

Revista cubana de Física

Vol. 27, No.2B , 2010

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

Ernesto Altshuler
Alfo José Batista Leyva
Víctor Fajer Ávila
Augusto González
Oscar Díaz Rizo
Roberto Mulet

Edición WEB

A. González Arias
arnaldo@fisica.uh.cu

R. Cuan
rcuan@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. 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. Se aceptan artículos en español e inglés.
2. El manuscrito deberá ajustarse a las instrucciones y formato de la plantilla que se proporcionan, a descargar del sitio <http://www.fisica.uh.cu/biblioteca/revcubfi/index.htm>, usando cualquier versión de LaTeX o Microsoft Office Word. No se aceptan otros formatos. También es posible solicitar el envío de la plantilla por correo electrónico.
3. Hay una plantilla para artículos/revisiones y otro para divulgación. **Las instrucciones en el cuerpo de la plantilla se deben leer detenidamente** para evitar retrasos posteriores. *Los manuscritos que no se ajusten a las especificaciones de la plantilla serán devueltos sin iniciar proceso.* Es necesario prestar especial atención a los gráficos y figuras, ubicándolos en el formato pedido (300 dpi, 8 cm de ancho). Posibles excepciones en el tamaño a conciliar con el Consejo Editorial.
4. 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.
5. Enviar el manuscrito a rcf@fisica.uh.cu.

Correo ordinario:

*Editor Revista Cubana de Física
Facultad de Física
Universidad de la Habana
San Lázaro y L, La Habana 10400
Cuba.*

Radiaciones electromagnéticas: ¿dañinas o benéficas?	203
A. González Arias	
Un estimado simple para los autovalores más pequeños de matrices simétricas	208
Augusto González	
Dispersión dependiente del espín de paquetes de ondas de huecos en hilos cuánticos	212
R. Cuan, L. Diago-Cisneros	
Dinámica cuántica de la predisociación vibracional del complejo HeBr₂ (B)	219
R. Franklin Mergarejo, J. Rubayo Soneira, Octavio Roncero, Koichi Yamashita	
Influencia del campo eléctrico de la frontera de grano sobre el borde de absorción en semiconductores policristalinos	224
M. O'Reilly Lukin, A. Iribarren	
Programa de interfase entre imágenes spect y el código mcnp para cálculos dosimétricos	229
Maritza Rodríguez Gual, Felix Mas Milián y Joaquín González González	
Titanato de plomo modificado con tierras raras. Incorporación a sitios A y/o B de la estructura perovskita	234
Y. Méndez-González, A. Peláiz-Barranco, F. Calderón-Piñar, A. G. Castellanos-Guzmán.	
Determinación de la resistencia térmica de láseres semiconductores a partir de parámetros medidos en régimen de pulsos	238
R. Pernas, A. Abelenda y M. Sánchez	
Dinámica Eley-Rideal vs. átomos-calientes en la recombinación de nitrógeno sobre W(100)	244
E. Quintas-Sánchez, L. Martin-Gondre, P. Larrégaray, C. Crespos, J. Rubayo-Soneira, J-C. Rayez.	
Uso del sistema imagen portal electrónica iViewGT para control de calidad del haz de radiación de un acelerador lineal de uso clínico	251
I. Silvestre Patallo y F. García Yip	
Estudio de las propiedades termodinámicas del sistema semilla-atmósfera mediante modelos de equilibrio higroscópico	257
A. Socorro, M. Vega y S. Calderón	
Citotoxicidad inducida en cáncer de mama por terapia fotodinámica con LED's de alta potencia	263
J.Castillo-Millan, J.De la Rosa, J. A.Garduño-Medina, E.Moreno-García, E. Ramón-Gallegos.	
Estimulación del crecimiento del tallo en semillas de trigo (<i>Triticum Aestivum</i> L) por radiación láser de 660 nm	267
M. Hernández y A. Michtchenko	
Photobiostimulation of germination and early growth of wheat seeds (<i>Triticum aestivum</i> L) by a 980 nm semiconductor laser	271
A. Michtchenko and M. Hernández.	
Implementation of an optical coherence tomography system for painting characterization	275
Hannah U. K. S. Kashyap, Cláudia C. B. O. Mota, Bernardo B. C. Kyotoku, Plínio B. Santos-Filho, and Anderson S. L. Gomes.	

RCF

REVISTA CUBANA DE FÍSICA

UNIVERSIDAD DE LA HABANA

Dos números al año



*Una publicación conjunta de la
Sociedad Cubana de Física y la
Facultad de Física de la Universidad de la Habana.*

San Lázaro y L. Colina Universitaria, Vedado, Ciudad Habana.

Artículos originales de investigación, revisión y divulgación en inglés y español en el campo de la Física. ISSN: 0253-9268.

RCF

Radiaciones electromagnéticas: ¿dañinas o benéficas?

A. González Arias

Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba; arnaldo@fisica.cu

Recibido el 10/05/10. Aprobado en versión final el 03/09/10.

Sumario. Actualmente hay un 'boom' en el estudio de las aplicaciones médicas de la radiación electromagnética de baja frecuencia. Se publican infinidad de artículos y reviews, tanto a favor como en contra. Van siendo incluso frecuentes los 'resúmenes de resúmenes' y los meta-análisis estadísticos, compendio de muchos estudios. La mayor parte no se refiere al estudio biológico de los efectos sobre los tejidos, sino a estudios estadísticos llevados a cabo sobre las personas, asumiendo a priori que el tratamiento será siempre inocuo o benéfico. Otros, por el contrario, le achacan a la radiación proveniente de las líneas de alta tensión y equipos electrodomésticos toda clase de efectos perniciosos. ¿Quién tiene razón?

Abstract. Nowadays there is a 'boom' in the study of medical applications of the low frequency electromagnetic radiation. A great deal of reviews and papers are published, in support and against it. Most of these articles are not devoted to biological studies of the effects on tissues, but to statistical studies carried out on persons, with the a priori assumption that the treatment will be always innocuous or favorable. On the contrary, others blame the radiation coming from high-tension lines and electrodomestic equipment as the cause of all type of harmful effects. ¿Who is right?

Palabras clave. Electric and magnetic fields effects, in biological systems 87.50.C-, therapeutic applications, 87.50.ct

1 Introducción

En estos momentos existe un 'boom' en el estudio de las aplicaciones médicas de la radiación electromagnética de baja intensidad y baja frecuencia, entendiéndose por tal las radiaciones con frecuencias de 20-100 Hz e intensidades de 20-100 μ T. También se utilizan campos *pulsantes*, que no se aplican de forma continua, sino por impulsos de corta duración, con una frecuencia algo mayor. Aparecen muchos artículos a favor y en contra de terapias aplicadas a dolencias específicas (artritis, dolores de cabeza, fracturas) y los artículos de resumen o reviews se multiplican, hasta el punto que se hace prácticamente imposible revisarlos todos. La cantidad de publicaciones es tal que ya incluso existen 'resúmenes de resúmenes'.¹

Una rápida revisión muestra que la mayor parte de las

publicaciones no se dedica al estudio de los tejidos y a la evaluación biológica, bioquímica o biofísica de los efectos de la radiación, sino que se llevan a cabo estudios estadísticos con el fin de establecer si el procedimiento será o no benéfico para determinada dolencia. Los resultados son muy disímiles: en ocasiones no se reporta beneficio alguno; en otras el beneficio está en los límites de la confiabilidad de la estadística aplicada, lo que los hace muy dudosos, y solo en unos pocos reportes de aplicaciones muy específicas aparecen efectos claramente diferenciados con los grupos de control.

Otros resúmenes refieren que muchos de estos reportes estadísticos no incluyen grupos de control (y por tanto su confiabilidad es nula a causa del efecto placebo). En este resumen específico la conclusión fue 'se necesitan más estudios', algo que se repite bastante en muchos artículos.²

La cantidad de artículos donde se resumen y comparan diferentes terapias es en realidad colosal. El *resumen de resúmenes* sobre diversos tratamientos para la osteoartritis en la rodilla ya mencionado en [1] (23 en total), reporta sólo dos resultados referentes a las terapias electromagnéticas –por cierto, contradictorios^{3,4}, para llegar a la conclusión, después de una amplia discusión, de que es mucho mejor hacer ejercicios.

Uno de las aplicaciones más difundidas de las terapias electromagnéticas tiene que ver con las fracturas de los huesos largos. Un meta análisis de 11 artículos estadísticos seleccionados entre 1980 y 2008 con criterios rigurosos de confiabilidad, llegó a la conclusión de que: *‘aunque la estimulación electromagnética ha sido evaluada en múltiples ensayos aleatorios, la evidencia actual proporciona poca justificación para el relativamente alto uso clínico... en la reparación de fracturas’*.⁵ Otro resumen de 2009 acerca de los efectos cardiovasculares de la radiación afirma que los intentos de reproducir tanto los estudios epidemiológicos como los de laboratorio han sido por lo general infructuosos. Se concluye que los resultados equívocos reportados hasta la fecha requieren esclarecimiento con estudios más profundos.⁶

Aunque la mayor parte de estos reportes se refieren a efectos benéficos en las personas, no faltan quienes afirman todo lo contrario, y atribuyen efectos dañinos a las radiaciones de baja frecuencia, cualquiera sea su intensidad (por ejemplo, la proveniente de los tendidos eléctricos). Sin embargo un resumen publicado en 1992 expresa: *‘Una cantidad substancial de evidencia indica que los efectos de los campos electromagnéticos sobre la bioquímica celular... puede relacionarse a la densidad de corrientes inducidas, con la mayoría de los efectos ocurriendo a niveles en exceso de 10 mA/m²... estos efectos ocurren a niveles que exceden las corrientes endógenas presentes normalmente en los tejidos vivos. Desde esta perspectiva, resulta en extremo difícil interpretar los resultados de estudios epidemiológicos recientes que reportan una correlación entre la incidencia de cáncer y la exposición a campos magnéticos de frecuencia 50-60 Hz y densidades de flujo bajas en extremo. Los niveles de densidad de corriente inducida por la exposición residencial son, en casi todos los casos, significativamente menores que los niveles que originan perturbaciones medibles en el laboratorio sobre las funciones biológicas’*.⁷

Tampoco faltan los escépticos. Un artículo de S. Solomon, médico del Dpto. de Neurología del Montefiore Medical Center de New York, tras un análisis bastante exhaustivo de todos los factores que intervienen en el dolor concluye que la mejoría en el dolor u otros síntomas a menudo se atribuye falsamente a una supuesta terapia, cuando en realidad la remisión tiene lugar porque el padecimiento ha seguido su curso normal.⁸

Desde luego, también existen resúmenes no basados en estadísticas, sino en estudios bioquímicos y biofísicos complejos a nivel celular. Un grupo de investigación de la Universidad Técnica de Dresden ha publicado hace poco un resumen muy completo, de 86 páginas (15 de

ellas dedicadas a enumerar unas 400 referencias) que incluye la acción de campos eléctricos, magnéticos y electromagnéticos a nivel celular. La gran diversidad de temas tratados hace prácticamente imposible llegar a una conclusión general.⁹

En los estudios estadísticos, como no aparecen efectos indeseables de forma inmediata, es usual asumir que el procedimiento no será perjudicial para el paciente. Pero nadie garantiza que a la larga sí pudiera serlo. Ejemplos muy concretos hay en la historia, y resulta oportuno recordar lo que sucedió con los rayos X en sus inicios, donde tampoco se observaban daños inmediatos a las personas tras su aplicación.

2 Los rayos X y la belleza femenina

Al poco tiempo de aparecer los primeros equipos para radiografías, surgieron en los EE.UU. salones de belleza que empleaban los rayos x para depilar los vellos en diversas partes del cuerpo, principalmente de mujeres jóvenes. El procedimiento fue promovido, entre otros, por el médico Albert C. Geyser, quien se presentaba con los siguientes atributos (según el original en idioma inglés): *‘Medical Director of the Tricho System, Formerly, Professor of Physiological Therapy and Chief of Clinic at Fordham University, Lecturer and Chief of Electro and Roentgenray Clinic at Cornell College, Lecturer and Chief of the Electro and Radio Therapy Clinic at the New York Polyclinic, etc.’* En fin, como para creer a pie juntillas todo lo que afirmara.



Figura1. El sistema Tricho para eliminar el vello facial mediante radiación de rayos X. (<http://www.museumofquackery.com/ephemera/tricho.htm>)

Para 1925 existían en los EE.UU. alrededor de 75 máquinas Tricho diseñadas para eliminar los molestos e indeseables vellos en las mejillas y el labio superior de señoras y señoritas –y quizás de algún que otro insatisfecho caballero (figura 1). Sin embargo, al cabo de unos pocos años se comprobó que una gran dosis única de radiación, o muchas dosis pequeñas repetidas en largos períodos de tiempo, podía causar daños serios en los tejidos sin que se notara de inmediato, creando lesiones que sa-

lían a la luz meses o años después. Las lesiones se manifestaban como cambios en la pigmentación, queratosis, úlceras y la aparición de carcinomas que conducían a la muerte.

En 1930 el Dr. Henry H. Hazen publicó un artículo titulado 'Daños como Resultado de la Irradiación en los Salones de Belleza' donde aparece escrito lo siguiente: *"Hace alrededor de 5 años cierto número de salones de belleza en varias ciudades instalaron máquinas Roentgen con el propósito de tratar el vello superficial... (también) se aplicaron tratamientos para otras condiciones... En mi lista hay una paciente que alegaba haber sido tratada por acné, y otra por pecas".*¹⁰ En su gran mayoría eran mujeres con edades entre 18 y 30 años. Más adelante resume el Dr. Hazen: *"En varios congresos han aparecido muchos reportes de daños a la piel causados por los tratamientos de rayos Roentgen en los salones de belleza... En esta serie de 10 casos no menos de 7 mujeres han recibido serios daños... Es de notar que en cada caso apareció una irritación a partir de la tercera o cuarta sesión y que, no obstante, se continuó la aplicación de los tratamientos. No podemos dejar de maravillarnos de la estupidez de los operadores y de la persistencia e ignorancia de las víctimas. Cualquier medida para proteger de su propia tontería a las mujeres que buscan mejorar su apariencia es recomendable. Es asombroso que en muchas comunidades las actas de práctica médica solo incluyan la prescripción de medicamentos y permitan a cualquier fisioterapeuta aplicar sus prácticas sin permiso o interferencia, con un total desprecio por los peligros potenciales de su proceder".*

Lo que resulta aún más sorprendente es que situaciones similares se produzcan en la actualidad, no con los rayos X, sino con otros procedimientos que no han sido estudiados lo suficiente. Tales procedimientos prometen un máximo de beneficios con un mínimo de molestias, aunque en realidad su eficacia no ha sido demostrada, y a la larga pudieran resultar dañinos para el paciente. La situación es mucho peor cuando los practicantes se ven estimulados por la indiferencia, la tolerancia, y a veces el apoyo oficial. Una vez introducidos, los supuestos tratamientos benéficos son muy difíciles de erradicar. Sirva de ejemplo el hecho de que, a pesar de que el procedimiento de Tricho podía llegar a causar la muerte, reportes de víctimas dañadas aparecieron en las revistas médicas hasta unos 15 años después, bien entrada la década de 1940.

3 Radiaciones de baja frecuencia

El tratamiento con radiación de bajas frecuencias entre 20 y 100 Hz, reputado por algunos como muy novedoso, en realidad no lo es. La figura 2 muestra una paciente durante una aplicación del Theronoid, producido en los EE.UU. a partir de 1928. Consistía en un enrollado toroidal de alambre conductor de unos 50 cm de diámetro con una caja adosada y dos controles: uno de apaga-

do/encendido, y otro de alta/baja para regular la intensidad. Diseñado para aplicaciones caseras, el paciente lo conectaba a la corriente de la vivienda para autoaplicarse tratamientos diarios de 3 a 5 minutos de duración. Este no fue el primer dispositivo con estas características, pues con anterioridad se habían patentado otros similares, para ser usados tanto en personas como animales, hasta en caballos (para todo el caballo, parado en 4 patas, figura 3).



Figura 2. El Theronoid de 1928, prohibido en 1933.

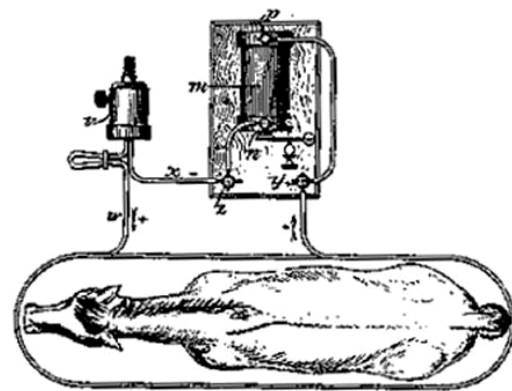


Figura 3. Terapia electromagnética para equinos. (Patente de los años 20 del siglo pasado).

Como casi siempre ocurre con estas terapias 'maravillosas', los promotores afirmaban que el dispositivo podía curar casi cualquier dolencia, desde el estreñimiento hasta la parálisis. En 1933 la Comisión Federal de Comercio de los EE.UU. prohibió la publicidad del Theronoid como dispositivo terapéutico, por no encontrar que proporcionara beneficio alguno a las personas

(<http://www.americanartifacts.com/smma/index.htm>).

La actividad eléctrica está presente en el cuerpo humano en todo momento. Es posible medir los potenciales causados por las corrientes en el corazón mediante el electrocardiograma, o en el cerebro mediante el electroencefalograma. Un hueso sometido a un esfuerzo mecánico también puede generar diferencias de potencial por efecto piezoeléctrico. De manera que no es absurdo suponer que la aplicación de una corriente eléctrica adecuada de baja intensidad pudiera afectar los tejidos de distintas maneras.

A nuestro entender, el problema principal radica en que casi nunca se supone que pudiera haber efectos dañinos. La mayoría de los investigadores asumen de entrada que, de haber algún efecto, será benéfico, sin tomar las debidas precauciones previas ensayando con tejidos y animales. La corriente eléctrica se puede aplicar directamente, a través de contactos en la piel, o de forma indirecta mediante un campo electromagnético de baja frecuencia –que genera campos eléctricos y corrientes en el interior del cuerpo-. La palabra *adecuada* es importante; los tejidos responden de muy diversa forma a diferentes señales eléctricas, en dependencia tanto del tejido particular considerado como de la señal aplicada.⁸

Aunque hay muchas otras aplicaciones reportadas, la más estudiada es la relacionada a las fracturas óseas. Si bien el mecanismo no está totalmente esclarecido, se sabe que la radiación estimula los procesos biológicos referentes a la formación del hueso y a la asimilación de implantes. Es norma usual emplear frecuencias entre 20 y 100 Hz con intensidades muy pequeñas, entre 0.5 y 8 mT, y duración de hasta 30 minutos. El tratamiento puede extenderse durante días o meses.

Pero junto a los reportes de ensayos en animales, aparecen otros muchos aplicados a las personas, a pesar de que no se ha demostrado a plenitud que los tratamientos sean siempre benéficos, y de que hay investigadores que alegan que la regeneración del hueso pudiera ocurrir de manera indeseable. Un artículo muy documentado, basado en ensayos en animales, publicado en 2003, concluye que “...sin conocer con precisión el mecanismo celular asociado a la respuesta de los tejidos a estas intervenciones, resultaría difícil e inefectivo implementar una terapia apropiada acorde a la prescripción clínica precisa”. Más adelante señala: “se requiere un esfuerzo en este sentido para lograr la suficiencia en la aplicación clínica”. Y al final de la publicación, en un intercambio con los árbitros, los propios autores advierten: “...utilizar esta tecnología de forma indiscriminada (sin prescripción y supervisión apropiada) puede causar efectos secundarios indeseados, e incluso dañinos”.¹¹

La radiación electromagnética de baja frecuencia no solo se aplica en los huesos. También en la cabeza, para supuestamente calmar los dolores o la ansiedad, o en cualquier otra parte del cuerpo con diversos fines. Existen equipos comerciales en los que se puede introducir el torso completo de una persona (figura 4).

Sin embargo, un reporte bastante extenso de la Universidad de Washington en 2004, firmado por H. Lai y

N.P. Singh¹² reporta que “... ratas expuestas a campos sinusoidales de 60 Hz por dos horas, a intensidades de 0.1-0.5 mT, mostraron incremento de la rotura de cadenas simples y dobles de ADN en las células del cerebro”. Tal resultado debiera indicarle a los magnetoterapeutas contemporáneos no aplicar indiscriminadamente campos de baja frecuencia cerca de la cabeza de los pacientes, al menos hasta tener mayor información sobre el tema. Si el efecto también se presentara en otro tipo de células –lo que es muy probable- al exponer los ovarios o los testículos a estas radiaciones se podría dañar el ADN de óvulos y espermatozoides. Como son entidades unicelulares, se incrementaría así la probabilidad de que el paciente llegue a procrear hijos con alguna anomalía, lo que, desde luego, no se sabrá de inmediato.



Figura 4. Equipo comercial moderno para radiaciones de baja frecuencia.

Conclusiones

A pesar de la inmensa cantidad de publicaciones y resúmenes acerca de los efectos de la radiación electromagnética en terapias de diversos tipos, el denominador común de las conclusiones parece ser ‘se necesitan más estudios’. Se reconoce la estimulación del crecimiento de las fracturas como algo comprobado, pero existen alertas indicando que la regeneración del hueso pudiera ocurrir de manera indeseable. Otros consideran que los beneficios no justifican su relativamente alto uso clínico en algunos lugares. Reportes acerca del daño en las cadenas de ADN de ratas sugieren una posible afectación a óvulos y espermatozoides si la radiación se aplica de forma indiscriminada. Los niveles de densidad de corriente inducida por la exposición a líneas de alta tensión y otras fuentes en la industria y áreas residenciales son, en casi todos los casos, bastante menores que los niveles medibles en el laboratorio que originan perturbaciones sobre las funciones biológicas. Este resultado tiende a desestimar cualquier posible influencia de los factores residenciales en la salud de las personas.

Referencias

1. Jamtvedt G., K. Thuve Dahm, A. Christie, R. H. Moe, E.

Haavardsholm, I. Holm, K. B Hagen, Physical therapy interventions for patients with osteoarthritis of the knee: An overview of systematic reviews, *Physical Therapy* vol. 88 Number 1, January (2008).

2. Vincent W., F. Andrasik and R. Sherman, Headache treatment with pulsing electromagnetic fields: A literature review, *Appl. Psychophysiol. Biofeedback* 32:191–207 (2007)

3. McCarthy CJ, Callaghan MJ, Oldham JA. Pulsed electromagnetic energy treatment offers no clinical benefit in reducing the pain of knee osteoarthritis: A systematic review. *BMC Musculoskeletal Disorders* 7:51, (2006)

4. Hulme JM, Robinson VA, de Bie RA, et al. Electromagnetic fields for the treatment of osteoarthritis. *Cochrane Database Syst Rev.* (1):CD003523, (2002)

5. Mollon B., V.da Silva, J. W. Busse, T. A. Einhorn and M.Bhandari, Electrical stimulation for long-bone fracture-healing: A meta-analysis of randomized controlled trials, *J Bone Joint Surg Am.*; 90: 2322-2330 (2008).

6. McNamee D.A., A.G. Legros, D.R. Krewski, Gerald Wisenberg, Frank S. Prato and Alex W. Thomas, A literature review: the cardiovascular effects of exposure to extremely low frequency electromagnetic fields; *Internat. Archives of Occupational and Environmental Health*, vol. 82: 919-1041 (2009)

7. Tenford T.S. e, Biological Interactions and Potential Health Effects of Extremely-Low-Frequency Magnetic Fields From Power Lines and other Common Sources. *Annu. Rev. Publ. Health* 13:173 (1992)

8. Solomon S., A Review of Mechanisms of Response to Pain Therapy: Why Voodoo Works; *Headache*, vol. 42:656-662 (2002)

9. Funk R.H.W, T. Monsees and N Ozkucur, Electromagnetic effects – From cell biology to medicine, *Progress in Histochemistry and Cytochemistry* 43, 177–264, (2009)

10. H.H. Hazen, Injuries Resulting from Irradiation in Beauty Shops, *American Journal of Roentgenology and Radium Therapy* vol. 23, No.4, 409-412 (1930).

11. E.Y.S. Chao and N. Inoue, Biophysical stimulation of bone fracture repair, regeneration and remodelling, *European Cells and Materials*, vol. 6, p.72-85, (2003).

12. H. Lai and N.P. Singh, Environmental Magnetic-Field-Induced DNA Strand Breaks in Brain Cells of the Rat, *Health Perspectives*, 112, 6, p.687-694, Mayo (2004).

Un estimado simple para los autovalores más pequeños de matrices simétricas

Augusto González

Instituto de Cibernética, Matemática y Física, Calle E 309, Vedado, Ciudad de La Habana; agonzale@icmf.inf.cu

Recibido el 2/05/10. Aprobado en versión final el 09/09/10

Sumario. Combinando la Teoría de Perturbaciones con el método de Kirzhnits y el denominado Principio de Mínima Sensitividad, se muestra que es posible, a través de un procedimiento muy simple, estimar los autovalores mas pequeños (o mas grandes) de matrices simétricas de elevada dimensión. Este resultado podría ser de gran interés para regularizar series perturbativas que aparecen en la Física como, por ejemplo, la serie de Moller-Plesset para calcular las energías de correlación en átomos o moléculas.

Abstract. A simple method for the estimation of the lowest (highest) eigenvalues of very large symmetric matrices is shown, which is based on the combination of Peturbation Theory, the Kirzhnits method, and the so called Principle of Minimal Sensitivity. The procedure could be employed in order to regularize perturbation series arising in Physics such as, for example, the Moller-Plesset series for the correlation energy of atoms or molecules.

Palabras clave. Teoría de matrices, 02.10.Yn, Mecánica Cuántica, 03.65.-w

1 Introducción

El estimado de algunos autovalores de matrices de dimensión relativamente grande es un problema que aparece con mucha frecuencia en diversos contextos. En la Mecánica Cuántica, por ejemplo, el operador de energía (el Hamiltoniano) se representa como una matriz en el espacio de Hilbert donde está definido. Aún cuando el espacio sea truncado y la matriz Hamiltoniana tenga dimensión finita, la dimensión toma usualmente valores extra grandes. En un problema de N partículas que pueden ocupar M estados, por ejemplo, la dimensión es del orden de $M!/N!/(M-N)!$. En un átomo pequeño como el Oxígeno de $N=8$ electrones, con sólo $M=25$ estados la dimensión es ya 10^6 . Sin embargo, a veces no es necesario conocer todos los autovalores, pues los mas bajos determinan muchas de las propiedades electrónicas, ópticas o de otra índole.

