2. En nuestro sistema, la conductividad crece con la temperatura en todas las composiciones estudiadas hasta alcanzar un máximo, el cual no depende de la frecuencia y coincide con el máximo de la permitividad dieléctrica porque tiene una transición de fase tipo normal. Se puede observar que la conductividad crece con la adición de cromo. Los estudios de resonancia paramagnética electrónica realizados a nuestras muestras revelaron la existencia del Cr³⁺ (ver ref. [7]), incorporándose en el sitio de (Zr⁴⁺, Ti⁴⁺) como aceptor, creando vacancias de oxígeno para mantener la electroneutralidad de la red. Un aumento en las vacancias de oxígeno crece el número de centros aceptores⁸, por lo que el incremento de la conductividad con el cromo se atribuye a un incremento en el número de portadores de carga móviles en la red.

La energía de activación por encima de la transición se calculó mediante la relación de conductividad de Arrhenius, y los valores se muestran en la tabla 1. Dichos valores se asocian a movimientos de iones oxígeno mediante un mecanismo de vacancias^{6,9,10}.

La dependencia con la frecuencia para la permitividad real e imaginaria de nuestro material, para todas las concentraciones estudiadas a dos temperaturas seleccionadas aparece en la Figura 3. Podemos observar que hay dispersión a bajas frecuencias (DBF), pequeña dependencia con la frecuencia para el comportamiento de $\epsilon'(\omega)$, mientras que $\epsilon''(\omega)$ decrece linealmente y no presentó pico.

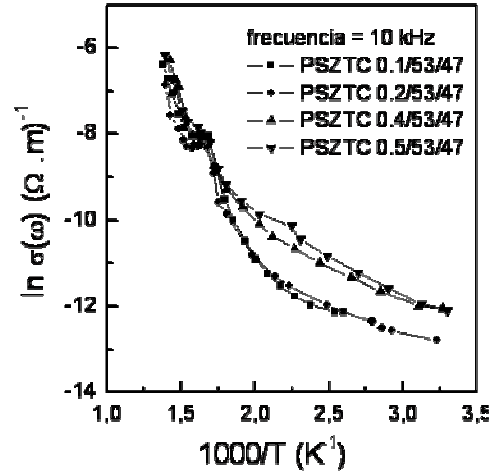


Figura 2. Dependencia de la conductividad de la PSZTC para todas las composiciones estudiadas para 10 kHz.

La dispersión a bajas frecuencias está caracterizada por la ausencia del pico de pérdidas dieléctricas, además, la respuesta dieléctrica crece hacia las bajas frecuencias obedeciendo una ley de potencia ($\epsilon'(\omega) \propto \epsilon''(\omega) \propto f^{a-1}$) con un pequeño valor de a . El exponente a se calculó mediante la pendiente del gráfico $\log \epsilon''$ vs. $\log f$ (Figura 3), dichos valores se muestran en la tabla 2, indicando a que temperatura fueron calculados. Se observa que hay pequeños valores del parámetro a ($a \ll 1$) lo que indica la presencia de poca DBF en las muestras estudiadas. Podemos decir entonces, que en nuestro sistema, los portadores de carga están dominando en la respuesta del material.

PSZTC x/53/47	0.1	0.2	0.4	0.5
E_a (eV)	0.88	0.86	0.99	1.01

PSZTC x/53/47	0.1		0.2		0.4		0.5	
T(°C)	383	452	377	444	359	429	375	444
a	0.05	0.04	0.05	0.04	0.02	0.01	0.06	0.02

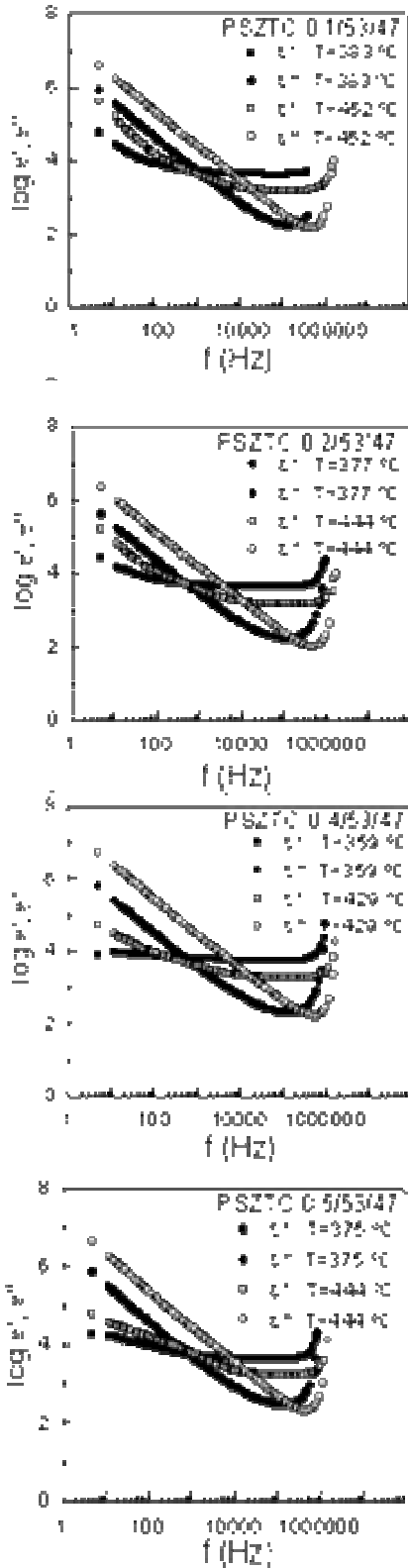


Figura 3. Dependencia de la permitividad real e imaginaria con la frecuencia, para dos temperaturas seleccionadas para el sistema PSZTC $x/53/47$.

4 Conclusiones

Las cerámicas ferroeléctricas PSZTC $x/53/47$ $x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.5$, siguieron la ley de Jonscher, donde la conductividad “ac” se presentó a bajas temperaturas y la “dc” comenzó a manifestarse a medida que se aumentaba la temperatura. La conductividad alcanzó un máximo a la temperatura de transición para cada composición y crece con el incremento de la concentración de cromo debido a la creación de vacancias de oxígeno. La energía de activación es asociada a movimiento de iones (oxígeno), mediante un mecanismo de vacancias.

Agradecimientos

A. Suárez Gómez agradece el apoyo brindado por los programas ICTP-CLAF y UNAM-DGEP para la realización de este trabajo

Referencias

1. Y. Xu, in *Ferroelectric materials and their applications*, Elsevier Science Publishers B.V., The Netherlands (1991).
2. Lian-Xing He, Ming Gao, Cheng-En Li, Wei-Ming Zhu, Han-Xue Yan, Effects of Cr_2O_3 addition on the piezoelectric properties and microstructure of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_y(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x-y}\text{O}_3$ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 21 703-709 (2001)
3. Y. D. Hou, P. X. Lu, M. K. Zhu, X. M. Song, J. L. Tang, B. Wang, H. Yan, “Effect of Cr_2O_3 addition on the structure and electrical properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.20}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})_{0.80}\text{O}_3$ ceramics”, *Materials Science and Engineering B*, 116 104-108 (2005).
4. B. Jaffe and W. Cook, in *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press. London (1971).
5. A. Peláiz Barranco, *Propiedades ferroeléctricas y mecanismos de conductividad en el sistema PZT modificado*, PhD Thesis, University of Habana, Cuba (2001).
6. L. Wu, Yi-Yeh Lee and Chich-Kow Liang, Microstructure and properties of Cr_2O_3 doped lead titanate piezoceramics, ISAF’92 Proceedings of the Eighth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics 529-532 (1992).
7. V. Villegas Rueda, Estudio EPR del ión cromo en el ferroeléctrico $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3+x\% \text{wt Cr}_2\text{O}_3$, Tesis de Licenciatura, Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Física y Matemáticas, México, (2005).
8. R.W. Whatmore, O. Molter and C.P. Shaw, Electrical properties of Sb and Cr doped $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (2003).
9. A. Peláiz Barranco, F. Calderón Piñar, O. Pérez Martínez, E. Torres García, Effects of MnO_2 additive on the properties of $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbCu}_{1/4}\text{Nb}_{3/4}\text{O}_3$ ferroelectric ceramic system, *Journal of the European Ceramic Society*, 21 523-529 (2001).
10. Yun Wu, Mike J. Forbess, Seana Seraji, Steven J. Limmer, Tammy P. Chou, Guozhong Cao, Oxygen-vacancy-related dielectric relaxation in $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_9$ ferroelectrics, *Journal of Applied Physics*, Vol. 89, No. 10. 2001.

Investigación all-electron de la estructura electrónica de sulfuros de actínidos XS (X=Th, Pu)

E. Chigo Anot y J. F. Rivas Silva

Facultad de Ingeniería Química, Av. San Claudio y Blvd. 18 Sur; ¹ Posgrado en Ciencias Químicas-Facultad de Ciencias Químicas, Blvd. 14 Sur 6301; Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, C. P. 72570, Pue., México; echigoa@sirio.ifuap.buap.mx

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

Recibido el 1/06/2006. Aprobado en versión final el 1/12/2006.

Sumario. Investigamos la estructura electrónica de sulfuros de actínidos XS (X=Th, Pu) tipo NaCl usando el método Tight Binding linearized muffin-tin orbital (TB-LMTO) bajo la aproximación de la esfera atómica (ASA) a nivel LSDA y GGS bajo la teoría de las funcionales de la densidad. Se obtienen sus geometrías óptimas, posteriormente sus estructuras de bandas y densidad de estados (total y parcial), así como sus módulos de bulto en el estado ferromagnético.

Abstract. We investigate the electronic structure of NaCl-type sulfide actinides XS (X=Th, Pu) using the Tight Binding linearized muffin-tin orbital method in the methodology of the atomic sphere approximation at LSDA and GGS approximations under the density functionals theory (DFT). The optimal geometry of compounds was obtained first, and their band structures and total and partial densities of states and bulk modules were obtained too in the ferromagnetic state.

Palabras clave. Sulfuros de actínidos 31.15.Ar, aproximación LMTO-ASA, 31.15.Ew

1 Introducción

La estructura electrónica de compuestos de actínidos conteniendo torio tiene interés en la Física del Estado Sólido por la baja radioactividad- α del torio comparado con otros elementos de actínidos generando su importancia en aplicaciones tecnológicas¹.

Se han realizado estudios del sulfuro de torio tratándolo como molécula tanto a nivel experimental como a nivel teórico para entender sus propiedades. Los cálculos teóricos han sido realizados usando la teoría DFT con apoyo del programa molecular GAUSSIAN².

El interés de los cálculos *ab-initio* de materiales que contienen elementos pesados como lantánidos o actínidos ha ido creciendo debido a las diversas propiedades

que estos presentan. Como ejemplo de éstas tenemos el comportamiento de fermión pesado^{3,4} (por poseer una gran masa efectiva que se nota en sus bandas de energía casi horizontales), causado en parte por los efectos de la alta correlación electrónica⁵⁻⁹.

En este trabajo investigamos la estructura electrónica de los compuestos de sulfuros XS (X=Th, Pu)^{10,11} que presentan la estructura cristalina de tipo NaCl (estructura FCC).

Se trabaja bajo la teoría de las funcionales de la densidad (DFT)¹²⁻¹⁸ usando para esto la aproximación TB-LMTO-ASA (Tight Binding-Linear Muffin-Tin Orbital-Atomic Sphere Approximation)¹⁹⁻²² implementado en el código del mismo nombre TB-LMTO-ASA²³ que realiza cálculos de todos los electrones (all-electron) y semi-relativistas (al incluir los términos de corrección de ma-

sa-velocidad y Darwin), usando como funcional de intercambio-correlación las parametrizaciones a nivel LSDA de von Barth-Hedin²⁴ y Vosko-Ceperley-Alder²⁵ y a nivel GGS (LSDA no local con corrección del gradiente) las parametrización de Langreth-Mehl-Hu^{26,27} y Perdew-Wang²⁸. Se obtienen la geometría óptima de estos compuestos con esta misma aproximación. Así mismo, calculamos las densidades de estado total y parcial y sus propiedades estructurales tales como el módulo de bulto (B_0) y su derivada (B'_0) ajustada mediante la ecuación de estado de Birch-Murnaghan de tercer orden²⁹.

2 Metodología

La aproximación LMTO-ASA divide a la celda unitaria del cristal en esferas de Wigner-Seitz (WS) traslapadas (con un traslape máximo de 20% en una esfera atómica y el intersticio y de 15% entre esferas atómicas). Dentro de las esferas se considera un potencial de simetría esférica, la cual representa la condición ASA (Atomic Sphere Approximation). Esto es aproximación sin zona de electrones libres en la estructura tipo muffin-tin. Para estructuras cristalinas de capa abierta, algunas esferas vacías son agregadas para cubrir el resto del espacio, detalle que en particular luego permite tomar en cuenta algo de la distribución electrónica en esa zona. El volumen total de las esferas WS iguala al volumen de la celda unitaria y así se elimina la región intersticial.

Por otro lado, los orbitales muffin-tin (MT) dependen en la energía, teniendo la siguiente forma linealizada

$$\Phi_{\Lambda}(\vec{r}) = i^l Y_L(r) \begin{cases} \phi_{\Lambda}(E, r) + p_{\Lambda}(r/S_R)^l & r < S_R \\ (S/r)^{l+1} & r > S_R \end{cases} \quad (1)$$

donde $\phi_{\Lambda}(E, r)$ son halladas por solución numérica de la ecuación radial de Schrödinger (o cuasi-Dirac), $\Lambda = \{RL\}$, R representa el índice del sitio y la variable de momento angular $L = \{lm\}$ es una combinación del momento angular l y su proyección m. Aquí, Y_L son los armónicos esféricos y S_R indica el radio MT. Los orbitales numéricos $\phi_{\Lambda}(E, r)$ son aumentados dentro de la esfera por medio de una función de Bessel esférica renormalizada

$$J_{\kappa\Lambda}(r) = i^l Y_L \frac{(2l+1)!!}{(\kappa S_R)^l} j_l(\kappa r) \quad (2)$$

Fuera de la esfera, lo que se agrega es una función de Hankel esférica renormalizada:

$$H_{\kappa\Lambda}(r) = i^l Y_L \frac{(\kappa S_R)^{l+1}}{(2l-1)!!} h_l(\kappa r) \quad (3)$$

Aquí $h_l = j_l - in_l$ representan una combinación lineal de funciones de Bessel y Neumann esféricas. La colas de los orbitales MT en $r > S_R$ son soluciones de la ecuación de Helmholtz con energía cinética igual a cero. Los parámetros de potencial p_{Λ} son elegidos de tal manera que hacen que la función de onda se haga continua y

diferenciable en la frontera de la esfera.

Las características más atractivas del formalismo LMTO^{19,22} son: (i) emplea el mismo tipo de funciones base para todo los elementos, (ii) el conjunto base LMTO es mínimo, con únicamente 9 y 16 orbitales para elementos *spd* y *spdf* respectivamente.

Dicha metodología resuelve realmente las ecuaciones de Bloch para el sólido cristalino a través del esquema muffin-tin, tomando en cuenta el campo del cristal sobre cada uno de los iones de la celda unitaria, apareciendo un término correspondiente de energía en el Hamiltoniano del sistema.

Otra situación sobresaliente que se observa es que la solución numérica de la ecuación radial puede ser obtenida tomando en cuenta el Hamiltoniano no-relativista o una aproximación cuasi-relativista. Ambas opciones son posibles en el código TB-LMTO-ASA en su versión 47.

Las funcionales de intercambio-correlación V_{xc} utilizadas por dicho código son la de von Barth-Hedin (vBH)²⁴ y Ceperly-Alder (CA)²⁵ a nivel LSDA y las funcionales de Langreth-Mehl-Hu (LMH)^{26,27} y Perdew-Wang (PW)²⁸ a nivel GGS.

Compuesto	Parámetros de celda experimental (Å)	Parámetros de celda optimizados (Å)	Error %
ThS	5.683 ^a	5.61 ^c	1.30
		5.62 ^d	1.12
		5.62 ^e	1.12
PuS	5.536 ^a 5.5437 ^b	5.49 ^c	0.8379
		5.50 ^d	0.6545
		5.534 ^e	0.0361
		5.78 ^f	4.2215

^a Referencia [5]; ^b T. Le Bihan, S. Heathman, J. Rebizant, High Pressure Research 15, 1 (1997).
^c LSDA-vBH; ^d LSDA-CA; ^e GGS-LMH; ^f GGS-PW.

Por otro lado, los criterios para la optimización de la geometría de los sistemas se realizaron haciéndose un barrido de 216 (6x6x6) puntos k hasta 1000 (10x10x10) resultando en 47 puntos k irreducibles (de una malla de 10x10x10) para el cual se obtuvo el parámetro óptimo en toda la zona de Brillouin y un cambio de energía por átomo menor a 5 meV. Los resultados obtenidos se reportan en la Tabla I, dando una excelente concordancia con el valor experimental para PuS al considerar la parametrización no-local a nivel GGS de Langreth-Mehl-Hu dado que tenemos un error porcentual de 0.03614 y para el ThS se siguió el mismo criterio con un barrido de puntos k de 216 (6x6x6) a 1728 (12x12x12) resultando en 72 puntos k irreducibles (como resultado de la malla de 12x12x12), obteniéndose un error de 1.2 %

sobre el valor experimental usando el potencial LSDA-CVA y GGS-LMH. La configuración electrónica usada para el Th es [Hg] 6p7s5f6d y para el S es [Ne] 3s3p4s3d y para Pu es [Hg] 6p7s5f6d respectivamente, usándose 16 (10+6) y 20 (14 + 6) electrones de valencia respectivamente.

Tabla II		
Propiedades de bulto del ThS y PuS obtenidas haciendo un ajuste de la de (curva de energía vs. volumen) ecuación de estado de Murnaghan.		
Compuesto / átomo	B ₀ (GPa)	B' ₀
ThS	303 ^a	5.12 ^a
	270 ^b	11.34 ^b
Experimento	145*	5.4*
PuS	197 ^c	4.78 ^c
	202 ^d	4.22 ^d
Experimento	119*	4.4*
	122*	3.9*

* Obtenido bajo presión por T. Le Bihan, S. Heathman, J. Rebizant, High Pressure Research 15, 1 (1997).
^{a, c} Este trabajo (LSDA-vBH).
^{b, d} Este trabajo (GGS-LMH).

3 Resultados.

Los cálculos electrónicos para estos compuestos de actínidos con estructura NaCl fueron realizados usando los parámetros de red optimizados a nivel GGS en la parametrización de LMH que es la que más se acerca al valor experimental (Tabla I).

Se observa que al realizar la optimización de los sistemas a nivel LSDA los valores de los parámetros de celda se encuentran por debajo de los valores experimentales mientras que al usar GGS se encuentran por arriba de dichos valores, tendencia que se ha reportado ya para los iones como para compuestos que contienen elementos de lantánidos y actínidos. Se tiene por ejemplo la fase delta del Pu (estructura FCC)³⁰, actínidos del Am hasta Fm³¹, compuesto de AmX (X= N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te y Po)³², el compuesto USb^{33,34}, etc. Esto sucede inclusive en casos tratados con la teoría SIC (Self-Interaction Corrected-Local Spin Density approximation³⁵⁻³⁷) que corrige la autointeracción (la interacción de la nube electrónica consigo misma), la cual es un problema sistemático fundamental de la teoría DFT convencional. En la Tabla I se muestran los parámetros estructurales para cada uno de los compuestos estudiados. En ambos compuestos, hasta donde tienen conocimiento los autores, no existen datos experimentales del módulo de bulto para el estado base (P=0 GPa), sólo existe una medición de éste a una presión de 60 GPa y por eso la desigualdad en los valores calculados y experimentales de la Tabla II.

La gráfica de la densidad de estados total y parcial para el ThS (Figuras 1 y 2) se realizaron usando la parametrización GGA, para la cual se observa un pequeño gap en la banda de valencia y un pseudogap (cercano a los 3 eV), observando también que los estados 5f del torio

tienen la mayor contribución a la densidad de estados total (Fig. 2).

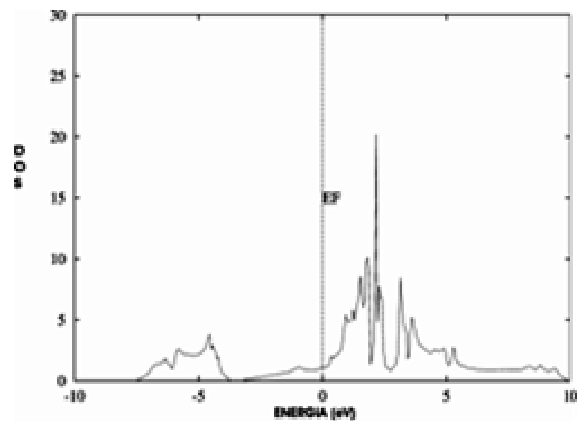


Figura 1 Densidad de estado total del ThS usando el parámetro de celda teórico obtenido a nivel GGS.

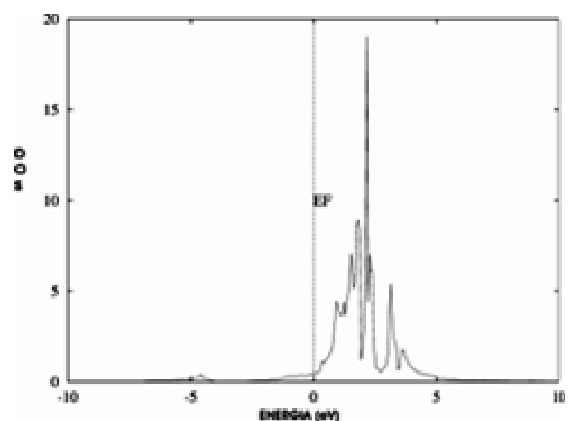


Figura 2 Densidad de estado parcial (estado f del Th) del ThS.

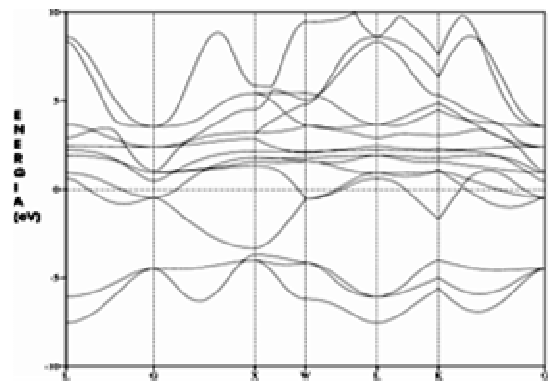


Figura 3 Estructura de bandas del ThS usando el parámetro de celda teórico obtenido a nivel GGA.

Por su parte, la estructura de bandas (Figura 3) nos ilustra el gap de energía en la banda de valencia con valor de 0.5 eV aproximadamente. Aquí ambas graficas tanto nivel GGA como a nivel GGS presentan el mismo aspecto.

En el sulfuro de plutonio, la gráfica de la densidad de

estados total (Figura 4) presenta ciertas características reportadas de la densidad de estados total de la fase delta del Pu obtenidas a nivel GGA por Boucher et al.³⁰, al mostrar bandas por abajo y por encima del nivel de Fermi. Además, observamos un pseudogap para el sulfuro de plutonio en la banda de conducción de aproximadamente 2 eV de ancho, correspondiente a los estados 5f del plutonio (Figura 5) y corroborado en la gráfica de la estructura de bandas (Figura 6). Para la fase delta del Pu este pseudogap está casi al nivel de Fermi, el cual se pronuncia más al hacer el tratamiento con la aproximación LSDA+U, colocándose en la banda de valencia³⁰. La Fig. 6, muestra además bandas de energía casi horizontales en el nivel de Fermi la cual podría indicarnos el comportamiento de fermión pesado, si tomamos en cuenta que la masa efectiva es inversamente proporcional al gradiente de la energía. Como ejemplo que ilustra este comportamiento tenemos el óxido de uranio (UO) que presenta bandas de energía horizontales como el material aquí estudiado³⁸. Además el hecho de haya un pico f a nivel de Fermi sugiere el comportamiento de fermión pesado³⁹ (Fig. 5).