Para calcular algunos de los autovalores de una matriz extra grande simétrica se han desarrollado varias estrate-

gias, la mas conocida de las cuales es el algoritmo de Lanczos ¹, que requiere de una función que multiplique la matriz dada por vectores arbitrarios. En el presente trabajo mostramos un método que representa una economía notable con respecto al de Lanczos. A grosso modo podemos decir que basta la diagonal de la matriz y algunas filas para estimar los autovalores mas bajos. El procedimiento que se presenta se basa en tres pilares: la conocida Teoría de Perturbaciones ², la menos conocida formulación de Kirzhnits del problema de autovalores como ecuaciones de evolución ³ y el denominado Principio de Mínima Sensitividad ⁴, cuyo contenido es intuitivamente simple. En el trabajo ilustramos, con matrices de dimensión 1000, que la metodología propuesta arroja estimados razonables y simples.

2 Enunciado del problema

Sea $H=T+V$, donde T es una matriz diagonal cuyos elementos son todos distintos o, al menos, los mas peque-

ños son distintos. Sin pérdida de generalidad podemos asumir que están ordenados. La matriz V es simétrica. Asumiremos también que H no tiene una estructura de bloques, pues en ese caso podríamos trabajar con los bloques en vez de con toda la matriz.

Nos proponemos hallar estimados sencillos para los autovalores mas bajos de H , que denominaremos E_n , con $n=1,2,\dots$

3 La formulación de Kirzhnits

Escribamos $H(g)=T+g V$, donde g es real. Queremos estimar los autovalores de $H=H(1)$. Notar que $H(0)=T$. En un contexto de Mecánica Cuántica, Kirzhnits mostró³ que el problema de autovalores para $H(g)$:

$$H(g)u(g) = E_n(g)u(g), \quad (1)$$

donde hemos escrito explícitamente la dependencia con g de los autovalores y autovectores, es completamente equivalente al siguiente sistema de ecuaciones no lineales de evolución respecto al parámetro g :

$$\frac{dE_n(g)}{dg} = V_{nn}(g), \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dV_{nm}(g)}{dg} = & \sum_{k \neq n} \frac{V_{nk}(g)V_{km}(g)}{E_n(g) - E_k(g)} \\ & + \sum_{k \neq m} \frac{V_{nk}(g)V_{km}(g)}{E_m(g) - E_k(g)} \end{aligned} \quad (3)$$

siendo $V_{nm}(g) = u_n^t(g) V u_m(g)$. La demostración es muy simple. Tenemos la Ec. (1) y las relaciones de ortogonalidad, $u_n^t(g) \cdot u_m(g) = \delta_{nm}$, las cuales podemos derivar respecto del parámetro g , así como derivar $V_{nm}(g)$, para obtener (2) y (3).

Las ecuaciones de Kirzhnits permiten enunciar dos Lemmas que nos serán útiles mas abajo:

LEMA 1 (no cruzamiento): Los autovalores se conectan continuamente al evolucionar g .

Es decir, el primer elemento de T evoluciona continuamente hasta el autovalor mas bajo de H , etc. Rigurosamente, este Lema es consecuencia de que H no tiene estructura de bloques. En el lenguaje de la Mecánica Cuántica diríamos que trabajamos con una representación irreducible. En términos de las ecuaciones de Kirzhnits, los denominadores, $E_n(g)-E_k(g)$, hacen que cuando dos autovalores se acercan, los correspondientes V_{nn} y V_{kk} crecen con signos opuestos y dan lugar a la “repulsión” entre autovalores (Fig. 1).

La consecuencia de este Lema es que si nos interesan los autovalores mas bajos de $H(1)$ debemos seguir la evolución de los primeros elementos de T .

Por otro lado, la matriz $H(g)$ en la base formada por los autovectores de $H(g_0)$ toma la forma $H_{g0}(g)=T(g_0)+(g-g_0)V(g_0)$, donde $T(g_0)$ es una matriz diagonal cuyos elementos son los autovalores $E_n(g_0)$ y la matriz $V(g_0)$ tiene elementos $u_n(g_0)^t V u_m(g_0)$. Entonces:

LEMA 2: La familia de matrices $\{H_{g0}(g)\}$ es isoespectral con $H(g)$ para todo g .

En nuestro estimado, partiremos el intervalo $(0,1)$ en dos: $(0,g_0)$ y $(g_0,1)$. $T(g_0)$ y $V(g_0)$ los hallaremos por medio de la Teoría de Perturbaciones, mientras que a partir de g_0 seguiremos con $H_{g0}(g)$.

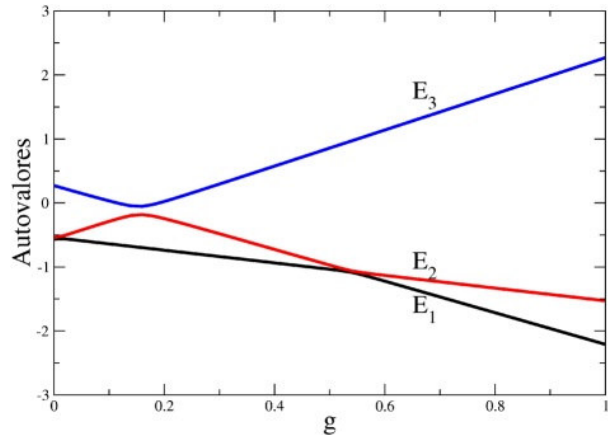


Figura 1. Ejemplo de repulsión entre los autovalores de una matriz de dimensión 3.

4 La teoría de perturbaciones

La teoría de perturbaciones busca la solución del problema de autovalores para $H(g)$ como una serie alrededor de $g=0$. Se conoce que estas son series asintóticas⁵, es decir, su radio de convergencia puede ser incluso cero, pero los primeros términos dan una buena aproximación en cierto intervalo de g . Escribiendo en la Ec. (1):

$$E_n(g) = E_n(0) + E_n^{(1)}g + E_n^{(2)}g^2 + \dots \quad (4)$$

$$u_n(g) = u_n(0) + u_n^{(1)}g + u_n^{(2)}g^2 + \dots, \quad (5)$$

e igualando potencias de g , resulta, hasta primer orden (TP1):

$$E_n^{(TP1)}(g) = E_n(0) + V_{nn}(0)g, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} V_{nm}^{(TP1)}(g) = & V_{nm}(0) + g \sum_{k \neq n} \frac{V_{nk}(0)V_{km}(0)}{E_n(0) - E_k(0)} \\ & + g \sum_{k \neq m} \frac{V_{nk}(0)V_{km}(0)}{E_m(0) - E_k(0)}. \end{aligned} \quad (7)$$

Mientras que, a segundo orden (TP2):

$$E_n^{(TP2)}(g) = E_n^{(TP1)}(g) + g^2 \sum_{k \neq n} \frac{V_{nk}(0)V_{kn}(0)}{E_n(0) - E_k(0)} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} V_{nm}^{(TP2)}(g) = & V_{nm}^{(TP1)}(g) \\ & + \frac{g^2}{2} \sum_{k \neq n} \frac{V_{nk}(0)V_{km}(0)(V_{nn}(0) - V_{kk}(0))}{(E_n(0) - E_k(0))^2} \\ & + \frac{g^2}{2} \frac{V_{nk}(0)a_{km} + a_{nk}V_{km}(0)}{E_n(0) - E_k(0)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{g^2}{2} \sum_{k \neq m} \frac{V_{nk}(0)V_{km}(0)(V_{mm}(0) - V_{kk}(0))}{(E_m(0) - E_k(0))^2} \\
& + \frac{g^2}{2} \frac{V_{nk}(0)a_{km} + a_{nk}V_{km}(0)}{E_m(0) - E_k(0)}, \quad (9)
\end{aligned}$$

donde a_{nm} es, por definición, la expresión que multiplica a g en la Ec. (7). En la Fig. 2 se muestra el comportamiento típico de TP1 y TP2 para el autovalor mas bajo de una matriz de dimensión 1000.

5 La metodología propuesta

Consideremos el menor de $H(g)$ que contiene los α primeros elementos de T . Si diagonalizamos este menor y tomamos su autovalor mas bajo obtendremos una cota superior para $E_l(g)$. Este es un teorema del Algebra de matrices, que en la Mecánica Cuántica se conoce como Principio Variacional. Este estimado puede, sin embargo, ser muy malo, ya que sólo depende de un menor de dimensión α y no de toda la matriz.

Por otro lado, supóngase que evolucionamos inicialmente hasta g_0 siguiendo la Teoría de Perturbaciones. Y a partir de ahí tomamos el menor de $H_{g_0}(g)$, al que denominaremos $h_{g_0}(g)$, que contiene los α primeros elementos de $T(g_0)$. El caracter variacional se pierde ya que la evolución inicial es aproximada, pero $h_{g_0}(g)$ contiene mas información de la matriz inicial. En TP1, por ejemplo, $h_{g_0}(g)$ depende de T y de las primeras α filas de V . En TP2 muchos mas términos de V entran en el cálculo, pero el costo computacional es muy inferior al del método de Lanczos ya que el menor $h_{g_0}(g)$ tiene dimensión reducida y se calcula una sola vez.

En resumen, lo que se propone es lo siguiente: Calculamos por TP el menor, $h_{g_0}(g)$, de la matriz $H_{g_0}(g)$ que contiene los α primeros elementos de $T(g_0)$. El estimado de los primeros autovalores, $E_n(g)$, resulta de diagonalizar $h_{g_0}(g)$. Los estimados para los autovalores, ε_n , quedan dependientes de dos parámetros: g_0 y α . g_0 se escoge suficientemente pequeño para que TP1 o TP2 sean válidas. Con respecto a α utilizaremos el

Principio de Mínima Sensibilidad (PMS): α es un parámetro del cual los autovalores exactos no deben depender. El mejor estimado es el que evidencie poca sensibilidad a este parámetro, es decir: $d\varepsilon_n/d\alpha=0$.

El PMS ha sido utilizado otras veces para controlar series perturbativas^{4,6}.

6 Ejemplos numéricos

Para probar la generalidad del método se diagonalizaron varias matrices de dimensión 1000. Los elementos fueron escogidos aleatoriamente, de forma que las matrices son completamente independientes unas de otras. T tiene elementos aleatorios con distribución uniforme entre 1 y 30. La matriz V se construyó simétrica, con elementos

aleatorios distribuidos uniformemente entre -4 y 4.

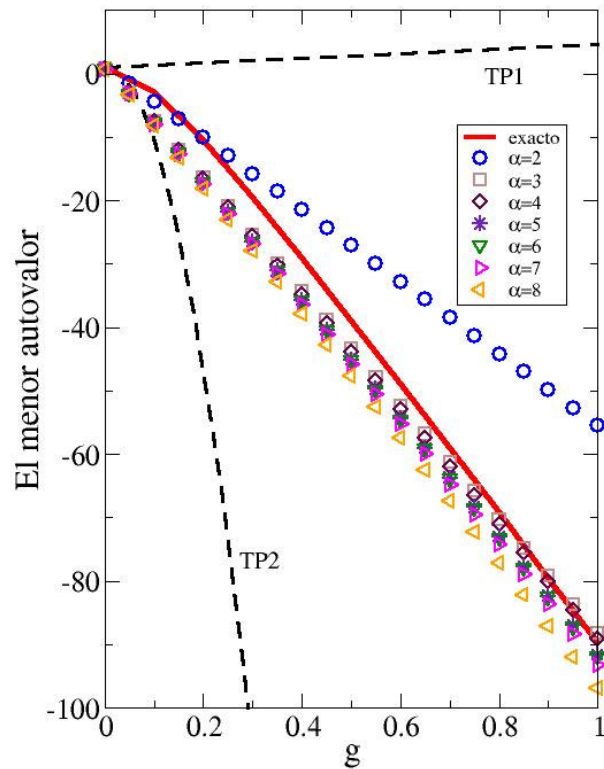


Figura 2. El menor autovalor de una matriz simétrica de dimensión 1000. En línea roja continua se grafica el autovalor exacto, los valores arrojados por TP1 y TP2 se muestran en línea negra discontinua, mientras que TP2 corregida, con $1 < \alpha < 9$, se representa por símbolos. Símbolos superpuestos corresponden a buenos estimados, de acuerdo con el PMS.

La Fig. 2 muestra los resultados para una de estas matrices. Tomamos $g_0=0.005$ y utilizamos las expresiones de TP2, Ecs. (8) y (9), para construir el menor $h_{g_0}(g)$ de dimensión α que debemos diagonalizar. Con $\alpha=2$ (círculos azules) el estimado es malo y exhibe una alta sensibilidad, como se puede ver si comparamos con $\alpha=3$ (cuadrados). Cuando $\alpha=3$ y 4, los estimados son casi indistinguibles en $g=1$, como lo son las curvas con $\alpha=5$ y 6. Los estimados que surgen son -89.07 y -91.63, que se comparan muy favorablemente con el resultado exacto -89.65.

Aquí debemos hacer un comentario sobre el parámetro g_0 . Si extendemos TP hasta un g_0 demasiado grande obtenemos resultados sin sentido, es decir, por debajo de TP2, aun con $\alpha=1$ o 2. Redujimos g_0 hasta que los estimados con $1 < \alpha < 10$ tuvieran sentido y ahí aplicamos el PMS. Una reducción posterior de g_0 hace necesario incrementar α y por tanto encarece computacionalmente el estimado.

7 Conclusiones

Podemos resumir el método propuesto en el presente

trabajo de la siguiente manera. Utilizando un menor de H podemos obtener una cota superior para el autovalor mas pequeño de una matriz simétrica. En particular, TP1 es una cota que surge de un menor de dimensión uno. Podemos mejorar notablemente este estimado si inicialmente evolucionamos por medio de TP1 o TP2 hasta g_0 y utilizamos un menor de H_{g_0} . El carácter variacional se pierde pues la evolución inicial es aproximada, pero el menor construido tiene mas información de la matriz inicial. La dimensión del menor, α , aparece como un parámetro adicional. El PMS nos dice que el mejor estimado para el autovalor es aquel que muestre poca sensibilidad a α . Demostramos, en ejemplos de juguete, es cierto, que basta $\alpha < 10$ para estimar con errores del orden del 2 % el autovalor mas bajo. Razonamientos análogos pueden hacerse para el mayor autovalor o para un conjunto de autovalores.

El método pudiera resultar muy interesante en problemas físicos, donde el operador Hamiltoniano en un subespacio finito del espacio de Hilbert tiene forma de matriz, cuya dimensión se hace, con mucha frecuencia, excesivamente grande. Un problema al que lo aplicaremos es a corregir o controlar la serie de Moller-Plesset⁷ para calcular la energía de correlación en átomos o moléculas. Igualmente interesante podría ser su uso en matrices extra grandes que aparecen en el tratamiento masivo de datos y para las cuales se están desarrollando métodos basados en muestreo aleatorio⁸.

Los resultados del presente trabajo pueden generalizarse a matrices hermíticas y también al caso en que T tiene espectro degenerado. En este último caso hay que resolver primero la degeneración utilizando teoría de perturbaciones.

Agradecimientos

El autor agradece a los participantes del Seminario de Física Teórica del ICIMAF por los comentarios críticos y sugerencias. El trabajo recibió apoyo del Programa Nacional de Ciencias Básicas (Cuba) y de la Red Caribeña de Mecánica Cuántica, Partículas y Campos (ICTP).

Referencias

1. J.K. Cullum and R.A. Willoughby, "Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computations" (Birkhauser, Stuttgart, 1985).
2. L.D. Landau y E.M. Lifshits, "Mecánica Cuántica, Teoría no relativista" (Mir, Moscu, 1967).
3. D.A. Kirzhnits and N.Zh. Takibaev, JETP Lett. 23, 323 (1976); Sov. J. Nucl. Phys. 25, 370 (1977); D.A. Kirzhnits, G.Yu. Kryuchkov and N.Zh. Takibaev, Fiz. Elem. Chast. Atom. Yadra 10, 741 (1979).
4. P.M. Stevenson, "Optimized perturbation theory", Phys. Rev. D 23, 2916-2944 (1981).
5. M.V. Fedoriuk, "Asintotica de integrales y series" (Nauka, Novosibirsk, 1987).
6. A. Gonzalez, J.D. Serna, R. Capote, G. Avendaño, "Higher Landau levels contribution to the energy of interacting electrons in a quantum dot" Physica E 30, 134-137 (2005).
7. M.L. Leininger, W.D. Allen, H.F. Schaefer, C.D. Sherrill, "Is Møller-Plesset Perturbation Theory a Convergent *Ab Initio* Method?", J. Chem. Phys. 112, 9213-9222 (2000).
8. N. Halko, P.G. Martinsson, and J.A. Tropp, "Finding structure with randomness: stochastic algorithms for constructing approximate matrix decompositions", arXiv.org : 0909.4061, ACM Report 2009-5, Caltech, Sep. (2009).

Dispersión dependiente del espín de paquetes de ondas de huecos en hilos cuánticos

R. Cuan, L. Diago-Cisneros^a

Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba. rcuan@fises.fisica.uh.cu,

a) Departamento de Física Aplicada, Facultad de Física, Universidad de La Habana. Cuba.
ldiago@fisica.uh.cu.

Recibido el 25/05/10. Aprobado en versión final el 08/09/10.

Sumario. Se estudia la dispersión de un paquete de huecos en el régimen de bandas desacopladas, en presencia de interacción espín-órbita tipo Rashba, en un sistema semiconductor cuasi-unidimensional. Para la descripción de la evolución temporal de paquetes de onda gaussianos de huecos espín-polarizados, bajo acoplamiento espín-órbita tipo Rashba, usamos el método de diferencias finitas. Tal como esperábamos, se observa el desdoblamiento de los coeficientes de transmisión, respecto del caso en que no hay efecto Rashba. En este límite, nuestros resultados coinciden con las predicciones teóricas ampliamente conocidas. Se verifica la regla probabilística que deben satisfacer los coeficientes de dispersión resueltos por el espín. Mostramos el fenómeno de precesión del espín a través de la simulación de la variación de sus componentes. Adicionalmente se muestra la evolución temporal del proceso de dispersión del paquete de huecos, bajo efecto Rashba para casos particulares de la energía incidente.

Abstract. We study scattering processes for holes, in the presence of Rashba spin orbit interaction, through quasi-one-dimensional semiconductor systems in the absence of band mixing. The corresponding Schrödinger equation was numerically solved by finite differences method describing the holes with a spin-polarized Gaussian wave-packet. For finite Rashba effect, we have obtained a different behavior of the kinetic coefficients as expected. For the case when Rashba coupling is disregarded, our results agree with widely known theoretical predictions. Spin-resolved dispersion coefficients follow the standard probabilistic rule. The spin vector precession phenomenon was simulated, *via* the analysis of its components variation. In addition we show a time-line of the dispersion process under Rashba effect for particular cases of the incoming energy.

Palabras clave. spin-orbit coupling 71.70.Ej, spin polarized transport in semiconductors 72.25.Dc, spin field effect transistors 85.75.Hh.

1 Introducción

El reciente interés en el espín del electrón y su manipulación ha abierto un campo de investigación de frontera en las nanociencias, denominado Espintrónica.

La inyección de electrones espín-polarizados en semiconductores, fue propuesta en el estudio del tunelaje usando electrodos ferromagnéticos¹. Sin embargo, no fue hasta 1992 que se observó el tunelamiento de electrones

espín-polarizados de un ferromagnético (*Ni*) a un semiconductor (*GaAs*)², comprobándose que la inyección de espín en semiconductores era en efecto posible. En 1999 fue demostrado que los electrones espín-polarizados pueden mantener su coherencia a escalas de tiempos de nanosegundos en el *GaAs*³ lo que implica desplazamientos del orden de un centenar de micras.

Uno de los mecanismos físicos de mayor interés, y, recurrentes para la manipulación de las corrientes de

electrones con espines polarizados, es el acoplamiento del momento magnético intrínseco de los electrones con su grado de libertad traslacional. En 1984, Y. A. Bychkov y E.I. Rashba⁴ establecieron un modelo que describe apropiadamente el acoplamiento mencionado, esto es, la interacción espín-órbita (SOI: *spin-orbit interaction*, en inglés), que tiene su origen en la asimetría de inversión estructural (SIA: *structure inversion asymmetry*, en inglés). Este fenómeno es ampliamente conocido como "efecto Rashba", y es el responsable del desdoblamiento en el vector de onda de los estados de espín, en gases electrónicos bidimensionales, confinados por potenciales con un gradiente finito en su perfil.

Entre las formas para crear gases cuasi-bidimensionales (Q2D: *quasi-two-dimensional*, en inglés), se utiliza el *dopaje modulado*. Una vez que las impurezas aceptoras, de Si liberan huecos en la capa de AlAs, (vea Fig.1(a)), estos migran hacia el material intrínseco (GaAs), cuyo borde de la banda de valencia, se encuentra más bajo en energía respecto del material dopado (vea Fig.1(b)). Como resultado, tendremos un potencial triangular que confina al gas Q2D de huecos en la dirección z. Por otro lado, las cargas desequilibradas remanentes en el material dopado, son fuente de un campo eléctrico efectivo externo $\vec{F}$, colineal con el eje z (vea Fig.1(b)). Este se deriva de la SIA y se Lorentz transforma en un campo magnético efectivo⁵ $\vec{B}_{\text{eff}}$. El campo $\vec{B}_{\text{eff}} \sim \alpha[\vec{k} \times \vec{F}]$, aparece como efecto relativista sobre un portador de carga con vector de onda $\vec{k}$, moviéndose en el campo $\vec{F}$, producto del acoplamiento SOI, y con independencia de la velocidad de los portadores en el material⁶. La acción $\vec{B}_{\text{eff}}$, sobre el espín de los portadores de carga confinados -que es menos obvia-, es en esencia el efecto SOI tipo Rashba (SOI-R), cuya fortaleza se representa por α -que es una constante de acoplamiento dependiente del material-, conocida como parámetro de Rashba⁵.

Algunos autores coinciden en opinar que, restringir la distribución angular de los portadores a un canal cuasi-unidimensional (Q1D: *quasi-one-dimensional*, en inglés), lleva a mejores resultados en la modulación de las corrientes de electrones con espín polarizado⁷. Muy recientemente, G. Bonfanti y L. Diago-Cisneros, aplicaron la inecuación de Heisenberg de tiempo y energía, al estudio de la evolución temporal de un paquete electrónico en un canal Q1D con SOI-R⁸, simulando un transistor de efecto de campo de espín⁹ (SFET: *spin field effect transistor*, en inglés).

El modelo SOI-R para sistema Q2D de electrones está bien establecido en la literatura. Para sistemas Q-2D de huecos la situación es más complicada por la degeneración cuádruple de los estados Γ_8 de valencia⁵. En 2005 A. Wong y F. Mireles¹⁰, utilizando el formalismo de la teoría $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ de masa efectiva dentro de la aproximación de la función envolvente y los modelos de Kane y Kohn-Luttinger extendido, obtuvieron la forma explícita de los

hamiltonianos que describen el SOI-R en huecos. En el caso de los huecos el fuerte acoplamiento SOI y la mezcla de bandas, implican un tiempo de relajación del espín más corto con respecto a los electrones, que puede ser compensado por una corta longitud de precesión, es decir, una SOI-R más eficiente¹¹.

Se han reportado aplicaciones importantes de los huecos en la Espintrónica, sin embargo son pocos los estudios dedicados al transporte cuántico en presencia de interacción espín-órbita tipo Rashba. El propósito de este trabajo, es la simulación de los procesos dispersivos de paquetes de onda de huecos espín-polarizados, bajo SOI-R, y el análisis del comportamiento de los coeficientes de dispersión en sistemas Q1D.

Las partes restantes de este trabajo se han organizado como sigue: En la sección 2 se presenta el sistema físico y el experimento ideal que se ha visualizado. Más adelante se presenta brevemente el formalismo teórico y el método numérico que se va a implementar para el estudio de la dispersión del paquete de huecos. Finalmente, la sección 3 está dedicada a las conclusiones.

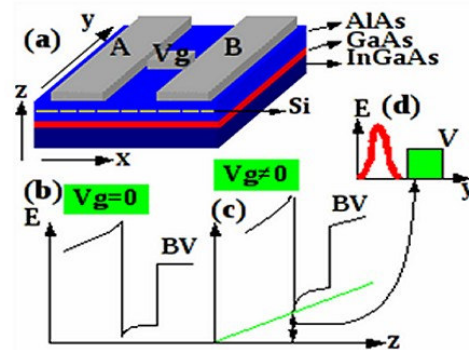


Figura 1. (a) Sistema físico. (b) Esquema del perfil de la banda de valencia. (c) Modificación del perfil de la banda de valencia en la zona del electrodo Vg. (d) *Gedanken experiment*.

2 Desarrollo teórico

2.1 Sistema Físico. Considérese una heteroestructura semiconductor III-V donde uno de sus compuestos se ha dopado tipo p, i.e. (Si)AlAs/GaAs/InGaAs (ver Fig.1 (a)). Un esquema del perfil de la banda de valencia (BV) se muestra en la Fig.1 (b). En el mínimo de energía que se forma debido al dopaje (interfaz de la heterojuntura AlAs/GaAs) queda confinado un gas de huecos Q2D en la dirección de crecimiento, dirección z, pero libre en el plano perpendicular [xy]. Para llevar este sistema a un gas de huecos cuasi-unidimensional (Q1DHG: *quasi-one-dimensional hole gas*, en inglés) se colocan dos barras metálicas A y B (potenciales repulsivos) sobre la heteroestructura, de manera que los huecos queden confinados en la dirección x (ver Fig.1 (a)). Tendremos entonces un sistema tipo hilo cuántico a lo largo de la dirección y (dirección de movimiento) cuya sección transversal se encuentra en el plano [xz]^{12,13,14}.