Tabla IV				
Carga y momento magnético para ambos materiales obtenidas en la para parametrización GGS.				
Átomos	Mom. Mag. GGS-LMH (μ_B)	Carga GGS-LMH (u.a.)	Mom. Mag. GGS-PW (μ_B)	Carga GGS-PW (u.a.)
Th	0.000001	0.86534	0.000010	0.911841
S	-0.000007	-0.02474	0.000009	-0.09444
³ E	0.000000	-0.42030	0.000006	-0.41199
³ E	0.000000	-0.42030	0.000006	-0.41199
Pu	5.5922	0.90556	5.743012	0.93122
S	-0.05923	-0.11965	-0.070185	-0.20360
³ E	0.103414	-0.39296	0.127969	-0.36381
³ E	0.103414	-0.39296	0.127969	-0.36381

Por otro lado, la banda de energía que se encuentra en la banda de valencia (marcada como X1) tiene un pequeño corrimiento hacia la banda de conducción como nos indica la gráfica de la estructura de bandas considerando el espín (parametrización de Langreth-Mehl-Hu, Figura 7), indicándonos que el sistema podría tener un comportamiento más de aislante que el mostrado por la gráfica usando la parametrización GGA (Fig. 6) que indica el comportamiento metálico.

Por su parte la Tabla III y IV nos indica que los sistemas presentan cierta carga de covalencia (carga de la esfera E que cumple con la condición ASA), siendo casi la misma en ambos materiales, el primero es prácticamente no-magnético (algunos otros compuestos de torio reportados en la literatura también muestran el comportamiento no-magnético como ThO₂³⁸, ThP, ThAs y ThSb⁴⁰) presentado el carácter localizado y el segundo compuesto presenta un alto momento magnético.

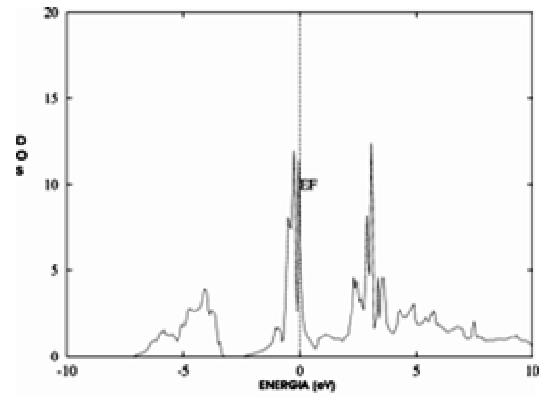


Figura 4. Densidad de estado total del PuS usando el parámetro de celda teórica.

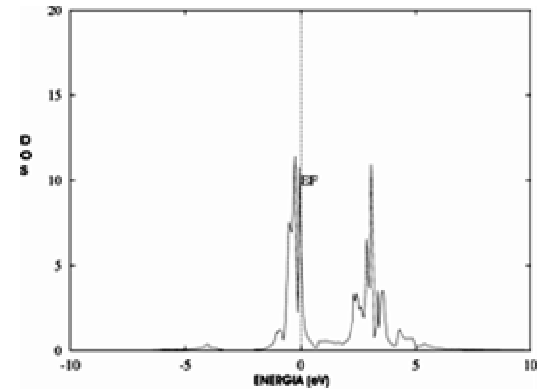


Figura 5. Densidad de estado parcial (estados 5f del Pu) del PuS.

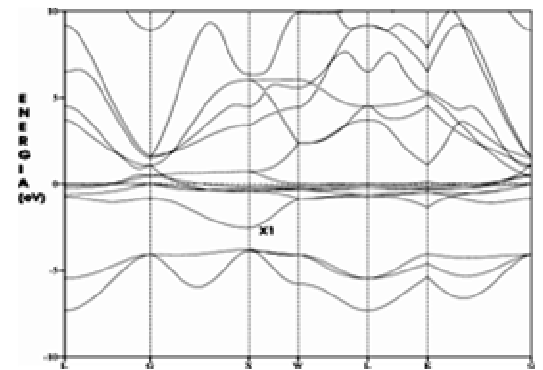


Figura 6. Estructura de bandas del PuS a nivel GGA usando el parámetro de celda teórica.

4 Conclusiones

Nuestro estudio realizado usando teoría TB-LMTO-ASA-DFT para los sulfuros de torio y plutonio con estructura NaCl, obtienen una buena concordancia con el experimento para el cálculo del parámetro de celda cuando se realiza la optimización a nivel de la aproximación GGS en la parametrización LMH para el PuS y para ThS cuando se usa la parametrización de LSDA-CVA y la GGS-LMH, dan el mismo valor, observándose sin embargo un error muy grande cuando se trabaja intro-

duciendo los efectos de intercambio-correlación en la aproximación GGS-PW.

Por otro lado, los cálculos electrónicos en el sulfuro de torio (ThS) muestra un comportamiento metálico (densidad de estados total) y no-magnético (como sucede con otros compuestos de torio [38]) como se muestra en las Tablas III-IV. Además, presenta una carga de covalencia parecida a la del sulfuro de plutonio (PuS). En dicho material no se observa el comportamiento de fermión pesado (en la estructura de bandas usando tanto GGA como GGS, aunque aquí solo presentamos la GGA, Fig. 3).

Por su parte, el sulfuro de plutonio muestra el carácter metálico y un momento magnético alto, con una carga de covalencia considerable.

Apoyándonos en la gráfica de la estructura de bandas, ésta nos indica el comportamiento metálico del material (Fig. 6), pero cuando se considera el espín (en la aproximación GGS) nos indica un comportamiento más de aislante que de metal (véase la Fig. 7), por el corrimiento de la banda X1 hacia la banda de conducción. Además presenta características de fermión pesado por tener bandas casi horizontales al nivel de Fermi (Fig. 6) y por poseer un pico (estados f del plutonio) centrado en el nivel de Fermi (Fig. 5).

El estudio de la estructura electrónica de estos com-

puestos podría ser tratado en una manera más adecuada usando por ejemplo la aproximación LSDA+U⁴¹⁻⁴³, dado que esta aproximación considera los efectos de la alta correlación electrónica, el cual es de suma importancia en muchos sistemas que contienen lantánidos y actínidos como constituyentes, debido a que les hace adquirir el comportamiento más cercano al experimental. Dicha aproximación trata con electrones localizados, situación que no considera la aproximación LSDA en el DFT convencional.

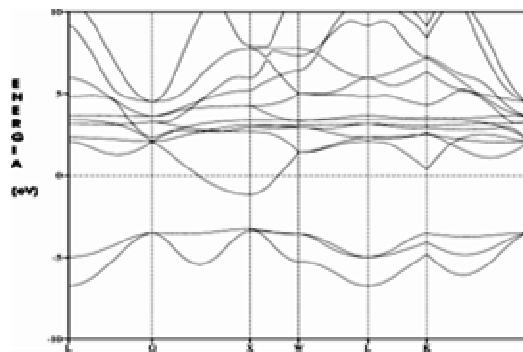


Figura 7 Estructura de bandas del PuS a nivel GGS usando el parámetro de celda teórico.

Tabla III						
Carga y momento magnético para ambos materiales obtenidas en la parametrización LSDA.						
Átomos	Posición cristalográfica	RE-MT (u.a.)*	Mom. Mag LSDA-vBH (μ_B)	Carga LSDA-vBH (u.a.)	Mom. Mag. LSDA-CA (μ_B)	Carga LSDA-CA (u.a.)
Th	(0.0, 0.0, 0.0)	3.4288	-0.000002	0.81907	-0.000002	0.81919
S	(0.5, 0.5, 0.5)	2.6552	-0.000009	0.01914	-0.000009	0.01987
^a E	(0.25, 0.25, 0.25)	1.84	-0.000001	-0.41910	-0.000001	-0.41953
^a E	(-0.25, -0.25, -0.25)	1.84	-0.000001	-0.41910	-0.000001	-0.41953
Pu	(0.0, 0.0, 0.0)	3.2582	5.476636	0.86241	5.507374	0.86003
S	(0.25, 0.25, 0.25)	2.7057	-0.045814	-0.05332	-0.051116	-0.05287
^a E	(0.25, 0.25, 0.25)	1.9066	0.086739	-0.40455	0.089439	-0.40358
^a E	(-0.25, -0.25, -0.25)	1.9066	0.086739	-0.40455	0.089439	-0.40358

*Radio de la esfera muffin-tin en la estructura ASA.
^aEsferas vacías para cumplir la condición ASA.

Agradecimientos

Se agradece al Centro de Cómputo del Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas" de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla las facilidades otorgadas para la realización de dicho Trabajo. Trabajo apoyado por la VIEP-BUAP, Proy. No. 02/ING/06-G y 31/EXC/06-G.

Referencias

1. K. Naito y N. Kagegashira, J. Nucl. Sci. Technol. 9, 99 (1976).
2. B. Liang y L. Andrews, J. Phys. Chem. 106, 4038 (2002)

3. G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. 56, 755 (1984);
4. Peter Fulde, J. Phys. F: Met. Phys. 18, 601 (1988).
5. P. Fulde, in Electron Correlation in the Solid State, editado por N. H. March. Imp. Coll. Press p. 47., (1999).
6. P. Fulde, Electron Correlations in Molecules and Solids, Segunda Edición, Springer-Verlag (1993).
7. P. Fulde, Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Bayreuther Str. 40, D-01187 Dresden, Germany. ArXiv: cond-mat/9803299 (1998).
8. E. Chigo Anota y J. F. Rivas Silva, Rev. Mex. Ing. Quím. 5 (2), 105 (2006).
9. E. Chigo Anota y J. F. Rivas Silva, Rev. Soc. Quím. Méx. 47 (3), 221 (2003).

10. R. W. G. Wyckoff, in *Crystal Structures*, Vol. 1, Interscience, John Wiley & Son, (1963);
11. A. J. Freeman and G. H. Lander, *Handbook on the Physics and Chemistry on the Actinides Vol.2*, North-Holland (1985).
12. P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
13. W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).
14. R. O. Jones y O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* 61 (3), 689 (1989).
15. W. Kohn, A. D. Becke y R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* 100, 12974 (1996).
16. W. Kohn, *Rev. Modern Phys.* 71 (5), 1253 (1999).
17. K. Capelle, arXiv :cond-mat/0211443, (2002); *Braz. J. Phys.* 36, 1318 (2006).
18. K. Higuchi and M. Higuchi, arXiv:cond-mat/0301578v1, *Phys. Rev. B* 69, 035113 (2004).
19. Hans L. Skriver, *The LMTO Method*, Springer - Verlag (1984);
20. O. K. Andersen y O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* 53, 2751 (1984).
21. O. K. Andersen, T. Saha-Dasgupta, R. W. Tank, C. Arcangeli, O. Jepsen y G. Krier, "Developing the MTO Formalism", publicado en *Electronic Structure and Physical properties of Solids. The uses of the LMTO methods*, ed. H. Dreysse. Berlin/Heildelberg: Springer (2000) *Lect. Notes Phys.* 535, 3 (2000) o en el archivo arXiv: cond-mat/9907064 v1 Julio (1999).
22. R. W. Tank y C. Arcangeli, *Physica Status Solidi B*, 217, 89 (2000).
23. O. Jepsen, G. Krier, et al., The TB-LMTO-ASA program, Max-Planck Institute, Stuttgart, Germany (1995).
24. U. von Barth y L. Hedin, *J. Phys. C* 5, 1629, (1972).
25. D. M. Ceperly y B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
26. D. C. Langreth y M. J. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* 47, 446 (1981);
27. C. D. Hu y D. C. Langreth, *Physica Scripta.* 32, 391 (1985).
28. J. P. Perdew y Y. Wang, *Phys Rev. B* 33, 8800 (1986).
29. F. Birch, *Phys. Rev.* 71 ,809 (1957).
30. J. Boucher, B. Siberchicot, F. Jollet y A. Pasturel, *J. Phys.: Condens Matter* 12, 1723 (2000).
31. L. Petit, A. Svane, W. M. Temmerman y Z. Szotek, *Solid State Commun.* 116, 379 (2000).
32. L. Petit, A. Svane, W. M. Temmerman y Z. Szotek, *Phys. Rev. B* 63, 165107 (2001).
33. E. Chigo Anota, A. Flores Riveros, y J. F. Rivas Silva, *Superficies y Vacío* 14, 7 (2002);
34. E. Chigo Anota, A. Flores Riveros, N. Aquino y J. F. Rivas Silva, en arbitraje en *Int. J. Quantum Chem.* (2006).
35. A. Zunger, J. P. Perdew y G. L. Oliver, *Solid State Commun.* 34, 933 (1980).
36. J. P. Perdew y A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
37. A. Svane, W. M. Temmerman, Z. Szotek, J. Lægsgaard y H. Winter, *Int. J. Quantum. Chem.* 77, 799 (2000).
38. E. Chigo Anota, y J. F. Rivas Silva, por publicarse en *Rev. Cub. Fís.*
39. L. Petit, A. Svane, W. M. Temmerman y Z. Szotek, *Phys. Rev. Lett.* 88, 216403 (2002).
40. S. Kumar y S. Auluck, *Bull. Mater. Sci.* 26 (1), 165 (2003).
41. V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan and A. I. Lichtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter* 9, 767 (1997).
42. E. Chigo-Anota y J. F. Rivas-Silva, *Rev. Méx. Fís. E* 50 (2), 88 (2004).
43. E. Chigo Anota y J. F. Rivas Silva, por publicarse en *Rev. Cub. Fís.*

Comparación de los procesos reactivos y de relajación vibracional en las colisiones de OH con O₂ vibracionalmente excitados; implicaciones atmosféricas

Y. Guerrero y J.D. Garrido

Dpto. de Física General y Matemáticas, Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (InsTEC), Salvador Allende y Luaces, Apdo. Postal 6163, Ciudad de La Habana 10600, Cuba; garrido@instec.cu

Recibido el 1/06/2006. Aprobado en versión final el 1/12/2006

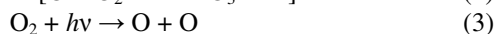
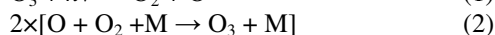
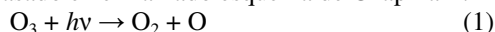
Abstract. A model is presented to investigate the reactive and vibrational relaxation processes occurring in collisions of vibrationally excited O₂ and OH. A steady-state approach is then used to evaluate the master equations leading to production of “odd-oxygen”. A comparison with the traditional Chapman rate and the Wodtke mechanism for ozone formation is also presented. It is shown that vibrational relaxation does not eliminate the possibility of reactive collisions leading to “odd-oxygen” formation at sufficiently high altitudes and hence ozone formation under stratospheric and mesospheric local thermodynamic disequilibrium (LTD) conditions can be effective. The calculated values for the additional “odd-oxygen” production may account for the reported ozone deficit in the tropics.

Sumario. Se presenta un modelo para investigar los procesos reactivos y de relajación molecular que ocurren en las colisiones del O₂ y el OH vibracionalmente excitados. Después se usa una aproximación de estado estacionario para evaluar las ecuaciones maestras (master equations) que conducen a la producción de “oxígeno impar”. Se realiza una comparación con la velocidad tradicional de Chapman y el mecanismo de Wodtke para la formación de ozono. Se muestra que la relajación vibracional no elimina la posibilidad de que las colisiones moleculares lleven a la formación de “oxígeno impar” a alturas suficientemente elevadas y, por tanto, a la formación de ozono bajo las condiciones de desequilibrio termodinámico local (DTL) existente en la meso y estratosfera. Los valores calculados para la producción de “oxígeno impar” pueden explicar el déficit de ozono reportado para las latitudes tropicales.

Palabras clave. atmospheric chemistry, 82.33.Tb, Chemical kinetics, 82.20.-w

1 Introducción

Desde la cuarta década de la pasada centuria, la determinación teórica de la concentración de ozono estratosférico se ha basado en el llamado esquema de Chapman¹:



Considerando el mismo, la velocidad de formación de

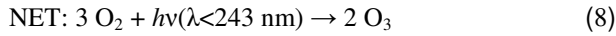
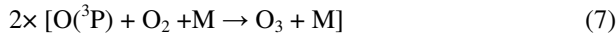
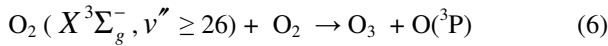
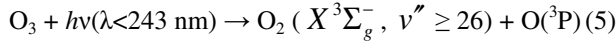
ozono viene dada por $2J_o(Z, \chi)[\text{O}_2]$, donde $J_o(Z, \chi)$ sería la frecuencia de la fotólisis del oxígeno integrada por longitudes de onda (aquí Z es la altura y χ el ángulo cenital) de manera que la concentración del oxígeno impar (O u O₃) en la aproximación de estado estacionario vendría dada por

$$[\text{O}_x]_{ss} = \{2J_o(Z, \chi)[\text{O}_2]/k_4\}^{1/2}$$

y el citado mecanismo sería nulo para el supuesto del O₃ estratosférico.

Durante los últimos años se han identificando varias

especies químicas que favorecen la destrucción del ozono dentro de diferentes procesos catalíticos pero, solo recientemente, han aparecido esfuerzos dirigidos a la determinación de nuevas alternativas para su producción. Dentro de este marco los enfoques teóricos actuales no han podido explicar las diferencias existentes entre las concentraciones predichas teóricamente y las observadas experimentalmente en la atmósfera media²⁻⁸. Esta contradicción, conocida como el problema del “déficit de Ozono”⁹⁻¹², justifica la propuesta de nuevos mecanismos como fuente de O₃ a partir de la colisión entre moléculas vibracionalmente excitadas en condiciones de desequilibrio termodinámico local¹³⁻¹⁹. Dentro de esta dirección de trabajo Wodtke y colaboradores propusieron un nuevo mecanismo para la formación de ozono¹⁵⁻¹⁹:

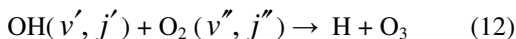
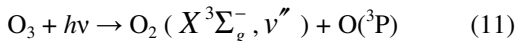
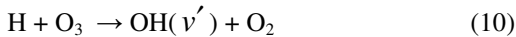


de manera que, considerando la condición de estado estacionario, la velocidad de formación de O₃ se calcularía según la expresión¹⁷:

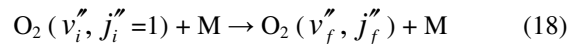
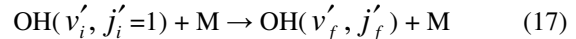
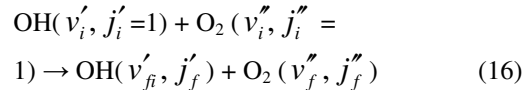
$$\frac{d[O_3(v'')]}{dt} = 2 \left(\frac{k_6}{k_d} \right) [O_3] \left\{ \int_{\lambda < 243} R_{v'' \geq 26}(\lambda) \Phi(\lambda) \sigma_{O_3}(\lambda) I_\lambda(Z, \chi) d\lambda \right\} \quad (9)$$

donde k_d representa la velocidad total de desaparición del O₂ (X³Σ_g⁻, v'' ≥ 26) producto de colisiones con otras moléculas, $R_{v'' \geq 26}$ refleja la probabilidad con que se formen esas moléculas de oxígeno altamente excitadas en la fotólisis (5), $\Phi(\lambda)$ es la fracción que corresponde al canal (5) de disociación (quantum yield), $\sigma_{O_3}(\lambda)$ es el coeficiente de absorción de la radiación del ozono e $I_\lambda(Z, \chi)$ es el flujo de fotones de longitud de onda λ . A pesar de los esfuerzos, tanto teóricos como experimentales, para validar el mecanismo propuesto por el grupo de Wodtke, no se ha obtenido evidencia de formación de O₃ con alta eficiencia mediante las reacciones (5)-(7)²⁰⁻²³. Sin embargo la hipótesis del DLT permanece como argumento válido para proponer mecanismos alternativos, incluyendo una generalización del esquema de Wodtke²¹.

Muy recientemente, se ha propuesto un nuevo ciclo con la participación de las especies químicas OH(v') y O₂(v'') excitadas vibracionalmente²⁴⁻²⁷ según el esquema:



En este mecanismo, la producción de ozono tiene lugar gracias al contenido energético de los grados de libertad internos de los reactantes, pues la reacción es altamente endoenergética y, por ende, la ocurrencia efectiva de las reacciones dependerá fuertemente de los procesos de relajación vibracional en las colisiones de las especies involucradas. La relajación vibracional del OH(v', j'v', j') en colisión con el O₂(v'' = 0) ha sido estudiada en las ref. [28-35] y la del O₂(v'', j'') en choque con OH(v' = 0) aparece en la ref. [36]. El único trabajo que conocemos con resultados de relajación vibracional con ambas moléculas excitadas es el de la ref. [24], limitado a números cuánticos vibracionales elevados. Los análisis de las ref. [37-39] que vinculan estos procesos de relajación a las reacciones químicas del mecanismo en las ec. (10)-(15) son, en general, muy simplificados (más adelante retomaremos esta discusión) y en la ref. [24] solo se hizo la comparación de las velocidades de los diferentes procesos involucrados promediadas con la población naciente del O₂(v'') en la reacción (11) para $\lambda = 226 \text{ nm}$ (aunque ya se apuntaba a la supremacía de la reactividad sobre la relajación). Considerando estos elementos el objetivo del presente trabajo será realizar un análisis del mecanismo (10)-(15) junto con los procesos de colisiones vibracionales inelásticas:



donde M puede ser N₂ u O₂.

El artículo se organiza de la siguiente manera. La sección dos describe el modelo cinético, mientras que en la sección tres se discute la influencia de los diferentes procesos en la formación del ozono en la atmósfera media. En la sección cuatro aparecen las principales conclusiones del trabajo.

2 El modelo cinético

Considerando las ec. (10) –(18) la variación temporal en la concentración del O₂(v'') vendría dada por:

$$\frac{d[O_2(v'')]}{dt} = \sum_{v''=0}^{v''_d} \Phi_{v''}^{OH(v')} + \sum_{\bar{v}''=0}^{\bar{v}''_d} \Phi_{\bar{v}''}^{M(\bar{v}'')} + \quad (19)$$

$$s_{v''} - \sum_{v''=0}^{v''_d} k_{v'',v'}^{total} [O_2(v'')] [OH(v')]$$

donde $k_{v'',v'}^{total} = \sum_i k_{v'',v'}^i$ es el coeficiente específico termalizado de velocidad para el conjunto de las reacciones (12-15), donde el subíndice i representa cada una de

las reacciones mencionadas. $s_{v''}$ expresa cualquier fuente de oxígeno en el nivel vibracional v'' ,

$$\sum_{v'=0}^{v_d'} \Phi_{v'}^{OH(v')} \quad \text{y} \quad \sum_{\tilde{v}'=0}^{\tilde{v}_d'} \Phi_{\tilde{v}'}^{M(\tilde{v}')}$$

son los flujos de moléculas hacia el nivel v'' producidos por las colisiones con radicales OH o la especie química M respectivamente, estos flujos se calculan como

$$\begin{aligned} \Phi_{v''}^{OH(v')} = & \left\{ \sum_{\tilde{v}''=v''}^{v_d'} k_{\tilde{v}''v''}^{OH\downarrow}(v') [O_2(\tilde{v}'')] - \right. \\ & \sum_{\tilde{v}''=v''}^{v_d'} k_{v''\tilde{v}''}^{OH\uparrow}(v') [O_2(v'')] + \sum_{\tilde{v}''=0}^{v''} k_{\tilde{v}''v''}^{OH\uparrow}(v') [O_2(\tilde{v}'')] \\ & \left. - \sum_{\tilde{v}''=0}^{v''} k_{v''\tilde{v}''}^{OH\downarrow}(v') [O_2(v'')] - \right\} [OH(v')] \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{v''}^{M(\tilde{v}')} = & \left\{ - \sum_{\tilde{v}''=v''}^{v_d'} k_{\tilde{v}''v''}^{M\downarrow}(\tilde{v}') [O_2(\tilde{v}'')] \right. \\ & - \sum_{\tilde{v}''=v''}^{v_d'} k_{v''\tilde{v}''}^{M\uparrow}(\tilde{v}') [O_2(v'')] + \sum_{\tilde{v}''=0}^{v''} k_{\tilde{v}''v''}^{M\uparrow}(\tilde{v}') [O_2(\tilde{v}'')] \\ & \left. - \sum_{\tilde{v}''=0}^{v''} k_{v''\tilde{v}''}^{M\downarrow}(\tilde{v}') [O_2(v'')] - \right\} [M(v')] \end{aligned} \quad (21)$$

donde se ha hecho uso de los coeficientes específicos termalizados de velocidad para los procesos de activación y desactivación de estado a estado definidos como:

$$k_{\tilde{v}''v''}^{x\uparrow}(v') = {}^x P_{\tilde{v}''v''}^{\uparrow}(v') + \sum_{\tilde{v}'} {}^x Q_{\tilde{v}''v''}^{v\tilde{v}'\uparrow} \quad (22)$$

$$k_{\tilde{v}''v''}^{x\downarrow}(v') = {}^x P_{\tilde{v}''v''}^{\downarrow}(v') + \sum_{\tilde{v}'} {}^x Q_{\tilde{v}''v''}^{v\tilde{v}'\downarrow} \quad (23)$$

en las expresiones (20)-(23) las saetas significan activación (\uparrow) y desactivación (\downarrow) respectivamente. ${}^x P$ y ${}^x Q$ denotan, como es usual, los coeficientes correspondientes para los procesos V-T y V-V' en colisiones con la especie x mientras que v_d' , v_d'' y \tilde{v}_d' son sus correspondientes máximos niveles vibracionales. Nótese, que los coeficientes con igual estado inicial y final, tienen valor nulo. Véase, además, que los dos primeros términos en (20) y (21), reflejan el flujo neto desde el nivel v'' hacia un nivel superior, mientras, que los dos últimos términos, representan el flujo neto hacia los niveles inferiores.

Como se mostró en las ref. [24-25], el radical OH puede reaccionar en cualquier estado vibracional si la correspondiente molécula de O_2 , con la que colisiona, tiene la suficiente energía interna. Sin embargo, en el caso de la molécula de $O_2(v'')$, todos los canales reactivos permanecen cerrados si $v'' < v_r''$ para todo el rango

de energías traslacionales, e internas de la molécula de OH, consideradas en el presente trabajo. De acuerdo con esto v_r'' divide el espectro vibracional del O_2 en dos partes: reactiva y no reactiva, de manera que resulta posible definir la variación temporal de la concentración de oxígeno impar ($O + O_3$) como:

$$\frac{d[O_x]}{dt} = \sum_{v'=0}^{v_d'} \sum_{v''=v_r''}^{v_d'} k_{v',v''}^{O_x} [O_2(v'')] [OH(v')] - k^{10} [O_3] [H] \quad (24)$$

donde $k_{v',v''}^{O_x} = k_{v',v''}^{12} + k_{v',v''}^{13} + 2k_{v',v''}^{14} + k_{v',v''}^{15}$ es el coeficiente específico termalizado de velocidad de la reacción. El coeficiente 2 delante de $k_{v',v''}^{14}$, tiene en consideración la aparición de dos átomos de oxígeno en dicha reacción.

La variación temporal de la concentración de OH se obtiene de la ecuación

$$\begin{aligned} \frac{d[OH]}{dt} = & k^{10} [O_3] [H] - \\ & \sum_{v'=0}^{v_d'} \sum_{v''=v_r''}^{v_d'} k_{v',v''}^{OH} [O_2(v'')] [OH(v')] \end{aligned} \quad (25)$$

donde $k_{v',v''}^{OH} = k_{v',v''}^{12} + k_{v',v''}^{13} + k_{v',v''}^{15}$, mientras que la correspondiente ecuación para la suma de las concentraciones de $O_2(v'')$ en la zona reactiva puede expresarse como:

$$\frac{d\left\{ \sum_{v''=v_r''}^{v_d'} [O_2(v'')] \right\}}{dt} = S_{O_2} + \Phi^{\uparrow, v_f'' > v_r''} - \Phi^{\downarrow, v_f'' < v_r''} - F_r + \Phi^{V-T\uparrow, v_f'' > v_r''} - \Phi^{V-T\downarrow, v_f'' < v_r''} \quad (26)$$

donde $S_{O_2} = \sum_{v''=v_r''}^{v_d'} s_{v''}$ es la suma de todas las fuentes de $O_2(v'')$,

$$F_r = \sum_{v'=0}^{v_d'} \sum_{v''=v_r''}^{v_d'} k_{v',v''}^{total} [O_2(v'')] [OH(v')] \quad (27)$$

representa el flujo de las moléculas que entran en la reacción química,

$$\Phi^{\uparrow, v_f'' > v_r''} = \sum_{v'=0}^{v_d'} \sum_{\tilde{v}''=0}^{v_r''} k_{\tilde{v}'',v'}^{OH\uparrow, v_f'' > v_r''} [O_2(\tilde{v}'')] [OH(v')] \quad (28)$$

$$\Phi^{\downarrow, v_f'' < v_r''} = \sum_{v'=0}^{v_d'} \sum_{v''=v_r''}^{v_d'} k_{v'',v'}^{OH\downarrow, v_f'' < v_r''} [O_2(v'')] [OH(v')] \quad (29)$$

son los correspondientes flujos de activación (28) o desactivación (29), entrantes o salientes de la zona vibracional reactiva del O_2 producido por las colisiones con OH, donde

$$k_{\tilde{v}'',v'}^{OH\uparrow, v_f'' > v_r''} = \sum_{v''=v_r''}^{v_d'} k_{\tilde{v}'',v''}^{OH\uparrow}(v') \quad (30)$$

$$k_{v''v'}^{OH\downarrow, v''_f < v''_r} = \sum_{\tilde{v}''=0}^{v''_r} k_{v''\tilde{v}''}^{OH\downarrow}(v'') \quad (31)$$

son los correspondientes coeficientes específicos termalizados de velocidad para los procesos de activación (por encima de v''_r) y desactivación (por debajo de v''_r) de las moléculas de O_2 en las colisiones con los radicales OH.

El análisis de los cálculos teóricos y de los resultados experimentales^{15,40,41} para las velocidades de relajación V-T y V-V del O_2 vibracionalmente excitado en colisión con el O_2 y el N_2 en el estado vibracional básico muestra que la desactivación V-V, que produce el O_2 ($v'' = 0$), es más eficiente que la del nitrógeno para $v'' \leq 15$, mientras que la desactivación V-T es del mismo orden para los desactivadores. Teniendo esto en cuenta se considera, en este trabajo, como posible relajador M del O_2 (v'') para los procesos V-T a ambas especies moleculares (N_2 , O_2), mientras que para los procesos V-V se tiene solo en consideración al oxígeno molecular. Así podemos aproximar los flujos de desactivación producidos por las colisiones con M según:

$$\Phi_{v''}^{V-T\downarrow, v''_f < v''_r} = \left\{ 5P_{v''v''-1} + Q_{v''v''-1}^{0,1} \right\} [O_2(v''=0)] [O_2(v'')] \quad (32)$$

donde hemos tenido en cuenta que, para números cuánticos vibracionales bajos ($v'' = 7$), los procesos de relajación V-V y V-T son esencialmente mono-cuánticos^{15,40,41}, y que, para bajas temperaturas traslacionales, la excitación V-T es despreciable. [Haciendo un paréntesis en el análisis, se ha observado experimentalmente⁴² que las transiciones multicuántos (8 ó 9 cuantos vibracionales) en la relajación del oxígeno solo ocurre en el intervalo $23 \leq v'' \leq 27$. Para niveles vibracionales en el intervalo $28 \leq v'' \leq 30$, ha sido reportado un incremento de los intercambios de dos cuantos para procesos V-V en el estudio teórico⁴³. En las refs. [41,44] se reporta una desactivación resonante de 2 cuantos en las colisiones de $O_2(v'')$ con N_2 para $v'' \sim 18$. Simulaciones computacionales de la auto-relajación del $O_2(v'')$, reportadas en las refs. [37,38], muestran que las transiciones de un cuanto son entre 20 y 30 veces más eficientes que aquellas en las que participan dos cuantos, y a su vez estas últimas más probables que las de tres cuantos, así mismo se indica que los procesos de excitación son menos probables que los de desexcitación].

Los procesos mencionados crean o eliminan capacidad de reacción de las moléculas excitadas sólo en la vecindad de v''_r . El factor 5 en la ecuación (32) refleja que la concentración de nitrógeno molecular es aproximadamente cuatro veces mayor que la de O_2 . A partir de las ec. (25) y (26), usando la suposición de estados estacionarios, se obtienen las siguientes expresiones para la producción cuasiestacionaria de $O_2(v'')$ y $OH(v')$:

$$k_{ss}^{OH} [O_2]_{ss} [OH]_{ss} = k^{10} [O_3] [H] \quad (33)$$

$$k_{ss}^{total} [O_2]_{ss} [OH]_{ss} = S_{O_2} + \Phi_{ss}^{\uparrow, v''_f > v''_r} - \Phi_{ss}^{\downarrow, v''_f < v''_r} - \Phi_{ss}^{V-T\downarrow, v''_f < v''_r} \quad (34)$$

donde el subíndice (ss) se refiere a la condición de estado estacionario. En (34) aparecen los flujos cuasiestacionarios:

$$\Phi_{ss}^{\uparrow, v''_f > v''_r} = k_{ss}^{OH\uparrow, v''_f > v''_r} [O_2]_{ss} [OH]_{ss} \quad (35)$$

$$\Phi_{ss}^{\downarrow, v''_f < v''_r} = k_{ss}^{OH\downarrow, v''_f < v''_r} [O_2]_{ss} [OH]_{ss} \quad (36)$$

$$\Phi_{ss}^{V-T\downarrow, v''_f < v''_r} = - \left\{ 5P_{v''v''-1} + Q_{v''v''-1}^{0,1} \right\} [O_2(v''=0)] \omega_{v''}^{ss} [O_2]_{ss} \quad (37)$$

los coeficientes termalizados de velocidad promediados vibracionalmente que aparecen en (33)-(36) están promediadas utilizando las distribuciones de probabilidad $\omega_{v''}^{ss}$ y $\omega_{v'}^{ss}$ de las poblaciones de las especies excitadas en el estado estacionario según

$$k_{ss}^{proceso} = \sum_{v'=0}^{v'=d} \omega_{v'}^{ss} \sum_{v''=v'}^{v''=v'_d} \omega_{v''}^{ss} k_{v''v'}^{proceso} \quad (38)$$

Los coeficientes específicos termalizados de velocidad para los diferentes procesos reactivos y no reactivos representados por $k_{v''v'}^{proceso}$, que se utilizan para los cálculos del presente trabajo, pueden ser encontrados en la ref. [45].

Independientemente que han sido reportadas muchas reacciones químicas como fuentes de O_2 vibracionalmente excitado en la estratosfera^{21, 46-49}, en este trabajo solo se considera como tal el proceso de fotodisociación del ozono, de manera que

$$S_{O_c} = \sum_{v''=v''_r}^{v''_d} S_{v''} = [O_3] J_{O_2(v'' \geq v''_r)} \quad \text{donde} \quad J_{O_2(v'' \geq v''_r)} = \sum_{v''=v''_r}^{v''_d} J_{O_2(v'')} = \quad (39)$$

$$\sum_{\lambda_0}^{\lambda_f} R_{v'' \geq v''_r}(\lambda) \Phi_{11}(\lambda) \sigma_{O_3}(\lambda) I_{\lambda}(Z, \chi)$$

$$\text{con } R_{v'' \geq v''_r}(\lambda) = \sum_{v''=v''_r}^{v''_d} R_{v''}(\lambda) \quad \text{como la probabilidad de}$$

aparición de moléculas de O_2 excitadas con números cuánticos $v'' \geq v''_r$ en el canal $O(^3P_j)$ de la fotodisociación (11), que posee la fracción $\Phi_{11}(\lambda)$ (quantum yield).

Es conocido que la longitud de onda umbral para la producción del O_2 en el estado electrónico básico a partir de la fotólisis del O_3 es de $\lambda=1180$ nm⁵⁰, pero el quantum yield para el canal (11) es distinto de cero en el intervalo $193 \leq \lambda/\text{nm} \leq 305$ ⁵⁰⁻⁵³ y los datos experimentales de la ref. [52] señalan la aparición de moléculas de O_2 con números vibracionales $v'' \geq 6$ para $\lambda \leq 266$ nm, por lo que éste será el límite superior en la sumatoria de la

ecuación (39). Tomando los datos experimentales de la ref. [52], y siguiendo la metodología propuesta en la ref. [17], se realizó el ajuste de la dependencia de $R_{v'' \geq v''_r}(\lambda)$ que se muestra en la Fig. 1. El cálculo del flujo de fotones $I_\lambda(Z, \chi)$ se realizó utilizando la clásica ley de Beer-Lambert. El flujo espectral de fotones en la frontera superior de la atmósfera se tomó de la ref. [54]. Los valores para $\sigma_{O_3}(\lambda)$ y $\Phi_{11}(\lambda)$ fueron tomados de las ref. [50,51].

En el panel (a) de la Fig. 2 se muestra la comparación del cálculo de la frecuencia de absorción de fotones para el canal (11)

$$J_{O_3 \rightarrow O(^3P_j)} = \sum_{\lambda_0}^{\lambda_f} \Phi_{11}(\lambda) \sigma_{O_3}(\lambda) I_\lambda(Z, \chi)$$

con los datos de las ref. [5,17] incluyendo un factor de ajuste de 1.42. Como se ve, hay una buena coincidencia con las observaciones reportadas.

3 Influencia de la desactivación vibracional sobre la reacción química

Para realizar los cálculos, que son reportados en el presente epígrafe, se han tomado las dependencias con la altura de las concentraciones de las diferentes especies involucradas a partir de las ref. [17, 54-57]. Las funciones de ajuste se indican en los gráficos. La dependencia con la temperatura de la constante de velocidad de la reacción (10) se obtuvo de la ref. [58].

En el panel (a) de la Fig. 3 se muestra la dependencia con la altura de la relación entre la frecuencia de producción de O_2 vibracionalmente excitado, a partir de la fotólisis del ozono, y de la frecuencia de aparición del radical $OH(v')$, a partir de la reacción (10). Del gráfico queda claro que, de acuerdo con el modelo, a alturas entre $50 \leq Z/\text{km} \leq 60$ (en dependencia del perfil de las concentraciones) se produce un cambio de la especie más producida. A alturas por debajo de la citada franja, la producción de O_2 excitado vibracionalmente es mayor que la del radical $OH(v')$, mientras que ocurre lo contrario para alturas superiores. Este fenómeno aparece también, como era de esperar, en el panel (b) de la Fig. 3, donde se refleja el producto de las concentraciones de O_2 y OH obtenidas a partir de (33)- (34) para la aproximación de estado estacionario. Puede verse que, para alturas inferiores, la producción cuasiestacionaria del radical OH en estado vibracionalmente excitado es menor que la producción cuasiestacionaria de $O_2(v'')$ debido a la reducida concentración de la especie H . Observe que la transición se produce a alturas más elevadas cuando se utilizan para la $[H]$ dependencias con la altura mas lentas que permiten la formación del radical OH con una menor velocidad. Así, $OH(v')$ es la sustancia limitante de la velocidad de reacción en el mecanismo propuesto a bajas alturas.

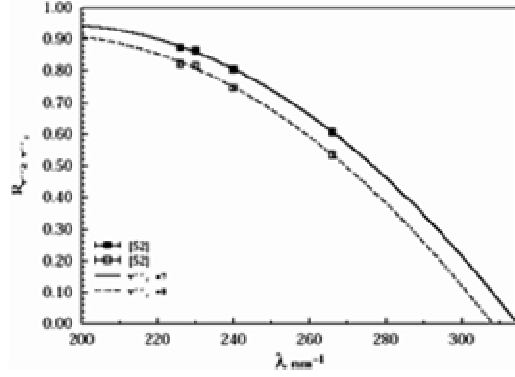


Figura 1. Ajuste a los valores de la probabilidad de formación de moléculas de $O_2(v'')$ con $v'' \geq v''_r$.

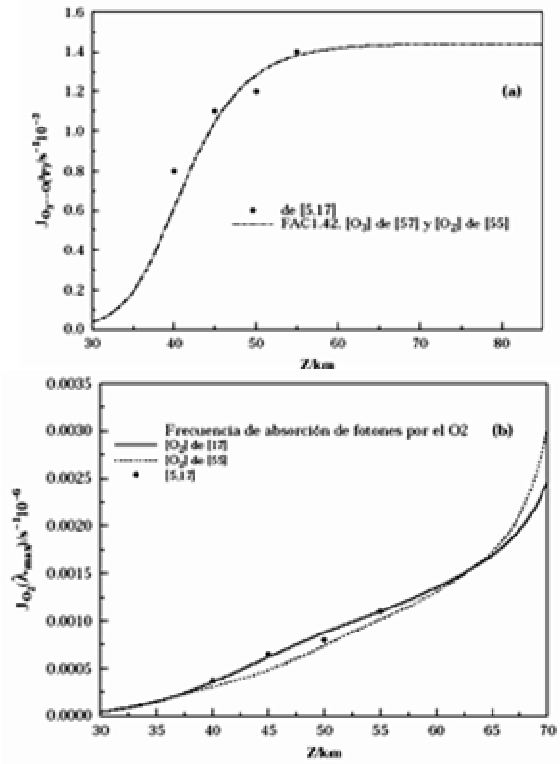


Figura 2. En la figura se muestra la comparación de las curvas obtenidas según los cálculos realizados (ver texto) con las observaciones reportadas en las ref. [5,17] para la frecuencia de absorción de fotones por el ozono, panel (a), y por el oxígeno, panel (b). Para los cálculos se usaron las siguientes dependencias de las concentraciones con la altura: Panel (a) $\log_{10} [O_3] = 14.9397 - 0.0895048 Z$, ref. [57]; $\log_{10} [O_2] = 19.66606 - 0.0735758 Z$ [55]; panel (b) $\log_{10} [O_2] = 18.474 - 0.0564 Z$, ref. [17].

Como resultado, la velocidad adicional de formación de oxígeno impar a esas alturas puede ser expresada como:

$$\left\{ \frac{d[O_x]}{dt} \right\}_{ss}^{adc} = \frac{k_{ss}^{O_x} k^{10} [O_3] [H]}{k_{ss}^{OH}} \quad (40)$$

por el contrario, para alturas superiores, el $O_2(v'')$ sería la sustancia limitante y la velocidad adicional de la $[O_x]$ estaría definida a partir de (24) y (34) como

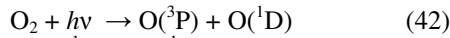
$$\left\{ \frac{d[O_x]}{dt} \right\}_{ss}^{adc} = \frac{k_{ss}^{O_x} (S_{O_2} - \Phi_{ss}^{V-T \downarrow, v'_f < v''_r})}{k_{ss}^{total} + k_{ss}^{OH \downarrow, v'_f < v''_r} - k_{ss}^{OH \uparrow, v'_f > v''_r}} \quad (41)$$

En la ref. [39] se obtienen expresiones para el producto de las concentraciones del OH y el O_2 , y para la producción adicional de oxígeno impar, mediante un mecanismo similar a (10)-(15) pero, por un lado, se incluye un factor 3 [ec. (34)-(36)] que valora incorrectamente la ocurrencia simultánea de las reacciones (12)-(14), por otro lado, prácticamente no se consideran a los procesos de relajación vibracional y, por último, no tiene en cuenta la existencia de las zonas con sustancias limitantes diferentes y sigue a la concentración del radical OH, a partir de la reacción (10), como el elemento determinante de la producción adicional del oxígeno impar para todas las alturas de manera que, de facto, solo emplea la expresión (40) sobrevalorando la contribución del mecanismo propuesto a la formación de ozono a grandes alturas.

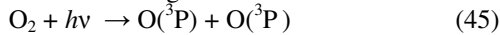
Como ya se ha visto, en el mecanismo convencional, la velocidad de producción del oxígeno atómico es $2J_o(Z, \chi)[O_2]$ donde

$$J_o(Z, \chi) = \int_{\lambda < \lambda_1} \sigma_{O_2}(\lambda) \Phi_{\lambda < \lambda_1} I_{\lambda}(Z, \chi) d\lambda.$$

En el continuo de Schuman-Runge ($130 \leq \lambda \text{nm} \leq 175$) y en la región α de Lyman ($105-130 \text{ nm}$) la energía del fotón es suficiente para garantizar la apertura de los canales de fotodisociación:



con longitudes de onda umbrales en 175,137 y 132 nm respectivamente⁵⁰. Como las secciones eficaces de absorción en estas regiones son elevadas⁵⁰⁻⁵⁴ ($\sim 10^{-18} - 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$), la presencia de estos rangos de longitudes de onda en la mesosfera y la estratosfera se espera que sea débil⁵⁷. Contrariamente, la radiación en la banda discreta de Schuman-Runge ($179 \leq \lambda \text{nm} \leq 204$) y en el continuo de Hezberg para longitudes de onda entre ~ 200 y 300 nm penetra en la mesosfera y la estratosfera y conduce a la fotodisociación del O_2 según el canal:



con longitud de onda umbral en $\lambda = 242 \text{ nm}$. Considerando los datos anteriores, el límite de integración para la obtención de $J_o(Z, \chi)$ fue establecido en el rango 175-243 nm. En el panel (b) de la Fig. 2 se compara la frecuencia de fotones absorbidos por el oxígeno molecular, calculada en el presente trabajo, con los datos de las ref. [5,17]. Teniendo en cuenta las ec. (40) y (41) la fracción de la producción adicional de oxígeno impar respecto al mecanismo de Chapman toma la forma

$$F^{Ch} = \frac{k_{ss}^{O_x} k^{10} [O_3][H]}{2k_{ss}^{OH} J_o[O_2]} \quad (46)$$

para las alturas donde el radical OH (v') es la sustancia limitante en la velocidad de la reacción y:

$$F^{Ch} = \frac{k_{ss}^{O_x} [O_3] J_{O_2}(v'' \geq v'_r + 1)}{2J_o[O_2] (k_{ss}^{total} + k_{ss}^{OH \downarrow, v'_f < v''_r} - k_{ss}^{OH \uparrow, v'_f > v''_r})} \quad (47)$$

para alturas superiores donde el $O_2(v'')$ resulta ser el determinante.

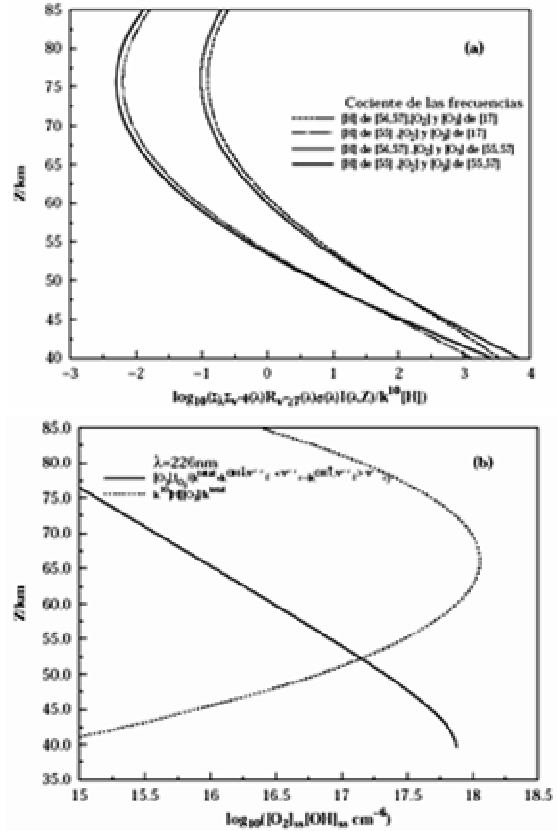


Figura 3. (a) Comparación de la frecuencia de formación de O_2 y OH vibracionalmente excitados. Observe que las curvas suben al disminuir [H]. No hay cambios significativos, para un perfil dado de [H], al cambiar la descripción de los perfiles de la $[O_2]$ y $[O_3]$. Los ajustes utilizados aquí (además de los ya señalados en la Fig. 2) son: $\log_{10} [H] = -14.2481 + 0.593871 Z - 0.00382141 Z^2$, ref. [56,57]; $\log_{10} [H] = -17.1726 + 0.70839 Z - 0.0045992 Z^2$, ref. [55]; $\log_{10} [O_3] = 15.3362 - 0.09052 Z$, ref. [17]. (b) Gráfico característico de la comparación del producto de las concentraciones de O_2 y OH vibracionalmente excitados en la aproximación de estado estacionario según las ec. (33)-(34). Se promedia con las poblaciones de la fotólisis del ozono para $\lambda = 226$.