Si a la mitad del sistema se coloca un tercer electrodo

Vg (ver Fig.1 (a)), el campo eléctrico modificará localmente el perfil de la banda de valencia como se muestra en la Fig.1 (c), de manera que los huecos encuentran un obstáculo dispersor, en su travesía a lo largo del hilo cuántico. En el presente estudio, simulamos el efecto de la manipulación electrostática (voltaje de compuerta Vg) del parámetro de Rashba, a través de una barrera de potencial estacionario (ver Fig.1 (d)) en la dirección de movimiento⁸.

En términos generales, cualquier modelo SOI, se puede derivar de la ecuación de Dirac tomando en cuenta los efectos relativistas hasta el orden $(v/c)^2$. Tal aproximación, conduce al término de Pauli que se describe por el hamiltoniano SOI^{5,15}:

$$\hat{H}_{\text{SOI}} = \frac{\hbar}{(2m_0c)^2} \hat{\sigma} \cdot (\nabla V(r) \times \hat{p}), \quad (1)$$

donde m_0 es la masa del electrón libre, $V(r)$ es el potencial coulombiano del corazón atómico, considerando que la partícula es el electrón ligado al átomo de hidrógeno, σ es el vector de las matrices de Pauli y $\hat{p}$ es el operador momentum. La ec.(1), representa la forma analítica más genérica de la SOI atómica⁵. Al llevar esta aproximación a un sólido cristalino constituido por átomos, llegamos a un acoplamiento SOI “efectivo” debido a la SIA, en el caso de los semiconductores tipo zincblenda y wurtzita.

La SOI-R es consecuencia de la asimetría del potencial de confinamiento debido al dopaje en la heteroestructura (ver Fig.1 (b) y (c)), lo que implica un gradiente de potencial distinto de cero -genéricamente expresado en la ec.(1)-, en la dirección z a lo largo de todo el hilo cuántico, siendo más fuerte en la zona donde se encuentra el electrodo Vg (ver Fig.1 (c)). El confinamiento debido a las barras metálicas A y B podemos considerarlo simétrico (parabólico o cuadrado), por lo que no constituye fuente de SOI-R¹².

En resumen, los huecos se moverán en un hilo cuántico (canal Q1D) bajo SOI-R a lo largo de la dirección y , siendo adicionalmente dispersados por un obstáculo durante su travesía a través del canal Q1D (ver Fig.1 (d)). Para modelar este sistema físico, que se corresponde a un SFET tipo Datta-Das⁹, proponemos el siguiente *gedanken experiment*: simulamos paquetes de ondas gaussianos de huecos -en régimen de bandas desacopladas-, en el fondo de un pozo cuántico infinito de longitud L (dirección y) con $\alpha = 0$, que son emitidos por una fuente y posteriormente inyectados con cierta polarización del espín, sin considerar explícitamente la fuente emisora y el mecanismo de inyección de los paquetes espín-polarizados^{8,16}. A continuación, modelamos la propagación y posterior incidencia de paquetes QIDHG espín-polarizados, sobre una barrera de potencial estacionario V , de espesor W con $\alpha \neq 0$, que dispersa la corriente de probabilidad de flujo incidente. La intensidad de la SOI-R (valor de α), se manipula electrostáticamente mediante el electrodo Vg^{17,18}.

2.2 Modelo teórico. Para la descripción de la dinámica de los huecos usaremos el modelo $\kappa\mathbf{p}$ de Kohn-

Luttinger (KL) despreciando la mezcla de huecos (vector de onda transversal $\kappa_T = 0$)¹⁹:

$$\hat{H}_{\text{KL}}^{\text{hh}} = B_{\text{hh}} \hat{k}_y^2 + V(y) \quad \hat{H}_{\text{KL}}^{\text{lh}} = B_{\text{lh}} \hat{k}_y^2 + V(y), \quad (2)$$

donde $B_{\text{hh}} = \frac{\hbar^2}{2m_0}(\gamma_1 + 2\gamma_2)$, $B_{\text{lh}} = \frac{\hbar^2}{2m_0}(\gamma_1 - 2\gamma_2)$ y $V(y)$

es el potencial estacionario de interacción en la dirección de movimiento (barrera de potencial en la Fig.1 (d)).

La parte correspondiente a la SOI-R en el caso de huecos ligeros y pesados la derivamos a partir de los términos obtenidos por Wong y Mireles¹⁰:

$$\hat{H}_{\text{R}}^{\text{hh}} = -i\alpha_{\text{hh}} \left[\frac{\hat{k}_-^2}{\hat{k}_+} \sigma_+ - \frac{\hat{k}_+^2}{\hat{k}_-} \sigma_- \right] - i\beta_{\text{hh}} \left[\hat{k}_-^3 \sigma_+ - \hat{k}_+^3 \sigma_- \right],$$

$$\hat{H}_{\text{R}}^{\text{lh}} = i\alpha_{\text{lh}} \left[\hat{k}_- \sigma_+ - \hat{k}_+ \sigma_- \right] \text{ con: } \begin{cases} \hat{k}_{\pm} = (\hat{k}_x \pm i\hat{k}_y) \\ \sigma_{\pm} = \frac{1}{2}(\sigma_x \pm i\sigma_y) \end{cases}.$$

Tomando la aproximación para altas concentraciones¹⁰ (para $n \geq 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ el término lineal en $\hat{k}$ es dominante en $\hat{H}_{\text{R}}^{\text{hh}}$) las expresiones anteriores llevadas al caso Q1D quedan:

$$\hat{H}_{\text{R}}^{\text{hh}} = \alpha_{\text{hh}} \sigma_x \hat{k}_y \quad \hat{H}_{\text{R}}^{\text{lh}} = \alpha_{\text{lh}} \sigma_x \hat{k}_y. \quad (3)$$

El parámetro α , además de depender del material, es diferente para cada especie de huecos¹⁰.

El hamiltoniano total para huecos pesados y ligeros estará dado entonces por:

$$\hat{H}^{\text{hh/lh}} = \begin{pmatrix} B_{\text{hh/lh}} \hat{k}_y^2 + V(y) & \alpha_{\text{hh/lh}} \hat{k}_y \\ \alpha_{\text{hh/lh}} \hat{k}_y & B_{\text{hh/lh}} \hat{k}_y^2 + V(y) \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Nótese que ambos hamiltonianos tienen la misma forma por lo que en lo adelante obviaremos los índices hh/lh.

En la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$\hat{H} |\Psi(y, t)\rangle = \frac{i\hbar \partial}{\partial t} |\Psi(y, t)\rangle, \quad (5)$$

donde $|\Psi(y, t)\rangle$ es un espinor de la forma

$$|\Psi(y, t)\rangle = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}, \quad (6)$$

el hamiltoniano $\hat{H}$ no depende explícitamente del tiempo, por tanto la ecuación de evolución temporal es:

$$|\Psi(y, t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}} |\Psi(y, t_0)\rangle. \quad (7)$$

Procedemos ahora a resolver el sistema de ecuaciones en diferencias finitas.

2.3 Ecuación de Shrödinger en diferencias finitas. Para pasar a diferencias finitas, discretizamos los términos de la ecuación de onda. La ecuación de evolución temporal (10) toma la forma:

$$\Psi_j^{n+1} = e^{-\frac{i}{\hbar} \delta t H_j^n} \Psi_j^n, \quad (8)$$

con $y \rightarrow j\delta y$ y $t \rightarrow n\delta t$ para todo $j = 0, 1, 2, \dots, J$ y $n = 0, 1, 2, \dots, N$ donde δy y δt representan el ancho de las particiones, siendo J y N el número total de particiones en el espacio y tiempo, respectivamente. Sustituimos

el operador de evolución temporal por la aproximación de Cayley²⁰:

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\delta t H_j^n} \approx \left(\frac{2}{I_2 + \frac{i}{2} \frac{\delta t}{\hbar} H_j^n} - I_2 \right), \quad (9)$$

siendo I_2 la matriz identidad (2x2). Sustituyendo la expresión (12) en (11) tenemos:

$$\Psi_j^{n+1} = \frac{2}{I_2 + \frac{i}{2} \frac{\delta t}{\hbar} H_j^n} \Psi_j^n - \Psi_j^n. \quad (10)$$

Reescribamos la expresión anterior como:

$$\Psi_j^{n+1} = \Phi_j^{n+1} - \Psi_j^n, \quad (11)$$

donde hemos definido la función auxiliar Φ_j^{n+1} como:

$$\Phi_j^{n+1} = \frac{2}{I_2 + \frac{i}{2} \frac{\delta t}{\hbar} H_j^n} \Psi_j^n. \quad (12)$$

La expresión (11) significa que teniendo Ψ_j^n (Ψ_j^0 es la condición inicial en diferencias finitas) y calculando la función auxiliar Φ_j^{n+1} , podemos obtener la función de onda en el instante posterior Ψ_j^{n+1} .

Para calcular Φ_j^{n+1} reescribamos (12) como:

$$2 \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}_j^{n+1} = \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix}_j^{n+1} + \frac{i\delta t}{2\hbar} H_j^n \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix}_j^{n+1}. \quad (13)$$

Puesto que el hamiltoniano del sistema (4) no es diagonal, la expresión (13) supone un sistema de ecuaciones acopladas en las variables Φ_1 y Φ_2 debido a la SOI-R. Para desacoplar el sistema proponemos el cambio de variables:

$$\Upsilon_j^{n+1} = U \Phi_j^{n+1} \text{ con : } U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}. \quad (14)$$

Sustituyendo en (13) y premultiplicando por U queda:

$$2U\Psi_j^n = U U^\dagger \Upsilon_j^{n+1} + \frac{i\delta t}{2\hbar} U H_j^n U^\dagger \Upsilon_j^{n+1}. \quad (15)$$

Teniendo en cuenta que $U U^\dagger = I_2$ y

$$U H_j^n U^\dagger = \begin{pmatrix} B\hat{k}_y^2 + V + \alpha\hat{k}_y & 0 \\ 0 & B\hat{k}_y^2 + V - \alpha\hat{k}_y \end{pmatrix}_j,$$

podemos escribir el sistema de ecuaciones (13), ahora desacoplado en la nueva variable, esto es:

$$\sqrt{2}(\Psi_1 + \Psi_2)_j^n = \Upsilon_{1j}^{n+1} + \frac{i\delta t}{2\hbar} \left\{ -B \left[\frac{\partial^2 \Upsilon_1}{\partial y^2} \right]_j^{n+1} + V_j^n \Upsilon_{1j}^{n+1} - i\alpha \left[\frac{\partial}{\partial y} \Upsilon_1 \right]_j^{n+1} \right\}, \quad (16)$$

$$\sqrt{2}(\Psi_1 - \Psi_2)_j^n = \Upsilon_{2j}^{n+1} + \frac{i\delta t}{2\hbar} \left\{ -B \left[\frac{\partial^2 \Upsilon_2}{\partial y^2} \right]_j^{n+1} + V_j^n \Upsilon_{2j}^{n+1} + i\alpha \left[\frac{\partial}{\partial y} \Upsilon_2 \right]_j^{n+1} \right\}. \quad (17)$$

Se ha sustituido la forma explícita del operador cuasimomentum $\hat{k}_y = -i\frac{\partial}{\partial y}$. Las expresiones entre corchetes, representan los operadores diferenciales en diferencias finitas que se pueden obtener desarrollando en serie de Taylor Υ en un entorno de $j+1$ y $j-1$, sumando o restando convenientemente y despreciando los términos mayores que δy^2 :

$$\left[\frac{\partial^2 \Upsilon_{1,2}}{\partial y^2} \right]_j^{n+1} = \frac{1}{\delta y^2} (\Upsilon_{1,2(j+1)}^{n+1} + \Upsilon_{1,2(j-1)}^{n+1} - 2\Upsilon_{1,2j}^{n+1}) \quad (18a)$$

$$\left[\frac{\partial \Upsilon_{1,2}}{\partial y} \right]_j^{n+1} = \frac{1}{\delta y} (\Upsilon_{1,2(j+1)}^{n+1} - \Upsilon_{1,2j}^{n+1}). \quad (18b)$$

Las ecuaciones diferenciales (16)-(17) se transforman, con ayuda de (18), en ecuaciones algebraicas recurrentes. Es fácil obtener Υ_{j+1}^{n+1} en función de Υ_j^{n+1} y Ψ_j^{n+1} teniendo en cuenta que $\Psi_0^n = 0$ es una de las condiciones de frontera de la caja infinita donde se encuentra el sistema y $\Upsilon_0^{n+1} = 0$ de las expresiones (12) y (14). Conociendo $\Upsilon_j^{n+1} \forall j$ podemos recuperar Φ_j^{n+1} con la transformación inversa $U^\dagger$ y hacer evolucionar el sistema a partir de (11).

2.4 Resultados numéricos. Considerando que tenemos –por cada especie de huecos–, una ecuación algebraica recurrente para cada componente del espinor $|\Psi(y, t)\rangle$, es posible evaluarlas por separado.

Si definimos ξ como el vector de polarización, para las condiciones iniciales y de frontera en la caja de dimensión L tendremos lo siguiente:

$$|\Psi(y, 0)\rangle = \sqrt{\frac{2\pi}{\Delta y}} e^{\frac{(y-y_0)^2}{2\Delta y^2}} e^{ik_y(y-y_0)} \xi \quad (19)$$

$$|\Psi(0, t)\rangle = |\Psi(L, t)\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (20)$$

Con las expresiones en diferencias de las condiciones (19)-(20), aplicadas a las ecuaciones (16)-(17) y posteriormente a (11), encontramos entonces el espinor Ψ_j^n para todo tiempo y posición, que no es más que la solución del problema planteado.

Los resultados que mostramos a continuación corresponden al caso de huecos pesados para una concentración $n_s = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ lo que equivale a un valor de $\alpha_{hh} = 0.4 \text{ eV}\text{\AA}$, este valor depende en general de la concentración de portadores y del voltaje aplicado en V_g . El caso de huecos ligeros exhibe un comportamiento similar, menos

marcado por la SOI-R debido a que $\alpha_{lh}=0.0019 \text{ eV\AA}$ a la misma concentración y no lo mostramos en el presente artículo. De tomarse otro valor del parámetro de Rashba, se declara en la figura correspondiente. Los restantes parámetros usados son: espesor de la barrera $W = 15 \text{ \AA}$, potencial de la barrera $V = 0.3 \text{ eV}$ –lo asumimos arbitrariamente⁸–, longitud del sistema $L=1200 \text{ \AA}$, y polarización del paquete incidente $\xi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$.

Para el caso de un flujo de partículas –donde no se ha considerado el espín–, que se propaga desde el infinito con energía E , interactuando posteriormente con una barrera de potencial rectangular V , el coeficiente de transmisión se obtiene como¹⁵:

$$D(E) = \begin{cases} \left[1 + \frac{V^2}{4E(E-V)} \sin^2(2ka) \right]^{-1} & (E > V) \\ \left[1 + \frac{V^2}{4E(V-E)} \sinh^2(2ka) \right]^{-1} & (E < V) \end{cases}, \quad (21)$$

$$\text{donde } k = (2m|E-V|/\hbar)^{1/2}.$$

Por otro lado en nuestro modelo, los coeficientes de transmisión (D) y reflexión (R) para cada componente del paquete (Ψ_1 y Ψ_2) son calculados a partir de las expresiones:

$$D_{1,2} = \frac{\int_{x_R+W}^L |\Psi_{1,2}(x, t=\infty)|^2 dx}{\int_0^L |\Psi_1(x, t=0)|^2 + |\Psi_2(x, t=0)|^2 dx}, \quad (22)$$

$$R_{1,2} = \frac{\int_0^{x_R} |\Psi_{1,2}(x, t=\infty)|^2 dx}{\int_0^L |\Psi_1(x, t=0)|^2 + |\Psi_2(x, t=0)|^2 dx}, \quad (23)$$

donde $t = \infty$ implica considerar un tiempo tal que, el paquete se haya alejado suficientemente de la barrera.

En aras de validar nuestro modelo en el límite cuando no existe SOI-R ($\alpha = 0$), hacemos una comparación en la Fig.2, entre los coeficientes de transmisión (21), caso: analítico (línea continua amarilla) y (22), caso: numérico (línea discontinua negra), donde las expresiones correspondientes han sido evaluadas en el límite de $\alpha = 0$. Se puede observar, que nuestros resultados ajustan bien al caso descrito por (21), el rango seleccionado de parámetros. Si consideramos ahora $\alpha \neq 0$, podemos observar que el coeficiente de transmisión se comporta diferente para cada componente del espinor (6): D_1 corresponde a la componente Ψ_1 (línea continua roja) y D_2 corresponde a la componente Ψ_2 (línea continua azul). Esto sólo puede ser causado por el desdoblamiento en el vector de onda de los estados de espín, y no debe ser interpretado como un proceso de filtro de espín del potencial dispersor bajo SOI-R. El *gedanken experiment* que analizamos, no presupone rupturas de simetrías para condicionar el mencionado efecto. Por otro lado, sobre

bases generales, se conoce que $\Psi_1 \neq \Psi_2$ bajo $\alpha \neq 0$,²¹ por tanto en nuestro caso es de esperar que $D_1 \neq D_2$, en el rango analizado de la energía incidente. Aunque no lo mostramos aquí, hemos observado que el mismo comportamiento, se evidencia para los coeficientes de reflexión ($R_1 \neq R_2$), bajo otros valores de α . Es importante señalar que $D_{1,2}$ y $R_{1,2}$ fueron calculadas independientemente a partir de (22) y (23), respectivamente –y como era de esperar–, comprobamos que satisfacen correctamente la regla probabilística $D_1 + D_2 + R_1 + R_2 \equiv 1$, como reflejo de la ley de conservación del flujo de probabilidades.

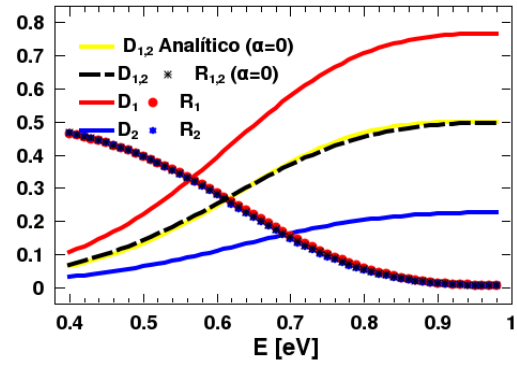


Figura 2. Coeficientes de transmisión $D_{1,2}$ y reflexión $R_{1,2}$ en función de la energía E del paquete incidente para cada componente (Ψ_1 y Ψ_2) del espinor, con $W = 15 \text{ \AA}$, $V = 0.3 \text{ eV}$, $L = 1200 \text{ \AA}$, $\xi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$.

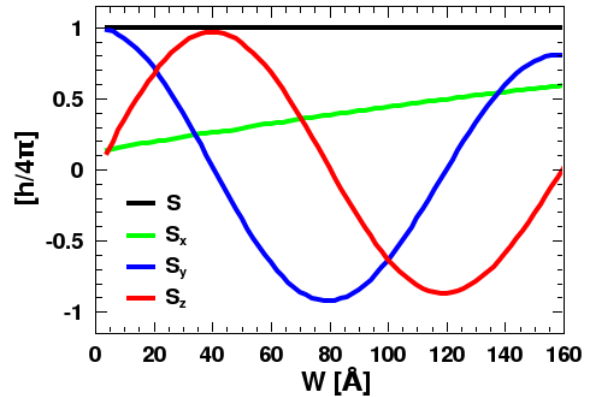


Figura 3. Valor esperado de las componentes del espín en función del espesor de la barrera (zona con SOI-R). Potencial de la barrera $V=0.3 \text{ eV}$, energía del paquete incidente 0.5 eV , $L=1200 \text{ \AA}$, y $\xi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$. Nótese que $S = \sqrt{S_x^2 + S_y^2 + S_z^2} \equiv \hbar/2$

Consideramos útil tener una idea del proceso de precesión del espín durante la transmisión a través de la barrera. Ese es el propósito de la Fig.3, donde mostramos el valor esperado de cada una de las componentes del espín, en función del espesor de la barrera W , calculado a través de las expresiones:

$$S_i = \frac{\hbar}{2} \langle \Psi | \sigma_i | \Psi \rangle \quad \text{con: } i = x, y, z. \quad (24)$$

La polarización inicial $\xi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$, es en realidad

la autofunción normalizada, correspondiente a uno de los autovalores $\langle \Psi | \sigma_y | \Psi \rangle = \pm i$, a lo largo de la dirección positiva del eje y . En este caso –dado que no se toman otras contribuciones al vector $\vec{S}$ –, la componente S_y es máxima en el instante inicial, y está dirigida en el sentido de propagación del Q1DHG (dirección positiva del eje y (vea la Fig.4). La configuración de la polarización inicial, cambia a medida que el paquete evoluciona en la barrera, como resultado de la precesión del espín. La simulación de este proceso, se muestra en la Fig.4.

En la Fig.3, es evidente que la amplitud de la componente S_x (línea azul) aumenta con el espesor de la barrera, mientras que las amplitudes de las componentes S_y (línea verde) y S_z (línea roja) oscilan amortiguadamente. Lo anterior sugiere una precesión del espín en torno al eje x , que se corresponde adecuadamente con la orientación de campo magnético efectivo $\vec{B}_{\text{eff}}$. El proceso de precesión del espín, se observa claramente en la Fig.4, donde se ha simulado la evolución de la orientación del vector $\vec{S}$ –dado por las componentes que se muestran en la Fig.3–, en la medida que cambiamos el espesor de la barrera.

En la Fig. 5 mostramos los cuatro instantes relevantes de $|\Psi_{1,2}|^2$ –usualmente considerados en la literatura–,²² para simular la evolución temporal (*time-line*) del paquete Q1DHG a través de un hilo cuántico, en el marco del *gedanken experiment* enunciado anteriormente. Mostramos los casos de transmisión ($E > V$) y tunelaje ($E < V$), siendo E la energía del paquete incidente. Las líneas discontinuas (color rojo) corresponden a la componente Ψ_1 mientras que las líneas continuas (color azul) corresponden a la componente Ψ_2 . Nótese que en ambos casos, luego de la interacción con la barrera con $\alpha \neq 0$, los paquetes transmitidos exhiben claramente el desdoblamiento por efecto de la SOI-R, no siendo así para los paquetes reflejados. Aunque no lo mostramos aquí, hemos observado evidencias del desdoblamiento producto de la SOI-R para los paquetes reflejados, bajo una selección deferente de los parámetros considerados.

3 Conclusiones

En el presente trabajo presentamos un modelo para el régimen de bandas desacopladas, que describe la dispersión de huecos a lo largo de un hilo cuántico, en presencia de interacción espín-orbita tipo Rashba seccionalmente localizada.

El método de simulación numérica empleado, ajusta bien con resultados analíticos conocidos, en el límite cuando no existe efecto Rashba. Al considerar este último con un valor finito en una sección del hilo cuántico, observamos –tal como esperábamos–, el desdoblamiento de los coeficientes de transmisión y verificamos que se sa-

tisface la ley de conservación del flujo de probabilidades. Es posible una percepción más detallada del fenómeno de precesión del espín, durante la transmisión a lo largo del canal Q1D, a través del análisis de la variación de los valores esperados de sus componentes. Conjeturamos que este proceso, se puede asociar al comportamiento de los coeficientes cinéticos de las componentes de los espinos.

Figura 4. Simulación de la precesión del vector $\vec{S}$, cuyas componentes se muestran en la Fig.3.

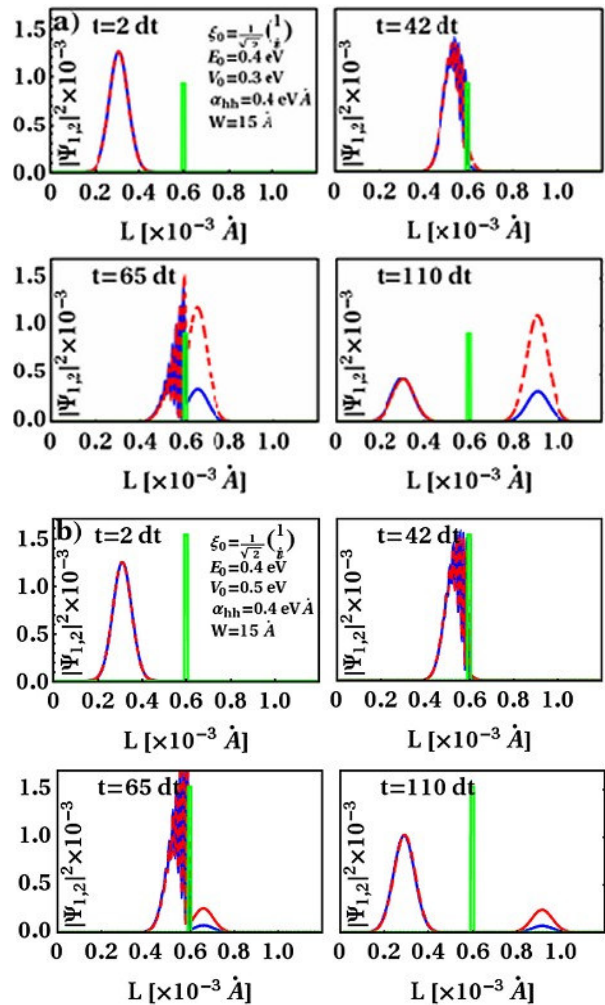
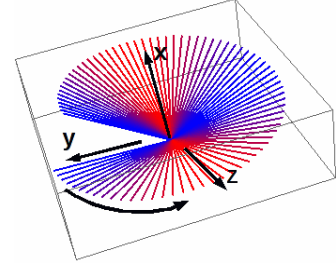


Figura 5. *Time line* del $|\Psi_{1,2}|^2$ correspondiente a un paquete Q1DHG en el marco del *gedanken experiment* bajo estudio, para huecos pesados sin mezcla de bandas. (a) Transmisión ($E > V$). (b) Tunelaje ($E < V$). Particiones de la red temporal $dt = 2$ fs.

En el presente estudio no consideramos la contribución cúbica al hamiltoniano Rashba para huecos pesados,^{5,10} ni la mezcla de las sub-bandas de huecos pesados y ligeros –que aún no ha sido incluida en los modelos teóricos actuales. Nuestra percepción, es que esta fenomenología podría implicar modificaciones relevantes a la transmisión bajo SOI-R, y por tanto los huecos serían candidatos atractivos en la implementación de un SFET u otro dispositivo que funcione bajo el mismo principio. El trabajo futuro está orientado en esa dirección.