Nótese que hemos considerado que todas las moléculas excitadas producidas en la frontera vibracional reactiva se relajan mediante la colisión con especies en el estado vibracional básico:

$$[O_3]J_{O_2(v^r \Rightarrow v_r)} = \left\{ 5P_{v_r, v_r-1} + Q_{v_r, v_r-1}^{0,1} \right\} [O_2(v^r = 0)] [O_2(v_r)] \quad (48)$$

La Fig. 4 muestra los resultados obtenidos de las ec. (46)-(47). Para poder hacer una comparación se ha incluido los resultados obtenidos en le Ref. 17. Todos los cálculos fueron realizados para un ángulo cenital $\chi = 0$, lo cual implica una atenuación mínima posible por la atmósfera. Para mostrar la sensibilidad del modelo a variaciones en la descripción de los perfiles de las concentraciones se han considerados dependencias de varias fuentes. El panel (a) de la Fig. 4 refleja los resultados cuando se utiliza, para promediar vibracionalmente los diferentes coeficientes específicos termalizados de velocidad, a las probabilidades obtenidas a partir de las distribuciones de las poblaciones nacientes en la fotólisis del ozono⁵² con longitud de onda de 226 nm, mientras que el panel (b) muestra los cálculos para las probabilidades correspondientes a $\lambda = 266$ nm. En cada panel aparecen curvas para diferentes combinaciones de las dependencias funcionales de las concentraciones de las especies involucradas con la altura. Como era de esperar, producto de que en (46)-(47) aparecen cocientes de los coeficientes de velocidad termalizados promediados vibracionalmente de los procesos involucrados, la dependencia con la distribución de población es pobre, a pesar de la diferencia sustancial existente entre las distribuciones utilizadas. Este análisis parece indicar, que los resultados cualitativos aquí obtenidos, deben mantenerse cercanos a la realidad por su poca sensibilidad a la función de distribución.

En lo que respecta a la dependencia funcional de las concentraciones con la altura la figura muestra que, si se fija la descripción de la concentración del H, el máximo de la curva (donde se produce el cambio de sustancia limitante) experimenta cambios muy pequeños en relación a la altura donde se encuentra, mientras que el valor del máximo de la fracción crece (en cuatro veces para el caso calculado) al pasar a una descripción con una concentración mayor de ozono y menor de oxígeno. Si lo que se cambia es la descripción del perfil del hidrógeno con la altura, entonces cambia la ubicación del máximo, que sube al decrecer la concentración del H, al mismo tiempo que decrece el valor del mismo, por ende, tanto la posición del máximo de esta curva como su valor, dependen de la descripción funcional del perfil con la altura de las especies involucradas, no obstante debe indicarse que los cambios no son grandes lo que da una relativa estabilidad a estos resultados en relación a las dependencias funcionales utilizadas.

Por debajo de los 45-47 km la fracción de los mecanismos Chapman-Wodtke es mayor, indicando que el mecanismo de Wodtke es capaz de responder por la mayor parte de la producción adicional de oxígeno impar. Por encima de esta altura, donde la propuesta de Wodtke falla al describir el déficit de ozono, el mecanismo sugerido en este trabajo muestra valores mayores a la propuesta de Wodtke respecto al mecanismo de Chapman (hasta unas 2.5 veces). Nótese además que para alturas

por encima de los 75 km, la fracción relativa al mecanismo tradicional es muy pequeña, reflejando el hecho de que en estas regiones la fotólisis del O_2 sobrepasa a la de O_3 en más de un orden de magnitud.

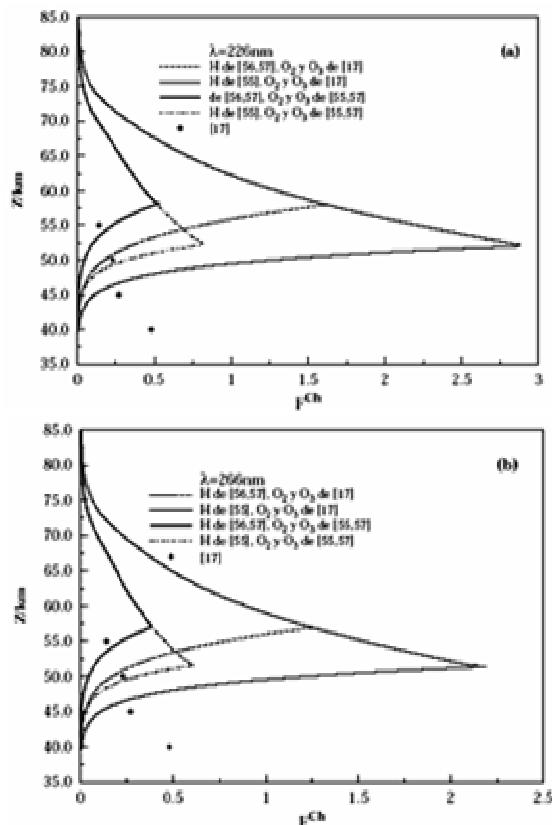


Figura 4. Comparación del mecanismo propuesto para formación de ozono con el de Chapman. En el panel (a) se promedia utilizando la distribución de probabilidades obtenida a partir de las poblaciones producidas en la fotólisis del ozono a 226 nm, en el panel (b) la que se obtiene con $\lambda = 266$ nm. Los puntos se refieren a la comparación entre Chapman y Wodtke.

El valor reportado para el déficit de ozono⁵ está entre el 8-20 % para alturas por encima de los 40 km hasta alrededor de los 65 km para las latitudes tropicales. A pesar de su simplicidad, el modelo propuesto tiene en cuenta el problema del déficit de ozono hasta los 65-70 km de altura, cambiando el pensamiento tradicional de que la fotodisociación del ozono constituía un mecanismo de ganancia nula en el presupuesto del ozono atmosférico y confirma además, que la relajación vibracional no elimina la producción efectiva de ozono a partir de las especies excitadas involucradas en las ec. (10-15). Por supuesto que una evaluación más detallada del mecanismo propuesto para la solución del importante problema conocido como “el problema del déficit de ozono” requiere un mejor conocimiento de los perfiles con la altura de las especies involucradas en estos procesos que en la actualidad no se dispone.

5 Conclusiones

En este trabajo se desarrolló un modelo cinético, para la descripción de la producción de ozono en condiciones de desequilibrio termodinámico local, utilizando la energía interna de las moléculas de O₂ producidas en la fotólisis del ozono y de los radicales OH que aparecen en la reacción (10). En el modelo se tienen en cuenta los fenómenos de relajación vibracional producidos entre las especies indicadas, así como con otros posibles relajadores. Se promediaron las velocidades termalizadas específicas de activación, desactivación y de reacción química, usando las distribuciones nacientes (para 226 y 266 nm), de manera que se pudo evaluar la producción cuasiestacionaria de oxígeno impar según el esquema propuesto. Se hizo una comparación con los modelos tradicionales de Chapman y Wodtke para la producción de oxígeno impar teniendo en cuenta diferentes perfiles de dependencia con la altura para las concentraciones de las moléculas involucradas. A pesar de sus limitaciones, el mecanismo reportado muestra una velocidad adicional, para la producción de oxígeno impar, superior a la obtenida con el mecanismo de Wodtke por encima de los 45 km indicando, con fuerza, que los procesos de relajación vibracional no eliminan la posibilidad de una producción eficiente de ozono mediante (10-15) permitiendo que la velocidad adicional de producción de oxígeno impar calculada pueda explicar el déficit de ozono para latitudes tropicales y alturas por encima de los 47 km.

Agradecimientos

Los autores agradecen a P.J.S.B. Caridade y a A.J.C. Varandas por las útiles discusiones. Parte de los cálculos que se presentan en el presente trabajo fueron realizados con el soporte financiero de la German Academic Exchange Service (DAAD) y de la Third Academy of Sciences (TWAS Research Grant No. 97-144, RG/CHE/LA).

Referencias

1. S. Chapman, *Memoirs Roy. Metereol. Soc.* III, 103, (1930).
2. M. E. Summers, R. R. Conway, D. E. Siskind, M. H. Stevens, D. Offermann, M. Riese, P. Preusse, D. F. Strobel and J. M. Russell III *Science*, 277, 1967, (1997).
3. P. Crutzen *Science*, 277, 1951, (1997).
4. M. Natarajan and L. B. M. Callis *Geophys. Res. Lett.*, 16, 473, (1989).
5. M. A. J. Eluszkiewicz and Allen M. J. *Geophys. Res.*, 98, 1069, (1993).
6. D. E. Siskind, B. J. Connor, R. S. E. E. E. Remsberg, J. J. Tsou and A. Parrish *Geophys. Res.*, 100, 11101, (1995).
7. K. W. Jucks, D. G. Johnson, K. V. Chance, W. A. Traub, R. J. Salawitch and R. A. Stachnik *Geophys. Res.*, 101, 28785, (1996).

8. A. E. Dessler, S. R. Kawa, D. B. Considine, J. W. B. Waters, L. Froidevaux and J. B. Kumer *Geophys. Res. Lett.*, 23, 339, (1996).
9. L. Froidevaux, M. Allen, L. Y. J. Yung *Geophys. Res.*, 90, 12999, (1985).
10. M. Natarajan, L. B. M. Callis, R. E. Boughner, J. M. Russell III and J. D. Lambeth *Geophys. Res.*, 91, 1153, (1986).
11. L. B. M. Callis, M. Natarajan, R. E. Boughner, J. M. Russell III and J. D. Lambeth *Geophys. Res.*, 91, 1167, (1986).
12. C. H. Jackman, R. S. Stolarski and J. A. Kaye *Geophys. Res.*, 91, 1103, (1986).
13. T. G. Slanger, L. E. Jusinski, G. Black and G. E. Gadd *Science*, 241, 945, (1988).
14. T. G. Slanger *Science*, 265, 1817, (1994).
15. J. M. Price, J. A. Mack, C. A. Rogaski and A. M. Wodtke *Chem. Phys.* 175, 83, (1993).
16. C. A. Rogaski, J. M. Price, J. A. Mack and A. M. Wodtke *Geophys. Res. Lett.*, 20, 2885, (1993).
17. R. L. Miller, A. G. Suits, P. L. Houston, R. Toumi, J. A. Mack and A. M. Wodtke *Science*, 265, 1831, (1994).
18. C. A. Rogaski, J. A. Mack and A. M. Wodtke *Faraday Discuss.*, 100, 229, (1995).
19. M. Drabbels and A. M. Wodtke *J. Phys. Chem. A*, 103, 7142, (1999).
20. N. Balakrishnan and G. D. Billing *Chem. Phys. Lett.*, 242, 68, (1995).
21. A. J. C. Varandas and W. Wang *Chem. Phys.*, 215, 167, (1997).
22. R. Hernández-Lamoneda, M. I. Hernández, E. Carmona-Novillo, J. Campos-Martínez, J. Echave and D. C. Clary *Chem. Phys. Lett.*, 276, 152, (1997).
23. D. Lauvergnat and D. C. Clary *J. Chem. Phys.*, 108, 3566, (1998).
24. J. D. Garrido, P. J. S. B. Caridade and A. J. C. Varandas *J. Phys. Chem. A*, 106, 5314, (2002).
25. J. D. Garrido, P. J. S. B. Caridade and A. J. C. Varandas *J. Phys. Chem. A*, 103, 4815, (1999).
26. P. J. S. B. Caridade, L. Zhang, J. D. Garrido and A. J. C. Varandas *J. Phys. Chem. A*, 105, 4395, (2001).
27. P. J. S. B. Caridade, Betancourt M., J. D. Garrido and A. J. C. Varandas *J. Phys. Chem. A*, 105, 7435, (2001).
28. B. J. Finlayson-Pitts and T. E. Kleindients *J. Chem. Phys.* 74, 5643, (1981).
29. J. A. Dodd, S. P. Lipson and W. A. M. Blumberg *J. Chem. Phys.* 95, 5752, (1991).
30. D. V. Shalashilin, A. V. Michtchenko, S. Umanskii and Y. M. Gershenzon *J. Phys. Chem.* 99, 11627, (1995).
31. J. A. Dodd, S. P. Lipson and W. A. M. Blumberg *J. Chem. Phys.* 92, 3387, (1990).
32. J. A. Dodd, S. P. Lipson, D. J. Flanagan, W. A. M. Blumberg, J. C. Pearson and B. D. Green *J. Chem. Phys.* 94, 4301, (1991).
33. K. J. Rensberger, J. B. Jeffries and D. R. Crosley *J. Chem. Phys.* 90, 2174, (1989).

34. A. D. Sappey and R. A. Copeland *J. Chem. Phys.* 93, 5741, (1990).
35. B. R. Chalamala and R. A. Copeland *J. Chem. Phys.* 99, 5807, (1993).
36. P. J. S. B. Caridade, J. Sabin, J. D. Garrido and A. J. C. Varandas *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 4959, (2002).
37. A. J. C. Varandas *J. Phys. Chem. A*, 107, 3769, (2003).
38. A. J. C. Varandas *J. Phys. Chem. A*, 108, 758, (2004).
39. A. J. C. Varandas *ChemPhysChem*, 3, 433, (2002).
40. G. D. Billing and R. E. Kolesnick *Chem. Phys. Lett.*, 200, 382, (1992).
41. G. D. Billing *Chem. Phys.*, 179, 463, (1994).
42. R. T. Jongma and A. M. Wodtke *J. Chem. Phys.*, 111, 10957, (1999).
43. N. Balakrishnan, Dalgarno A. and G. D. Billing *Chem. Phys. Lett.*, 288, 657, (1998).
44. H. Parker and T. G. Slanger *J. Chem. Phys.*, 100, 287, (1994).
45. P. J. S. B. Caridade, A. J. C. Varandas and J. D. Garrido *Revista Cubana de Física* (enviado).
46. W. Wang, R. González-Jonte and A. J. C. Varandas *J. Phys. Chem.*, 102, 6935, (1998).
47. L. Zhang and A. J. C. Varandas *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 1439, (2001).
48. A. J. C. Varandas and Zhang L. *Chem. Phys. Lett.*, 340, 62, (2001).
49. A. J. C. Varandas *Chem. Phys. Lett.*, 396, 182, (2004).
50. R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson Jr., J. A. Kerr, M. J. Rossi and J. Troe *Phys. Chem. Ref. Data*, 26(3), 521, (1997).
51. K. Takahashi, S. Hayashi., Y. N. Matsumi and S. H. Taniguchi *J. Geophys. Res.*, 107, 4440, (2002).
52. J. Geiser, S. M. Dylewski, J. A. Mueller, R. J. Wilson, R. Toumi and P. L. Houston *J. Chem. Phys.*, 112, 1279, (2000).
53. D. Stranges, X. M. Yang, J. D. Chesko and A. G. Suits *J. Chem. Phys.*, 102, 6067, (1995).
54. B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts Jr. *Atmospheric Chemistry*, Wiley, New York, (1986).
55. J. I. Steinfeld, J. S. Francisco and W. L. Hase *Chemical Kinetics and Dynamics*, edited by Prentice Hall: Englewood Cliffs, New Jersey, (1989).
56. W. B. DeMore, S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb and M. J. Molina *Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling: Evaluation number 12 Technical report*, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, (1997).
57. R. P. Wayne *Chemistry of Atmosphere*, Oxford University Press: Oxford, 3era. Ed., (2002).
58. J. I. Steinfeld, S. M. Adler-Golden and J. W. Gallagher *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16(4), 911, (1987).

Estudio de la predisiociación vibracional del complejo $\text{NeBr}_2(X, \nu = 1)$

Maykel Leonardo González Martínez, Wilmer Arbelo González y Jesús Rubayo Soneira

Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Habana 6163, Cuba;
mleo@instec.cu, wilmer@instec.cu, jrs@instec.cu

Recibido el 1/06/2006. Aprobado en versión final el 1/12/2006.

Sumario. Se presenta la aplicación del Método de Trayectorias Cuasi-Clásicas al estudio de la dinámica de predisiociación vibracional del sistema molecular $\text{NeBr}_2(X, \nu = 1)$. El complejo es modelado utilizando todas sus dimensiones y tomando nulo el momento angular total ($J = 0$). Para reproducir la Superficie de Energía Potencial [Prosmi et al. *J. Chem. Phys.* **117**, 10019 (2002)] y calcular sus derivadas, fueron aplicados sucesivamente varios métodos numéricos de interpolación. El cálculo de la distribución cuántica correspondiente al autoestado del sistema que es estudiado, se realizó mediante una separación diabática de las variables de Jacobi r y (R, θ) . Las condiciones iniciales fueron generadas de forma que reproducen dicha distribución estadística. Limitaciones prácticas afectaron el número de trayectorias propagadas. Mostramos, sin embargo, cómo los rasgos dinámicos generales del proceso pueden ser comprendidos empleando un conjunto representativo de estas y mediante un análisis complementario de la SEP y sus derivadas. Se discuten varias de las limitaciones del método empleado y algunas de las posibles vías de solución.

Abstract. The application of the Quasi-Classical Trajectory Method in the study of the vibrational predissociation of the $\text{NeBr}_2(X, \nu = 1)$ molecular system is presented. The full dimensionality of the system was included in the model and the total angular momentum was taken to be zero ($J = 0$). The successive application of various numerical interpolation methods was used for both the reproduction and derivatives computation of the Potential Energy Surface [Prosmi et al. *J. Chem. Phys.* **117**, 10019 (2002)]. The quantum distribution corresponding to the state under study was computed by using a diabatic separation of the Jacobi variables r and (R, θ) . Classical initial conditions were calculated to reproduce this statistical distribution. Practical limitations affected the total number of trajectories to be propagated. However, we show how the main dynamical features of the process can be understood from a representative set of these and a complementary analysis of both the PES and its derivatives. Several limitations of the methodology are discussed and so are some of its possible solutions.

Palabras clave. Moléculas de van der Waals 34.30.+h, Disociación unimolecular 82.37.Np, Dinámica intramolecular 34.30.+h, Transferencia de energía vibracional y rotacional 34.50.Ez, Métodos de interpolación 02.60.Ed.

1 Introducción

A lo largo de más de treinta años, los agregados de *van der Waals* (vdW) han demostrado su enorme utilidad como modelos para el estudio de los mecanismos de redistribución de energía—y consecuentemente, del acoplamiento entre los diferentes grados de libertad—, de las interacciones intermoleculares, y muchas otras de

las principales interrogantes en la química-física moderna¹.

Hasta hace relativamente poco, para el estudio de la dinámica de estas moléculas se empleaban potenciales calculados como una suma de las interacciones por diátomos, considerándolos por separado^{2,3}. Estudios teóricos más detallados⁴, sin embargo, habían advertido que este modelo no siempre es consistente con las observa-

ciones experimentales. En este sentido, recientes cálculos *ab initio*⁵⁻¹⁰, el experimento^{11,12} y cálculos semiempíricos^{13,14}, coinciden al predecir que la topología de la Superficie de Energía Potencial (SEP) en el nivel electrónico básico (X) de algunos de estos complejos es de dos mínimos: uno en configuración lineal y el otro en configuración T. El sistema molecular NeBr_2 es precisamente uno de estos.

Desde hace algún tiempo, este complejo ha sido objeto de un intenso análisis desde el punto de vista experimental y teórico^{8-10,15-27}. La mayor parte de dichos trabajos, no obstante, se han enfocado en la predisiociación vibracional (PV) del sistema para el estado B del dihalógeno. Entre los métodos teóricos aplicados en estos estudios, el llamado Método de Trayectorias Cuasi-Clásicas (MTCC) ha demostrado su viabilidad y una excelente concordancia con el experimento²⁷. Dado el elevado poder interpretativo intrínseco a la metodología clásica, reviste gran interés *estudiar la aplicabilidad de estos conceptos a la PV del sistema NeBr_2 en su estado fundamental*, mucho menos analizado hasta la fecha (*i. e.* ref [10,17]) y que incorpora los nuevos rasgos antes mencionados en su topología. Ese es el principal objetivo de nuestro trabajo. El mismo constituye, según nuestro conocimiento, el primer trabajo de su tipo en que simultáneamente se incluyen todos los grados de libertad y se emplea la nueva clase de SEPs de estos sistemas.

El trabajo esta organizado de la siguiente manera: en la Sección 2 se introduce el método utilizado, incluyendo los detalles de la SEP empleada; en la Sección 3 se reportan y discuten los resultados obtenidos hasta la fecha, y la Sección 4, concluye. Por su relevancia para la comprensión del texto, dedicamos el Apéndice A al método de interpolación conocido como de Splines Cúbicos (MSC).

2 Metodología

En el estudio teórico de la dinámica molecular son muy usados los métodos *cuasi-clásicos*. En su generalidad, el empleo de estos requiere resolver las ecuaciones del movimiento de Hamilton, introduciendo algunos elementos del formalismo de la Mecánica Cuántica. Dentro de estos se incluye el antes mencionado MTCC. Dicho método ha sido previamente abordado en la literatura²⁸, por lo que aquí trataremos brevemente su aplicación al problema concreto que nos ocupa.

A. Sistema de coordenadas y función de Hamilton. Para describir el complejo triatómico fueron usadas las coordenadas de Jacobi (r, R, θ), siendo R la distancia intermolecular al átomo de Ne desde el centro de masas del Br_2 , r la longitud de enlace del dihalógeno, y θ el ángulo entre los vectores \mathbf{R} y \mathbf{r} . (Estas son especialmente útiles porque (1) mantienen la forma diagonal de T en H , (2) el potencial de interacción queda expresado en la forma más natural posible, y (3) se puede identificar

directamente a R como la variable de disociación).

La función de Hamilton correspondiente a este modelo de tres grados de libertad del complejo, es²⁹:

$$H^{J=0} = H_{\text{Br}_2} + \frac{1}{2\mu_{\text{Ne,Br}_2}} \left(p_R^2 + \frac{p_\theta^2}{R^2} \right) + V_{\text{vdW}} \quad (1)$$

donde:

$$H_{\text{Br}_2} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2\mu_{\text{Br}_2}} \left(p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} \right) + V_{\text{Br}_2}(r) \quad (2)$$

y,

$$V_{\text{vdW}} \stackrel{\text{def}}{=} V(r, R, \cos \theta) - V_{\text{Br}_2}(r) \quad (3)$$

siendo $1/\mu_{\text{Br}_2} = 1/m_{\text{Br}} + 1/m_{\text{Br}}$ y $1/\mu_{\text{Ne,Br}_2} = 1/m_{\text{Ne}} + 1/(2m_{\text{Br}})$ las masas reducidas significativas; p_r, p_R y p_θ los momentos conjugados respecto a las variables r, R y θ respectivamente.

En la obtención de (1) se han usado dos aproximaciones: (a) se ha tomado nulo el momento angular total del sistema ($\mathbf{J} = \mathbf{0}$), dado que este es el estado más probable en el tipo de experimentos que intenta reproducirse²⁸ y (b) se ha expresado el potencial total $V(r, R, \cos \theta)$ como la suma de los potenciales correspondientes a la interacción Br-Br y la interacción de vdW Ne- Br_2 , lo cual se justifica dado que la energía asociada al potencial V_{Br_2} es mayor en más de tres órdenes de magnitud a la vinculada a V_{vdW} . Por tanto, las propiedades del Br_2 prácticamente no se modifican con la presencia del átomo de Ne. Con esta forma concreta de H , se encuentra directamente el sistema de ecuaciones asociado.

B. Sistema de ecuaciones de Hamilton. Al utilizar (1), (2) y (3), el sistema a resolver toma la forma:

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dt} &= \frac{p_r}{\mu_{\text{Br}_2}} \\ \frac{dR}{dt} &= \frac{p_R}{\mu_{\text{Ne,Br}_2}} \\ \frac{d\theta}{dt} &= p_\theta \left(\frac{1}{\mu_{\text{Br}_2} r^2} + \frac{1}{\mu_{\text{Ne,Br}_2} R^2} \right) \\ \frac{dp_r}{dt} &= \frac{p_\theta^2}{\mu_{\text{Br}_2} r^3} - \frac{\partial [V_{\text{Br}_2}(r) + V_{\text{vdW}}(r, R, \cos \theta)]}{\partial r} \\ \frac{dp_R}{dt} &= \frac{p_\theta^2}{\mu_{\text{Ne,Br}_2} R^3} - \frac{\partial V_{\text{vdW}}(r, R, \cos \theta)}{\partial R} \\ \frac{dp_\theta}{dt} &= - \frac{\partial V_{\text{vdW}}(r, R, \cos \theta)}{\partial \theta} \end{aligned} \quad (4)$$

Como es conocido, la integración de este sistema de ecuaciones diferenciales acopladas, de primer orden respecto al tiempo, nos permite reproducir la evolución del estado mecánico del sistema. Sin embargo, aparecen dos problemas inmediatos a resolver: (a) deben escogerse ambas funciones potenciales y determinarse sus derivadas respecto a las variables r, R y θ ; y (b) se deben encontrar las condiciones iniciales para el ensemble de

trayectorias.

C. Superficie de Energía Potencial. Cálculo de sus derivadas. El potencial de la interacción Br-Br se tomó del ajuste a una función de Morse de puntos previamente calculados por un método RKR³⁰. La interacción de vdW, por otra parte, fue extraída de los más recientes cálculos *ab initio*¹⁰. Siguiendo este último trabajo, para cinco valores diferentes de r ($r_i = 2.0998, 2.1733, 2.281, 2.3887$ y 2.4622 Å), para cada ($\theta_i = 0, 30, 45, 60$ y 90°), se usaron expresiones analíticas del tipo Morse-vdW para el ajuste de los puntos calculados:

$$V_{vdW}(r_i, R, \theta_j) = \alpha_0^{i,j} \left\{ \exp[-2\alpha_1^{i,j}(R - \alpha_2^{i,j})] - 2\exp[-\alpha_1^{i,j}(R - \alpha_2^{i,j})] \right\} - \frac{\alpha_3^{i,j}}{R^6} - \frac{\alpha_4^{i,j}}{R^8} \quad (5)$$

donde: $i=1,5$ y $j=1,5$.

La representación del potencial V_{vdW} se llevó a cabo empleando simultáneamente dos métodos de interpolación. Primero, usamos el Método de Colocación (ver Apéndice A en ref. [31]) para determinar los coeficientes de la expansión en polinomios de Legendre:

$$V_{vdW}(r_i, R, \cos\theta) = \sum_{\lambda} V_{\lambda}(r_i, R) P_{\lambda}(\cos\theta) \quad (6)$$

de los potenciales bidimensionales de la interacción Ne-Br₂. En este caso $\lambda = 0, 2, 4, 6, 8$ debido a la simetría de reflexión del sistema respecto al plano $\theta = \pi/2$. Una vez obtenido $V_{vdW}(r_i, R, \cos\theta)$, se aplicó el MSC (Apéndice A) con el que la interpolación bidimensional se completa.

Sin embargo, como vimos antes, la obtención de las derivadas del potencial es aún más relevante para la dinámica que la simple determinación del mismo. La derivada $\partial V/\partial R = \partial V_{vdW}/\partial R$, se calculó siguiendo idénticos pasos (MC y posteriormente MSC) aplicados sobre la derivada de la expresión (5). El cálculo de $\partial V/\partial r$ consta del factor $\partial V_{Br_2}/\partial r$, que se determina analíticamente y de $\partial V_{vdW}/\partial r$. Con el objeto de optimizar los cálculos, para determinar este último factor se emplean los mismos coeficientes calculados al aplicar el MSC para obtener V_{vdW} , pero sustituyéndolos en la conocida expresión de la derivada de un polinomio de tercer grado. Finalmente, $\partial V/\partial \theta = \partial V_{vdW}/\partial \theta$ se calcula realizando primeramente la expansión (6) sobre las derivadas de los polinomios de Legendre $dP_{\lambda}(\cos\theta)/d\theta$ e interpolando luego con el MSC.

D. Condiciones Iniciales. Para resolver el sistema de ecuaciones (4) se debe especificar el estado inicial $\tau^0 = (r^0, R^0, \theta^0, p_r^0, p_R^0, p_{\theta}^0)$. La idea es entonces generar un número suficientemente grande de puntos $\{\tau^0\}$ y propagar dicho *ensemble* según las leyes clásicas del movimiento para extraer luego conclusiones de carácter estadístico. El rasgo que distingue nuestra variante del MTCC de otras de su tipo es que las condiciones inicia-

les se generan a partir de las distribuciones cuánticas del complejo.

Como se explicó anteriormente, la molécula Br₂ conserva prácticamente su individualidad dentro del sistema. Entonces, para el cálculo de las condiciones iniciales, se puede suponer que el dihalógeno se encuentra en un nivel vibracional bien definido y que las coordenadas r y (R, θ) están acopladas *diabáticamente*. Esto equivale a escribir la función de onda que describe al complejo en la forma $\Phi(r, R, \theta) = \varphi(r)\phi(R, \theta)$. Los autovalores y autofunciones del diátomo son las soluciones de la ecuación:

$$[H_{Br_2} - E_{Br_2}^v] \varphi(r) = 0 \quad (7)$$

mientras que $\phi(R, \theta)$ se obtiene resolviendo:

$$\left[\frac{1}{2\mu_{Ne,Br_2}} \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hat{j}^2}{R^2} \right) + \langle \varphi | V_{vdW} | \varphi \rangle - (E - E_{Br_2}^v) \right] \phi(R, \theta) = 0 \quad (8)$$

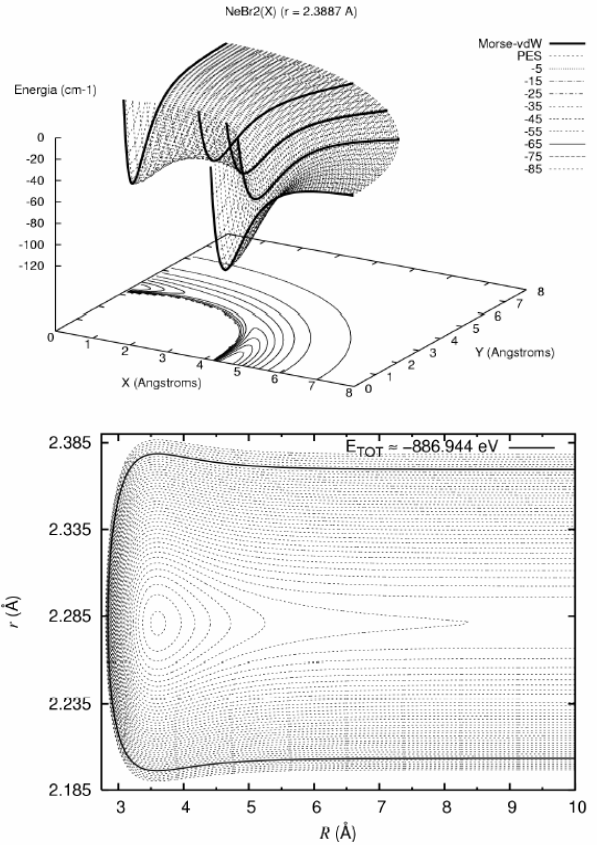


Figura 1. Paso intermedio en el ajuste de la SEP (vdW) del complejo NeBr₂(X) (panel superior); y contornos de la SEP (total) del complejo NeBr₂(X), con $\theta = \pi/2$. Curvas desde -905.5 hasta -804.0 eV, $\Delta E = 0.5$ eV. El cero de energía corresponde a los tres átomos libres (panel inferior).

En la resolución de (8) se emplearon varias simplificaciones: (a) se aproximó $\langle \varphi | V_{vdW} | \varphi \rangle = V_{vdW}(r_c, R, \theta)$; (b) se tomó nulo el número cuántico rotacional inicial $j =$

0—equivalente a tomar $p_\theta^0 = 0$ —pues este es el valor más probable en las condiciones del experimento²⁷; y (3) se tomó $\theta = \pi/2$ (configuración más estable del sistema en el estado particular que se analiza). La distribución angular se incorporó a la función hallada $\phi(R, \pi/2)$ como una gaussiana, cuyos parámetros reproducen resultados previamente publicados⁸. Por último, los momentos conjugados a las variables r y R se determinaron mediante las expresiones:

$$p_r = \pm \sqrt{2\mu_{Br_2}(E_{Br_2}^v - V_{Br_2}(r))} \quad (9)$$

$$p_R = \pm \sqrt{2\mu_{Ne,Br_2}[(E - E_{Br_2}^v) - V_{vdW}]} \quad (10)$$

escogiéndose el signo (+/-) de manera aleatoria.

2 Resultados y discusión

A. Superficie de Energía Potencial. El primer paso consistió en generar la SEP mediante los métodos de interpolación empleados y su comparación con las reportadas en la literatura. En el panel superior de la Fig. 1 se muestra uno de los pasos intermedios (la aplicación del Método de Colocación para una de las distancias Br-Br reportadas). Como puede observarse, el método logra un ajuste suave de la componente V_{vdW} de la SEP, lo que se extiende a los 5 valores $\{r_i\}$. Adicionalmente, puede verse cómo los valores interpolados coinciden *exactamente* con los valores reportados en el caso de los ángulos para los que dichos datos existen. La figura muestra la interesante topología de dos mínimos que poseen las nuevas SEPs para el estado fundamental de este y otros sistemas similares: uno ubicado en la configuración lineal y otro en la configuración T.

En el panel inferior de la misma figura puede observarse el débil acoplamiento entre los grados de libertad relacionados con el enlace del dihalógeno y el de vdW. Como la disociación ocurre alrededor de la configuración en forma de T, los rasgos de la SEP total que son mostrados en dicho panel pueden identificarse como los generales de la región explorada por las trayectorias y permiten predecir inmediatamente que el proceso estudiado no es favorecido.

B. Condiciones iniciales. Las ecuaciones (7) y (8) fueron resueltas según se explicó antes, y calculadas las correspondientes poblaciones cuánticas. En una primera aproximación, con vistas al procesamiento estadístico de los resultados, fueron generadas 5000 condiciones iniciales en la región clásicamente accesible al sistema, como muestra la Fig. 2. Se escogió este valor pues con él se espera alcanzar la convergencia de los valores estadísticos finales, lo que recientemente se ha demostrado en el caso del estado B ²⁷. En particular, en el panel superior de esta figura se muestran las distribuciones cuántica de partida (para los valores de r del Br_2) y la del ensemble de condiciones iniciales calculadas. Se observa claramente la esperada sucesión de máximos y mínimos que

predice el conocido *Teorema de Oscilación* de la Mecánica Cuántica, así como que ambas distribuciones son prácticamente idénticas.

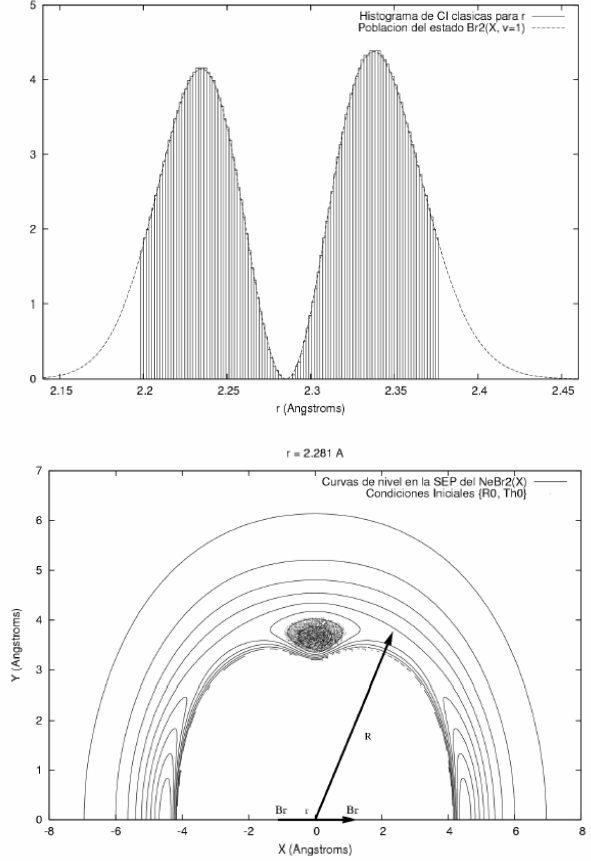


Figura 2. Condiciones iniciales para r a partir de la población cuántica correspondiente (panel superior); y valores iniciales $\{R^0, \theta^0\}$ sobre las curvas equipotenciales de la SEP del $NeBr_2(X)$ (panel inferior).

Por otra parte, el panel inferior de la misma figura presenta, en el plano XY , los valores iniciales $\{R^0, \theta^0\}$ calculados para el nivel vibracional estudiado. Como se observa, estos valores están distribuidos en toda la región accesible para el nivel $n = 1$ y se reproduce aproximadamente la población reportada en la ref [8]. Se han incorporado la posición de los átomos de Br, y los vectores de Jacobi para una mejor visualización de la configuración del sistema.

Por último, en la representación en el plano de fases (r, p_r) correspondiente (Fig. 3), se ve cómo los valores calculados agotan toda la región accesible. Esta región es una combinación de condiciones cuánticas (nodos de la función de onda) y clásicas (puntos de retorno). Se ha incluido la elipse correspondiente a un desarrollo en serie de Taylor del potencial $V_{Br_2}(r)$ hasta segundo orden—lo que equivale a modelar dicho potencial como armónico simple. Como era de esperar, la concordancia es muy alta en la vecindad de $r_e = 2.281 \text{ \AA}$, y se puede observar la esperada desviación del carácter armónico cerca de los puntos clásicos de retorno. Algunas de las

implicaciones que tienen en la dinámica del sistema los rasgos visualizados en esta última figura y el panel inferior de la Fig. 1 serán discutidas en lo que sigue.

C. Dinámica de Sistema. El análisis *estadístico* de las magnitudes finales requiere de la propagación de una parte significativa del ensemble de trayectorias según las condiciones iniciales calculadas hasta tiempos del orden del tiempo de vida del complejo (τ). Para el proceso estudiado, los valores reportados para este tiempo se encuentran alrededor de $8 \mu\text{s}$ ^{10,17}. Sin embargo, como se hará evidente en la discusión más adelante, dicha propagación se encuentra obstaculizada por lo *extremadamente* costosa que resulta desde el punto de vista computacional. La propagación de una trayectoria típica hasta un tiempo de 10 ns, exigiendo una conservación de la energía total del sistema del orden de 10^{-4} cm^{-1} , requiere aproximadamente 2:00 h de cálculo en un Pentium IV, CPU INTEL 2.66 GHz, 500 Mb PC-300 RAM, HT Technology. Mostraremos, sin embargo, que los resultados obtenidos a partir de la propagación de un conjunto reducido de trayectorias (poco más de 50) permiten explicar, en términos generales, la dinámica de PV del sistema.

Uno de los problemas más importantes a analizar es la incidencia de los diferentes mecanismos de redistribución de la energía vibracional del dihalógeno. Es precisamente mediante estos que la energía se transfiere al modo de vdW y se produce en última instancia la disociación del complejo. Las figuras 1 (panel inferior) y 3 permite suponer que el proceso ocurre muy lentamente, pues en buena aproximación puede esperarse que el Br_2 se comporte como un oscilador armónico *muy* ligeramente perturbado.

En la Fig. 4 se muestra, para una trayectoria en particular (que representa el comportamiento general), la evolución temporal en el plano de fases (r, p_r), para dos tiempos de propagación diferentes. A partir de la misma, resulta evidente (por el área mínima ocupada por la “elipse” interna, menor para tiempos mayores) la transferencia de la energía inicialmente localizada en el modo vibracional del dihalógeno a los otros grados de libertad. Dicha transferencia ($\Delta E \approx 30 \text{ cm}^{-1}$), no obstante, resulta insuficiente para observar la efectiva disociación del complejo, pues se necesita algo más del doble de dicho valor para que ocurra. Este resultado no es de extrañar, si se considera que el tiempo máximo de propagación que ha sido posible utilizar es inferior a τ en tres órdenes de magnitud, como puede observarse fácilmente de la discusión anterior. Por otra parte, en la misma figura se observa que esta transferencia no ocurre unidireccionalmente, sino de una forma mucho más intrincada la cual hace muy difícil emplear alguna extrapolación simple para predecir τ .

Una visualización intuitiva del proceso de transferencia que da lugar a la disociación se logra siguiendo el razonamiento que sigue. El análisis del sistema (4) per-

mite concluir que una de las “vías” de transferencia de energía desde el modo vibracional al rotacional se debe a la anisotropía del potencial V_{vdW} .

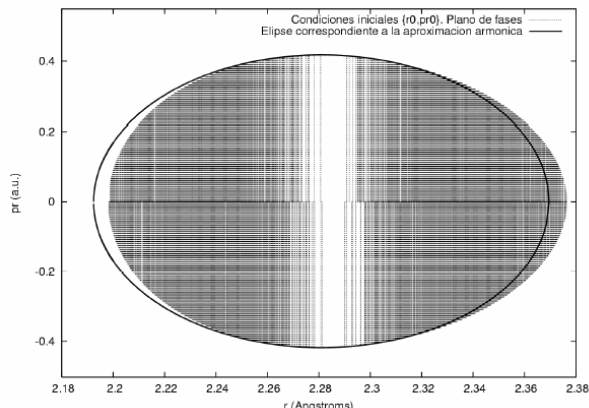


Figura 3. Valores iniciales $\{r^0, p_r^0\}$ en el correspondiente plano de fases. Se incluye la elipse que corresponde a la aproximación armónica simple del potencial.

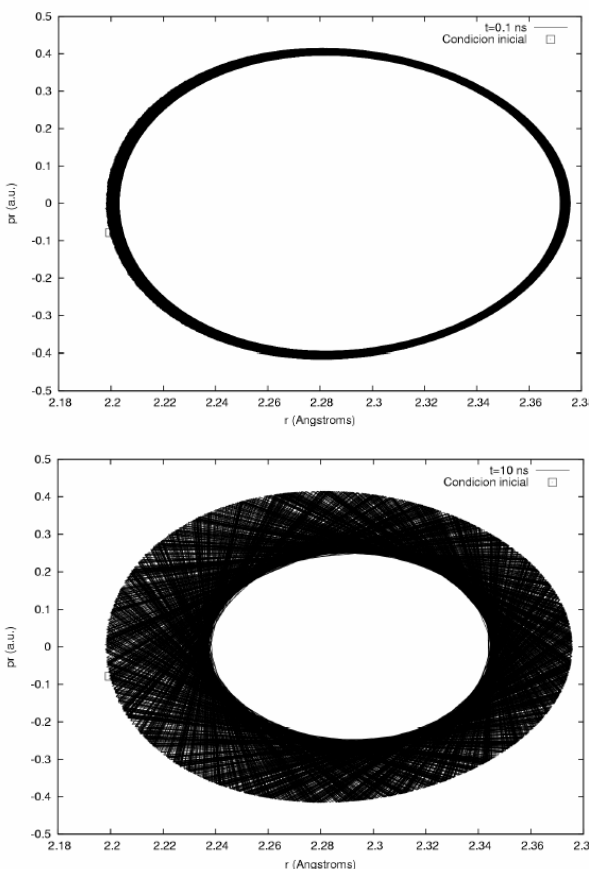


Figura 4. Evolución temporal en el plano de fases (r, p_r) para una trayectoria representativa: $t_{\text{máx}} = 0.1 \text{ ns}$ (panel superior); y $t_{\text{máx}} = 10 \text{ ns}$ (panel inferior).

Por tanto, la presencia de regiones de alto valor absoluto en las superficies $\partial V_{\text{vdW}}/\partial\theta$ visitadas por una trayectoria, conducen directamente a transferencias vibra-

ción-rotación relativamente fuertes. El análisis de la variación con r de las superficies de las *derivadas* del potencial V_{vdw} permite identificar claramente las zonas donde estas transferencias energéticas son favorecidas. El mismo razonamiento puede extenderse, por supuesto, al resto de las derivadas.

La Fig. 5 muestra cómo en la región de la configuración T—que es la más directamente vinculada con la dinámica—esta anisotropía prácticamente es despreciable respecto a la observada en la región lineal. Esta es otra de las razones principales de la lentitud observada en el proceso de predisociación.

Otro aspecto fundamental está vinculado con la estructura del espacio de fases del sistema. Un estudio previo³¹ ha demostrado la existencia simultánea de regiones estocásticas y regulares, que clasifican al sistema como cuasi-integrable. Las trayectorias obtenidas muestran precisamente este comportamiento, lo que puede observarse en la Fig. 6. En esta se aprecia cómo coexisten trayectorias *aparentemente* cuasi-periódicas y otras sumamente irregulares, siendo estas últimas intuitivamente las más proclives a una “rápida” disociación. Se conoce que varias estructuras en el espacio de fases, i.e. curvas invariantes, cantori, etc... actúan como “cuellos de botella” para el flujo clásico³².

El efecto neto es obstaculizar la disociación directa y hacer pertinentes mecanismos dinámicos mucho más complejos^{33,34}. Se debe subrayar que en el estudio antes mencionado se utilizó un modelo con solo dos grados de libertad (por las características de la SEP entonces disponible), por lo que puede concluirse ahora que la inclusión de *todas* las dimensiones del sistema no afecta drásticamente las características dinámicas generales esbozadas entonces. Es de esperar, sin embargo, que la proporción del espacio de fases ocupado por regiones de movimiento estocástico aumente en cierta medida. Además, puesto que al incluir la variable r se incluye además la posibilidad de predisociación vibracional, la estructura del espacio de fases tendrá un carácter intrínsecamente hiperbólico³⁵ en el rango de energías estudiado.

D. Posibles soluciones para la aplicabilidad completa del MTCC. Otras perspectivas. Como hemos visto, y principalmente a raíz de la comparación con el estudio del mismo proceso en el estado B²⁷, las limitaciones prácticas en la aplicabilidad del MTCC dependen muy fuertemente de varios aspectos, *i.e.*: (1) costo en la reproducción de la SEP y principalmente, de sus derivadas; y (2) tiempo característico de los procesos estudiados.

Algunas variantes parecen favorables para resolver estas dificultades. Entre las casi triviales está la idea asociada a la optimización del paquete de programas empleado en la propagación de las trayectorias, *i.e.* mediante el uso de integradores de paso variable (dentro de los cuales sobresale el Método de Bulirsch-Stoer³⁶) y el de otros métodos de interpolación más eficientes. Tam-

bién puede intentarse una “relajación” más fuerte de la condición numérica de conservación de la energía total, aunque no parece ser la vía definitiva de solución si se requieren resultados confiables.

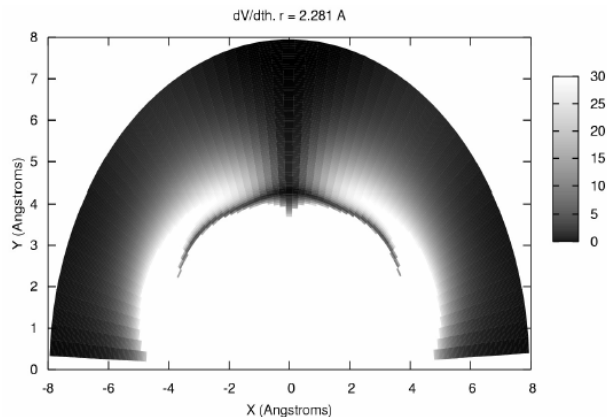


Figura 5. Proyección de la superficie $\partial V_{vdw}/\partial \theta$ en el plano (X, Y). Se observa la pequeña anisotropía de la región en configuración T, que es la vinculada directamente en la dinámica.

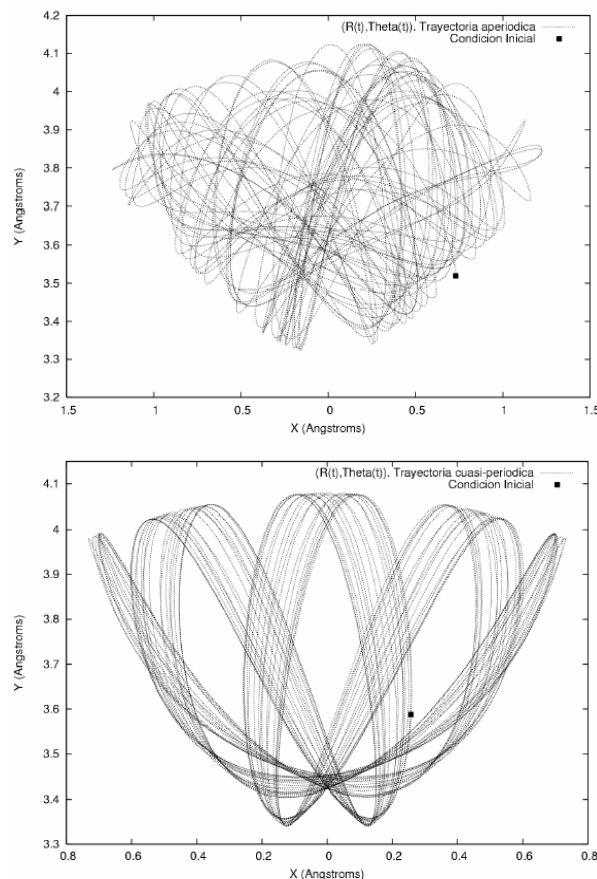


Figura 6. Proyección en el plano (X, Y) de una trayectoria aperiódica (panel superior); y cuasi-periódica (panel inferior).

En nuestra opinión, se ha impuesto un estudio comparativo entre las estructuras del espacio de fases explorado

por las trayectorias que se disocian en los estados X y B del dihalógeno, que además serviría como complemento al realizado en³¹. El mismo permitiría analizar y comprender la incidencia de los mecanismos de redistribución de la energía vibracional³⁷ y cuantificar el efecto de los diferentes obstáculos en el espacio de fases para el proceso estudiado aquí. En este sentido, parece muy interesante la aplicación del Método de Análisis de Frecuencias Locales³⁸ para la cuantificación de los procesos de transferencia de energía. De comprobarse en dicho análisis el que la dinámica previa a la disociación mantiene aproximadamente el carácter encontrado antes³¹, haría aplicable si no un análisis completamente estadístico del tipo RRKM, sí algunas variantes al mismo que han sido exploradas en la literatura^{33,39}.