Referencias

1. D. R. Scifres, B. A. Huberman, R. M. White, and R. S. Bauer, "A new scheme for measuring itinerant spin polarizations", *Solid State* 13, 1615 (1973).
2. S. F. Alvarado y P. Renaud, "Observation of spin-polarized-electron tunneling from a ferromagnet into GaAs", *Phys. Rev. Lett.* 68, 1387 (1992).
3. D. D. Awschalom, M. E. Flatté, "Challenges for semiconductor spintronics", *Nature* 3, 153 (2007).
4. Y. A. Bychkov y E. I. Rashba, "Oscillatory effects and the magnetic susceptibility of carrier in inversion layers", *J. Phys C* 17, 6039 (1984).
5. Roland Winkler, "Spin-orbit coupling effects in two-dimensional electron and hole systems", Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin 2003.
6. I. A. Shelykh, N. G. Galkin, and N. T. Bagraev, "Quantum splitter controlled by Rashba spin-orbit coupling", *Phys. Rev. B* 72, 235316 (2005).
7. A. Bornel, P. Dollfus, P. Bruno, P. Hesto, "Spin-dependent transport phenomena in a HEMT", *Physica B* 272, 331 (1999).
8. G. Bonfanti "Inecuación de Heisenberg entre tiempo y energía: Interpretaciones, Falacias y Aplicaciones", Cap. 3, tesis de Ingeniería Física, Universidad Iberoamericana-Facultad de Física UH (2008).
9. S. Datta y B. Das, "Electronic analog of the electro-optic modulator", *Appl. Phys. Lett.* 56, 665, (1990).
10. A. Wong López, Acoplamiento espín-órbita en heteroestructuras semiconductoras, Tesis de Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales, UNAM-Ensenada, (2005).
11. M. G. Pala, M. Governale, J. König and U. Zülicke, "Universal Rashba spin precession of two-dimensional electrons and holes", *Europhys. Lett.* 65, 850 (2004).
12. A. V. Moroz and C. H. W. Barnes, "Effect of the spin-orbit interaction on the band structure and conductance of quasi-one-dimensional systems", *Phys. Rev. B* 60, 14272 (1999).
13. F. Mireles and G. Kirczenow, "Ballistic spin-polarized transport and Rashba spin precession in semiconductor nanowires", *Phys. Rev. B* 64, 24426 (2001).
14. J. Schliemann, C. Egues and D. Loss, "Variational study of the $\nu=1$ quantum Hall ferromagnet in the presence of spin-orbit interaction", *Phys. Rev. B* 67, 085302 (2003).
15. M. de Dios Leyva, "Mecánica Cuántica", Editorial Felix Varela, La Habana, 2006.
16. L. Diago-Cisneros and F. Mireles, "Spin interference in quantum rings manipulated with quantum points contact" in March Meeting Proc., Pittsburgh, USA (2009).
17. S. J. Papadakis, E. P. De Poortere, H. C. Manoharan, M. Shayegan, R. Winkler, "The Effect of Spin Splitting on the Metallic Behavior of a Two-Dimensional System", *Science* 283, 2056 (1999).
18. J. Nitta, T. Akasaki, H. Takayanagi, and T. Enoki, "Conductance properties in spin field-effect transistors", *Phys. Rev. Lett.* 78, 1335 (1997).
19. L. Diago-Cisneros, H. Rodríguez-Coppola, R. Pérez-Álvarez, "Hole subband structure in semiconductor quantumwell revisited", *Rev. Mex. Fis.* 46, 337 (2000).
20. A. Goldberg, H. M. Schey, "Computer-generated motion picture of one-dimensional quantum-mechanical transmission and reflection phenomena", *Am. J. Phys.* 35, 177 (1967).
21. D. I. Blokhintsev, "Quantum Mechanics", Editorial Combinado Poligráfico E.R. Curbelo, La Habana Cuba, 1986.
22. P. Pereyra, H. Simanyuntak, "Time evolution of electromagnetic wave packets through superlattices: Evidence for superluminal velocities", *Phys. Rev. E* 75, 05660 (2007).

Dinámica cuántica de la predisociación vibracional del complejo $\text{HeBr}_2(\text{B})$

R. Franklin Mergarejo,^{1†} J. Rubayo Soneira¹, Octavio Roncero², Koichi Yamashita³

¹Depto. de Física General, Instituto Superior. de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Habana;
fraklin@instec.cu[†]

²Instituto de Matemáticas y Física Fundamental, Consejo Superior de Inv. Científicas, Madrid, España.

³Dep. of Chemical System Engineering, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Japón.

Recibido el 25/06/10. Aprobado en versión final el 19/11/10

Sumario. La predisociación vibracional del complejo HeBr_2 ha sido estudiada a través de un método de propagación de paquetes de ondas, que permite el análisis de procesos cuánticos dependiente del tiempo. Para ello se han empleado dos potenciales de interacción entre el dihalógeno y el gas noble. En el presente trabajo se compara la fiabilidad, en las características esenciales de la dinámica de dos potenciales de interacción. Un amplio conjunto de niveles vibracionales es estudiado, desde estados vibracionales relativamente bajos ($\nu=8$) hasta energías cercanas al límite de disociación ($\nu=44$) del diátomo Br_2 . Este método presenta buen acuerdo con los resultados experimentales y teóricos obtenidos anteriormente con otras metodologías.

Abstract. The vibrational predissociation of the van der Waals complex HeBr_2 have been carry out by wave packet propagation methods. This allow us to understand time dependent process. In the present, two interaction potential between the rare gas and the halogen have been used. The present work accomplish a study of a wide amount of quantum numbers for the Br_2 in the excited electronic state, since the low vibrational quantum number ($\nu=8$) to near of the dissociation limits ($\nu=44$). The present methods have good agreement with former results.

Palabras clave. HeBr_2 , complejos de van der Waals, propagación de paquetes de ondas, técnicas computacionales en mecánica cuántica.

1 Introducción

El complejo de van der Waals (*vdW*) HeBr_2 ha sido estudiado durante los últimos años¹⁻⁸. Este agregado constituye un sistema relativamente simple para el estudio de mecanismos de transferencia de energía. De ahí que la dinámica y las propiedades de este puede ser estudiada teóricamente con gran detalle.

Estas moléculas formadas por un átomo de gas noble X enlazado a un dihalógeno CD , después de ser excitado este último con un pulso láser al estado electrónico B , decaen a través del mecanismo de predisociación vibra-

cional (VP , según sus siglas en inglés).

$$X \cdots CD(X) \xrightarrow{h\nu} X \cdots CD^*(B, \nu) \xrightarrow{VP} X + CD(B, \nu')$$

donde ν' y ν representan dos estados vibracionales del dihalógeno $CD(\nu' > \nu)$. CD^* corresponde al estado B , del CD .

Una de las características principales de los sistemas de *vdW* es que la interacción del átomo de gas noble con el dihalógeno es muy débil y apenas afecta el modo vibracional del complejo CD .

En este tipo de complejos, en la medida que la masa del dihalógeno es mayor, la precisión de los cálculos de

la PES responde a un mayor nivel de aproximación. Igualmente, el incremento de masa da lugar a que las transiciones electrónicas tengan mejor resolución.

Con anterioridad, se han llevado a cabo estudios teóricos para este complejo, utilizando aproximaciones cuasi-clásicas^{5,8} y métodos cuánticos independientes del tiempo^{3,4}. En estos estudios se analizó cuán apropiado es el potencial de interacción, al compararlo con los resultados experimentales obtenidos por Jahn *et al.*². Se exploraron los corrimientos espectrales y la distribución final de los productos para un amplio rango de números cuánticos³. Posteriormente, Lara-Castels *et al.*⁶ reportó un nuevo potencial de interacción calculado entre el gas noble y el halógeno, empleando técnicas *ab initio*. En este último se empleó el método de *Couple Cluster* empleando una base *aug-cc-CpV5Z*.

A partir de simulaciones teóricas, se ha obtenido que la vida media del complejo tiende a crecer para niveles cercanos al límite de disociación del Br₂^{3-5,8}. Por otra parte, los resultados experimentales¹ muestran un comportamiento opuesto. Para estados vibracionales altos, el tiempo de vida media tiene un carácter monótono decreciente.

En nuestro trabajo se llevan a cabo estudios teóricos basado en la metodología de propagación de paquetes de ondas. La necesidad de utilizar esta metodología, radica en el hecho que se pueden estudiar detalladamente distintos procesos como los mecanismos de redistribución vibracional (*IVR* según sus siglas en inglés) y estudiar la evolución temporal del sistema para niveles vibracionales altos, cercanos al límite de disociación del Br₂.

La organización de la presente contribución es como sigue: En la sección 2 hace una breve explicación de la metodología de propagación de paquetes de ondas, en la sección 3 se muestran y discuten los resultados y estos son resumidos en las conclusiones.

2 Metodología

Existen varias formas de solucionar la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (1). Una descripción más detallada de estas se puede encontrar en la literatura⁹⁻¹⁵,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle \quad (1)$$

En el presente trabajo centraremos la atención en el método de Fourier, el cual es un caso especial de los métodos pseudo-espectrales en una malla de puntos equiespaciados^{9,10,14}. La precisión y eficiencia de esta metodología ha hecho que haya sido tomada de referencia para ser comparada con otros métodos^{9,10,14,16-22}.

El Hamiltoniano del complejo de vdW en coordenadas de Jacobi se muestra a continuación ($\hbar \equiv 1$).

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_R^2}{2\mu_R} + \frac{\ell^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu_r} + \frac{\mathbf{j}^2}{2\mu_r r^2} + \hat{V}(r; R, \theta) + \hat{V}_{BC}(r) \quad (2)$$

Donde $\bar{r}$ es la distancia intramolecular del Br₂, $\bar{R}$ es el

vector que va desde el centro de masa del dihalógeno hasta el átomo de He. $\mathbf{j}$ y ℓ son los momentos angulares asociados a $\bar{r}$ y $\bar{R}$ respectivamente. $\hat{V}_{BC}(r)$ es el potencial para las vibraciones de la coordenada intramolecular y $\hat{V}(r; R, \theta)$ el de vdW.

En un esquema sistema de referencia fijo al cuerpo, el eje z se toma a lo largo del vector $\bar{R}$ y los tres átomos están contenidos en el plano x - z , así que el paquete de onda total es desarrollado como:

$$|\Psi^{JM}(R, r, t)\tilde{n}\rangle = \sum_{\Omega \ell 0}^J \sum_v W_{M\Omega}^{Jp}(\varphi_R, \theta_R, \varphi) \times |\Phi_{\Omega v}^{JM}(R, \theta, t)\tilde{n}\rangle |\chi_v(r)\tilde{n}\rangle \quad (3)$$

Donde φ_R , θ_R y ϕ son los ángulos de Euler que especifican la orientación de la molécula en el marco sistema de referencia fijo al cuerpo. $W_{M\Omega}^{Jp}$ son una combinación lineal de matrices de rotación de Wigner definida de manera tal que la paridad de las coordenadas está bien definida.

$$W_{M\Omega}^{Jp} = \sqrt{\frac{2J+1}{16\pi^2(1+\delta_{\Omega 0})}} \quad (4)$$

$$\times [D_{M,\Omega}^{J*}(\varphi_R, \theta_R, \varphi) + p(-1)^{(j-\Omega)} D_{M,-\Omega}^{J*}(\varphi_R, \theta_R, \varphi)]$$

M y Ω son los números cuánticos asociados a las proyecciones del momento angular total en el marco de sistema de referencia de laboratorio y fijo al cuerpo sobre el eje z respectivamente. La autofunción $|\chi_v(r)\rangle$ se obtiene como solución de la ecuación (5) para el diátomo.

$$\left[\frac{p_r^2}{2\mu_2} + \hat{V}_{BC}(r) - E_v \right] |\chi_v\rangle = 0 \quad (5)$$

Ahora, insertando la ecuación (3) en (1) y tomando en cuenta el Hamiltoniano (2), llegamos a una ecuación diferencial para $|\Phi_{\Omega v}^{JM}(R, \theta, t)\rangle$.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Phi_{\Omega v}^{JM}(R, \theta, t)\tilde{n}\rangle = \left\{ \begin{aligned} &\delta_{\Omega \Omega'} \delta_{vv'} \left[\frac{\hat{p}_R^2}{\mu_R} + E_v + \hat{V}_{\chi_v} + \frac{j^2}{2\mu_r r^2} \right] |\chi_v\tilde{n}\rangle + \\ &\sum_{\Omega' v'} \left\{ \delta_{vv'} \times \hat{V}_{M\Omega}^{Jp} \frac{l^2}{2\mu_R R^2} |W_{M\Omega'}^{Jp}\tilde{n}\rangle + \right. \\ &\left. \delta_{\Omega \Omega'} \times \hat{V}_{\chi_v} |V(r, R, \theta)| \chi_{v'}\tilde{n}\rangle \right\} |\Phi_{\Omega' v'}^{JM}(R, \theta, t)\tilde{n}\rangle \end{aligned} \right. \quad (6)$$

La solución de (6) se obtiene cuando se representa $|\Phi_{\Omega v}^{JM}(R, \theta, t)\rangle$ en una malla para R y para θ . Entonces, queda como:

$$|\Psi^{JM}(R, r, t)\tilde{n}\rangle = \sum_{\Omega \ell 0}^J \sum_v \sum_{kn} \left\{ W_{M\Omega}^{Jp}(\varphi_R, \theta_R, \varphi) \times \left[\hat{A} R_k \theta_n |\Phi_{\Omega v}^{JM}(R, \theta, t)\tilde{n}\rangle \sqrt{\omega_n} |R_k \theta_n \tilde{n}\rangle |\chi_v(r)\tilde{n}\rangle \right] \right\} \quad (7)$$

Para la malla radial se utiliza el método de Transformada

Rápida de Fourier (*FFT* según sus siglas en inglés)^{10,14}. En el caso de θ , se usa un conjunto de puntos de cuadratura de Gauss-Legendre pesadas por ω_n . La acción del operador del momento angular puede ser descrita por:

$$\mathbf{j}^2 \langle R_k \theta_n | \Phi_{\Omega v}^{JM}(t) \rangle (t) = \sum_n C_{n'n}^j \langle R_k \theta_n | \Phi_{\Omega v}^{JM}(t) \rangle (t)$$

$$\hat{a} W_{M\Omega'}^{Jp} | l^2 | W_{M\Omega}^{Jp} \tilde{n}(t) = \sum_n C_{n'\Omega'n\Omega}^l \hat{a} R_k \theta_n | \Phi_{\Omega v}^{JM}(t) \rangle \tilde{n}(t) \quad (8)$$

Con

$$C_{n'n}^j = \sum_j \sqrt{\omega_n} Y_{j\Omega}(\theta_n, 0) h^2 j(j+1) \sqrt{\omega_n} Y_{j\Omega}(\theta_n, 0)$$

$$C_{n'\Omega'n\Omega}^l = \sum \left\{ \sqrt{\omega_n} Y_{j\Omega}(\theta_n, 0) \times \right. \\ \left. \langle W_{M\Omega'}^{Jp} Y_{j\Omega} | l^2 | W_{M\Omega}^{Jp} Y_{j\Omega} \rangle \sqrt{\omega_n} Y_{j\Omega}(\theta_n, 0) \right\} \quad (9)$$

Debido a que el método de Fourier impone de manera intrínseca condiciones de fronteras periódicas, el paquete de onda debe ser absorbido al final de la malla espacial²³. Para este propósito, se utiliza una función de absorción de la forma, $g(R) = \exp[-\alpha(R - R_{cut})^2]$, donde se tomó un radio de corte $R_{cut} = 15 \text{ \AA}$, distancia con la que garantizamos que el sistema se disocia. En el caso de $\alpha = 0.025 \text{ \AA}^{-2}$, se absorbe la función de onda eficientemente.

La función de autocorrelación es definida como:

$$S(t) = \langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle \quad (10)$$

Esta magnitud representa la cantidad central de la descripción de la fotodisociación en la formulación dependiente del tiempo y brinda la evolución temporal de la población del estado inicial.

La propagación temporal es llevada a cabo a través del desarrollo del operador de evolución temporal $\exp\left(-i\frac{\hat{H}}{\hbar}t\right)$ en términos de polinomios de Chebyshev^{10-12,14}.

Dos potenciales han sido utilizados para la interacción He-Br. Uno ajustado a un Morse a través del método RKR² y otro *ab initio*⁶. En ambos casos la superficie está compuesta por la adición de potenciales asociados a la interacción Br-Br y gas noble con cada halógeno. La primera de las superficies es la misma que la utilizada en otros trabajos teóricos³⁻⁵ lo cual nos da una buena base para comparar los diferentes métodos.

El potencial experimental² se ajustó a una función de Morse, mientras que en el caso del *ab initio*⁶ se tomó una combinación de estos con términos de corrección. En la Tabla I se muestran los parámetros para estos potenciales de interacción de He-Br en cada caso.

La forma del potencial *ab initio* se muestra a continuación.

$$V_{\Lambda}(R) = \begin{cases} V_{\Lambda}^M & R \leq R_{\Lambda}^* \\ V_{\Lambda}^{vdW}(R) + [V_{\Lambda}^M(R) - V_{\Lambda}^{vdW}(R)] f_{\Lambda}(R), & R > R_{\Lambda}^* \end{cases} \quad (11)$$

Donde

$$V_{\Lambda}^M = D_0 \{ \exp[-2\alpha(R - R_e)] - \exp[-\alpha(R - R_e)] \} \quad (12)$$

$$V_{\Lambda}^{vdW}(R) = -\frac{C_{6\Lambda}}{R^6} - \frac{C_{8\Lambda}}{R^8} \quad (13)$$

$$f_{\Lambda}(R) = \exp\left\{-4 \frac{R - R_{\Lambda}^*}{R_e}\right\} \quad (14)$$

Con $\Lambda = \Sigma, \Pi$; $R_{\Lambda}^* = R_e + \ln(2)/\alpha$.

Tabla I

Parámetros de los potenciales utilizados en la dinámica

	Re(Å)	Do(cm-1)	$\alpha(\text{\AA}^{-1})$	$C_6(\text{cm}^{-1}\text{\AA}^{-6})$
V_{exp^2}	3.92	17.00	1.55	
V_{Π^6}	3.98	15.93	1.65	94265
V_{Σ^6}	3.51	29.10	1.74	82605

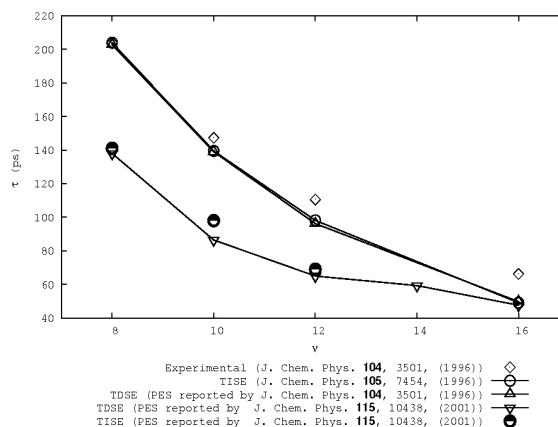


Figura 1. Tiempos de relajación obtenidos en el presente trabajo (TDSE) utilizando los potenciales reportados en [2,6], así como resultados experimentales [2] y teóricos [3,6].

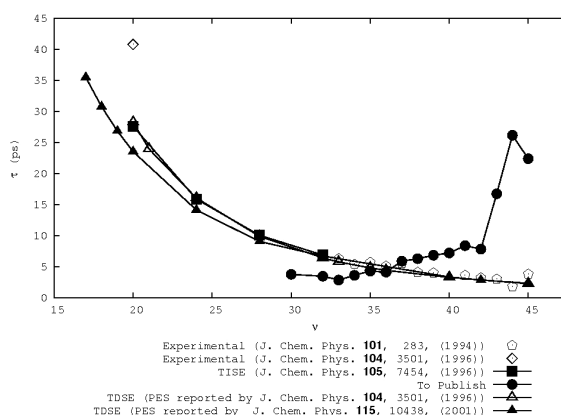


Figura 2. Tiempos de vida medios obtenidos en el presente trabajo (TDSE) utilizando los potenciales reportados en las referencias [2,6], experimentales [1,2] y teóricos utilizando otros métodos [3,8].

El parámetro $C_{8\Lambda} = 278009 \text{ (cm}^{-1}\text{\AA}^{-8})$. Por tanto el potencial *ab initio* tiene la forma final:

$$V(R, \theta) = \frac{1}{4} \sum_{i=1,2} \left\{ 3V_{\Pi}(R_i) + V_{\Sigma}(R_i) - [V_{\Pi}(R_i) - V_{\Sigma}(R_i)] \cos^2 \theta_i \right\} \quad (15)$$

donde i se refiere a los distintos núcleos de Br. R_i es la distancia entre los átomos de He y Br y θ_i son los ángulos entre el vector R_i y el vector del eje del Br₂.

Para la propagación del paquete de onda, se tomó una malla en $\vec{R}$ de 1 Å hasta 22 Å. En la coordenada Br-Br, esta va desde 3 Å hasta 12 Å. En ambos casos se discretizaron las coordenadas en 1024 puntos. Para la integración temporal, el paso se tomó de 10^{-2} ps y se calculó hasta que se alcanzó la convergencia en el cálculo en el tiempo de vida media.

3 Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los tiempos de vida medio del complejo en el estado electrónico B para diferentes estados vibracionales por debajo de $\nu = 16$. En este se utilizaron ambas superficies de energía potencial.

Del gráfico llama la atención que para estos niveles existe una marcada diferencia entre los tiempos de vida media calculados por métodos donde se utiliza el potencial reportado en [2] con el calculado en [6]. Véase el buen acuerdo entre los resultados calculados con el mismo potencial.

En el caso de los resultados experimentales², existe un buen acuerdo con los resultados teóricos. En el primero, no se ha tomado en cuenta la incertidumbre de esta, porque es tan grande que carece de sentido su representación⁶.

En el caso de niveles vibracionales medios y altos ($\nu > 16$), el acuerdo de los resultados es mucho mejor para ambos potenciales^{2,6}. En la Figura 2 se muestra los tiempos de vida medio de para estos niveles.

Para estos números cuánticos, los tiempos de vida medio obtenidos de manera teórica convergen a un mismo valor independientemente de la metodología y del potencial utilizado. Estos se ajustan a los valores experimentales reportados en la referencia [1].

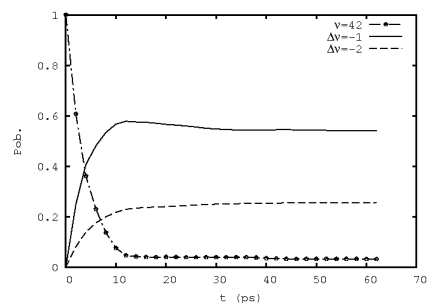
En el caso de los resultados cuasiclásticos⁸ la descripción para niveles vibracionales cercanos al límite de disociación del Br₂ no sigue la misma tendencia que los resultados experimentales. Una explicación detallada se puede encontrar en la referencia [8].

En el caso de los resultados obtenidos en el presente trabajo, la metodología de propagación de paquetes de ondas es adecuada para la descripción de estos procesos. Como se ve en las Figuras 1 y 2, los tiempos de vida medio siguen la misma tendencia que en el experimento a medida que aumenta el nivel vibracional.

Aparte de reproducir con esta metodología los tiempos de vida medio anteriores, se pueden corroborar los resultados obtenidos en la referencia [1]. Según estos, para niveles vibracionales tan cercanos al límite de disociación del Br₂ ($\nu = 42$) se obtiene que el canal de relajación $\Delta\nu = -1$ del sistema continua abierto, lo que hace que el mecanismo de relajación vibracional sea más

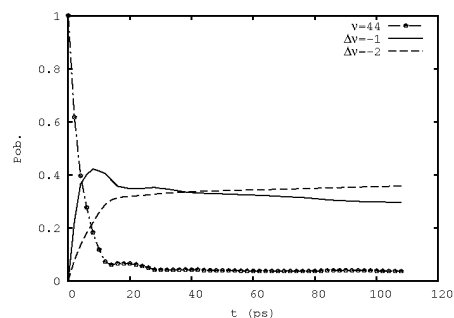
eficiente y el tiempo de vida medio del compuesto mantenga la tendencia a decrecer. Esto contrasta con los resultados teóricos^{3-5,8}, donde se necesitan como mínimo 2 cuantos de energía para la disociación del He que justifique la tendencia del tiempo de vida del sistema a crecer.

Figura 3. Variación temporal de la población de los estados $\nu = 42$, $\Delta\nu = -1$ y $\Delta\nu = -2$.



Nótese que independiente a la contribución del canal $\Delta\nu = -2$, la cual es importante en el mecanismo de relajación vibracional, la que predomina es el $\Delta\nu = -1$ como fue predicho en la referencia [1].

Figura 4. Variación temporal de la población de los estados $\nu = 44$, $\Delta\nu = -1$ y $\Delta\nu = -2$.



En el presente trabajo se estudia el proceso de relajación vibracional para el nivel $\nu = 42$. La Figura 3 muestra la población de este estado, así como la de los niveles 40 y 41 en función del tiempo.

De la figura se aprecia que al poblar inicialmente el estado $\nu = 42$, el canal de relajación $\Delta\nu = -1$ es más eficiente que el $\Delta\nu = -2$ y la mayor transferencia de población ocurre al nivel $\nu = 41$, lo que confirma los resultados experimentales¹.

Otro resultado al que se arriba, es el que se muestra en la Figura 4. Esta corresponde al $\nu = 44$, donde se puede apreciar la variación de la población en función del tiempo, obsérvese que a partir de cierto tiempo ($t \sim 38$ ps) la población de canal $\Delta\nu = -2$ empieza a ser más importante que la de $\Delta\nu = -1$ la cual alcanza un máximo sobre los 5 ps y después empieza a disminuir. Esto sugiere que el mecanismo de relajación ocurre en “cascadas”. Desde el momento que se excita la molécula, esta empieza a relajarse por ambos canales. A partir de $t = 5$ ps la relajación desde $\nu = 44$ se alcanza con la pérdida de dos ($\Delta\nu = -2$) y un ($\Delta\nu = -1$) cuanto vibracional.

4 Conclusiones

En el presente trabajo se muestra la eficiencia del método

do de propagación de paquetes de ondas; ya que se reproducen los tiempos de vidas medios obtenidos experimentalmente, así como por otros métodos teóricos. Para ello se ha utilizado la misma superficie de energía potencia que se había empleado en estos últimos.

Otro resultado importante alcanzado, es el hecho de probar la superficie *ab initio* la cual describe correctamente la dinámica del complejo, para niveles vibracionales cercanos al límite de disociación del dihalógeno.

Se hace una descripción apropiada del mecanismo de relajación vibracional. Esto es que para números cuánticos cerca del límite de disociación del Br₂ ($v = 42$), el canal $\Delta v = -1$ es la principal vía de relajación. Este resultado es al que arriba el experimento¹, pero contrasta con los obtenidos en otros cálculos teóricos^{3-5,8}, donde se empieza a evidenciar un cierre de canal ($\Delta v = -1$).

Por otra parte, obtenemos a partir de $\nu = 44$, que el canal $\Delta v = -1$ se empieza a cerrar a los $t = 5$ ps y la población de $\Delta v = -2$ se presenta a través de un mecanismo en forma de cascada.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido llevada a cabo gracias al proyecto PNAP/7/3 del Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas.

Referencias

1. D. G. Jahn, S. G. Clement and K. C. Janda, "Vibrational predissociation dynamics of the He⁷⁹Br₂ van der Waals molecules near the B state dissociation limit: Binding energies, lifetimes, implications for the rare gas-halogen potential", *Journal of Chemical Physics*, 101, 283 (1994).
2. D. G. Jahn, W. S. Barney, J. Cabalo, S. G. Clement, A. Rohrbacher, T. J. Slotterback, J. Williams, N. Halberstadt and K. C. Janda, "High resolution spectroscopy of the He⁷⁹Br₂ van der Waals molecule: An experimental and theoretical study", *Journal of Chemical Physics*, 104, 3501 (1996).
3. T. González-Lezana, M. I. Hernández, G. Delgado-Barrio, A. A. Buchachenko and P. Villarreal, "Vibrational predissociation dynamics of the He⁷⁹Br₂ van der Waals molecule: A quantum mechanical study", *Journal of Chemical Physics*, 105, 7454 (1996).
4. T. González-Lezana, M. I. Hernández, G. Delgado-Barrio and P. Villarreal, "Strongly mixed resonances in the photofragmentation of He⁷⁹Br₂ near Br₂ (B) dissociation: Stabilization and close-coupling studies", *Journal of Chemical Physics*, 106, 3216 (1996).
5. A. A. Granovsky, A. V. Medvedev, A. A. Buchachenko and N. F. Stepanov, "Classical vibrational predissociation dynamics: The effects of phase-space bifurcations", *Journal of Chemical Physics*, 108, 6282 (1998).
6. M. P. de Lara-Castells, R. V. Krems, A. A. Buchachenko, G. Delgado-Barrio and P. Villarreal, "Complete basis set extrapolation limits for electronic structure calculations: Energetic and nonenergetic properties of HeBr and HeBr₂ van der Waals dimers", *Journal of Chemical Physics*, 115, 10438 (2001).
7. M. P. de Lara-Castells, A. A. Buchachenko, G. Delgado-Barrio and P. Villarreal, "The open-shell interaction of He with the B³Π_u(0⁺) state of Br₂: An *ab initio* study and its comparison with a diatomics-in-molecule perturbation model", *Journal of Chemical Physics*, 120, 2182 (2004).
8. M. L. González-Martínez, W. Arbelo-González, J. Rubayo-Soneira, L. Bonnet and J. C. Rayez, "Vibrational predissociation of van der Waals complexes: Quasi-classical results with Gaussian-weighted trajectories", *Chemical Physics Letters*, 463, 65 (2008).
9. D. Kosloff and R. Kosloff, "A fourier method solution for the time dependent Schrödinger equation as a tool in molecular dynamics", *Journal of Computational Physics*, 52, 35 (1983).
10. R. Kosloff, "Time-dependent quantum-mechanical methods for molecular dynamics", *Journal of Physical Chemistry*, 92, 2087 (1988).
11. C. Leforestier, R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Gulberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H. D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero and R. Kosloff, "A comparison of different propagation schemes for the time dependent Schrödinger equation", *Journal of Computational Physics*, 94, 59 (1991).
12. T. N. Truong, J. Tanner, P. Bala, J. A. McCammon, B. Lesyng and D. Hoffman, "A comparative study of time dependent quantum mechanical wave packet evolution methods", *Journal of Chemical Physics*, 96, 2077 (1992).
13. S. K. Gray, "Wave packet studies of the vibrational predissociation of the three- and four-atom van der Waals complex", *Faraday Discuss*, 97, 143 (1994).
14. D. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics: A Time Dependent Perspective* (University Science Books, 2007).
15. J. Cabrera, C. R. Bieler, N. McKinney, W. E. van der Veer, J. Pio, K. C. Janda and O. Roncero, "Time and frequency resolved dynamics of ArBr₂", *Journal of Chemical Physics*, 127, 164309 (2007).
16. A. T. Yinnon and R. Kosloff, "A quantum-mechanical time-dependent simulation of the scattering from a stepped surface", *Chemical Physics Letters*, 102, 216 (1983).
17. D. Kosloff and R. Kosloff, *Journal of Computational Physics*, 30, (1983).
18. R. B. Gerber, A. T. Yinnon and R. Kosloff, "Effects of isolated impurities on atom scattering from crystalline surface: Exact quantum-mechanical calculations", *Chemical Physics Letters*, 105, 523 (1984).
19. A. T. Yinnon, R. Kosloff and R. B. Gerber, "Time-dependent wavepacket calculations of atoms scattering from surface with impurities", *Chemical Physics*, 87, 441 (1984).
20. R. B. Gerber, R. Kosloff and M. Berman, "Time dependent wavepacket calculations of molecular scattering from surface", *Chemical Physics Reports*, 5, 61 (1986).
21. R. Kosloff and H. Tal-Ezer, "A direct method for calculating eigenfunctions and eigenvalues of the Schrödinger equation on the grid", *Chemical Physics Letters*, 127 (3), 223.
22. R. Kosloff, S. A. Rice, P. Gaspard, S. Tersigni and D. Tannor, "Wavepacket dancing: Achieving chemical selectivity by shaping light pulses", *Chemical Physics*, 189, 201 (1989).
23. R. Kosloff and D. Kosloff, "Absorbing boundaries for wave propagation problems", *Journal of Computational Physics*, 63, 363 (1986).
24. O. Roncero, D. Caloto, K. C. Janda and N. Halberstadt, "From the sparse to the statistical limit of intramolecular vibrational redistribution in vibrational predissociation: ArCl₂ as an example", *Journal of Chemical Physics*, 107, 1406 (1997).

Influencia del campo eléctrico de la frontera de grano sobre el borde de absorción en semiconductores policristalinos

M. O'Reilly Lukin^a, A. Iribarren^b

a) Escuela Latinoamericana de Ciencias Médicas, Calle Panamericana Km. 3½, Santa Fé, Playa, Ciudad de La Habana; molib2003@elacm.sld.cu.

b) Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, Zapata y G, Vedado, Ciudad de La Habana 10400; augusto@fisica.uh.cu[†]

[†] Autor para la correspondencia.

Recibido el 20/05/10. Aprobado en versión final el 07/10/10.

Sumario. En materiales semiconductores desordenados se observa un aumento del parámetro de las colas y un suavizamiento del borde de absorción. En los materiales semiconductores policristalinos la frontera de granos influye significativamente en las características del material. En el presente trabajo se modeló la influencia de un campo eléctrico debido a trampas ionizadas en la frontera de grano bajo la consideración de un efecto Franz-Keldysh (FKE) localizado y espacialmente dependiente en un grano esférico. El modelo reproduce y explica la contribución de este efecto al suavizamiento del borde de absorción en estos materiales. A partir del modelo el borde de absorción se extiende hacia energías por debajo de la energía de la banda prohibida, lo que constituye un aspecto importante a tener en cuenta en el análisis de esta región. Una comparación del modelo con mediciones experimentales en películas de CdTe policristalino fue también realizado con el fin de estimar el peso del FKE en las colas de las bandas de energía..

Abstract. In disordered semiconductor materials an increasing of the tail parameter and a softening of the absorption edge is commonly observed. In semiconducting polycrystals the grain boundary influences considerably on the material characteristics. In this work we modeled the influence of an electric field due to ionized traps of the grain boundary under the consideration of a localized and spatially dependent Franz-Keldysh effect (FKE) in a spherical grain. The model reproduces and explains the contribution of this effect to the softening of the absorption edge in these materials. From the model the absorption edge extends toward energy below the band gap energy, which constitutes an important feature to take into account in the analysis of this region. Comparison of the model with experimental absorption measurements in polycrystalline CdTe films was also carried out with the aim of estimating the weight of the FKE in the energy band tails.

Palabras clave. Absorption spectra of disordered solids, 78.40.Pg; Models of condensed matter, 71.10.-w; Electron density of states in disordered solids, 71.23.-k; Franz-Keldysh effect; Polycrystalline semiconductors.

1 Introducción

Los materiales policristalinos están conformados por granos que constituyen dominios cristalinos pseudo-independientes. Entre ellos se manifiestan las fronteras

de granos cuyas características pueden aproximarse a una superficie amorfa bidimensional muy desordenada y con alta densidad de defectos y trampas^{1,2}. Las fronteras de granos influyen determinantemente en las características físico-químicas del material, por cuanto ocasionan la aparición de barreras a los portadores, deformación de

la estructura cristalina en sus alrededores y cambios en los comportamientos ópticos, entre otros ³.

Experimentalmente se ha observado que en semiconductores policristalinos el borde de absorción se suaviza con respecto a materiales monocristalinos y se comprueba un aumento de las colas de Urbach y sus parámetros que caracterizan el desorden ⁴.

Es conocido que el coeficiente de absorción puede modificarse ante la presencia de un campo eléctrico estático externo. La teoría sobre el efecto de un campo eléctrico F en el borde de absorción de un semiconductor predice que el cambio en el coeficiente de absorción, $\Delta\alpha$, $\Delta\alpha = \alpha(F) - \alpha(0)$, donde $\alpha(F)$ es el coeficiente de absorción bajo el efecto de un campo eléctrico y $\alpha(0)$ sin campo eléctrico, será de tipo exponencial por debajo de la banda prohibida y oscilatoria por encima. El fenómeno de manera formal se llama efecto Franz-Keldysh y es debido al tunelaje del electrón en presencia de un campo eléctrico externo ⁵.

En el presente trabajo se estudia la influencia del campo eléctrico que aparece en la frontera de granos de materiales semiconductores policristalinos debido a las trampas ionizadas que hay en ellas, lo que ocasiona una variación del ancho efectivo de la banda prohibida por efecto Franz - Keldysh localizado y se logra obtener una formulación que describe este efecto en materiales policristalinos.

2 Parte teórica

El coeficiente de absorción indica la capacidad de un material de absorber fotones de diferente energía y puede ocurrir por vía de una transición directa o indirecta. Sin embargo, para lograr una expresión que describa el fenómeno antes referido se ha de considerar una transición directa del electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, inducido por la absorción de un fotón a partir de la luz incidente sobre el material. Además el coeficiente de absorción puede cambiar para cada hamiltoniano con posible interacción como electrón-fotón, electrón-hueco y campo externo ⁶. Así se llega a la expresión:

$$\alpha = \frac{2\pi\hbar e^2}{ncm^2\hbar\nu} \sum_{i,f} |P_{i,f}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\nu), \quad (1)$$

donde n es el índice de refracción del material, c es la velocidad de la luz, e y m son la carga y la masa del electrón, ν es la frecuencia de la luz, y E_f , E_i son las energías de los estados final e inicial de la excitación electrónica. $P_{i,f}$ es el elemento matricial para la absorción del fotón ⁷.

La excitación genera un excitón, o sea, un electrón excitado en la banda de conducción y un hueco que deja en la banda de valencia. El electrón y el hueco tienen diferentes masas efectivas y la interacción coulombiana se desprecia ⁸.

Las coordenadas del electrón y el hueco satisfacen la siguiente ecuación de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi - eFz\psi = E\psi, \quad (2)$$

$$\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}, \quad (3)$$

que responde al efecto Franz-Keldysh clásico ^{8, 9, 10}. En la expresión (2), F es el campo eléctrico en la dirección z ; μ , m_e y m_h son la masa reducida y las masas efectivas del electrón y el hueco respectivamente.

Como la función de onda no depende de los armónicos esféricos la parte esférica es eliminada y se obtiene:

$$\psi(r) = A\phi(z) \frac{e^{i(k_x x + k_y y)}}{2\pi\hbar}, \quad (4)$$

$$A = \frac{(2\mu)^{1/3}}{\pi^{1/2} (eF)^{1/6} \hbar^{2/3}}. \quad (5)$$

$\psi(r)$ está dada por la combinación de $\phi(z)$ multiplicada por la solución de la onda plana y A es el coeficiente de normalización. Reescribiendo (2) en función de $\phi(z)$ queda:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi - eFz\phi = \epsilon \phi, \quad (6)$$

$$\epsilon = E - \frac{\hbar^2}{2\mu} (k_x^2 + k_y^2). \quad (7)$$

La sustitución de

$$\eta = \left(z + \frac{\epsilon}{eF} \right) \left(\frac{2\mu eF}{\hbar^2} \right)^{1/2} \quad (8)$$

en la ecuación (6) lleva a:

$$\frac{\partial^2}{\partial \eta^2} \phi = -\eta \phi, \quad (9)$$

cuya solución indica que α depende de la función de Airy ¹¹, y de ahí que el coeficiente de absorción vendrá dado por:

$$\alpha = \zeta \theta_F^{1/2} \int_{\left(\frac{E_g - \hbar\nu}{\hbar\theta_F}\right)}^{\infty} ds |Ai(s)|^2, \quad (10)$$

$$\text{con } \zeta = \frac{2e^2 C_0^2}{\hbar\nu c n m^2} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (11)$$

$$\theta_F = \left[\frac{(eF)^2}{2\mu\hbar} \right]^{1/3}, \quad (12)$$

en que C_0 es el elemento matricial entre las partes periódicas de la función de onda y se considera como una constante y θ_F es la denominada energía electroóptica. ^{8,10}

Matemáticamente se ha demostrado ¹² que puede definirse una función $F_0(\gamma)$ tal que cumpla con:

$$F_0(\gamma) = \int_{\gamma}^{\infty} ds |Ai(s)|^2 = |Ai(\gamma)|^2 - \gamma |Ai(\gamma)|^2. \quad (13)$$

Empleando la expresión (13) en la expresión (10) se llega a que:

$$\alpha = \zeta \theta_F^{1/2} F_0 \left(\frac{E_g - \hbar\nu}{\hbar\theta_F} \right), \quad (14)$$

que constituye el coeficiente de absorción de un material semiconductor bajo los efectos de un campo eléctrico externo^{13, 14, 15}. En la figura 1 se presenta la comparación del perfil teórico de absorción para una muestra sin campo eléctrico aplicado con el dado por la expresión (14) con campo eléctrico aplicado. En el segundo caso se evidencian oscilaciones propias del coeficiente de absorción para energías mayores que la energía de la banda prohibida $h\nu > E_g$.

Los desarrollos realizados hasta el momento solo llegaban prácticamente hasta este punto e ignoraban el efecto debido a la presencia de campos eléctricos ocasionados por defectos y trampas que se ionizan. En el caso de los materiales policristalinos ha de considerarse que en las fronteras de grano existen cargas eléctricas debido a trampas que se ionizan, lo que induce la presencia de un campo eléctrico interno en el material y de hecho debe esperarse un efecto Franz-Keldysh interno localizado en el grano. De ahí que se plantea estimar si este efecto es significativo en las colas de Urbach de un semiconductor policristalino.

Para realizar el desarrollo a continuación se consideró el material con tamaño de grano uniforme y que estos poseen simetría esférica. De la ecuación de Poisson, se obtiene que el potencial $U(r)$ para $r \leq R$ viene dado por⁴:

$$U(r) = U_0 \exp\left(-\frac{R-r}{L_D}\right), \quad (15)$$

donde U_0 es el potencial en la superficie del grano, r es la distancia desde el centro del grano, R es el radio del grano y $L_D = (\epsilon_s kT/e^2 N)^{1/2}$ es la longitud de Debye. N es la concentración de portadores libres, k es la constante de Boltzmann, e es la carga del electrón y ϵ_s la constante estática dieléctrica.

Derivando la expresión (15) el campo eléctrico queda como:

$$F(r) = F_s \exp\left(-\frac{R-r}{L_D}\right), \quad (16)$$

con $F_s = -\frac{V_0}{L_D}$ como el campo en la frontera de granos.

De la condición de electroneutralidad en la frontera de granos, se tendrá que:

$$F_s = \frac{eQ_s}{2\epsilon_s} = \left(\frac{en'L_D}{\epsilon_s}\right), \quad (17)$$

en que Q_s es la densidad de carga superficial del grano, que es independiente del tamaño del grano, n' es la diferencia de concentración de portadores entre el centro y la superficie del grano. De la expresión (16) se infiere que el campo eléctrico tiene su máximo valor F_s en la frontera del grano y disminuye exponencialmente hasta el centro del grano dependiente de la posición radial r .

Considerando que en cada posición radial r hay aplicado un campo $F(r)$ y que el coeficiente de absorción depende de él, en un material heterogéneo el coeficiente de absorción resulta la suma del producto del coeficiente de absorción de cada componente α_i y la fracción volumétrica de cada uno ΔV_i :

$$\alpha(h\nu) = \sum_i \alpha_i \Delta V_i \quad (18)$$

Como el grano posee variación continua regida por una función $V(r)$ relacionada con la fracción volumétrica en r se tiene que:

$$dV(r) = \frac{3r^2}{R^3} dr \quad (19)$$

Entonces el coeficiente de absorción de una esfera bajo la acción de un campo eléctrico originado en su superficie que disminuye de manera continua hacia su centro puede considerarse como¹⁶:

$$\alpha(h\nu) = \int \alpha(r) dV(r). \quad (20)$$

Sustituyendo las expresiones (14) y (19) en (20) e integrando sobre r , se obtiene una expresión general que describe el comportamiento del coeficiente de absorción en condiciones de un campo exponencialmente variable desde $r = 0$ en el centro del grano hasta $r = R$ en la superficie del mismo y que viene dada por:

$$\alpha(h\nu) \propto \zeta \theta_F^{1/2} \int_0^R F_0 \left(\frac{E_g - h\nu}{\hbar \theta_F} \right) r^2 dr, \quad (21)$$

que constituye la expresión general para el comportamiento del coeficiente de absorción en un material policristalino bajo la acción de un campo eléctrico interno variable radialmente debido a trampas ionizadas en la frontera de grano. Esta nueva expresión tiene como consideración que el tamaño de los granos es uniforme, aunque en la práctica se encuentra una distribución de estos tamaños. La expresión (21) introduce nuevos parámetros a considerar en el estudio de las bandas de energía de los materiales semiconductores policristalinos.

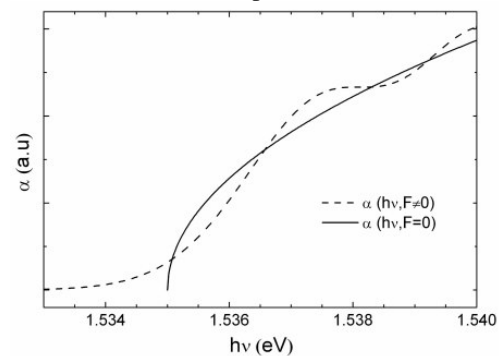


Figura 1. Perfil de absorción de una muestra bajo la acción de un campo eléctrico externo y sin él.

3 Resultados y discusión

El coeficiente de absorción determinado por las expresiones anteriores puede depender de parámetros como la densidad de trampas superficiales, del tamaño de grano de la muestra y de la temperatura.

En el caso del campo eléctrico variable $F(r)$, para cada valor de r , el perfil de absorción dado por la expresión (14) presenta igualmente oscilaciones para energías mayores que la energía de la banda prohibida $h\nu > E_g$, aunque con amplitud variable. Sin embargo, se comprobó que la superposición de los perfiles de absorción corres-

pondientes a cada posición diferencial radial conduce a un coeficiente de absorción final donde las oscilaciones desaparecen, lo que se debe a que las oscilaciones no están en fase, por lo que ocurren reiteradas adiciones y sustracciones aleatorias que dan como resultado una curva no oscilante. Esto explica la causa de por qué en muchas ocasiones las oscilaciones debido al efecto Franz-Keldysh no son apreciables.

Para evaluar los resultados teóricos obtenidos se utilizaron datos reportados del CdTe¹⁷. La densidad de trampas en la superficie del grano fue estimada en reportes previos que alcanza valores de $Q_t \approx 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ^{3,4}. Sin embargo, este valor es un valor medio efectivo que puede variar de acuerdo a las características del material, entre muestras diferentes y dentro de ellas entre los propios granos. Adicionalmente los granos fueron considerados esféricos, cuando en la realidad, estos poseen geometrías locales diversas que influyen sobre las concentraciones de trampas y cargas. Debido a ello, en los análisis, se extendió el rango de densidades de trampas por encima de los reportados hasta $Q_t \approx 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, aunque no por debajo debido a que se comprobó que prácticamente no había influencia. Por otra parte, en el trabajo se considera y trabaja con el valor medio de los granos cuando en realidad existe una distribución de tamaños de granos por encima y por debajo del valor medio.

En la figura 2 se presenta el comportamiento del coeficiente de absorción en función de la variación de la densidad de trampas superficiales en el rango de Q_t entre 10^{11} y 10^{15} cm^{-2} y manteniendo fijos el tamaño de grano para un radio $R \approx 1 \mu\text{m}$ y la temperatura $T = 77 \text{ K}$. Se utilizó un gráfico semilogarítmico con el fin de observar más claramente el comportamiento en perfiles con menores densidades de trampas. Es de notar que el comportamiento de todas las curvas algo por debajo de la energía de la banda prohibida es exponencial.

La variación de la temperatura T influye directamente sobre el ancho energético de la banda prohibida que se correrá hacia menores energías al aumentar T , pero tendrá menor influencia sobre el perfil de la absorción. No obstante, en rigor, las variaciones de temperatura inducirán a cambios en la densidad de trampas ionizadas, pero ese fenómeno no se tendrá en cuenta, pues se hace la aproximación de que todas las trampas están ionizadas en la frontera.

Los resultados obtenidos fueron comparados con los experimentales de una película de CdTe no impurificado intencionalmente crecida por la técnica de CSVT (acrónimo inglés de close space vapor transport) con tamaño medio de grano de $R \approx 1 \mu\text{m}$ a la que se le midieron los perfiles de absorción a $T = 77 \text{ K}$ y $T = 300 \text{ K}$. Los valores de las energías del ancho de la banda prohibida fueron de $E_{g,77\text{K}} = 1.54 \text{ eV}$ y $E_{g,300\text{K}} = 1.52 \text{ eV}$.

Los resultados obtenidos fueron comparados con los experimentales de una película de CdTe no impurificado intencionalmente crecida por la técnica de CSVT (acrónimo inglés de close space vapor transport) con tamaño medio de grano de $R \approx 1 \mu\text{m}$ a la que se le midieron los

perfiles de absorción a $T = 77 \text{ K}$ y $T = 300 \text{ K}$. Los valores de las energías del ancho de la banda prohibida fueron de $E_{g,77\text{K}} = 1.54 \text{ eV}$ y $E_{g,300\text{K}} = 1.52 \text{ eV}$.

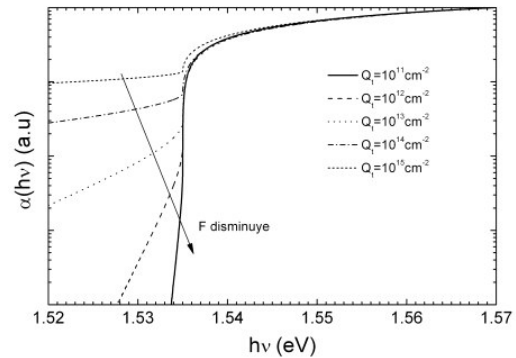


Figura 2. Comportamiento normalizado del coeficiente de absorción para diferentes densidades de trampas.

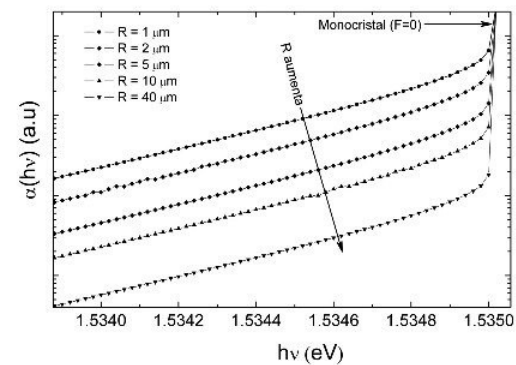


Figura 3. Comportamiento de los perfiles de absorción con la variación del tamaño del grano R .

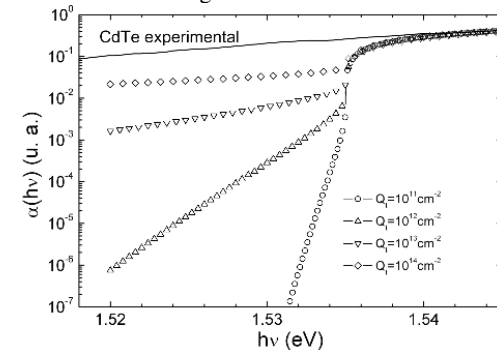


Figura 4. Comparación de los perfiles de absorción experimental y teóricos a 77 K para diferentes densidades de trampas.

Para valorar el peso de las colas ocasionadas directamente por el efecto Franz-Keldysh en semiconductores semicristalinos en las colas de Urbach se realizaron sendas comparaciones de los perfiles de absorción experimentales con los correspondientes perfiles de absorción teóricos obtenidos a partir de la ecuación (21) para temperaturas de 77 y 300 K , manteniendo el tamaño del grano en $1 \mu\text{m}$ y variando la densidad de trampas superficiales Q_t entre 10^{11} y 10^{14} cm^{-2} , lo que se presentan en las figuras 4 y 5. En ambas figuras se utilizan escalas semilogarítmicas con el fin de una mejor observación.