4 Conclusiones

Se presentan los resultados preliminares de la aplicación del Método de Trayectorias Cuasi-Clásicas al estudio de la dinámica de predisociación vibracional del sistema molecular $\text{NeBr}_2(X, v = 1)$. El complejo fue modelado utilizando todas sus dimensiones y tomando nulo el momento angular total. En el cálculo de la SEP y sus derivadas, se aplicaron sucesivamente varios métodos numéricos de interpolación. Fueron calculadas las distribuciones cuánticas correspondientes a los autoestados del sistema y generadas las condiciones iniciales a partir de las mismas.

Se observó una transferencia *muy* lenta, pero efectiva, de la energía vibracional del sistema al modo de disociación. Esta está en concordancia con el tiempo de vida medio que se ha encontrado para el proceso¹⁷. Hemos mostrado cómo los rasgos dinámicos generales del proceso pueden ser comprendidos dentro del formalismo de la Mecánica Clásica, a partir de un conjunto reducido de trayectorias y el estudio complementario de la SEP y sus derivadas. Nuestro análisis permite identificar a la ligera anisotropía de la SEP (fundamentalmente a la pequeña variación de esta respecto a la variable r) y al carácter prácticamente armónico del potencial V_{Br_2} en el rango de energías estudiado, como los motivos principales que conducen a la lentitud del proceso.

Varias trayectorias muestran la coexistencia de regiones regulares y estocásticas en el espacio de fases, lo que permite concluir que la inclusión de toda la dimensionalidad del sistema no afecta dramáticamente las características dinámicas generales esbozadas en un estudio anterior³¹. Se han propuesto varias opciones que pueden resultar adecuadas tanto para la aplicación completa del MTCC como para una comprensión más amplia del proceso estudiado: consideramos esta, a fin de cuentas, el objetivo principal a perseguir.

Anexo A. Método de Splines Cúbicos

El método permite dar solución al siguiente problema de

interpolación:

Problema. *Dados los valores $\{x_i, f_i\}$, siendo $f_i = f(x_i)$ e $i = 1, 2, \dots, n$; se desea determinar cualquier valor de una función $f(x)$, (x en el segmento $[x_1, x_n]$) y adicionalmente exigir la condición de continuidad para la primera derivada y suavidad para la segunda.*

Los problemas en que la interpolación requiere *continuidad* en las derivadas de la función se resuelven de manera general utilizando *splines*. Este es el término con el que se conocen los polinomios empleados para ajustar la función en cada segmento $[x_i, x_{i+1}]$. En particular, el Método de Splines Cúbicos utiliza polinomios de tercer grado, *i. e.*:

$$P_3^{(i)}(x) = a_0^{(i)} + a_1^{(i)}x + a_2^{(i)}x^2 + a_3^{(i)}x^3;$$

$$i = 1, 2, \dots, (n - 1)$$

Los n puntos formarán $(n - 1)$ subintervalos, y consecuentemente existen $4(n - 1)$ coeficientes a determinar. Como es conocido, para que el sistema tenga solución única es necesaria esta misma cantidad de ecuaciones y que sean además *linealmente independientes*. Se exigen las siguientes condiciones:

- $P_3^{(i)}(x_i) = f_i$ y $P_3^{(i)}(x_{i+1}) = f_{i+1}$; con las que se construyen $2(n - 1)$ ecuaciones.
- $[dP_3^{(i)}/dx](x_{i+1}) = [dP_3^{(i+1)}/dx](x_{i+1})$ y además: $[d^2P_3^{(i)}/dx^2](x_{i+1}) = [d^2P_3^{(i+1)}/dx^2](x_{i+1})$; que resulta en $2(n - 1)$ ecuaciones más.

Las dos condiciones restantes pueden ser escogidas libremente. Es común, sin embargo, incorporarlas a través de los valores de la primera derivada de la función en los extremos del intervalo.

Las limitaciones más importantes de este método respecto a otros, están relacionadas con la resolución de un sistema de ecuaciones cuyo orden crece considerablemente para valores relativamente pequeños de n . Una posible solución consiste en emplear solo una interpolación *local*³⁶.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido respaldado por el proyecto PNAP/7/3, del Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas.

Referencias

1. Rohrbacher, A.; Halberstadt, N. y Janda, K. C. (2000): Annu. Rev. Phys. Chem. 51, 405.
2. Hernández, M. I.; González-Lezama, T.; Delgado-Barrio, G.; Villarreal, P. y Buchachenko, A. A. (2000): J. Chem. Phys. 113, 4620.
3. Roncero, O.; Campos-Martínez, J.; Hernández, M. I.; Delgado-Barrio, G.; Villarreal, P. y Rubayo-Soneira, J. (2001): J. Chem. Phys. 115, 2566.
4. Janhn, D. G.; Barney, W. S.; Cabalo, J.; Clement, S. G.; Rohrbacher, A.; Slotterback, T. J.; Williams, J.; Janda, K. C. y Halberstadt, N. (1996): J. Chem. Phys. 104, 3501.
5. Higgins, K. J.; Tao, F. -M. y Klemperer, W. (1998): J.

Chem. Phys. 109, 3048.

6. Chan, K. W.; Power, T. D.; Jai-Nhunknan, J. y Cybulski, S. M. (1999): J. Chem. Phys. 110, 860.
7. Cybulski, S. M. y Holt, J. S. (1999): J. Chem. Phys. 110, 7745.
8. Prosmiiti, R.; Cunha, C.; Villarreal, P. y Delgado-Barrio, G. (2002): J. Chem. Phys. 116, 9249.
9. Prosmiiti, R.; Villarreal, P. y Delgado-Barrio, G. (2002): Chem. Phys. Lett. 359, 473.
10. Prosmiiti, R.; Cunha, C.; Buchachenko, A. A.; Delgado-Barrio, G. y Villarreal, P. (2002): J. Chem. Phys. 117, 10019.
11. Stevens Miller, A. E.; Chuang, C. -C.; Fu, H. C.; Higgins, K. J. y Klempner, W. (1999): J. Chem. Phys. 111, 7844.
12. Burroughs, A.; Kerenkaya, G. y Heaven, M. C. (2001): J. Chem. Phys. 115, 784.
13. Naumkin, F. yu. (1998): Chem. Phys. 226, 319.
14. Roncero, O.; Lepetit, B.; Beswick, J. A.; Halberstadt, N. y Buchachenko, A. A. (2001): J. Chem. Phys. 115, 6961.
15. Swartz, B. A.; Brinza, D. E.; Western, C. M. y Janda, K. C. (1984): J. Phys. Chem. 88, 6272.
16. Thommen, F.; Evard, D. D. y Janda, K. C. (1985): J. Chem. Phys. 82, 5295.
17. Sivakumar, N.; Evard, D. D.; Cline, J. I. y Janda, K. C. (1987): Chem. Phys. Lett. 137, 403.
18. Cline, J. I.; Evard, D. D.; Reid, B. P.; Sivakumar, N.; Thommen, F. y Janda, K. C. (1987): Structure And Dynamics Of Weakly Bound Molecular Complexes, A. Weber, Reidel, Dordrecht, Pág 533-551.
19. Sivakumar, N.; Cline, J. I.; Bieler C. R. y Janda, K. C. (1988) Chem. Phys. Lett. 147, 561.
20. Buchachenko, A. A.; Baisogolov A. y. y Stepanov, N. F. (1994): J. Chem. Soc., Faraday Trans. 90, 3229.
21. Nejad-Sattari, M. y Stephenson, T. A. (1997): J. Chem. Phys. 106, 5454.
22. Stephenson, T. A. y Halberstadt, N. (2000): J. Chem. Phys. 112, 2265.
23. Miguel, B.; Bastida, A.; Zúñiga, J.; Requena, A. y Halberstadt (2000): J. Chem. Phys. 113, 10130.
24. Roncero, O.; Campos-Martínez, J.; Hernández, M. I.; Delgado-Barrio, G.; Villarreal, P. y Rubayo-Soneira, J. (2001): J. Chem. Phys. 115, 2566.
25. Cabrera, J. A.; Bieler, C. R.; Olbricht, B. C.; Van Der Veer, W. E. y Janda, K. C. (2005): J. Chem. Phys. 123, 054311.
26. García-Vela, A. y Janda, K. C. (2006): J. Chem. Phys. 124, 034305.
27. González-Martínez, M. L.; Rubayo-Soneira, J. y Janda, K. (2006): Phys. Chem. Chem. Phys. 8, 4550.
28. Schinke, R. (1993): Photodissociation Dynamics, Cambridge University Press, Cambridge.
29. Rubayo Soneira, J. (1995): Tesis de Doctorado, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España (Sin Publicar)
30. González-Lezama, T.; Hernández, M. I.; Delgado-Barrio, G.; Buchachenko, A. A. y Villarreal, P. (1996): J. Chem. Phys. 105, 7454.
31. González Martínez, M. L. y Rubayo Soneira, J. (2005): Revista Cubana De Física 22, 48.
32. Davis, M. (1985): J. Chem. Phys. 83, 1016.
33. Marcus, R. A.; Hase, W. L. y Swamy, K. N. (1984): J. Phys. Chem. 88, 6717.
34. Davis, M. (1986): J. Chem. Phys. 84, 5389.
35. Lichtenberg, A. J. And Lieberman, M. A. (1983): Regular and Stochastic Motion, Springer-Verlag, New York.
36. (1992): Numerical Recipes in FORTRAN 77: The Art of Scientific Computing, Cambridge University Press, Cambridge
37. Uzer, T. (1991): Phys. Rep. 199, 73.
38. Laskar, J.; Froeschlé, C. y Celletti, A. (1992): Physica D 56, 253; Losada, J. C.; Estebananz, J. M.; Benito, R. M. y Borondo, F. (1998): J. Chem. Phys. 108, 63.
39. Gillilan, R. E. y Ezra, G. S. (1991): J. Chem. Phys. 94, 2648.

Modified PZT ferroelectric ceramics for fetal heart sensors

M. D. Durruthy-Rodríguez, A. Jiménez-Cañas^a, O. Sánchez-Casals^a, L. D. Pérez-Fernández^a, A. Peláiz-Barranco^a, F. Calderón-Piñar^a y L. Leija-Salas^b.

Instituto de Cibernética, Matemática y Física, Calle 15 # 551 Ciudad de La Habana, CP 10400 Cuba; dolores@icmf.inf.cu

a) Instituto de Materiales y Reactivos, Facultad de Física, Universidad de La Habana, San Lázaro y L, Ciudad de La Habana, CP 10400, Cuba.

b) Sección de Bioelectrónica, Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados, IPN, C. México, México.

Recibido el 1/06/2006. Aprobado en versión final el 1/12/2006.

Sumario. En este trabajo se valida el uso de cerámicas PZTN 54/46/1 en sensores ultrasónicos para detectores de latido fetal. Se obtienen las características de emisión-recepción y se comparan con las de transductores similares hechos con cerámicas PZT-5A que son las más usadas para estas aplicaciones. Se describen los procesos de manufactura de la cerámica, de puesta a punto del sensor y la caracterización de ambos. Los resultados obtenidos muestran que las cerámicas PZTN funcionan satisfactoriamente en estos dispositivos.

Abstract. In this work, the validation of utilizing PZTN 54/46/1 (niobium-doped lead zirconate titanate) ceramics in the construction of ultrasonic sensors for fetal heart rate detectors is accomplished. This is carried out by obtaining their emission-reception characteristics, and comparing them to those of similarly-built transducers using PZT-5A ceramics, which are commonly employed in these applications. The processes of ceramic manufacturing, sensor setup and characterization are described. Characterization results show satisfactory performance of PZTN ceramics.

Keywords: Acoustical instruments and techniques 07.64.+z, Acoustic transduction *43.38.-p, PZT ceramics 77.84.Dy.

1 Introduction

Human pregnancy is commonly detected and evaluated via ultrasonic methods, being fetal heart rate detectors the most used devices in precise diagnosis from early gestation to full term. Also, the behavior of fetal heart and the state of placenta are studied using such tools. Techniques change constantly and today they have become effective applications in related medical endeavors.^{1,2} Comparative investigations concerning different diagnostic methods (ultrasonic Doppler,³ fetal phonocardiogram (PCG)⁴ and fetal electrocardiogram (ECG)^{5,6}, have shown the advantage of using ultrasonic techniques over other pregnancy detection methods.

Doppler-based ultrasonic fetal heart rate detectors usually work at 2 MHz, and include an ultrasonic transducer which is acoustically coupled to the mother's abdomen, and other electronic equipments. An ultrasonic beam is directed towards the fetus' heart and a small fraction is reflected by the heart's moving surface. The reflected ultrasounds, which are shifted in frequency, are detected by the transducer. Finally, the low-frequency signals associated to heartbeats are filtered from the high-frequency signals, and amplified to achieve audio detection.

The main constitutive part of fetal heart rate detectors is the high-sensitivity transducer, which produces low-power (below 20 mW) ultrasonic waves. Emission and

reception processes are usually carried out by a single transducer constructed with two identical semi-circular piezoceramic elements embedded in a layer in such a way that the required acoustic impedance and electric contact are accomplished. PZT-5A ceramics are among the most used piezoceramics for low power applications due to their high sensitivity related to high dielectric permittivity.

For any ultrasonic instrument with medical purposes, it is required to provide its emission-reception characteristics. So, the shape of the radiation field, the emission power, and the reception features of the sensor are needed. In order to achieve such requirement, it is relevant to evaluate the following characteristics: the maximum emission power PM , the spatial-average temporal-average intensity I_{sata} , the effective radiation area ERA (Food and Drug Administration), and the negative-peak pressure⁷ p_- . The maximum emission power PM informs about the amount of energy transmitted to the evaluation medium (water), and should not exceed 20 mW. The spatial-average temporal-average intensity I_{sata} is associated to the rate of heat per unit volume per unit time generated by ultrasound in the medium⁸. The effective radiation area ERA is the portion of the face of the transducer that actually emits. The negative-peak pressure p_- concerns with the existence of cavitation within the medium. Cavitation is an undesirable effect provoking damage to the biological tissue⁹⁻¹¹. The aim of this work consists in validating PZTN 54/46/1 (niobium-doped lead zirconate titanate) ceramics for the construction of transducers for a fetal heart rate detector, by comparing the results obtained for different transducers produced with PZT-5A (Morgan Electro Ceramics)¹² and PZTN ceramics. The piezoelectric characteristics of both ceramic types and the capabilities of the designed transducers are presented.

2 Experimental setup

PZTN ceramics were obtained by the traditional process, that is, solid-state reaction of several oxides and carbonates. Raw materials were weighted to obtain the relation $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3 + 1 \text{ wt\% } Nb_2O_5$, followed by calcination at 960 °C, sintering at 1250 °C, and electric poling at 2 kV/mm^{13,14}. Once the ceramics were obtained, a full characterization process was performed via the resonance-antiresonance method¹⁵.

Transducers were built by using two types of coupling layers, one flat and other with a 2° angle (Fig. 1). Ceramic discs were divided in two equal parts. Cooper conductors of 0.1 mm diameter were soldered to each side of the ceramic elements in such a way that the plane contact between ceramics and coupling layer was fulfilled. Then, the ceramic elements were glued to the layer by using epoxy resin followed by a 24-hour drying period. A brass ring is attached to facilitate the assembly into the plastic body of the sensor.

Three types of transducer were constructed: C-1 (PZTN ceramic & flat layer, three specimens), C-2 (PZTN ceramic & 2° angled layer, three specimens), and C-3 (PZT-5A ceramic & flat layer, one specimen).

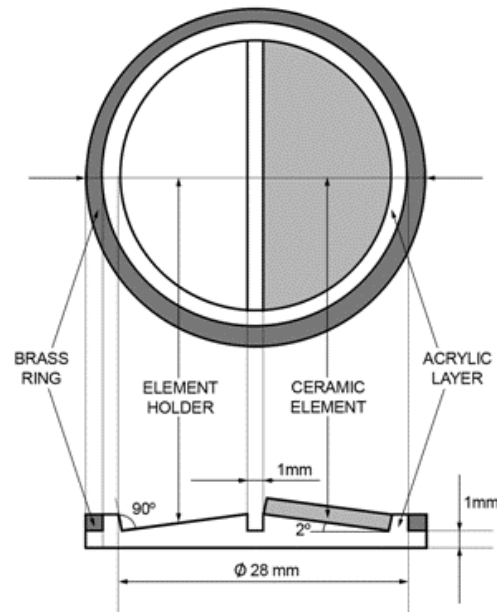


Figure 1. Transducer design with 2° degree layer.

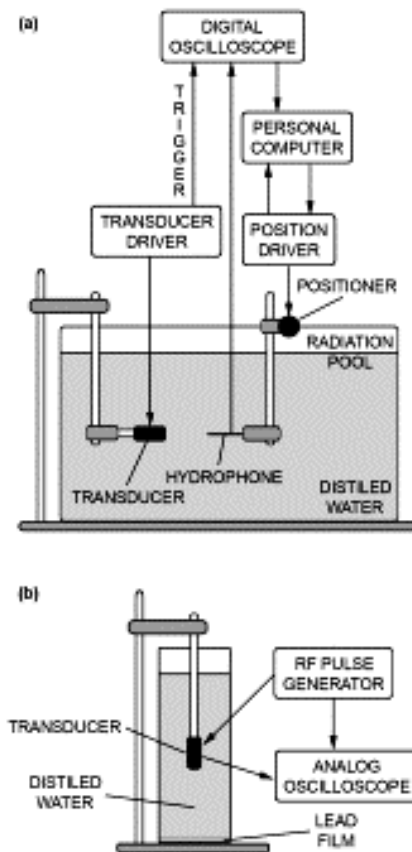


Figure 2. Transducer evaluation systems: (a) emission and (b) reception.

Transducers were characterized in emission and reception. Fig. 2a shows the Specialty Engineering Associates scanning installation used for emission characterizations¹⁶. This system permits to scan along the X, Y and Z axes and in XY, XZ and YZ planes. A PZT-Z44-0400 gauge hydrophone was used. Radiation measurements were performed in XY planes distant 0-50 mm from the face of the transducer. Each transducer was excited by means of a Matec TB 1000 card working in a continuous regime with central frequency of 2 MHz and 2 peak-to-peak volts (V_{pp}). Field measurements (V_{pp} and dBm) were carried out for 1 and 8 pulses of excitation covering areas of 32 x 32 mm² with a 1 mm step size and 6.32 μ m precision. In order to calculate the intensity and power, the assumption of a progressive plane wave is considered, that is, intensity is proportional to the square of the acoustic pressure. According to the safety standards⁹, we must state PM as the temporal mean output power at -26 dB, the spatial-peak temporal-average intensity as

$$I_{sata} = \frac{PRF}{A_6 \rho c} \iint_{S_6} \left[\int_{t_0}^{t_f} \left(\frac{V_p}{M} \right)^2 dt \right] dS$$

(where PRF is the pulse repetition frequency, S_6 is the surface where the intensity is greater than -6 dB, ρ is the density of water, c is the ultrasound velocity in water, V_p is the positive-peak voltage, and M is the sensitivity of the hydrophone, t_0 and t_f are initial and final time of pulse, A_6 is the area of S_6), the ERA at -6 dB is the beam cross section area in a plane parallel to the face of transducer 5 mm apart, and p_- is measured during the experiments. In characterizing reception, a system configured for ultrasonic velocimetry (Fig. 2b) was used¹⁷. Each transducer was excited by a RF pulses regime with 2 MHz frequency and 60 V_{pp} during 2 μ s. Measurements were prepared in a beaker, with a lead film covering the bottom so reflections could be guaranteed, filled with distilled water at 300 K.

3 Results and discussion

One of the most important characteristics of ceramics employed in the construction of reception transducers is the dielectric permittivity (ϵ), as large values of ϵ correspond to small values of the capacitive reactance, resulting in good transducer-equipment coupling. Also, the resonance-antiresonance method was followed in order to obtain the electromechanical coupling factor of the thickness vibration mode (k_t), the mechanical factor (Q_m), and the frequency constant of the thickness vibra-

tion mode (N_t), respectively, which describe the reception response of transducers. The parameters presented in Table 1 are in fact average magnitudes calculated from the measurements corresponding to 100 PZTN ceramics manufactured following the method described above. These ceramics present characteristics similar to those of PZT-5A, with the particularity that PZT-5A has higher permittivity values.

In Table 1, the average of reception responses of the experimental transducer types are compared to the average of reception responses of three commercial SONICAID transducers of the same model, as well as their averaged emission characteristics. In all cases, the area of transducers is 2.454 cm², while the effective radiation area differs for each transducer, as the layer-ceramic pasting process is not perfect. Transducer type C-1 presents the largest effective radiation area (0.846 cm²), while C-3 shows the smallest one (0.460 cm²). This feature does not affect the reception sensitivity, that is, transducers with different radiation areas have similar sensitivity in reception due to the higher value of PZT-5A permittivity compared to that of PZTN (Table 1). Nevertheless, C-1 presents larger values of PM and I_{sata} , so energy transmission and medium warming are also larger. In every case, the values of PM and I_{sata} are sufficiently small so fetus health is not compromised. The values of p_- appear between 4.4-8.2 kPa, indicating that these transducers would not cause any injury to biological tissue¹⁶, that is, cavitation within the human tissue would not be produced. Transducer types with flat layers (C-1 and C-3) show better reception characteristics than those of the transducer type C-2 which has an angled layer, as gluing defects cause that emission and reception foci do not coincide. The results obtained from the transducer with a flat layer show that it is possible to use PZTN ceramics for this type of applications. The results show a good agreement, in reception, between our transducers and SONICAID transducers.

Final evaluation of PZTN ceramics is carried out through the detection performance of the transducers presented here by using two (one hand-held, one table-supported) prototypes of fetal heart rate detector. Both prototypes fulfill the general description given above, that is, Doppler-based devices with 2 MHz continuous transmission mode. It was found that the three transducer types C-1, C-2 and C-3 presented here are high-sensitivity transducers. Successful performance of the two prototypes was observed after a one-year evaluation period in four obstetric hospitals located in Havana City, Cuba.

Table I
Characteristic parameters of ceramics and transducers

Ceramic	Material Properties								Transducer	Emission-Reception Characteristics				
	kp	kt	Qm	ϵ	Nt	$S_{11}^E \times 10^{-12}$ (m ² /N)	$d_{31} \times 10^{-12}$ (C/N)	$g_{31} \times 10^{-3}$ (Vm/N)		V _{pp} (V)	PM (mW)	p ₋ (kPa)	I _{sata} (mW/cm ²)	ERA (cm ²)
PZTN	0.55	0.56	74	1488	2079	14.78	-168	-10.44	C-1	3.1	3.01	8.2	18.3	0.846
									C-2	2.9	0.88	4.4	6.95	0.664
									C-3	3.2	0.93	5.1	9.2	0.460
PZT-5A	0.52	-	102	1741	1931	16.7	-176	-11.0	SONICAID	3.4	-	-	-	-

4 Conclusions

Three different transducer types were manufactured and compared together to three commercial SONICAID transducers of the same model. Such transducers were produced using PZT-5A and PZTN ceramics. The piezoelectric characteristics of both ceramics and the capabilities of the designed transducers in emission and reception showed that the appliance of PZTN ceramics to emission-reception transducers is possible. The experimental transducers presented here would not cause cavitation within the biological tissue.

Acknowledgements

This work was supported by projects PNAP-AENTA-705, 712, 712, CITMA, Cuba and MAGIAS-CYTED, and Cuba-Mexico CONACYT program.

References

1. J. P. Neilson, Ultrasound for fetal assessment in early pregnancy. The Cochrane Database of Systematic Reviews 1998, Issue 4. Art. No.: CD000182. DOI: 10.1002/14651858.CD000182.
2. W.J.Garrett, D.E.Robinson, Pediatrics 46, 25 (1970).
3. J. A. Laudy, D. Tibboel, S. G. Robben, R. R. de Krijger, M. de Ridder, A. J. W. Wladimiroff, Pediatrics, 109, (2002), 250.
4. J. Whitfield, T. Smith, H. Sollohub, L. Sweetman, C. R. Roe, Pediatrics, 111, (2003), 477.
5. J. P. Neilson, Fetal electrocardiogram (ECG) for fetal

monitoring during labour. The Cochrane Database of Systematic Reviews 2003, Issue 2. Art. No.: CD000116. DOI: 10.1002/14651858.CD000116.