El procesamiento de los perfiles de absorción a 77 y 300 K arrojó que los parámetros experimentales de las

colas de las bandas son $E_{0,77K} \cong 17.3$ meV y $E_{0,300K} \cong 24.5$ meV respectivamente. El parámetro E_0 caracteriza el comportamiento exponencial de las colas de las bandas de energía que se observa en la región de las bajas energías de perfiles de absorción y en espectros de fotoluminiscencia en transiciones banda-nivel de impureza y banda-banda. Este parámetro depende de las concentraciones de impurezas y portadores, de la temperatura y del desorden estructural.³

De los resultados teóricos se pudo determinar mediante un ajuste exponencial a la región de las bajas energías que para esas temperaturas en el rango de trampas ionizadas $Q_t = 10^{11} - 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ los parámetros de las colas varían correspondientemente $E_{0T,77K} \cong 0.6 - 1.5$ meV y $E_{0T,300K} \cong 0.7 - 3.4$ meV, que representan entre el 3 y el 14 % de los valores experimentales del parámetro de las colas.

Los resultados anteriores permiten inferir que además de las colas surgidas a partir de las fluctuaciones de potencial ocasionadas por las contribuciones interactivas y de desorden estructural existe otra contribución significativa al parámetro de las colas relacionada directamente con la variación del borde de absorción debido al campo eléctrico de las trampas ionizadas en la frontera de granos en materiales policristalinos que pueden denominarse colas de Franz-Keldysh.

Un efecto similar podrá apreciarse en materiales no policristalinos, sino muy defectuosos en que los defectos distribuidos espacialmente en el material inducirán campos eléctricos puntuales distribuidos. Adicionalmente la metodología utilizada permite extender este análisis a otras estructuras como heterojunturas, pozos cuánticos múltiples y otras.

4 Conclusiones

En el trabajo se desarrolla una expresión general que describe la influencia del campo eléctrico interno producido por trampas ionizadas en la frontera de grano de materiales policristalinos, que induce un efecto Franz-Keldysh localizado, sobre el coeficiente de absorción. El campo eléctrico, que posee su máximo en la frontera disminuye exponencialmente hacia el centro del grano, ocasionando la variación diferencial del efecto Franz-Keldysh en la dirección radial. Adicionalmente se evidenció que las oscilaciones del coeficiente de absorción desaparecen como resultado de la adición de todas las contribuciones desfasadas de α con diferentes campos eléctricos de acuerdo a su posición radial, para energías mayores que E_g .

Agradecimientos

El presente trabajo fue parcialmente soportado por un Proyecto Alma Mater de la Universidad de La Habana.

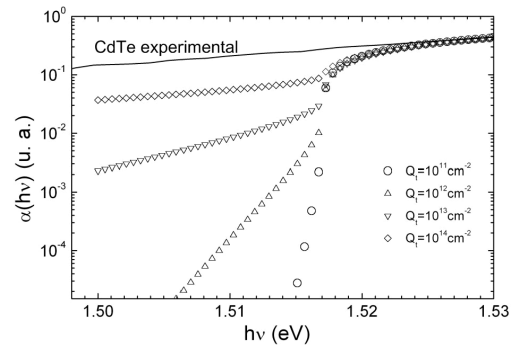


Figura 5. Comparación de los perfiles de absorción experimental y teóricos a 300 K para diferentes densidades de trampas.

Referencias

1. Polycrystalline Semiconductors: Physical properties and applications, Ed. G. Harbeke, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1985.
2. Seto J. Y. W., The electrical properties of polycrystalline silicon films, *J. Appl. Phys.* 46, 5247 (1975).
3. A. Iribarren, R. Castro-Rodríguez, V. Sosa and J. L. Peña, Modeling of the disorder contribution to the band-tail parameter in semiconductor materials, *Phys. Rev. B* 60, 4758 (1999).
4. A. Iribarren, R. Castro-Rodríguez, F. Caballero-Briones and J. L. Peña, Optical and structural evidence of the grain-boundary influence on the disorder of polycrystalline CdTe films, *App. Phys. Lett.* 74, 2957 (1999).
5. M. Reine, Q. H. F. Vrehen, and Benjamin Lax, Photon-Assisted Magnetotunneling in Germanium in Parallel and Crossed Electric and Magnetic Fields, *Phys. Rev.* 163, 726 (1967).
6. C. Hamaguchi, *Basic Semiconductor Physics*, Springer (2001).
7. R. J. Elliott, Intensity of Optical Absorption by Excitons, *Phys. Rev.*, 108, 1384 (1957).
8. Marius Grundmann, *The Physics of Semiconductors*, Springer (2006).
9. J. H. Davies, *The Physics of low dimensional Semiconductors*, Cambridge University Press (1998).
10. Peter Y. Yu, Manuel Cardona, *Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties*, Springer (1996).
11. M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Function*, (National Bureau of Standards, Washington, D.C., 1964).
12. Digital Library of Mathematical Functions. National Institute of Standards and Technology from <http://dlmf.nist.gov/9.11.E5>
13. K. Thamarlingam, Optical Absorption in the Presence of a Uniform Field, *Phys. Rev.* 130, 2204 (1963).
14. J. Callaway, Optical Absorption in an Electric Field, *Phys. Rev.* 130, 549 (1963).
15. D.E. Aspnes, Electric-Field Effects on Optical Absorption near Thresholds in Solids, *Phys. Rev.* 147, 554 (1966).
16. M. Bujatti and F. Marcelja, Absorption edge of CdS thin films, *Thin Solid Films*, 11, 249 (1972).
17. Landolt-Börnstein, Numerical data and functional relationship in Science and Technology, New Series III, Ed. O. Madelung, Vol. 22^a, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1987.

Programa de interfase entre imágenes spect y el código mcnpX para cálculos dosimétricos

Maritza Rodríguez Gual^a, Felix Mas Milián^b y Joaquín González González^c

a) Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (InSTEC), La Habana, Cuba; mrgual@instec.cu[†]

b) Instituto de Física, Universidad de São Paulo (IF-USP); felix_mas_milian@yahoo.com.

c) Dep. Medicina Nuclear, Inst. Nac. de Oncología y Radiobiología (INOR), La Habana, Cuba; jgg@infomed.sld.cu.

[†]autor para la correspondencia.

Recibido el 15/06/10. Aprobado en versión final el 05/10/10.

Sumario Se describe un nuevo programa de interfase para la conversión de las imágenes de tomografía por emisión de un fotón único (SPECT) en formato Interfile al fichero de entrada del código Monte Carlo MCNPX¹ y viceversa. Este programa fue implementado en DELPHI 7.0 en ambiente MS de Windows y ofrece algunas herramientas imprescindibles para la visualización y manipulación flexible de los cortes tomográficos. La composición del material se computa en correspondencia con la geometría de voxel dada por las imágenes SPECT para tejido equivalente. Para validar la interfase propuesta se generaron los factores S a nivel de voxel en un maniquí de 81x81x81 voxels con una distribución uniforme de actividad en el voxel fuente en formato Interfile. Los resultados se compararon con los publicados para Y-90 en el panfleto de la MIRD No. 17² calculados con el código Monte Carlo EGS4. La comparación de los resultados demostró que existe una buena concordancia (diferencias de <2%) para los voxels más próximos al voxel fuente central. Este programa facilita la obtención de cálculos dosimétricos a partir de imágenes SPECT para usuarios con poca o ninguna experiencia con el uso de códigos Monte Carlo lo cual es muy conveniente en condiciones de rutina clínica. Para demostrar la aplicabilidad del programa se emplearon las imágenes de un paciente con metástasis hepática para cálculos dosimétricos con resultados satisfactorios.

Abstract. The paper describes a new interface program to convert Single Photon Emitted Computer Tomography (SPECT) images in Interfile format to Monte Carlo MCNPX code input file, and vice versa. The program was implemented in DELPHI 7.0, which operates in a MS de Windows environment, and offers important tools that allow a flexible visualization and manipulation of tomography slices. The material composition is computed in correspondence with the voxel geometry, given by SPECT images for an equivalent tissue. To validate the proposed interface, "S" factors were generated on a phantom of 81x81x81 voxels with a uniform activity distribution in the source voxel in Interfile format. The results were compared with those reported for the Y-90, as provided in the MIRD pamphlet No.17, which were calculated using the EGS4 Monte Carlo code. The comparison of results demonstrated good agreement (up to 2% difference) for the voxels next to the central source voxel. The program facilitates obtaining dosimetry calculations from SPECT images for users with little or no experience in the use of Monte Carlo codes, hence its convenience in routine clinical assessments. In order to demonstrate the program's applicability, images taken from a patient with hepatic metastases were used for the dosimetry calculations, which revealed satisfactory results.

Palabras clave. Dosimetry/exposure assessment in nuclear medicine imaging 87.57.uq; SPEC 87.57.uh; Monte Carlo methods in radiation therapy, 87.55.K-

1 Introducción

Para el tratamiento del cáncer empleando radiofármacos, es preciso conocer la distribución de dosis en el tumor y los órganos de riesgo. Las imágenes de tomografía por emisión de fotón único (SPECT) permiten determinar la distribución real de actividad en estos pacientes por lo que resultan muy conveniente para cálculos dosimétricos para distribuciones macroscópicas de actividad en condiciones de rutina clínica.

El Método Monte Carlo constituye el método dosimétrico más exacto para determinar la distribución de dosis para los tratamientos del cáncer en pacientes usando radioterapia externa o con radionúclidos^{3,4}.

El método Monte Carlo ha demostrado su utilidad para:

- Resolver problemas complejos de transporte de la radiación que no pueden ser modelados computacionalmente usando los métodos determinísticos¹.
- Cuando las mediciones experimentales son casi imposibles de realizar (por ejemplo en el paciente)⁴, y
- Tiene en cuenta las heterogeneidades en la interfase de los materiales de diferentes densidades Ej. hueso y tejido blando³.

Entre los paquetes existentes para cálculos de dosimetría interna se encuentran los códigos de computación MABDOSE⁵ y DOSE3D⁶ que adaptan la geometría estándar de la anatomía humana para cálculos dosimétricos sin tener en cuenta la distribución de actividad lo cual resulta en una limitación importante cuando esta distribución es heterogénea, debido a que la dosis media no es el parámetro más adecuado para correlacionarlo con el efecto biológico.

Varios programas incluyendo el SIMDOS, la versión basada en el código EGS³, el paquete RMDP⁷, el código en MS-DOS de SCMS⁸ y más recientemente el TOMO_MC⁹ emplean maniqués basados en voxel (píxel volumétrico) de la anatomía humana típica para realizar cálculos dosimétricos que aunque tienen en cuenta la distribución de actividad, los cálculos dosimétricos serán muy inexactos para aquellos casos en los que la anatomía real del paciente se aparta de la típica.

Los formatos típicos de intercambio de imágenes SPECT en medicina nuclear son: el Interfile¹⁰, y el DICOM¹¹. El formato Interfile es usado por la mayoría de los fabricantes de Cámaras Gamma, por lo cual es muy conveniente su empleo para cálculos dosimétricos empleando métodos Monte Carlo.

El objetivo de este trabajo es desarrollar un programa que cree fichero de entrada para el código MCNPX utilizando las imágenes SPECT en formato Interfile al y viceversa lo cual resultaría de mucha utilidad para usuarios con poca o ninguna experiencia en el uso y aplicación de las técnicas de Monte Carlo, como el personal médico profesional que se desempeña en centros asistenciales de salud.

Este programa facilitará la utilización del código Monte Carlo MCNPX para realizar cálculos dosimétricos

cos a partir de la distribución de actividad acumulativa en condiciones de rutina clínica.

2 Materiales y métodos

El programa de interfase fue implementado en DELPHI 7.0 en ambiente MS de Windows. Se implementaron herramientas imprescindibles para la visualización y manipulación flexible de imágenes SPECT en formato Interfile.

Imágenes SPECT de 81x81x81 voxels de la distribución de actividad acumulativa uniforme en un voxel fuente ubicado en el centro de este arreglo tridimensional fueron obtenidas y se utilizaron como datos de entrada al programa. Se empleó una fuente de electrones monoenergética de ⁹⁰Y de 0.935 MeV de energía. La actividad de la fuente fue de 1MBq. El tamaño de los voxels fue de 0.3 cm. La distribución de dosis obtenida para esta geometría se comparó con los factores S a nivel de voxel publicados para Y-90 en el panfleto de la MIRD No. 17³ calculados con el código Monte Carlo EGS4.

Las unidades de la dosis son expresadas en mGy/MBq seg. Fueron simuladas 10 millones de historias de electrones para determinar la distribución de la dosis.

Imágenes SPECT obtenidas de un paciente con metástasis hepática fueron empleadas para demostrar la aplicabilidad del programa de interfase creado.

La metodología empleada por el programa para la determinación de la distribución de dosis se organizó en cinco etapas principales:

1. Lectura de las imágenes SPECT en formato Interfile que contiene la distribución espacial de actividad acumulativa.
2. Generación del fichero de entrada a partir de los datos contenidos en las imágenes SPECT con el MCNPX.
3. Cálculo de la distribución de dosis.
4. Conversión del fichero de salida del código MCNPX en formato Interfile.
5. Representación gráfica de la distribución de dosis.

Lectura de la imagen en formato Interfil. Se desarrolló un programa llamado IMAGON3D¹² escrito en lenguaje de programación DELPHI 7.0, sobre plataforma MS de Windows. El programa lee los datos binarios contenidos en los voxels de las imágenes SPECT y lo convierte a código ASCII.

Generación del fichero de entrada. La imagen no es más que una matriz conformada por cuadros dispuestos en filas y columnas donde cada cuadrado es un píxel. Cada píxel tiene una profundidad determinada por el espesor con que está realizado el corte. Y ese píxel volumétrico es lo que se llama voxel (Ver figura 1). Los voxels pueden tener diferentes dimensiones puede ser cúbico o un prisma rectangular de acuerdo al espesor del corte. El espesor de los cortes provee la distancia entre los planos paralelos de las imágenes. Estos planos apilados constituyen la imagen en tres dimensiones (3D) por eso decimos que el órgano está inscrito en un prisma.

Una imagen 3D es construida desde una serie de imá-

genes en dos dimensiones (2D).

Para generar el fichero de entrada al código MCNPX empleamos la opción de estructuras repetidas con las tarjetas de mallado (*LAT*), llenado (*FILL*) y universo (*U*) disponibles en el código. Esta opción nos brinda la posibilidad de simular distribuciones muy complejas y heterogéneas de actividad acumulativa a nivel de voxel.

La representación geométrica de la imagen con el código MCNPX se realiza de acuerdo con los pasos siguientes:

1. *Construcción el Bloque principal* (prisma rectangular).

Debido a que la geometría de voxel de las imágenes SPECT es cúbica, inicialmente se define el prisma que la contiene, definiendo los planos que conforman la superficie del mismo. Conociendo el espesor de cada corte se define la dimensión de los ejes del prisma.

2. *Definición del mallado.*

Se define la malla que se compone de hexaedros porque el voxel es un sólido de seis caras y las superficies de los planos que generan la malla. En este paso se define una matriz en 3D, compuesta por los planos correspondiente a los 3 ejes coordenados. Además, se definen como estarán llenadas las celdas (voxels) y se definen los planos que conforman cada voxel. Un órgano puede estar compuesto por varios voxels. El índice de cada elemento de la malla está determinado por la localización de éste con respecto al (0,0,0).

3. *Llenado de los elementos del mallado.*

Dentro de la malla se colocan los números o identificadores que llenarán la misma. Esos números corresponden a un universo, el cual equivale a un órgano o tejido, de manera que se conforma una secuencia de números con los universos seleccionados según la composición del medio material. La matriz es un arreglo de universos (es decir, de identificadores de los órganos o tejidos que la conforman). Los datos de densidad y composición química del material asociados a esos voxels se toman de la ICRU-46¹³. De esta forma se tiene en cuenta las inhomogeneidades de la estructura anatómica. Si hay presente otros materiales, se crean otros universos, con las mismas dimensiones pero diferente densidad. La región externa al mallado es definida como celdas vacías (material 0).

Cálculo de la distribución de dosis. Después de representada la imagen digital como una estructura repetida, se define la composición química del material de cada voxel con la tarjeta *M* y la fuente de energía con la tarjeta *SDEF* disponible en el código MCNPX. Cada material se corresponde con una celda en particular y un universo en el mallado.

La fuente también se representa como una matriz en 3D de datos. La información que contiene cada voxel se corresponde con la actividad acumulativa del radionúclido en el mismo. De esta forma es posible también, tener en cuenta las distribuciones no uniformes de actividad en los diferentes órganos y tejidos.

El cálculo de la dosis es obtenida con el transporte

acoplado de electrones y fotones mediante la tarjeta *MODE* *e p* para incluir la generación y transporte de fotones de frenado.

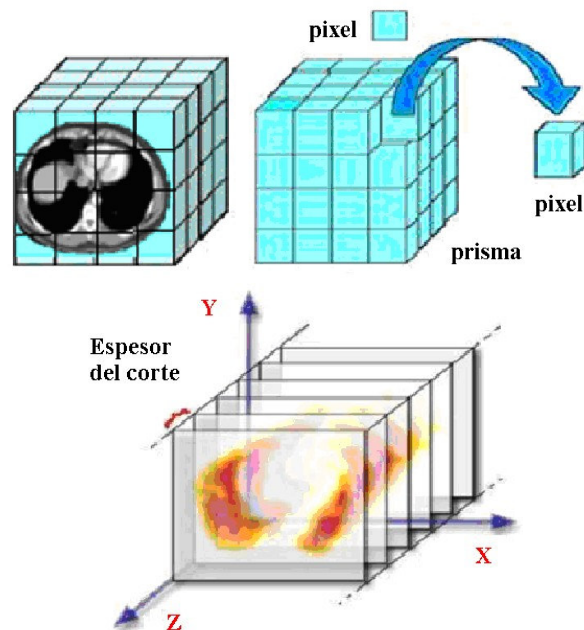


Figura 1. Imagen médica para convertirla a la geometría del MCNPX.

Posteriormente se define la salida (*tallies*), que se desea obtener. Para el cálculo de la distribución de dosis empleamos la salida *f6* (MeV/g) que proporciona la energía depositada por los electrones o fotones en cada voxel por unidad de masa en el material.

Conversión del fichero de salida del código MCNPX en formato Interfile. Los datos de la distribución de dosis son guardados en formato ASCII como un arreglo de cuatro dimensiones correspondiente a los valores tridimensionales de las coordenadas y el identificador del tejido. Posteriormente estos datos son convertidos a formato Interfile.

Representación gráfica de la distribución de dosis. Los resultados de la distribución de dosis en formato Interfile pueden ser representados por el programa gráficamente para realizar una evaluación cualitativa de los resultados obtenidos. Además, el programa permite la visualización de las imágenes empleando diferentes escalas de colores.

Resultados

Para la validación del cálculo de la distribución de dosis obtenida a partir de las imágenes SPECT con el uso del código MCNPX empleando el programa de interfase desarrollado IMAGON3D en este trabajo, se emplearon imágenes SPECT en formato Interfile con distribución conocida de actividad acumulativa. Los resultados de la comparación con los factores *S* reportados en el panfleto de la MIRD No. 17² que emplean el EGS4 se muestran en la tabla 1.

La comparación de los resultados demostró que existe una buena concordancia (diferencias de <2%) para los voxels más próximos al voxel fuente central. Esa diferencia va aumentando a medida que nos alejamos de este

y es atribuida a que a medida que nos alejamos de la fuente es menor el número de partículas que interaccionan por tener un menor alcance².

Tabla I
Valores S (mGy/(MBq*sec) para el Y-90 con voxel cúbico de 3 mm.

x	y	z	D*(mm)	E† [MeV]	e, ‡	factores S (MCNPX)	factores S (MIRD17)	Diferencia
0	0	0	0.0	2.6532E-01	0.0003	1.5740E+00	1.61E+00	0.022
0	0	1	3.0	4.8075E-02	0.0014	2.8520E-01	2.76E-01	0.033
0	1	1	4.2	1.7650E-02	0.0024	1.0471E-01	9.76E-02	0.073
1	1	1	5.2	8.4372E-03	0.0036	5.0054E-02	4.53E-02	0.105
0	0	2	6.0	4.3378E-03	0.0049	2.5734E-02	2.26E-02	0.139
0	1	2	6.7	2.4919E-03	0.0064	1.4783E-02	1.28E-02	0.155
1	1	2	7.4	1.4255E-03	0.0085	8.4571E-03	7.38E-03	0.146
0	2	2	8.5	4.6729E-04	0.0143	2.7722E-03	2.47E-03	0.122
0	0	3	9.0	2.4563E-04	0.0191	1.4572E-03	1.31E-03	0.112
0	1	3	9.5	1.4110E-04	0.0249	8.3711E-04	7.65E-04	0.094
1	1	3	9.9	7.0217E-05	0.0346	4.1657E-04	4.25E-04	0.020
2	2	2	10.4	4.0851E-05	0.0450	2.4235E-04	2.51E-04	0.034
0	2	3	10.8	2.1196E-05	0.0584	1.2575E-04	1.23E-04	0.022
1	2	3	11.2	1.1206E-05	0.0768	6.6480E-05	7.35E-05	0.096
4	0	0	12.0	1.7725E-06	0.1658	1.0515E-05	2.78E-05	0.622
5	0	0	15.0	2.8333E-07	0.1686	1.6809E-06	1.34E-05	0.875

D* - Distancia de la fuente al blanco; E† - Energía depositada; e, ‡ - Error relativo (MCNPX).

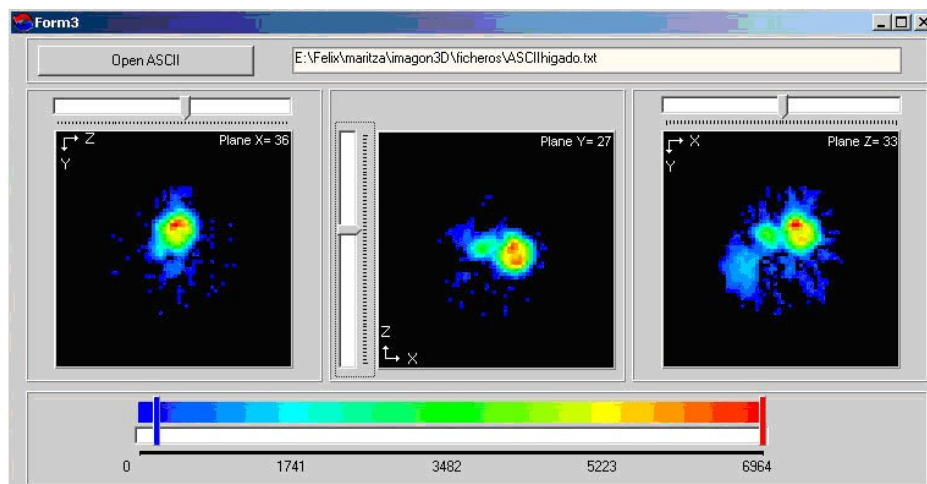


Figura 2. Imagen de la distribución de la dosis de un paciente con metástasis en el hígado usando el programa IMAGON3D.

Las pequeñas diferencias en los voxels próximos al voxel fuente son debidas a los diferentes algoritmos de cálculo de la dosis.

El error relativo asociado a la estimación de la dosis con salida f6 en cada voxel fue menor de un 5% en los voxels próximos al voxel fuente.

De esta forma el programa IMAGON3D quedó validado para la generación del fichero de entrada al MCNPX a partir de imágenes de SPECT en formato Interfile para el cálculo de la dosis.

En la figura 2 se muestra la distribución de la dosis

obtenida a partir de imágenes SPECT en la región abdominal de un paciente con metástasis hepática de un tumor carcinóide obtenida con una cámara de doble cabezal ADAC usando el programa IMAGON3D. El tiempo de cálculo para un paciente con el código MCNPX duró 24 horas en un procesador de 500 MHz, pero los recientes avances en el cálculo con procesadores en paralelo disminuyen considerablemente el tiempo de procesamiento.

El programa desarrollado facilita el uso del código MCNPX en condiciones de rutina clínica para usuarios

con poca o ninguna experiencia en el uso de códigos Monte Carlo, lo cual es muy conveniente para cálculos dosimétricos durante la terapia del cáncer con radiofármacos emisores beta.

Los resultados de este trabajo pueden emplearse como datos de entrada a sistemas de planificación de tratamientos en Medicina Nuclear.

En un trabajo posterior se implementarán facilidades al programa desarrollado para que emplee imágenes coregistradas de SPECT/CT para la determinación de la distribución 3D de la dosis absorbida en tumores mediante el código Monte Carlo MCNPX.

3 Conclusiones

Este trabajo mostró que el programa de interfase desarrollado facilita el uso de técnicas de Monte Carlo para cálculos dosimétricos en condiciones de rutina clínica.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Helio Yoriyaz (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), SP, Brasil) por sus sugerencias en cuanto al uso del código MCNPX.

Referencias

1. Waters, L.S., Ed., MCNPX, version 2.4.0, LA CP-02-408 (Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, September (2002).
2. Bolch W.E., et al., MIRD Pamphlet No. 17: The dosimetry of nonuniform activity distributions-radionuclide S values at the voxel level, J. Nucl. Med. 40, 11S-36S, (1999).
3. Zaidi Habib and Sgouros George, Therapeutic Applica-

tions of Monte Carlo Calculations in Nuclear Medicine, Hardcover Edition, October 3, (2002).

4. Roger D.W.O., Monte Carlo Techniques in Radiotherapy, Medical Physics Special Issue, vol. 58 #2, pp 63-70(2002).

5. Johnson T.K. et al., MABDOSE I: Characterization of general purpose dose estimation code. Med. Phys. Jul, 26(7):1389-95, (1999).

6. Clairand I., M. Ricard, J.Gouriou, M. Di.Paola and B. Aubert, DOSE3D: EGS4 Monte Carlo code-based software for internal radionuclide dosimetry, J.of Nuclear Medicine, Vol 40, Issue 9, 1517-1523, (1999).

7. Guy, M.J., et. Al., RMDP-MC: A dedicated package for I-131 SPECT quantification, patient-specific dosimetry and Monte Carlo, Proc. Int. Symp. Nashville, TN, (2002).

8. Yoriyaz Helio, dos Santos Admir and Stabin Michael G., Monte Carlo MCNPX Based Absorbed Dose Distribution Estimates for Patient-Specific Dosimetry, The Journal of Nuclear Medicine, Vol. 42 No. 4, pp. 662-669, April (2001).

9. Milian M Felix, Garcia Fermin, Yoriyaz H, Siqueira P.T. D. and Sena I., TOMO_MC programa para criação de input files para o MCNPX a partir de modelos anatomicos 3D, XIII Seminário de Iniciação Científica e 9ª Semana de Pesquisa e Pós-Graduação da UESC Ciências Exatas, da Terra e Engenharias, (2008).

10. Todd-Pokropek A, Craddock TD, Deconinek K, A file format for the exchange of nuclear medicine image data: a specification of Interfile version 3.3, Nucl. Med. Commun. Sep: 13(9):673-699, (1992).

11. Bas Revert, "DICOM Cook book" Phillips Medical Systems (1997).

12. Milián Felix M y Gual Maritza R., IMAGON3D, Programa registrado en CENDA, C. Habana, Cuba, No. de registro: 2560-2004, (2004).

13. International Commission on Radiation Units and Measurements. Conversion photon, electron, proton and neutron interaction data for body tissue. ICRU Report 46 (Bethesda, MD, USA) (1992).

Titanato de plomo modificado con tierras raras; incorporación a sitios A y/o B de la estructura perovskita

Y. Méndez-González^a, A. Peláiz-Barranco^a, F. Calderón-Piñar^a, A. G. Castellanos-Guzmán^b.

^aFacultad de Física-Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana.
San Lázaro y L, Vedado, La Habana 10400, Cuba; pelaiz@fisica.uh.cu[†]

^bCentro de Investigación en Materiales, DIP-CUCEI, Universidad de Guadalajara.

Apdo. Postal 2-638, CP. 44281, Guadalajara, Jalisco, México.

[†]autor para la correspondencia

Recibido el 25/03/10. Aprobado en versión final el 09/09/2010.

Sumario. El trabajo presenta el análisis estructural y eléctrico de cerámicas ferroeléctricas del tipo $\text{Pb}_{0.88}\text{Ln}_{0.08}\text{TiO}_3$, preparadas mediante el método cerámico tradicional, donde $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ and Gd . El análisis estructural es presentado para evaluar la eventual incorporación de las tierras raras en sitios A y/o B de la estructura perovskita, lo cual promueve una variación de la tetragonalidad del sistema cuando el radio iónico de la tierra rara decrece. La eventual incorporación de las tierras raras a sitios B provoca un incremento de la tetragonalidad del sistema. Además, se incrementa la concentración de las vacancias de oxígeno para garantizar el balance de carga, lo cual conduce a un incremento de la conductividad dc.

Abstract. This paper presents a structural and electrical analysis of $\text{Pb}_{0.88}\text{Ln}_{0.08}\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics, which have been prepared by standard ceramic method, where $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ and Gd . The structural analysis is presented to evaluate an eventual incorporation of the Ln into A- and/or B-sites in the perovskite structure, which indeed provides a variation of the tetragonality when the ionic radii of the rare earth cation decreases. An eventual incorporation of the rare earth to the B-site promotes an increase of the tetragonality of the system and also the oxygen vacancies concentration increases to compensate for the charge imbalance. Thus, the dc conductivity increases.

Palabras clave. Conductividad eléctrica 72.20.-i; Materiales ferroeléctricos 77.84.-s; Vacancias 61.72.jd

1 Introducción

Los materiales cerámicos representan un tema de gran actualidad, ya que son importantes en el desarrollo de sensores de temperatura, sensores de movimiento, transductores, sistemas de cómputo, sistemas de ingeniería, etc¹.

Los materiales ferroeléctricos comenzaron a ser empleados, por sus propiedades piezoeléctricas, como gene-

radores de ultrasonidos, para el control de áreas abiertas, en la detección de manchas de peces, en la comunicación subacuática y en transformadores de alto voltaje². Estas cerámicas son usadas ampliamente en varios tipos de nuevos dispositivos tales como cámaras automáticas y sensores de alta resolución de imagen. Sus propiedades más relevantes son los fuertes efectos de acoplamiento, fuerte histéresis en la respuesta del campo de polarización y alta permitividad dieléctrica. Estas propiedades

los hacen factibles para el desarrollo de transductores electromecánicos, actuadores y capacitores eléctricos³. Los materiales ferroeléctricos han sido frecuentemente empleados como sensores de radiación infrarroja² dado por la variación de la polarización eléctrica espontánea con la temperatura. También en memorias ópticas y puertas luminosas por su variación del índice de refracción con el campo eléctrico y la radiación luminosa.

Entre los sistemas más estudiados está el titanato de plomo (PbTiO_3), tanto como sistema puro como modificado¹. Este es un material ferroeléctrico con estructura tipo perovskita que comparada con otras cerámicas piezoelectricas, basadas en sistemas tales como BaTiO_3 y $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, posee un valor muy pequeño de la permitividad dieléctrica, alta temperatura de Curie ($T_c \approx 490^\circ\text{C}$) y una alta anisotropía entre los factores de acoplamiento electromecánicos⁴. Esta propiedad ha hecho posible que estas cerámicas sean usadas en arreglos de transductores para alta frecuencia ($> 5 \text{ MHz}$), y cuando la razón entre el ancho y el espesor es mayor que uno estas cerámicas pueden ser usadas en sistemas acústicos para el rastreo de imágenes (tomografía ultrasónica)⁴. Por otra parte, el PbTiO_3 puro es muy difícil de sinterizar por su alta tetragonalidad ($c/a = 1.064$), lo cual hace que al pasar por la temperatura de Curie, en la transición de la estructura cúbica a tetragonal, aparezcan tensiones que provocan la desintegración del material⁴. Sin embargo, la modificación del titanato de plomo con tierras raras ha permitido obtener materiales con una menor tetragonalidad, respecto al sistema puro, y que mantienen las buenas propiedades electromecánicas. Sobre la incorporación de diversas tierras raras a la estructura perovskita se han realizado diversas investigaciones no solo en el titanato de plomo⁵⁻⁶, sino también en el titanato de bario⁷, mostrándose la posible incorporación de estos elementos en los sitios A y/o B de la estructura perovskita según su radio iónico. Esta estructura, que se muestra en la Figura 1, esta compuesta por los llamados sitios A (vértices del cubo) que son ocupados por un elemento de baja valencia (el plomo en el caso del titanato de plomo) con doce átomos de oxígeno como vecinos más cercanos; los sitios B (centro del cubo) que son ocupados por un elemento de alta valencia (el titanio en el caso del titanato de plomo) con seis átomos de oxígeno como vecinos más cercanos; y los oxígenos que van centrados en las caras del cubo.

Estos estudios con tierras raras, tanto en el titanato de bario como en el titanato de plomo, es un tema abierto en la ciencia de materiales con vistas a obtener nuevos sistemas ferroeléctricos, para el desarrollo de dispositivos que requieren elevados coeficientes piezoelectricos y electromecánicos. Desde el punto de vista básico, el análisis de la incorporación de las tierras raras en uno u otro sitio de la estructura perovskita es un tema aún sin una explicación definitiva, y en muchos casos solo ha sido posible evaluarlo a través de modelaciones matemáticas.

Los resultados de estas investigaciones constituyen la motivación de este trabajo, cuyo objetivo es estudiar cerámicas de titanato de plomo dopadas con diferentes tie-

rras raras, a partir de estudios estructurales y de conductividad de corriente directa "dc". Se tendrá en cuenta el factor de tolerancia para analizar la estabilidad de la estructura. La evaluación de una eventual incorporación de las tierras raras a sitios B de la estructura, a partir del análisis estructural y eléctrico refleja la novedad y actualidad de la temática abordada en el trabajo.

2 Procedimiento experimental

Las cerámicas fueron preparadas mediante el método cerámico tradicional¹ a partir de la composición nominal $(\text{Pb}_{0.88}\text{Ln}_{0.08})\text{TiO}_3$, donde $\text{Ln}=\text{La,Nd,Sm,Eu,Gd}$. Los polvos fueron calcinados a 900°C por dos horas en aire y la sinterización se llevó a cabo a 1220°C por dos horas, igualmente en aire. Las muestras fueron nombradas como PTLa, PTNd, PTSm, PTEu y PTGd, respectivamente. El análisis de difracción de rayos-x se llevó a cabo a temperatura ambiente, sobre las muestras en polvo, empleando un difractómetro SIEMENS D-500 (radiación de cobre, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

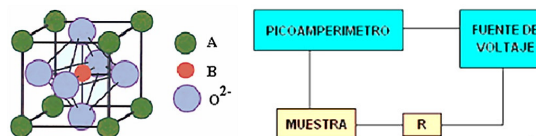


Figura 1.- Estructura Perovskita.

Figura 2.- Montaje experimental para la determinación de la conductividad de corriente directa. La resistencia R ($2\text{M}\Omega$) tiene como función la protección del picoamperímetro.

Tabla I

Radios iónicos de los diferentes elementos según el número de coordinación correspondiente a cada sitio de la estructura perovskita^{4,8}.

Iones	Radio iónico	
	No. de coordinación 6 (sitio B)	No. de coordinación 12 (sitio A)
Pb^{2+}	-	1.63 Å
Ti^{4+}	0.74 Å	-
La^{3+}	1.17 Å	1.50 Å
Nd^{3+}	1.12 Å	1.41 Å
Sm^{3+}	1.10 Å	1.38 Å
Eu^{3+}	1.09 Å	1.30 Å
Gd^{3+}	1.08 Å	1.29 Å

Tabla II

Valores de la conductividad de corriente directa

Muestra	σ_{dc} [$10^{-9}(\Omega.\text{m})^{-1}$]
PTLa	0.599
PTNd	0.603
PTSm	1.010
PTEu	0.850
PTGd	1.292

Para las medidas de conductividad de corriente directa

“dc” se depositaron contactos de plata en las muestras mediante un tratamiento térmico a 590°C. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente mediante el montaje experimental mostrado en la Figura 2. Se conectó el picoamperímetro en serie con la muestra en cuestión y esta a su vez se conectó a una fuente de voltaje, mediante la cual se aplicó un voltaje de “dc” de 10V. A partir de ese valor de voltaje aplicado y el valor de corriente medido mediante el picoamperímetro, se calculó la resistencia R de cada muestra (Ley de Ohm). Una vez conocida la resistencia se calculó la conductividad de corriente directa (σ_{dc}) utilizando la Ecuación 1, donde h y A son el espesor y el área de la muestra, respectivamente,

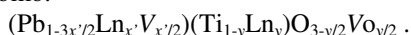
$$\sigma_{dc} = \frac{h}{RA} \quad (1)$$

3 Resultados y discusión

En la Figura 3 se muestra el patrón de difracción para las composiciones estudiadas a temperatura ambiente. El indexado es el mismo para todas las muestras. En todos los casos se obtuvo una estructura perovskita (ABO_3) tetragonal. En el caso de la sustitución en la muestra por Neodimio (PTNd) se ve la formación de una fase no deseada alrededor de $2\theta = 31^\circ$ (señalado por *), pero en una cantidad muy pequeña.

En la Figura 4 se muestran los parámetros de red para cada composición y los valores de tetragonalidad dados por la relación c/a . En el caso del parámetro c se observa un aumento del mismo para todas las sustituciones en el Titanato de Plomo puro. En el caso del parámetro a hay un aumento cuando se incorporó Neodimio (PTNd) y para los demás casos hubo una disminución del mismo. Al sustituir parcialmente al plomo por las tierras raras se observa un aumento de la tetragonalidad en todos los casos. Esto sugiere una incorporación de los elementos en sitios B de la estructura perovskita. Analizando la ecuación nominal, donde se ha concebido que las tierras raras deben ocupar sitios A, tenemos que debe ocurrir una disminución de la tetragonalidad dado que los radios iónicos (ver Tabla I) para cada tierra rara son menores que el radio iónico del plomo. Sin embargo, a partir de los radios iónicos para sitios B, pueden verse valores superiores al del titanio (Ti^{4+}), lo cual debe reflejarse en un aumento de la tetragonalidad, como muestran los resultados experimentales.

Como mencionamos previamente, las muestras estudiadas fueron preparadas considerando vacancias en los sitios A de la estructura perovskita. En general, la ecuación nominal puede escribirse: $(Pb_{1-3x/2}Ln_xV_{x/2})TiO_3$, donde $x = 0.08$ para este estudio y V representa las vacancias en los sitios A. Si consideramos una incorporación eventual de una cantidad de iones Ln en los sitios A y/o B de la estructura, la composición nominal puede ser reescrita como:



Como se puede ver, en esta nueva expresión $x'+y=0.08$, porque en el nuevo análisis se ha continuado

considerando la concentración inicial de tierras raras (i.e., las muestras cerámicas han sido preparadas considerando un 8 at% de tierras raras). A partir de esta nueva expresión, la estabilidad de la estructura ha sido evaluada considerando una incorporación eventual de alguna cantidad de tierras raras en el sitio B de la estructura perovskita. Este análisis ha sido llevado a cabo tomando en cuenta los valores del factor de tolerancia (t) que han sido reportados⁴ para una estructura perovskita estable ($0.77 \leq t \leq 0.99$). El factor de tolerancia da una medida teórica de la estabilidad de la estructura. La Figura 5 muestra los valores del factor de tolerancia como una función de y (posible concentración de tierras raras en sitios B).

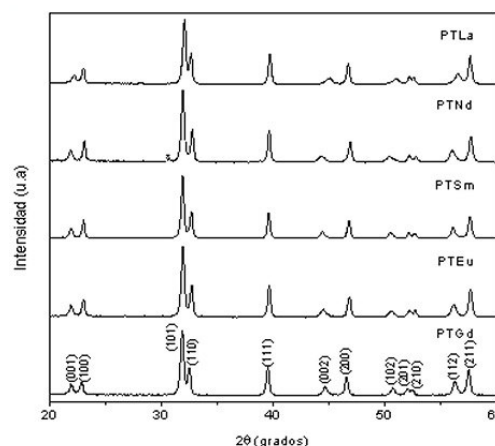


Figura 3.- Patrones de difracción de rayos-x a temperatura ambiente para el sistema cerámico PTLn. El indexado es el mismo en todos los casos.

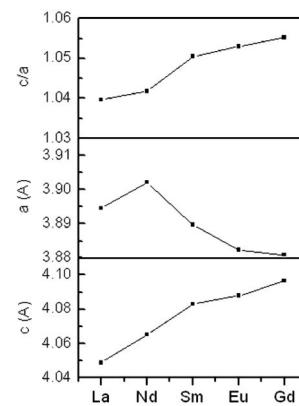


Figura 4.- Dependencia de los parámetros de la red y la tetragonalidad (c/a) con el radio iónico de las tierras raras.

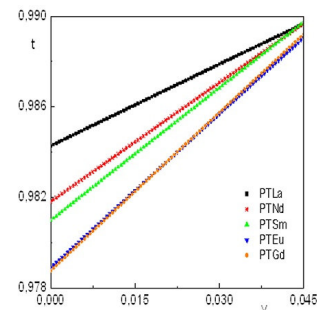


Figura 5.- Factor de tolerancia (t) considerando una eventual incorporación de pequeñas concentraciones de tierras raras (y) a sitios B de la estructura perovskita. Se muestra solamente el intervalo de “ y ” que corresponde a una estructura estable.

El análisis fue realizado considerando el cambio en los valores de y desde 0 hasta 0.08, lo cual considera las tres situaciones posibles (i- $y=0$, las tierras raras pueden solo ocupar sitios A; ii- $0 < y < 0.08$, las tierras raras pueden ocupar ambos sitios A y B; $y=0.8$, las tierras raras pueden ocupar solo sitios B). Como se observa, teóricamente, es posible obtener una perovskita estable cuando una parte de las tierras raras ocupa los sitios B de la estructura.

Ahora, la posible incorporación de las tierras raras a sitios B de la estructura conduce a la creación de vacancias de oxígeno, para mantener el balance de carga en el sistema. Son precisamente estos los defectos móviles más probables en la estructura perovskita¹. Luego, de ocurrir un incremento en la concentración de vacancias de oxígeno esto debe reflejarse en un aumento del número de portadores móviles y por consecuencia en un aumento en la conductividad.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de la conductividad de corriente directa para cada una de las muestras. Se observa una tendencia al aumento de la conductividad del sistema a medida que disminuye el radio iónico de la tierra rara, lo cual está en concordancia con el análisis de la tetragonalidad y la posible incorporación de las tierras raras en los sitios B de la estructura.

3 Conclusiones

Se realizó el análisis estructural de cerámicas de titanato de plomo modificado con tierras raras, evidenciándose un aumento de la tetragonalidad con la disminución del radio iónico de las tierras raras. Esto sugirió una posible incorporación de las tierras raras en sitios B de la estructura perovskita.

El análisis teórico de la estabilidad de la estructura permitió evaluar una posible incorporación de tierras raras en el sitio B con una estructura estable.

Se observó una tendencia al aumento de la conductividad de corriente directa con la disminución del radio iónico de las tierras raras, asociado al incremento de las

vacancias de oxígeno, en correspondencia con su eventual incorporación en los sitios B de la estructura perovskita.

Agradecimientos

A la Academia de Ciencias del Tercer Mundo (TWAS) por los proyectos Research Grant: RG/PHYS/LA No. 99-050, No. 02-225 y No. 05-043, y al ICTP por el apoyo a la Red Latinoamericana de Materiales Ferroeléctricos. Gracias a Regina de Lahaye Torres. Gracias al Centro de Investigación en Materiales, DIP-CUCEI, Universidad de Guadalajara.

Referencias

1. Y. Xu, en *Ferroelectric Materials and Their Applications* (Elsevier Science Publishers B.V., Netherlands, 1991).
2. K. M. Rabe, Ch. H. Ahn y J. -M. Triscone, en *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective* (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2007).
3. G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology", *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 797818 (1999).
4. O. Pérez Martínez, en *Estudio de sistemas ferroeléctricos de alta anisotropía electromecánica*. Tesis de Maestría, Facultad de Física, Universidad de la Habana, Cuba (1994).
5. O. Pérez Martínez, J. M. Saniger, E. Torres García, J. O. Flores, F. Calderón Piñar, J. C. Llópiz y A. Peláiz Barranco, "Inclusion of Dy, Ho and Er in B sites of modified lead titanate", *J. Mat. Sci. Lett.* 16, 11611163 (1997).
6. A. Peláiz Barranco, J. D. S. Guerra, F. Calderón Piñar, C. Aragón, O. García Zaldívar, R. López Noda, J. A. Gonzalo y J. A. Eiras, "Dielectric response features and oxygen migration on rare earth modified lead titanate ferroelectric ceramics", *J. Mat. Sci.* 444, 204211 (2009).
7. M. Teresa Buscaglia, M. Viviani, V. Buscaglia, C. Bottino y P. Nanni, "Incorporation of Er^{3+} into BaTiO_3 ", *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 15691575 (2002).
8. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Wilkinson y M. Bochmann, en *Advanced Inorganic Chemistry* (Wiley, New York, 1999).

Determinación de la resistencia térmica de láseres semiconductores a partir de parámetros medidos en régimen de pulsos

R. Pernas[†], A. Abelenda^a y M. Sánchez^b

Centro de Protección e Higiene de las Radiaciones, Cuba. rpernas@cphr.edu.cu

a) Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, Zapata y G, Vedado, Ciudad de La Habana 10400

b) Facultad de Física, Universidad de La Habana. San Lázaro y L, Vedado 10400, La Habana, Cuba

[†]autor para la correspondencia

Recibido el 25/05/10. Aprobado en versión final el 01/11/10.

Sumario. Se obtuvo la resistencia térmica (Rt) y la temperatura máxima de operación de láseres de diferentes materiales semiconductores a partir de parámetros medidos en régimen de pulsos. Se utilizó un método desarrollado en nuestro laboratorio al que se adicionan, el análisis de las incertidumbres y un criterio para decidir el valor de Rt a reportar. Se encontró una buena correspondencia entre los valores obtenidos y los reportados por otros métodos. Los resultados obtenidos en láseres de GaInNAs, constituyen los primeros reportes de Rt en este material. Aunque la temperatura característica de estos dispositivos es mayor que las de los de GaInAsP, los valores de Rt son similares indicando que aún se requieren mejoras para que los láseres en base a nitruros muestren todas sus potencialidades.

Abstract. We obtain the thermal resistance (Rt) and the maximum operating temperature of different semiconductor lasers using parameters measured in pulsed regime. A method previously developed in our laboratory was used to which are added, the uncertainty budget and a criterion to decide the Rt value to be reported. The results obtained in this way were found in good agreement with reported values obtained by other methods. Results for GaInNAs lasers are the first reported values of the thermal resistance in this material. Although the characteristic temperature in these devices is higher than those of GaInAsP, the thermal resistance is similar indicating that further improvements are still required to appreciate the full potential of dilute nitride devices.

Palabras clave. Diode lasers 42.55.Px, Semiconductor device, characterization, design and modelling 85.30.De, Thermal resistance.

1 Introducción

La resistencia térmica es uno de los parámetros característicos más importantes de un láser semiconductor, pues la temperatura máxima de operación ($T_{\max}$) a que pueden operar los dispositivos y el tiempo de vida útil de los mismos están fuertemente relacionados con este parámetro. Existen varios métodos para medir la resistencia

térmica de un láser semiconductor¹. Todos se basan en determinar el incremento de temperatura en la zona activa a partir de la variación de ciertos parámetros sensibles a los cambios de temperatura que ocurren en esa región, cuando son medidos en régimen continuo (CW) con respecto a los valores obtenidos en régimen de pulsos. Entre estos parámetros se encuentran: la longitud de onda de emisión, la corriente umbral, el voltaje y la potencia

óptica emitida.

En este trabajo se obtuvo la resistencia térmica (R_t) de láseres de diferentes materiales semiconductores a partir de parámetros medidos en régimen de pulsos. Se utilizó el método reportado en [2] al que se adiciona en este trabajo, el análisis de las incertidumbres y un criterio para decidir el valor de R_t a reportar.

La principal ventaja de este método radica en que sólo se necesita conocer la característica I-V del dispositivo, y la variación de su corriente umbral con la temperatura en régimen de pulsos. Al no requerir de mediciones en régimen continuo (CW), se puede determinar la resistencia térmica sin necesidad de encapsular los dispositivos lo que es especialmente útil en pruebas a nivel de laboratorio. El método permite también predecir, la temperatura y corriente umbral máxima a las que el dispositivo podría operar en régimen continuo. El método se aplicó a dispositivos de diferentes materiales y los resultados concuerdan muy bien con los valores reportados en la literatura.

El artículo está organizado de la siguiente forma: En la sección 2 se define la Resistencia térmica y la expresión general para su cálculo. En la sección 3 se explica el método utilizado para su determinación y en la sección 4 realizamos un análisis de las incertidumbres y se propone el criterio para decidir el valor de R_t a reportar. En la sección 5 se presentan y discuten los resultados obtenidos.

2 Resistencia térmica

La resistencia térmica R_t se define como el cociente entre el incremento de temperatura ΔT que experimenta la zona activa del láser (con respecto a la temperatura ambiente) y la potencia total disipada P_d . En la práctica es deseable que los dispositivos tengan el menor valor de R_t posible. La potencia total disipada incluye las pérdidas por efecto Joule y una fracción de la radiación que se emite en forma de luz³ y se define como $P_d = P_a - P_{out}$, donde P_a es la potencia aplicada y P_{out} es la potencia luminosa emitida.

$$R_t = \frac{\Delta T}{P_d} \quad (1)$$

En el umbral $P_a = I_{th}V_{th}$ y $P_{out} = 0$, donde I_{th} y V_{th} son la corriente y el voltaje umbral en régimen continuo (CW). Como la medición de la resistencia térmica se realiza cerca del umbral, la expresión (1) se puede reescribir de la siguiente forma:

$$R_t = \frac{\Delta T}{I_{th}V_{th}} = \frac{\Delta T}{I_{th}(V_o + R_s \cdot I_{th})} \quad (2)$$

donde R_s y V_o son la resistencia serie y el voltaje de codo respectivamente. Los valores de V_o y R_s prácticamente no dependen del régimen trabajo en que se encuentre el dispositivo, continuo o pulsos. El cálculo de R_t se reduce entonces a medir o calcular ΔT de alguna manera.

3 Descripción del método utilizado

En [2] propusimos un método para determinar la resistencia térmica que se resume a continuación. Es conocido que la corriente umbral de un láser semiconductor varía con la temperatura T_h del disipador según la relación de Pankove³:

$$I_p(T_h) = I_o \exp\left(\frac{T_h}{T_o}\right) \quad (3)$$

donde I_o es la corriente umbral a $T_h = 0K$ y T_o es la temperatura característica, parámetro que representa la sensibilidad térmica de la corriente umbral.

Si se conoce la curva de corriente umbral en régimen de pulsos (I_p vs. T_h), entonces para una temperatura T_h dada podemos expresar la corriente umbral en régimen continuo I_c , como sigue:

$$I_c(T_h) = I_p(T_h + \Delta T) \quad (4)$$

En esta expresión ΔT es precisamente el incremento de temperatura que experimenta la zona activa del dispositivo con respecto a la temperatura del disipador. Nótese que ΔT también puede definirse como el incremento de temperatura que debe experimentar el disipador para que la corriente umbral en régimen de pulsos a una temperatura dada $I_p(T_h)$ alcance el valor que tendría la corriente umbral en continua a esa misma temperatura $I_c(T_h)$. Despejando ΔT se obtiene que:

$$\Delta T = T_o \ln\left(\frac{I_c(T_h)}{I_o}\right) - T_h \quad (5)$$

Entonces la expresión para R_t puede ser rescrita como sigue:

$$R_t = \frac{T_o \ln\left(\frac{I_c}{I_o}\right) - T_h}{I_c(V_o + R_s \cdot I_c)} \quad (6)$$

Esta expresión permite el cálculo de la resistencia térmica si se conoce el valor de la corriente I_c en régimen continuo a la temperatura T_h . Los parámetros T_o e I_o se obtienen de la característica, corriente umbral en función de la temperatura en régimen de pulsos, mientras que V_o y R_s se determinan de la curva I-V del dispositivo.