6. M. Eronen, M. K. Sirèn, H. Ekblad, T. Tikanoja, H. Julkunen, T. Paavilainen, Pediatrics, 106, (2000), 86.

7. R. T. Hekkenberg, B. Zeqiri, R. Reibold, Development of Standard Measurement Methods for Essential Properties of Ultrasound Therapy Equipment. Report of a collaborative study of NPL (UK), PTB (G) and TNO (NL) of European Commission of Reference (BG XII). Report number: CMT/92.031, (1992).

8. W. L. Nyborg, Phys. Med. Biol. 33, (1988), 785.

9. IEC 1266:1994 Ultrasonics. Hand-held probe Doppler fetal heartbeat detectors. Performance requirements and methods of measurement and reporting. (1994)

10. E. L. Carstensen, C. Hartman, S. Z. Child, C. A. Cox, R. Mayer, E. Schenk, Ultrasound Med Biol., 16, (1990), 681.

11. S. Maruvada, K. Hynynen, Ultrasound Med Biol. 30, (2004), 67.

12. Morgan Electro Ceramics, <http://www.morganelectroceramics.com>

13. M. D. Durruthy, L. Fuentes, H. Camacho, M. Hernández, H. Domínguez, CENIC J., Chemical Sciences, 28, (1997), 125.

14. K. Umakantham, A. Bhanumathi, G.N. Rao, K.N. Ramanan, Indian J. Pure Appl. Phys. 32, (1994), 756.

15. IEEE Standard on Piezoelectricity, ANSI/IEEE Std. 176, (1984), 195.

16. O. Sánchez, A. Jiménez, R. Pérez, G. González, Measurement procedure for values of pressure and power of an ultrasonic detector of fetus heart beats.. ICIMAF Investigation Report, 2004 - 272. (in Spanish)

17. D. Rodríguez, Development of a system for measuring ultrasonic velocity and attenuation in non-dispersive solid media. M.Sc. Degree Thesis. Ciudad de la Habana, 2004. (in Spanish).

Objetos compactos y campos magnéticos intensos

A. Pérez Martínez^a, Daryl Manreza Paret^b y A. Ulacia Rey^a

a) Instituto de Cibernética Matemática y Física, ICIMAF, Calle E esq. 15 No. 309 Vedado, Habana, 10400, Cuba; aurora@icmf.inf.cu, alain@icmf.inf.cu
 b) Facultad de Física, Universidad de la Habana

Sumario. En Astrofísica se conocen como objetos compactos a las Enanas Blancas, Estrellas Neutrónicas y Huecos Negros. En este trabajo describiremos cómo se forman estos objetos, sus principales características y las observaciones astronómicas que prueban su existencia. Nos referiremos además a la acción de los campos magnéticos sobre estos objetos.

Abstract. In Astrophysics are considered as compact objects the White Dwarfs, Neutrons Stars and Black Holes. The present work is devoted to give an overview of the formation of White Dwarfs and Neutron Stars, their main characteristics and the astronomical observations that prove their existence. We also consider the role of the magnetic field on these objects. PACS: Astrofísica 95.30. Qd, Enanas Blancas 97.20. Rp, Estrellas de Neutrones 97.60 Jd, 9 Quarks 14.65.-q.

1 Introducción

Nuestra existencia, la presencia de la Tierra y los planetas se deben a la 'muerte' de las primeras estrellas con la consecuente aparición de Huecos Negros, Estrellas Neutrónicas y Enanas Blancas.

Las teorías más aceptadas de formación de estructura en el Universo consideran que en los primeros diez minutos de creado el Universo se formaron los elementos más ligeros (Hidrógeno (H) y Helio (He)) y a partir de un gas difuso de estos elementos y por atracción gravitacional estos gases difusos crearon las Galaxias y dentro de ellas numerosas estrellas.

Los elementos más pesados importantes para la vida Carbono (C), Oxígeno (O), Hierro (Fe) fueron creados con la muerte de las primeras estrellas cientos de millones de años después. Es decir, el medio interestelar se enriqueció de metales, (en Astronomía se consideran metales los elementos más pesados que el He) cuando las estrellas ligeras o masivas, en el proceso de envejecimiento, expulsaron la mayor parte de su masa con la consecuente explosión de Supernovas. Las estrellas siguen muriendo y este es el proceso natural de enriquecimiento del Universo de metales aún hoy día. En este

trabajo analizaremos como ocurre este proceso para las distintas estrellas. Estudiaremos las principales características de los remanentes estelares: Enanas Blancas y Estrellas Neutrónicas.

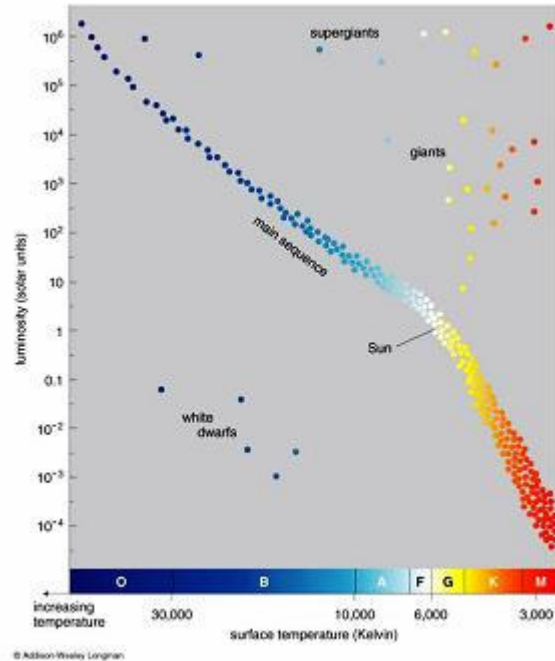


Figura 1. Diagrama de HR

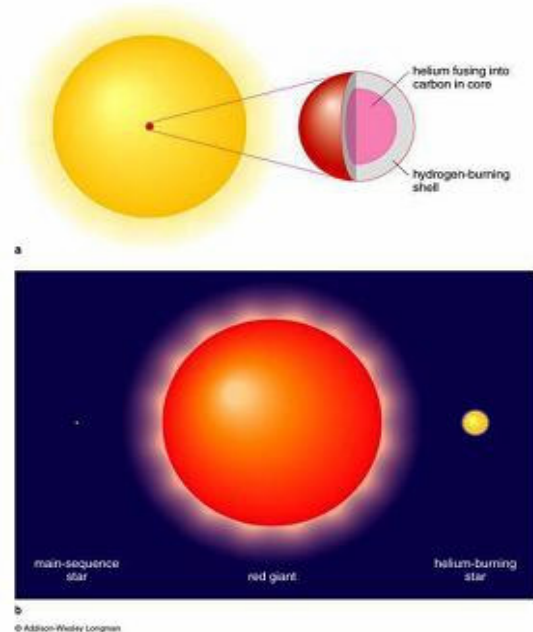


Figura 2. La etapa final de una estrella de masa pequeña.

2 La muerte de una estrella

La luminosidad, el color y el tiempo de vida de una estrella dependen de su masa. Una estrella naciente pasa su vida tratando de equilibrar la fuerza gravitatoria, que in-

tenta comprimirla, con la presión de radiación que intenta expandirla. En el momento en que la estrella logra el equilibrio entre estas fuerzas entra a formar parte de la llamada secuencia principal. Las observaciones astronómicas han mostrado que las estrellas pueden ser clasificadas en una secuencia regular, donde las más brillantes son precisamente las más calientes.

Esta secuencia se representa en el diagrama HR o secuencia principal, construido de manera independiente por los astrónomos Ejnar Hertzsprung danés y el norteamericano Henry Norris Russell, y que muestra la relación que existe entre la luminosidad y el color de las estrellas observadas. La luminosidad se define a partir de la ecuación de radiación de un cuerpo negro como:

$$L \sim 4\pi R^2 \sigma T^4.$$

donde σ es la constante de Stefan - Boltzmann, R es el radio de la estrella y T es la temperatura. El diagrama HR puede hacerse coincidir con un diagrama teórico que representa la temperatura versus la luminosidad.

En la Figura 1 puede verse el diagrama HR. Los espectros de emisión de las estrellas son muy diversos, pero en general es posible agruparlos en siete clases principales que van desde el rojo hasta el azul. Estos colores están asociados a las temperaturas de la superficie y a la composición de las estrellas.

Cuando ya una estrella ha consumido la mayor parte del Hidrógeno original empieza a mostrar signos de envejecimiento. Su centro se empieza a contraer y su exterior a expandir. Se convierte en una gigante roja que se enfría y pierde su brillo. En el interior de la estrella ocurren procesos termonucleares de fusión, en los cuales tres núcleos de Helio se fusionan para formar Carbono y liberar energía, de esta misma forma se crean elementos más pesados como el Hierro y el Níquel los que, producto de su densidad, se van concentrando hacia el interior de la estrella hasta que no es posible compensar el intenso campo gravitacional y la estrella colapsa¹. Se prevén tres destinos dependiendo de la masa de las estrellas:

- Si $M_{\odot} < M < 4M_{\odot}$ se convertirán en Enanas Blancas (EBs).
- Si $4M_{\odot} < M < 10M_{\odot}$ explotan como una Supernova y su residuo es una Estrella de Neutrones (ENs).
- Si $10M_{\odot} < M$ sufren explosión como una Supernova y su remanente será un Huevo Negro (HN).

Tomamos el Sol como referencia siendo $M_{\odot} = 1,989 \times 10^{33}$ g, $R_{\odot} = 6,9599 \times 10^{10}$ cm y $L_{\odot} = 3,90 \times 10^{33}$ ergs⁻¹ su masa, radio y luminosidad respectivamente.

El final de una estrella de masa pequeña. Para una estrella de masa pequeña $M < 4M_{\odot}$ el Helio es el último elemento que fusiona.

La primera Enana Blanca encontrada, fue la compañera de la estrella aparentemente más brillante del cielo, Sirio. En 1844 Friedrich Bessel (matemático y astrónomo

alemán) observó que Sirio mostraba en su movimiento por el cielo un extraño “bamboleo”. Bessel lo atribuyó a la presencia de una estrella-compañera, pero ella no se observó hasta que Alvan Clark (óptico norteamericano) mientras probaba un nuevo telescopio, vio una tenue estrella. En 1925, el espectro de la estrella compañera confirmó que era una estrella con aproximadamente la misma temperatura de Sirio A.

Sirio y su compañera están en órbita, una alrededor de la otra, y esto permitió que se determinaran las masas de ellas usando la tercera Ley de Kepler. Se obtuvo que las masas de Sirio A y B son de $2,3 M_{\odot}$ y $1 M_{\odot}$ respectivamente. A partir del brillo y la temperatura (usando la ecuación (1) y suponiendo que la temperatura superficial de ellas es de 8000°K) se pudo también determinar sus tamaños mostrando que Sirio B tiene un diámetro de 10.000 km (menos que el de la Tierra), mientras que el de Sirio A es de 1.000.000 km.

Cerca del final de su vida la estrella crea un núcleo muy caliente de carbón. Las capas exteriores de la estrella son eyectadas como una nebulosa planetaria (ver Figura 3). Este remanente estelar es conocido como una Enana Blanca (EB).

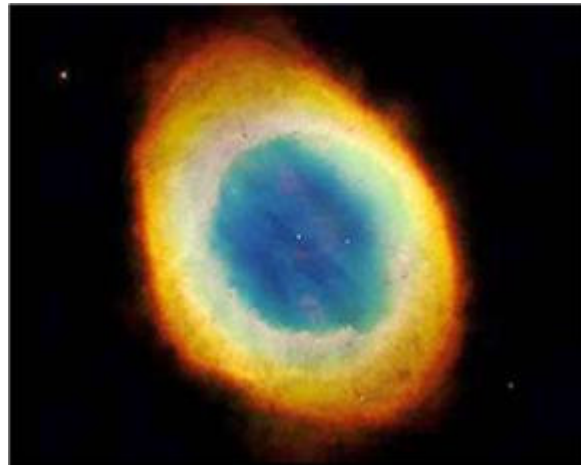


Figura 3. El final de una estrella de masa pequeña: Nebulosa Planetaria.

Este sistema binario tiene un período de rotación de 50 años, con una máxima separación en el cielo de 7.6 arcosegundos. En la Figura 4 vemos una foto tomada a Sirio A y B por el Telescopio Espacial Hubble (TEH). Se puede ahí comparar la extraordinaria luminosidad de Sirio A frente a la de su compañera. En el 2005 se refinaron las mediciones del diámetro de Sirio B con la ayuda del TEH. El diámetro obtenido fue de 12000 km y su masa es $0,98 M_{\odot}$ en concordancia con los resultados obtenidos a principios del siglo pasado. Lo que si resultó un misterio para la Física de principios del siglo XIX era explicar que fuerza estaba compensando la atracción gravitacional en un Astro como Sirio B tan pequeño, po-

co luminoso pero tan masivo. En estas estrellas no hay combustible nuclear y por tanto no hay presión térmica que sostenga el colapso. Pero con las teorías cuánticas aparece la explicación. En 1926 el físico inglés Paul Dirac formula la estadística a la que obedecen los fermiones bautizada posteriormente como 'Estadística de Fermi-Dirac' y que tiene en cuenta el Principio de Exclusión de Pauli: dos fermiones (partículas idénticas indistinguibles) no pueden ocupar el mismo estado cuántico.

Ese mismo año el físico y astrónomo británico R. H. Fowler aplicó la estadística de Fermi-Dirac para explicar el enigma de las EBs. Fowler identificó a la presión que mantiene la estrella compensando la gravedad. Esta presión era la del gas degenerado de electrones. En 1926 R. H. Fowler trabajó junto con Paul Dirac en aplicar la mecánica estadística para explicar la estabilidad de una estrella EB. En 1930 el físico hindú Subrahmanyan Chandrasekhar propuso el primer modelo de Enanas Blancas que tomaba en cuenta los efectos de la Teoría General de la Relatividad y la ecuación de estado del gas degenerado de electrones. Él encontró que la masa máxima para estas estrellas era de $1.44 M_{\odot}$. Una derivación simplificada del límite de Chandrasekhar puede darse utilizando los argumentos de Landau que son válidos también para Estrellas Neutrónicas. Supongamos que tenemos N fermiones en una estrella de radio R y por tanto la densidad de los mismos es $n \sim N/R^3$ y el volumen por fermión es entonces $1/n$. Usando el Principio de Incertidumbre de Heisenberg, se puede escribir para el momentum del electrón $p \sim \hbar n^{1/3}$. La energía de Fermi del gas relativista de partículas es entonces:

$$E_F = pc \sim \frac{\hbar c N^{1/3}}{R}.$$

Y la energía gravitacional por fermión:

$$E_G = -\frac{GMm_B}{R}$$

donde M la masa de la estrella aun cuando la presión se debe a los electrones la masa es debida a los bariones $M \sim nm_B$. La condición de energía cero garantiza la estabilidad de la estrella y está dada por

$E = E_F + E_G = 0$; a partir de ella se puede calcular el número máximo de bariones y la masa máxima de la EB dada por las expresiones:

$$N_{\max} = \left(\frac{\hbar c}{Gm_B^2}\right)^{3/2} \sim 2 \cdot 10^{57}, \quad M_{\max} \sim 1,5M_{\odot}$$

y usando que $E_F \geq mc^2$ se puede determinar la expresión para el radio máximo,

$$R \leq \left(\frac{\hbar}{mc}\right) \left(\frac{\hbar c}{Gm_B^2}\right)^{1/2}.$$

Tomando m la masa del electrón obtenemos:

$$R_{EB} = 5 \cdot 10^8 \text{ cm} \sim 5000 \text{ km}.$$

Normalmente la etapa final de una estrella de masa pequeña es su conversión en una EB (ver Figura 2). Sus características fundamentales son sus altas densidades, del orden de una tonelada por centímetro cúbico, sus pequeños tamaños, radios del orden de 1000 kilómetros y su pobre luminosidad $0,01 L_{\odot}$. A pesar de ser poco luminosas pueden observarse con telescopios ópticos y se encuentran en el diagrama HR (Figura 1).

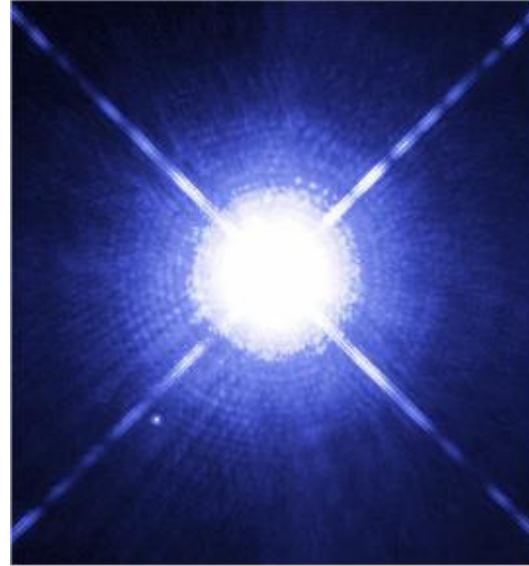


Figura 4. Sistema binario: Sirio A y B.

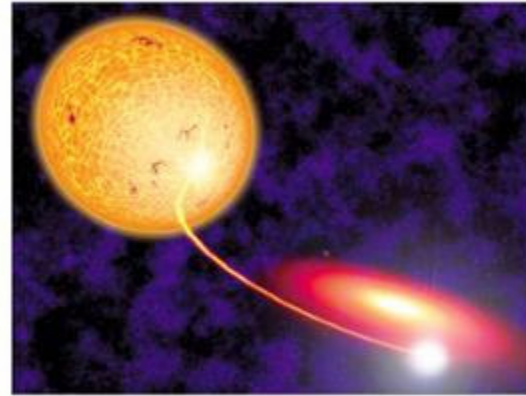


Figura 5. Una EB acreta masa de su compañera.

Elas flotan como bolas de carbono caliente a través del espacio mientras se enfrían gradualmente y mueren. Pero esta es sólo una posibilidad. La mayoría de las estrellas aparecen como binarias. Una EB con una compañera puede recibir H de su compañera y este ir a su superficie. La Figura 5 muestra este proceso. Si la EB recibe suficiente H en su superficie, la fusión puede comenzar en ella. La luminosidad de la EB podría incrementarse rápidamente, aparecería en el cielo una gran luminosidad, que se conoce como una Nova y este es un proceso que puede durar unas semanas (ver Figura 8). Después de la

fusión, la EB retorna a su estado previo. Este ciclo puede repetirse varias veces. Ahora bien, en este proceso puede pasar que la EB disminuya su masa pero, ¿qué pasaría si se incrementara más allá de la masa límite de $1,4 M_{\odot}$?

En ese caso la EB explota. Esta explosión se conoce como una *supernova* (supernova tipo Ia). Los espectros de emisión de estas supernovas se caracterizan por carecer de líneas de Helio y presentar, en cambio, una línea de Silicio a los 6150 Å.

Los sistemas binarios que las originan evolucionan bajo condiciones muy determinadas. Se supone que ocurre para EBs que tengan además de Carbono, Oxígeno y que acreten masa de su compañera, generalmente una gigante roja, hasta alcanzar la masa de Chandrasekhar. En ese instante ocurre la explosión. Este caso tan particular de explosión puede demorar miles de años y tiene igual probabilidad de ocurrencia para una binaria de nuestra galaxia o para una que esté muy distante de la nuestra: ambas tendrán curvas de luminosidad versus tiempo prácticamente idénticas.

Por esto las supernovas tipo Ia se encuentran en todas las Galaxias incluyendo las elípticas, no muestran ninguna preferencia por regiones de formación estelar y pueden estar en regiones longevas de las Galaxias. El parecido en las formas y en la magnitud de las curvas de luz de estas estrellas han hecho que se hayan convertido en lo que tanto buscaban los astrónomos: 'candelas estándar' que permiten medir distancias extra-galácticas.

Como se observa en la Figura 6 son tan luminosas que su brillo es varias veces superior al de las Galaxias a que pertenecen. Para medir la energía emitida por una Supernova se ha definido una unidad de medida llamada 'foe' y que equivale a 10^{44} Joules. Del 1998 hasta la fecha se han estudiado más de 60 Supernovas tipo Ia. Las observaciones de ellas han venido a revolucionar la cosmología². Las mediciones de distancias obtenidas a partir de ellas han conducido a los astrónomos a la conclusión de que el Universo está expandiéndose aceleradamente pero aun la causa de dicha aceleración no ha sido descubierta. Todo lo que conocemos es tan sólo un 3% de la materia que lo compone, el resto, la llamada energía oscura responsable de esta aceleración constituye un 70% y es materia no atractiva. Hay además un 27% de materia atractiva desconocida llamada materia oscura, y es responsable de la velocidad anómala con que rotan las Galaxias.

Novas y supernovas. Tanto una nova como una supernova causan una brillantez en el cielo repentina. Las supernovas son dramáticamente más brillantes que las novas (ver Figura 6) de ahí su nombre pero son diferentes eventos. Las supernovas son procesos explosivos en los que las estrellas se deshacen de la mayor parte de su materia. Las supernovas se clasifican atendiendo a las líneas de absorción que aparecen en sus espectros. Si aparecen líneas de Hidrógeno son llamadas supernova tipo I. Dentro de esta clasificación se les nombra a, b y c dependiendo de otras líneas que aparezcan en sus espec-

tros.

Estas supernovas tienen la particularidad de que con su explosión no queda rastro de la estrella que la produjo, son *supernovas termonucleares*. Con este cataclismo salen disparados elementos pesados como el hierro y el níquel a 1000 km/s. Su compañera, si sobrevive, sigue su movimiento en la dirección que llevaba como una bala, libre de la atracción gravitacional que la ataba a la EB.



Figura 6. Supernova tipo Ia: 1994D explotó en las cercanías de la Galaxia NGC 4526.

Por otro lado las supernovas tipo II son aquellas que no tienen líneas de Hidrógeno. Como veremos más adelante se asocian a la explosión de estrellas más masivas. El 23 de febrero de 1987 los astrónomos contemporáneos tuvieron el privilegio de observar la explosión de una supernova, la SN 1987A (ver Figura 7) cuya estrella progenitora era la estrella gigante azul Sanduleak que se encontraba en la nebulosa de Magallanes a 160 000 años luz de la Tierra (el Homo Sapiens tiene 200 000 años de existencia).

La supernova 1987A es la explosión ocurrida más cercana a nuestra Galaxia, sólo superada por la observada por Kepler en 1604 que ocurrió dentro de nuestra Galaxia. 1987A fue un evento trascendental porque sirvió además para detectar neutrinos en tres laboratorios terrestres (SuperkamiokandeII, IMB, y Baksan). Estos laboratorios detectaron 11, 8 y 5 neutrinos respectivamente. La detección de ellos es una prueba de que el 99% de la energía que se libera en estas explosiones es en forma de neutrinos. Otra prueba importante como resultado de esta explosión es que por primera vez se pudo comprobar que tanto a los neutrinos como a los antineutrinos les tomó el mismo tiempo alcanzar la Tierra, solo ocurrió

una demora de menos de 12 segundos entre unos y otros. Por primera vez hay una evidencia experimental de que la materia, la antimateria y la radiación reaccionan de igual modo con la gravedad. Esto era algo predicho por las teorías pero no había ninguna prueba que lo demostrara.

La supernova 1987A está en constante observación, aun no se ha observado su remanente, si las teorías están correctas debiera formarse una EN.

El final de una estrella más masiva. ¿Que pasa cuando la estrella es más masiva (Estrellas de $M > 4M_{\odot}$)? Las estrellas más masivas pasan al principio por el mismo ciclo que las de menor masa, pero como tienen núcleos tan calientes la conversión de $H \rightarrow He$ pasa por etapas en las que aparecen $C_{12} + O_{16} \rightarrow Ne_{20} + Mg_{24} + O_{16} \rightarrow Si_{28} + S$ sirviéndole el azufre como combustible nuclear hasta dejar como último residuo a un núcleo de Fe_{56} . Cuando la fusión se detiene las capas exteriores explotan en una Supernova de la estrella masiva. La luminosidad llega a ser $L = 10^9 L_{\odot}$. El núcleo de la estrella entonces hace un último esfuerzo para salvarse. Una reacción nuclear convierte todos sus electrones y protones del centro en neutrones. De esta manera nace una Estrella Neutrónica. Una EN es muy pequeña. Una estrella que fuera como nuestro Sol terminaría teniendo de 10 a 20 km. Esto significa densidades de 1000 millones de toneladas por centímetro cúbico.

Estrellas Neutrónicas. La teoría que sustenta a estas estrellas antecedió a la observación de las mismas. Esto se debe a que ellas no son visibles con telescopios ópticos, no aparecen en el diagrama HR.

Tras el trascendental descubrimiento del neutrón por James Chadwick en 1932, Walter Baade y Fritz Zwicky en 1934 proponen la existencia de ENs. En su modelo, la presión degenerada del gas de neutrones compensaba la presión gravitacional como mismo ocurría con el gas de electrones en las Enanas Blancas.

En 1939 Oppenheimer y Volkoff desarrollan el primer modelo que consideraba la presión del gas degenerado de neutrones y la Relatividad General y obtuvieron las siguientes características para un objeto como este:

- Densidad $\rho = 10^9 \text{ ton/cm}^3$.
- Una masa de $2M_{\odot}$ pero tan compacta que tendría un diámetro de $D \sim 10 \text{ km}$.
- Una velocidad de escape de $v = c/2$ donde c es la velocidad de la luz.

Al igual que las EBs, una EN también tenía un límite para su masa, este puede igualmente calcularse usando los argumentos de Landau. Numerosos trabajos teóricos aparecieron en torno a la idea de las ENs que sólo lograron relevancia treinta años después cuando se descubren por azar los Pulsares.

Pulsares. En 1967 Jocelyn Bell, entonces estudiante de doctorado del profesor Antony Hewish de Cambridge,

descubre la primera fuente de radio (Pulsar), en el Radio Observatorio de dicha Universidad. En ese entonces nadie sabía, tampoco Jocelyn ni su profesor, a que atribuirle esta fuente de radio. Al tratarse de un suceso inusual, algunos científicos especularon que estas fuentes eran una evidencia de que una civilización extraterrestre trataba de hacer contacto con la nuestra: los famosos Little Green Men (LGM) u Hombrecitos verdes aparecieron como explicación. Jocelyn y Hewish dedicaron tiempo y esfuerzo a analizar estas señales y descartar las civilizaciones extraterrestres como candidatas a explicarlas.

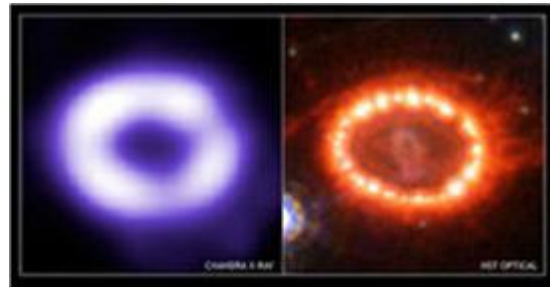


Figura 7. Supernova 1987A: en rayos X y luz visible.

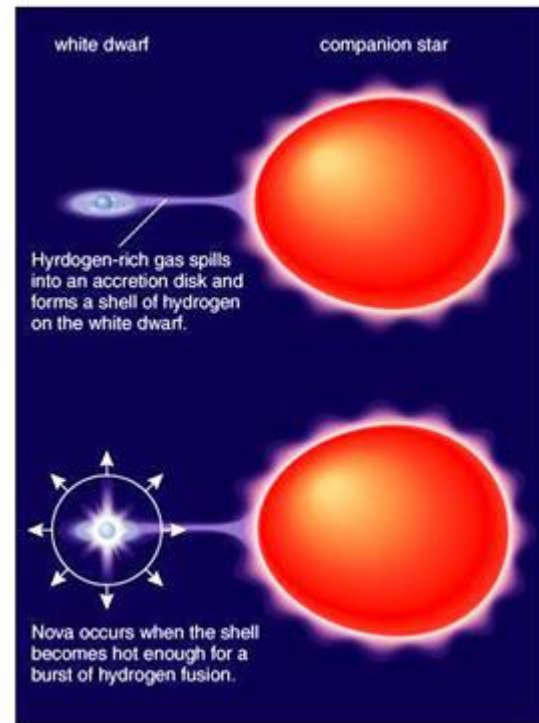


Figura 8. Una Nova.

Este primer pulsar descubierto por la persistencia y cuidadosa labor de Jocelyn lleva el nombre de CP 1919, debería llamársele Bell en honor a su descubridora. Un poco después fue observado el Pulsar del Cangrejo (Figura 10) que se encuentra a 7000 años luz en la Constelación de Tauro. El Cangrejo es un pulsar extremada-

mente rápido, y por ello a pesar de que había sido observado con anterioridad muchas veces, los telescopios ópticos habían sido incapaces de observar el 'guiño' que hace treinta veces cada segundo. Es decir, emite radiación en el visible apagándose y encendiéndose en perfecta sincronización con los pulsos de radio. En la misma época fueron descubiertos más y más pulsares con períodos de pulsación en el rango de 0.25 a 1.5 segundos. En la Figura 9 se grafica el período de 0.71 s del Pulsar PSR 0329+54.

El descubrimiento de los pulsares es considerado uno de los descubrimientos más trascendentales de la Astronomía del siglo XX. Por esto el Premio Nobel de Física de 1974 se le otorga a los astrónomos Ryle por el desarrollo de los Radiotelescopios y a Antony Hewish por el trascendental descubrimiento de los Pulsares. Joselyn quedó excluida de este premio, no obstante ha obtenido otros muchos reconocimientos por este hallazgo.

Las primeras candidatas para explicar que objeto astrofísico se correspondía con un pulsar fueron las EBs en rotación. Sin embargo, aun una EB del tamaño de la Tierra es demasiado grande para rotar en menos de un segundo y no deshacerse. Habría que buscar materia más compacta para describir este suceso. Cobran vida entonces los trabajos teóricos acerca de la existencia de ENs. En 1968 Gold identifica los pulsares con Estrellas Neutrónicas en rotación con campos magnéticos superficiales del orden de 10^{12} Gauss.

Por otro lado la detección del Pulsar del Cangrejo en el Centro de la Nebulosa del Cangrejo y su correspondencia con el remanente de una Supernova hace que los astrónomos concluyan que los pulsares estaban relacionados con las Supernovas y son por tanto un remanente estelar (ENs).

Los pulsares rotan decenas o inclusive cientos de veces por segundo y emiten un haz de ondas de radio con un ciclo de encendido - apagado muy exacto, son cronómetros perfectos y se han medido sus cifras significativas hasta trece dígitos sólo comparable con los relojes atómicos. Los pulsos se detectan desde la banda de radio hasta los rayos Gamma.

Además sus períodos de rotación se incrementan lentamente y nunca decrecen salvo ocasionales 'glitches' o 'sideramotos'. Es decir, la rotación del pulsar disminuye siempre. Con la 'edad' ellos se van volviendo más y más lentos y consecuentemente su período de rotación va aumentando. No obstante tienen ocasionales aumentos de la velocidad de rotación que son los sideramotos y que ocurren tan sólo por unos días. Tras estos eventos el pulsar continúa envejeciendo y rotando más despacio cada vez. En la actualidad se conocen aproximadamente 1500 pulsares que se clasifican en:

- Pulsares Normales: 0,1 – 8,5 segundos.
- Pulsares de Milisegundos: 1,5–25 milisegundos. Se conocen unos 80.

Los pulsares de milisegundos en más de un 50% se corresponden con sistemas binarios. El más estudiado y por tanto más famoso es el PSR B1913+16 (ver ref. [4]).

Su período de rotación es de 59 milisegundos y la órbita que recorre es de 7.75 horas. Su descubrimiento se considera como la primera evidencia observacional de la existencia de ondas gravitacionales. La distancia entre este pulsar y la estrella neutrónica compañera disminuye 3.1mm por cada órbita. Por tanto en 300 millones de años ellas tanto se acercarán que se fundirán.

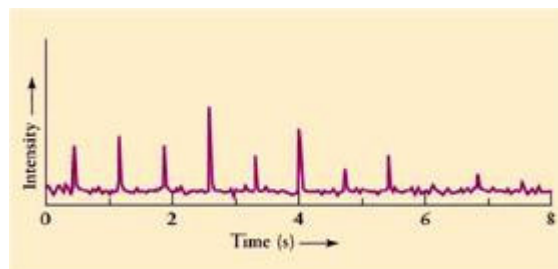


Figura 9. Pulsar PSR 0329+54 con intervalos de 0.714s.

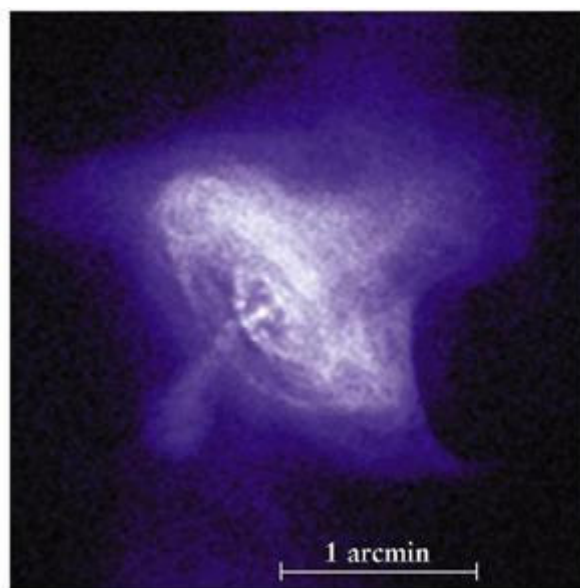


Figura 10. Pulsar del Cangrejo.

Con este pulsar se determinaron por primera vez de forma precisa la masa de las dos estrellas de neutrones que lo forman. Se confirmó además la Relatividad General como una descripción precisa de las interacciones en campos gravitacionales fuertes. Se confirmaron tres efectos que ella predice. Por este descubrimiento y todos los resultados que con su observación obtuvieron Russell Hulse y J. H Taylor se les otorga el Premio Nobel de Física en 1993.

Otro pulsar binario todavía más singular es el J0737-3039 descubierto en diciembre de 2003. Está formado por dos Estrellas Neutrónicas que están separadas 800.000km una de la otra, equivalente a dos veces la distancia de la Tierra a la Luna. Así, orbitan alrededor del centro de masas cada 2.4 horas. En 85 millones de años

llegarían a pegarse o fundirse con la consecuente liberación de una energía colosal.

Campos Magnéticos y Estrellas Neutrónicas.

El origen de intensos campos magnéticos en Estrellas Neutrónicas se le atribuye primeramente al hecho de que son ellas el resultado del colapso de una estrella que debió tener un campo magnético de cientos de Gauss. La compresión que le ocurre a estas estrellas hace que el radio de la progenitora disminuya 10^5 órdenes y el electromagnetismo nos dice que si un objeto magnetizado unos 100G se comprime de ese modo el campo crecería hasta 10^{12} Gauss. Este efecto basta para explicar el campo magnético que se detecta de manera indirecta en los radio pulsares pero no es suficiente para entender la posibilidad de que algunas ENs tengan campos magnéticos superiores⁶.

Ocurre además otro efecto dentro de las estrellas. En ellas el gas circula por convección, es decir, hay partes del gas tibias y otras más frías. Como el gas es un buen conductor eléctrico cualquier línea de campo magnético lo arrastra moviéndolo con él. De esta manera el campo puede amplificarse, y este proceso se conoce como el Efecto Dinamo y se piensa que es el que origina el campo magnético en todas las estrellas e incluso en planetas; está presente durante toda la vida de las estrellas de una manera 'sedada' pero para las EN cuyo núcleo rota rápidamente la convección llega a ser muy violenta.

La primera simulación numérica hecha de estos modelos puede verse en la ref. [3] y los resultados muestran que para una Estrella Neutrónica naciente con temperaturas de 3×10^9 $^{\circ}K$ el fluido caliente circula en diez milisegundos y luego cesa. Esta furiosa convección explica el magnetismo de este tipo de estrella de neutrones⁵. Es decir este modelo nos explica que si una estrella naciente de neutrones entrega el 10% de su energía cinética al campo magnético este puede llegar a 10^{15} Gauss que es 10^3 veces superior a los campos que se deducen que tienen los radio pulsares.

Entonces, si el efecto dinamo opera globalmente dependerá de la relación rotación-convección. Así una EN con períodos de rotación del orden o superiores al período de convección de 10 milisegundos lograría campos de 10^{15} Gauss y se les llamaría Magnetars (Magnetic Stars - Estrellas Magnéticas).

Por otro lado el Efecto Dinamo no tendrá lugar en pulsares como el Pulsar del Cangrejo que rota una vez cada 20 milisegundos, mucho menos que el período de convección. En ese caso el campo magnético no es tan intenso, se supone que sea 10^{12} Gauss.

Para entender cuan intensos son estos campos y cuan desconocida debe ser el comportamiento de la materia sometida a ellos, recordemos que, el campo magnético terrestre es de un Gauss, el imán de un motor de refrigerador es de 100 Gauss. En laboratorios terrestres sólo se han logrado campos de hasta 10^6 Gauss.

La 'edad' de los pulsares por ejemplo el del Cangrejo y Vela puede calcularse con un modelo de momento di-

polar magnético y da excelentes resultados probando así que campos de 10^{12} Gauss son una de las características más importantes de estos asombrosos objetos estelares.

El estudio de las ENs se mueve en dos direcciones: el estudio de su composición interna, las explicación de los sideramotos o glitches y su posible origen a partir de la fricción del superfluido y la corteza de la estrella y el estudio de la emisión de radiación de ellas y los mecanismos de acreción y rotación que responden a esta radiación.

Estrellas de Quarks. Un remanente estelar aun más exótico, pudiera ser una Estrella de Quarks (EQs), que espera por evidencias experimentales y observacionales. Un objeto así podrá tener una superficie de quark desnuda cuya presión se desvanecería en la frontera y una súper alta densidad de materia, o una fina capa de materia normal soportada por las fuerzas coulombianas sobre la superficie de materia de quark.

La idea de la existencia de Estrellas de Quarks apareció en 1969 cinco años después de la predicción de Gell-Mann de los quarks. La materia de quarks puede aparecer: como una transición de fase de la materia hadrónica al inicio del Universo como la conversión de Estrellas Neutrónicas en Estrellas de Quarks a densidades extremadamente altas. Las EQs aparecen en teoría a partir de la conjetura de Bodmer⁸ en 1971 que afirma que a suficientemente alta densidad, la Materia Extraña compuesta por quarks u, d, s es absolutamente más estable que la materia nuclear, en este caso, el núcleo de Hierro (Fe_{56}). Si esto último se cumple, el último estado de la materia sería Materia Extraña (ME) (quarks u, d y s no confinados). Esta conjetura nos diría que la materia "normal" es entonces metaestable, ella comprimida a una densidad suficientemente alta podría espontáneamente convertirse en ME no confinada.

Las EQs no requerirán de la presencia de la gravedad para ser estables ellas tendrían un estado ligado de energía, que no necesitaría de la gravedad para mantenerse unida.

Otra característica que las hace diferentes de las ENs es que la relación Masa-Radius ($M - R$) para una Estrella de Quarks es $M \sim R^3$ y la relación para una EN $M \sim R^{-3}$. La relación $M - R$ permitiría obtener EQs con radios más pequeños a los que usualmente se considera que tienen las ENs.

Algunas observaciones de destellos de rayos gamma para su explicación requieren de estrellas con radios $R \sim 6km$. Una alternativa para explicar estas observaciones sería suponer que estamos en presencia de EQs.

La investigación sobre materia de quarks tiene dos vertientes intensas de trabajo. Una de ellas dedicada a obtener en el laboratorio quarks deconfinados pero a altas temperaturas equivalente a la materia al inicio del Universo.

La otra es la relacionada con obtener observaciones astrofísicas que justifiquen la existencia de una Estrella

de Quarks (formadas también por quarks deconfinados para densidad bariónica muy alta).

A pesar de lo exótico que resultan estas estrellas su búsqueda es esperanzadora porque tienen características que las diferenciarían rápidamente de las ENs. La relación M-R es una de ellas y también está el hecho del abrupto cambio de la densidad en EQs, de 10^{14}g/cm^3 a cero además de la diferencia en la estructura interna de ambas.

3 Instrumentación

En los últimos 40 años ha ocurrido un sorprendente desarrollo de la Astrofísica. Señales del Universo en otras longitudes de onda fuera del espectro visible han podido observarse. La creación de radiotelescopios, el desarrollo de los satélites y de instrumentos de detección de rayos X y radiación gamma colocados en satélites hacen que hoy día los astrónomos, astrofísicos y físicos cuenten con un sin número de observaciones, algunas que aún se resisten a explicación con las teorías que tenemos.

En particular las estrellas neutrónicas y los pulsares le deben a los radiotelescopios su descubrimiento. El Telescopio Espacial Hubble (ver Figura 11) puesto en órbita el 24 de abril de 1990 como un proyecto conjunto de la NASA (National Aeronautics and Space Administration) y de la ESA (European Space Agency) y que puede captar radiación en el visible, en el infrarrojo próximo y en el ultravioleta ha tomado numerosas datos de supernovas, enanas blancas, estrellas neutrónicas etc. Su papel ha sido decisivo en la 'cacería' de Supernovas tipo Ia.

También está el Observatorio de Rayos X Chandra y el Observatorio de Rayos Gamma Compton, estos últimos se encuentran en órbita al igual que el Hubble. En la Tierra podemos mencionar una serie de radiotelescopios entre ellos el VLA (Very Large Array) en Estados Unidos, el RTGM (Radio Telescopio Gigante en Metroondas) en la India y el ATCA (Australia Telescope Compact Array)

4 Modelo de una EB/EN usando RG

Tanto las EBs como las ENs deforman el espacio tiempo de manera importante pues hay concentrada mucha materia en una región espacial muy pequeña luego los efectos de la Teoría General de la Relatividad son importantes a tomar en cuenta.

Para el estudio de las Enanas Blancas y de las Estrellas de Neutrones se emplea la siguiente metodología.

Primero se introduce el modelo de las partículas que forman la estrella y sus interacciones, se escribe su Lagrangiana y el tensor de Energía-Momentum.

Se obtienen las Ecuaciones de Estado $P = P(\rho)$ que describen el comportamiento termodinámico del sistema.

Si suponemos que el sistema es degenerado, la presión sólo es expresada en términos de la densidad de partículas. Se introduce entonces una métrica en este caso esférica: $ds^2 = -e^{2\Phi} dt^2 + e^{2\Lambda} dr^2 + r^2 d\Omega^2$ (ver ref.

[9]) donde r es la coordenada radial, t la temporal, Ω es el ángulo sólido, Φ y Λ son funciones de r .

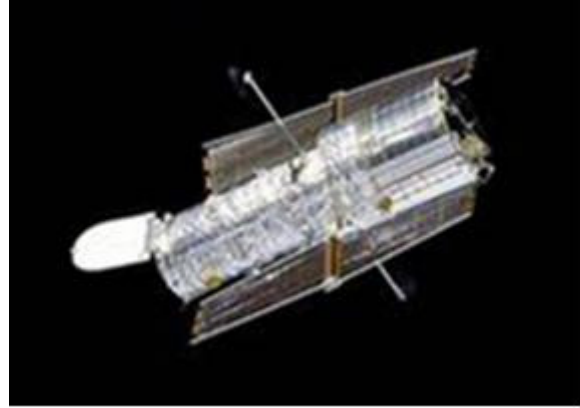


Figura 11. Telescopio Hubble

Con esto se obtiene la ecuación para la masa, la ecuación de equilibrio hidrostático de Tolman Oppenheimer Volkov (TOV) y la ecuación para la fuente de la siguiente forma:

$$\frac{dm}{dr} = 4\pi r^2 \rho,$$

$$\frac{dP}{dr} = -\frac{\rho m}{r^2} \left(1 + \frac{P}{\rho}\right) \left(1 + \frac{4\pi Pr^3}{m}\right) \left(1 - \frac{2m}{r}\right)^{-1}$$

$$\frac{d\Phi}{dr} = \frac{m + 4\pi r^3 P}{r(r - 2m)}$$

donde m es la masa, P es la presión y ρ la densidad de energía. Una solución analítica que frecuentemente se encuentra en los libros de Relatividad para estas ecuaciones resulta de suponer una estrella esférica con densidad de energía uniforme $\rho = \rho_0$. Esta suposición posibilita la integración del sistema de ecuaciones anterior, teniendo en cuenta las condiciones de frontera para el centro $P(r=0) = P_c$, $\Phi(r=0) = \Phi_0$, $m(r=0) = 0$,

y a la distancia R (periferia) $P(R) = 0$, $m(R) = M_{Total}$.

Así se obtiene para la masa y la presión las expresiones,

$$m(r) = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_0 \text{ para } r < R,$$

$$P(r) = \rho_0 \frac{[(1 - 2Mr^2/R^3)^{1/2} - (1 - 2M/R)^{1/2}]}{[3(1 - 2M/R)^{1/2} - (1 - 2Mr^2/R^3)^{1/2}]}$$

y la presión en el centro de la estrella se obtiene de evaluar en $r = 0$,

$$P_c = \rho_0 \frac{[1 - (1 - 2M/R)^{1/2}]}{[3(1 - 2M/R)^{1/2} - 1]}.$$

Así para un sistema con densidad de energía uniforme, la presión central aumenta con el radio y con la masa ya que $M = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_0$. Esto tiene sentido pues a medida

que se inyecte más y más materia a la estrella mayor sería la presión central. Ahora si esta presión central se hace infinita la estrella colapsa, y es fácil notar que esto ocurre para la relación:

$$R_{\max} = \frac{9}{4} M_{\max} \quad \text{ó} \quad \frac{2M}{R} = \frac{8}{9}.$$

es decir no hay estrellas con densidad de energía uniforme con una relación masa radio igual o mayor que 8/9. Realmente todos los modelos estelares no son tan triviales como el anterior, por ejemplo si incluimos la acción de un campo magnético B homogéneo, en la ecuación de estado, las presiones se vuelven anisotrópicas y por tanto la presión ecuatorial de la estrella pudiera hacerse cero y ocurrir un colapso magnético⁷. La simetría ya no sería esférica, lo que da lugar a ecuaciones de campo mucho más complicadas (ecuaciones diferenciales no lineales).

5 Conclusiones

Este trabajo ha intentado describir el camino que recorre una estrella antes de morir. Dependiendo de la masa ellas durarán decenas de millones de años o tan sólo cientos de ellos. Su tormentoso fin las convierte en objetos extremadamente densos y exóticos cuyo máximo exponente son las ENs. Ellas se han vuelto laboratorios que permiten estudiar el comportamiento de la materia en regímenes extremos: altas densidades, campos magnéticos intensos. Su complejidad requiere que para explicarlas dominemos toda la Física que conocemos: la Relatividad General porque en muy poco espacio está concentrada mucha materia y el espacio tiempo se deforma de manera apreciable, la interacción electromagnética porque tenemos interacción de partículas cargadas que compensan la carga resultando una estrella neutra, la interacción electrodébil porque hay constante decaimiento de neutrinos y la fuerte porque o tenemos quarks desconfiados o tenemos nucleones o hadrones conformados por quarks.

Con el desarrollo de radiotelescopios cada vez más potentes, y la posibilidad de explorar el Universo en otras longitudes de onda con detectores espaciales hemos 'presenciado' la agonía de estos objetos. La modelación computacional también ha dado respuestas a muchas interrogantes pero quedan muchas que esperan por respuestas. Algunas de ellas, relacionadas con la estructura de la materia, podrían ser respondidas el próximo año cuando el LHC (Large Hadron Collider) sea puesto en funcionamiento en el Centro Europeo de Investigaciones Nucleares.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer el patrocinio del Proyecto de Nacional de Ciencias Básicas **0407 del CITMA-CUBA** así como el apoyo de la RED Caribeña de Mecánica Cuántica Partículas y Campos auspiciada por el ICTP. Nos es grato reconocer las sugerencias y comentarios de A. Cabo y H. Pérez Rojas

Referencias

1. Stuart L. Shapiro, Saul A. Teukolsky Black Holes, White Dwarfs and Neutron Stars. The Physics of Compact Objects edited by John Wiley & Sons, Inc Canada (1983).
2. S. Perlmutter et al., *Astrophys. J.* 517, 565 (1999).
3. J. M. Latimer, M. Prakash, *Astrophys. J.* 550 426 (2001).
4. Taylor, J.H., Fowler, L.A. and Weisberg, J.M., *Nature* 277, 437 (1979).
5. R. C. Duncan and C. Thompson *Astrophys. J.* 392, L9-L13 (1992).
6. C. Kouvezizton et al *Nature* 393, 235 (1998).
7. A. Pérez Martínez, H. Pérez Rojas, H.J. Mosquera Cuesta, *Eur. Phys. J., C* 29, 111-123 (2003).
8. A. R. Bodmer, *Phys. Rev. D* 4 1601 (1971).
9. Charles W. Misner, Kip. S. Thorne and John Archibald Wheeler *Gravitation*, edited by W. H. Freeman and Company New York (1998).