Analizando la dependencia de R_t vs. I_c dada por (6) se puede comprobar que R_t aumenta con I_c alcanzando un máximo para cierto valor $I_c = I_x$ si el resto de los parámetros se mantienen constantes, este valor se puede obtener resolviendo la siguiente ecuación trascendente:

$$I_x = I_o \exp\left(\frac{T_h}{T_o}\right) \exp\left(\frac{V_o + R_s \cdot I_x}{V_o + 2R_s \cdot I_x}\right) \quad (7)$$

El valor de corriente umbral I_x solución de (7) es el que provoca el mayor calentamiento ΔT del láser a la temperatura T_h en régimen continuo, es decir, hace máxima la resistencia térmica del dispositivo a esa temperatura. Utilizando (7) y (6) se obtuvo una expresión para el máximo valor R_t^m de la resistencia térmica a la

temperatura T_h :

$$Rt^m(T_h) = \frac{T_o}{I_x(V_o + 2Rs \cdot I_x)} \quad (8)$$

donde I_x es la solución de (7) a la temperatura T_h . En el análisis de la dependencia Rt^m vs. T_h realizado anteriormente² se encontró que esta cumple la siguiente relación cuadrática que disminuye con el aumento de la temperatura tendiendo a un mínimo.

$$Rt^m(T_h) = C + BT_h + AT_h^2 \quad (B < 0) \quad (9)$$

donde A, B y C son los parámetros de ajuste de esta curva.

Es conocido⁴ que la resistencia térmica Rt se relaciona con el valor de la corriente umbral máxima en régimen continuo $I_{c_{max}}$, mediante la expresión:

$$Rt = \frac{T_o}{I_{c_{max}}(V_o + 2Rs \cdot I_{c_{max}})} \quad (10)$$

que puede ser obtenida igualando a cero la derivada parcial $\delta T_h / \delta I_c$ ⁴. Partiendo de la analogía entre (10) y (8) podemos asumir que la resistencia térmica del dispositivo Rt , será igual a un valor $Rt^m(T_h)$ equivalente al mínimo de la curva de ajuste (9) dado que en dicho punto la corriente continua I_x alcanza su máximo valor.

La razón por la cual no tomamos el mínimo (r) de la curva de ajuste (9) como el valor de la resistencia térmica del dispositivo es que (r) es un valor teórico que corresponde al punto de la curva de ajuste donde $\delta Rt^m / \delta T_h = 0$ y esta condición, de acuerdo con (8), sólo se cumple cuando la corriente umbral en régimen continuo se hace infinita.

Como cada valor $Rt^m(T_h)$ dado por (8) tiene asociado cierta incertidumbre dado por la contribución de: Rs , V_o , T_o , I_o e I_x , si llamamos ΔRt^m a la incertidumbre de los valores $Rt^m(T_h)$ y Δr a la incertidumbre del valor mínimo (r) de la curva dada por (9), resultado del ajuste, podremos decir que un valor $Rt^m(T_h)$ es equivalente a (r), si se cumple la condición:

$$\frac{Rt^m(T_h) - r}{\sqrt{(\Delta Rt^m)^2 + (\Delta r)^2}} \leq 1 \quad (11)$$

A partir de esta expresión, asumimos que el valor de resistencia térmica a reportar por este método, es igual al mayor valor $Rt^m(T_h)$ que cumple la condición (11). En consecuencia, la temperatura máxima de operación T_{max} , será la temperatura T_h , a la cual se obtiene el mencionado valor $Rt^m(T_h)$.

El cálculo de la incertidumbre ΔRt^m y la condición (11), utilizada para determinar Rt , constituyen mejoras al método propuesto en [2].

En resumen, los pasos para determinar Rt por este método son los siguientes:

Paso 1. Determinar los valores de los parámetros Rs , V_o , T_o , I_o en régimen de pulsos.

Paso 2. Precisar el rango de temperaturas en el que serán calculados los valores $Rt^m(T_h)$. Dicho rango puede definirse como $[T_{hi}; T_{max}]$ donde T_{hi} debe ser el valor de

temperatura para el cual la corriente I_x dada por (7) es igual al menor valor de corriente umbral de pulsos que fue medido y utilizado para calcular T_o . Esta es la condición que asegurará que las corrientes I_x , soluciones de (7), cumplan la relación (4).

Paso 3. Con ayuda de (7) y (8) se calcula $Rt^m(T_h)$ en intervalos de temperatura tan pequeños como sea posible (ejemplo 1K) y se irá graficando y ajustando la relación $Rt^m(T_h)$ vs. T_h . A medida que se calculan nuevos valores $Rt^m(T_h)$, estos se comparan con el mínimo (r) de la curva de ajuste (9) utilizando la expresión (11). De (9) es fácil ver que los valores de (r) vendrán dados por la expresión:

$$r = C - \frac{B^2}{4A} \quad (12)$$

En la siguiente sección mostramos las expresiones para el cálculo de las incertidumbres ΔRt^m y Δr . Como ya mencionamos, Rt será igual al mayor valor $Rt^m(T_h)$ que cumple la condición (11) de modo que el valor a reportar será:

$$Rt = Rt^m_{(T_h=T_{max})} \pm \Delta Rt^m \quad (13)$$

4 Análisis de las incertidumbres

Para calcular el valor de ΔRt^m y Δr partimos de la expresión general para el cálculo de la incertidumbre estándar combinada^{5,6}:

$$(\Delta y)^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\delta f}{\delta x_i} \right)^2 (\Delta x_i)^2 + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\delta f}{\delta x_i} \frac{\delta f}{\delta x_j} (\Delta x_i, x_j) \quad (14)$$

donde la función $y = f(x_1, \dots, x_N)$ depende de N variables. En dicha expresión, Δx_i representa la incertidumbre de la variable x_i y $\Delta x_i, x_j$ la covarianza estimada asociada a las variables x_i y x_j ⁶. El segundo término del miembro derecho de esta expresión, sería nulo si todas las variables fueran independientes, es decir si no existiera correlación entre ellas.

Debido a que los valores de Rs y V_o se obtienen de la característica I-V determinando la recta que mejor ajusta el tramo lineal de esta curva, si suponemos que la recta tiene la forma $I = \alpha + \beta V$ (α y β) son los parámetros de dicha recta) entonces $Rs = 1/\beta$ y $V_o = -\alpha/\beta$. En correspondencia con estas definiciones, representamos por $\Delta \alpha$ y $\Delta \beta$ las incertidumbres de estos parámetros y por $\Delta_{\alpha\beta}$ la covarianza estimada, asociada a los mismos.

De forma análoga, la temperatura característica T_o y la corriente I_o se obtienen de la recta que mejor ajusta a la relación $\ln(I_{th})$ vs. T_h en régimen de pulsos. Si expresamos dicha recta en la forma $\ln(I_{th}) = \gamma + \xi T_h$, entonces $T_o = 1/\xi$ e $I_o = \exp(\gamma)$. En correspondencia con estas definiciones, representamos por $\Delta \gamma$ y $\Delta \xi$ las incertidumbres de estos parámetros y por $\Delta_{\gamma\xi}$ la covarianza estimada asociada a los mismos.

Para calcular ΔR_t^m expresamos $R_t^m(T_h)$ dado en (8) en función de los parámetros α , β , ξ y de I_x :

$$R_t^m = \frac{\beta}{\xi I_x [2I_x - \alpha]} \quad (15)$$

Aplicando (14) a la expresión (15) obtuvimos que:

$$\frac{\Delta R_t^m}{R_t^m} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \xi}{\xi}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \alpha}{Z}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \beta}{\beta}\right)^2 + (Q)^2 + H} \quad (16)$$

$$Q = \frac{\Delta I_x (4I_x - \alpha)}{I_x \cdot Z}; H = \frac{2\Delta \alpha \beta}{\beta \cdot Z}; Z = 2I_x - \alpha$$

Por su parte, la incertidumbre ΔI_x de las corrientes I_x calculadas mediante (7) la expresamos en función de γ , α , ξ y sus respectivas incertidumbres, quedando:

$$\Delta I_x = \sqrt{\frac{(Z)^4 M + (I_x \Delta \alpha)^2}{(Z)^4 \exp\left[-2\left(\gamma + \xi T_h + \frac{I_x - \alpha}{Z}\right)\right] - \alpha^2}} \quad (17)$$

Donde

$$M = \left[(\Delta \gamma)^2 + (\xi \Delta T_h)^2 + (T_h \Delta \xi)^2 + 2T_h \Delta \gamma \xi \right];$$

y ΔT_h representa la incertidumbre de la temperatura.

Hasta aquí podemos calcular la incertidumbre ΔR_t^m de cada valor $R_t^m(T_h)$ con ayuda del conjunto de expresiones agrupadas en (16) y (17). Ahora bien, la condición (11) requiere que se conozca, además, la incertidumbre del mínimo (r) (12). Aplicando una vez más (14) obtenimos:

$$\Delta r = \sqrt{(\Delta C)^2 + (T_r \cdot \Delta B)^2 + (T_r^2 \cdot \Delta A)^2 - 2T_r \cdot D}$$

Donde

$$D = \left[\Delta_{BC} - (T_r \cdot \Delta_{AC}) + (T_r^2 \cdot \Delta_{AB}) \right]; T_r = -\frac{B}{2A} \quad (18)$$

donde ΔA , ΔB y ΔC son las incertidumbres correspondientes a los parámetros A , B y C de la curva dada por la expresión (9). Por su parte Δ_{AB} , Δ_{BC} y Δ_{AC} son las covarianzas estimadas de los parámetros que se indican.

Las incertidumbres y las covarianzas de los parámetros que definen las curvas de ajuste, fueron calculadas según [6]. Como incertidumbre para las temperaturas asumimos el valor de 0.1 K.

5 Resultados y discusión

Aplicando el método expuesto anteriormente se determinaron, la resistencia térmica y la temperatura máxima de operación de varios dispositivos de diferentes materiales: GaInAsP, GaInAsN, AlGaInAs, GaInAs(Sb) y CdZnSe, para los que estaban disponibles en la literatura los valores de: R_s , V_o , T_o e I_o (o las curvas I-V e I_{th} vs T_h en régimen de pulsos).

En las tablas de la I a la V se resumen los resultados obtenidos. Como puede apreciarse en todos los casos en que la comparación fue posible hay una buena concordancia con los valores reportados.

La Tabla I muestra los resultados para láseres de GaInAsP que emiten en la longitud de onda de 1,3 μm y son los que se utilizan actualmente para la transmisión de información en los sistemas de comunicación por fibra óptica. Como se puede observar estos dispositivos presentan muy bajos valores de T_o (por debajo de 100 K) por lo que poseen una baja estabilidad térmica lo que los obliga a ser utilizados acoplados a unidades de enfriamiento que encarecen estos sistemas.

Tabla I

Resultados del método: R_t , T_{max} e I_{max} para láseres de GaInAsP reportados en la literatura.

Dispositivo (L x w)	V_o (V)	R_s (Ω)	T_o (K)	R_t (K/W) T_{max} (K) I_{max} (mA)	R_t (K/W) T_{max} (K) Reportado
GaInAsP ^a 269 x 57 μm^2	1.2	2.4	45	46 $\pm$ 4 313 346	- - -
GaInAsP ^b 250 x 15 μm^2	0.95	1.5	50	27 $\pm$ 1 364 655	30 356
GaInAsP ^c 300 x 4 μm^2	0.75	10	60	270 $\pm$ 37 320 88	- 325

^a) [7]; ^b) [8]; ^c) [9]

Tabla II

Resultados del método: R_t , T_{max} e I_{max} para diferentes láseres de GaInNAs reportados en la literatura.

Dispositivo (L x w)	V_o (V)	R_s (Ω)	T_o (K)	R_t (K/W) T_{max} (K) I_{max} (mA)
GaInAsN ^a 350 x 4 μm^2	2.5	10	78	221 $\pm$ 5 336 79
GaInAsN ^b 350 x 4 μm^2	2.0	10	62	227 $\pm$ 5 331 77
GaInAsN ^c 1200 x 100 μm^2	0.4	1.7	108	67 $\pm$ 9 302 631
GaInAsN ^d 1000 x 100 μm^2	1.3	1.4	94	19.8 $\pm$ 0.8 324 1092

^a) [10]; ^b) [11]; ^c) [12]; ^d) [13]

En la tabla II se presentan los resultados en dispositivos de GaInAsN que emiten en 1,3 μm . Este es un material prometedor como alternativa al GaInAsP pero estos dispositivos aún no están disponibles a nivel comercial.

Para realizar comparaciones es preciso tener en cuenta que la resistencia térmica es inversamente proporcional al largo del diodo L y al ancho del contacto de franja w de modo que deben esperarse menores valores de R_t en los dispositivos con mayores valores de estos parámetros.

tros. Un aspecto sobresale cuando comparamos las dimensiones de los dispositivos de las tablas I y II que presentan valores de $R_t < 80$ K/W. Como puede observarse, los láseres del grupo GaInAsN, que tienen valores de L y w notablemente mayores que los del grupo GaInAsP presentan mayores valores de T_o sin embargo los valores de R_t no son sustancialmente menores que los de los dispositivos de GaInAsP. Estos resultados indican que los dispositivos en base a GaInAsN aun requieren de mejoras para mostrar todas sus potencialidades.

Un resultado interesante de las tablas I y II es que contrario a lo que cabría esperar, los dispositivos con valores de resistencia térmica relativamente grandes (>200 K/W) no necesariamente tienen los menores valores de temperatura máxima en sus respectivos grupos. Creemos que esto se debe a que la corriente umbral en pulsos de estos láseres a temperatura ambiente, es mucho más pequeña (~ 30 mA) que en el resto de los dispositivos del grupo (~ 350 mA) y es conocido que la T_{max} a la que puede operar un diodo láser se incrementa en la medida en que disminuye la corriente umbral en régimen de pulsos a temperatura ambiente^{4,9}. En el caso del láser de cascada cuántica que se muestra en la Tabla III esta corriente resultó ser 1.17 A y como puede observarse este dispositivo ni siquiera operó a temperatura ambiente a pesar de que tener una resistencia térmica muy baja.

En la tabla IV se muestran los resultados para un diodo láser en base al quinario GaInNAs(Sb) reportado en [15]. En este caso los autores reportaban el valor de R_t del dispositivo sin indicar los valores de R_s y V_o . Para aplicar nuestro método asumimos valores típicos reportados para dispositivos similares por lo que nuestros resultados en este caso son solo aproximados, sin embargo como se observa el valor de R_t que obtuvimos concuerda bastante bien con el reportado.

Es importante aclarar que habitualmente en las curvas de I_{th} vs. T aparecen puntos de cambio de pendiente que dividen en varias regiones los puntos experimentales. La existencia de estos puntos conocidos como “kinks” implica que un dispositivo tenga distintos valores de T_o en diferentes rangos de temperatura. Habitualmente esto se obvia y se reporta un valor de T_o promedio o se reporta el valor de T_o especificando el rango de temperaturas en el que se obtuvo.

La tabla V muestra los resultados para dos dispositivos que presentan kinks en sus curvas I_{th} vs. T en régimen de pulsos. Como se observa, los valores de R_t y T_{max} coinciden con los reportados sólo en el caso en que se utilice el menor (peor) valor T_o de la curva. Como es sabido, un bajo valor de T_o implica un empeoramiento del funcionamiento del dispositivo, esto indica que para aplicar el método en estos casos debe tomarse el menor valor de T_o .

Un resultado general obtenido es que para la mayoría de los dispositivos analizados, la incertidumbre de R_t es menor o igual a 4%. Para el resto obtuvimos valores entre 7% y 14% y pensamos se debe a que, en estos casos, los parámetros R_s , V_o , T_o e I_o fueron determinados a partir de curvas I - V e I_{th} vs T_{th} reportadas, de modo que adi-

cionamos otras fuentes de incertidumbre en su determinación. Es por ello que creemos que de forma general el método expuesto puede ofrecer valores de R_t en un intervalo de $\pm 4\%$ si el cálculo de dichos parámetros parte de mediciones directas de I , V , I_{th} y T_{th} . Es poco frecuente que se reporte la incertidumbre de R_t . Solo encontramos dos trabajos donde la R_t se determinó a partir de dos de los métodos experimentales más utilizados, y reportan incertidumbres de $\pm 5\%$ [17] y $\pm 30\%$ [18]. A partir de estos resultados podemos concluir que la incertidumbre que obtuvimos por nuestro método está dentro de las obtenidas con otros ya establecidos.

Tabla III

Resultados del método: R_t , T_{max} e I_{max} para un láser de Cascada Cuántica de AlGaInAs

Dispositivo (L x w)	V_o (V)	R_s (Ω)	T_o (K)	R_t (K/W) T_{max} (K) I_{max} (mA)	R_t (K/W) T_{max} (K) Reportado
AlGaInAs ^a 2000 x 12 μm^2	6.8	1	136	9.4 $\pm$ 0.7 217 1479	10 210

^a [14]

Tabla IV

Resultados del método: R_t , T_{max} e I_{max} para un láser de antimonio GaInNAs(Sb) reportado en la literatura.

Dispositivo (L x w)	R_s (Ω)	V_o (V)	T_o (K)	R_t (K/W) T_{max} (K) I_{max} (mA)	R_t (K/W) Reportado
GaInNAs(Sb) ^a 983 x 10 μm^2	1*	2*	91.9	37 $\pm$ 1 380 721	37.8 -

^a[15]. *Estos valores fueron asumidos pues no estaban reportados para el dispositivo analizado.

Tabla V

Resultados del método: R_t , T_{max} para el valor de T_o * Por debajo del kink, ** Por encima del kink, *** Sin considerar el kink.

Dispositivos (L x w)	T_o (K) R_t (K/W) T_{max} (K)	R_t (K/W) T_{max} (K) Reportado
GaInAsP ^a 250 x 15 μm^2	To: 69* 60*** 50** Rt: 100 $\pm$ 5 85 $\pm$ 4 27 $\pm$ 1 T_{max} : 325 324 364	30 356
CdZnSe ^b 630 x 10 μm^2	To: 168* 139*** 89** Rt: 136 $\pm$ 10 110 $\pm$ 7 48.1 $\pm$ 0.3 T_{max} : 351 343 356	50 --

^a[8]; ^b[16]

6 Conclusiones

En este trabajo presentamos los resultados del cálculo de la resistencia térmica a partir de parámetros medidos en régimen de pulsos. Para los dispositivos analizados determinamos, además, la temperatura máxima de opera-

ción $T_{\max}$ y la máxima corriente umbral $I_{\max}$ que podría soportar en régimen continuo. Los resultados obtenidos concuerdan con los reportados en la literatura incluso en dispositivos que presentan un kink en su curva de corriente umbral vs. Temperatura, en cuyo caso el método debe aplicarse utilizando el peor (menor) valor de T_o .

El método entrega valores de resistencia térmica en un intervalo $R_t \pm 4\%$ si los parámetros que se utilizan son determinados a partir de mediciones directas de I , V , I_{th} y T_h . Aunque es difícil encontrar en la literatura reportes de la incertidumbre de la R_t para hacer comparaciones podemos decir que las que arroja el método son aceptables si tenemos en cuenta que como resultado de la aplicación de dos de los métodos experimentales más comunes, se reportaron intervalos de $\pm 5\%$ y $\pm 30\%$.

Comprobamos que si bien altos valores de resistencia térmica (> 200 K/W) provocan bajos valores de corriente $I_{\max}$ no ocurre necesariamente así con la $T_{\max}$ cuyos valores también dependen fuertemente del valor de la corriente umbral que circula por el dispositivo a temperatura ambiente.

Se reporta la resistencia térmica para diodos láser en base al cuaternario GaInAsN para los que aún no existen reportes experimentales en la literatura por lo que estos resultados constituyen los primeros reportes de este parámetro en este material. Los resultados muestran que aunque estos dispositivos tienen mayores valores de temperatura característica que los de GaInAsP los valores de R_t no son sustancialmente menores lo que indica que estos dispositivos aun no muestran todas sus potencialidades.

Referencias

1. J. S. Maning, "Thermal impedance of diode lasers: Comparison of experimental methods and a theoretical model", *J. Appl. Phys.*, Vol.52, No. 5, 3179-3184, (1981).
2. Pernas, R.; Sánchez, M.; Pena-Sierra, R.; Escobosa, A. "A new method to determine the thermal resistance in semiconductor lasers". *Devices, Circuits and Systems, 2002. Proceedings of the Fourth IEEE International Caracas Conference on*, 2002 Page(s): 261 -266.
3. J. I. Pankove, "Optical processes in semiconductors". Dover Publications Inc., New York (1971).
4. H. C. Hsieh, "Maximum Heat-sink Temperature for CW Operation of a Double Heterostructure Semiconductor Injection Laser", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol. 25, No. 10, 2079-2083, (1989).
5. Evaluation of measurement data-Guide to the expression

of uncertainty in measurement, JCGM 100:2008.

6. Octavio Calzadilla Amaya, "Influencia de la correlación entre los parámetros de ajuste en las incertidumbres de las magnitudes experimentales", *Revista 100cias@uned, UNED, España*, ISSN 1989-7189, N°. 1, 203, (2008).
7. J. Piprek, P. Abraham and J. E. Bowers, "Self-Consistent analysis of High-Temperature Effects on strained-Layer Multi-quantum-Well InGaAsP-InP Lasers", *IEEE Journals of Quantum Electronics* Vol. 36, No. 3, 366-374, (2000).
8. M. Yano, H. Imai, Ken-Ichi Hori and M. Takusagawa, "High Temperature Characteristics of Stripe-Geometry InGaAsP/InP Double-Heterostructure Lasers", *IEEE Journal Quantum Electronics*, Vol. 17, 619-626, (1981).
9. M. Asada and Y. Suematsu, "The effect of loss and non-radiative recombination on the temperature dependence of threshold current 1.5 ~1.6 μ m GaInAsP/InP lasers", *IEEE J. of Quantum Electronics*, Vol.19, 917-923, (1983).
10. B. Borchert, A. Egorov, S. Illek, M. Komanda and H. Riechert, "1.29 μ m GaInNAs multiple quantum-well ridge-waveguide laser diodes with improved performance", *Electronics Letters*, Vol. 35, No. 25, 2204-2206 (1999).
11. B. Borchert, A. Y. Egorov, S. Illek and H. Riechert, "Static and Dynamic Characteristics of 1.29 μ m GaInNAs Ridge-Waveguide Laser Diodes", *IEEE Photonics Technology Letters*, Vol.12, No. 6, 597-599, (2000).
12. S. M. Wang, Y. Q. Wei, X. D. Wang, Q. X. Zhao, M. Sadeghi and A. Larsson, "Very low threshold current density 1.3 μ m GaInNAs single-quantum well lasers grown by molecular beam epitaxy", *J. Crystal Growth*, 278, 734-738, (2005).
13. H. Zhao, G. Adolfsson, S. M. Wang, M. Sadeghi and A. Larsson, "Very-low-threshold current density 1.29 μ m GaInNAs triple quantum well lasers grown by molecular beam epitaxy", *Electronics Letters*, Vol.44, No. 7, (2008).
14. Brian Ishaug, Wen-Yen Hwang, Jae Um, Hao Lee, and Chih-Hsiang Lin. "Continuous-wave operation of a 5.2 mm quantum-cascade laser up to 210 K". *Appl. Phys. Lett.* Vol 79, No. 12, (2001).
15. M. Henini, "Dilute Nitride Semiconductor", *School of Physics and Astronomy*, edited by M. Henini, University of Nottingham, UK, (First edition, 2005).
16. S. L. Chuang, N. Nakayama, A. Ishibashi, S. Taniguchi and K. Nakano, "Degradation of II-VI Blue-Green Semiconductor Lasers", *IEEE J. Quantum Electron.* Vol. 34, No. 5, 851-857, (1998).
17. E. Marín, I. Camps, M. Sánchez y P. Díaz, "Thermal resistance of double heterostructure separate confinement GaAs/AlGaAs semiconductor lasers in stripe geometry configuration", *Rev. Mex. Fis.* Vol. 42, No 3, 414-424 (1996).
18. Drenten R. R, Habernern K W and Gaines J M "Thermal characteristics of blue-green II-VI semiconductor lasers", *J. Appl. Phys.* Vol. 76, No. 7, 3988-3993, (1994).

Dinámica Eley-Rideal vs. átomos-calientes en la recombinación de nitrógeno sobre W(100)

E. Quintas-Sánchez ^{a†}, L. Martin-Gondre ^b, P. Larrégaray ^b, C. Crespos ^b, J. Rubayo-Soneira ^a, J.-C. Rayez ^b.

a) INSTEC, Ave. Salvador Allende esq. Luaces, 10600 La Habana, Cuba. quintas@instec.cu

b) ISM, Université Bordeaux1/CNRS, 351 cours de la libération, 33405 Talence, France.

†autor para la correspondencia

Recibido el 5/10/10. Aprobado en versión final el 25/11/10.

Sumario. En el presente trabajo estudiamos la recombinación de moléculas de nitrógeno en una superficie de tungsteno (100) centrandó la atención en el mecanismo de recombinación molecular Eley-Rideal (ER). La superficie de energía potencial utilizada es una versión extendida del potencial periódico London-Eyring-Polanyi-Sato recientemente desarrollada. Empleando una metodología clásica, comparamos la eficiencia de la reacción de recombinación ER con la de formación de átomos-calientes (HA) en un caso simplificado: la dispersión (con incidencia normal) de un átomo de nitrógeno sobre otro previamente adsorbido en la superficie. La probabilidad de que el proyectil se convierta en un átomo caliente enlazado, precursor de las reacciones HA, es muy superior a que ocurra una reacción ER.

Abstract. Using the classical trajectory method, the dynamics of molecular recombination of Nitrogen atoms from a Tungsten (100) surface is studied. We focus our attention on the Eley-Rideal (ER) recombination mechanism. The potential energy surface is an extended version of the periodic London-Eyring-Polanyi-Sato potential, recently developed. The dynamics is explored in a wide range of projectile energies, the main objective being to compare the behavior of the probability for ER recombination and hot-atoms (HA) formation.

Palabras clave. Potential energy surfaces in molecular collisions, 34.20.-b; statistical theories of atomic and molecular collisions, 34.10.+x

1 Introducción

Debido a su importancia en numerosas aplicaciones tecnológicas¹⁻⁶, el estudio de la dinámica molecular en superficies metálicas ha recibido en las últimas décadas gran atención. Los procesos atómicos y moleculares que tienen lugar en la interfaz gas-superficie (adsorción y desorción de gases, la adsorción atómica y molecular y la recombinación molecular), juegan un papel determinante en procesos fundamentales para la industria como la corrosión, la fricción, la lubricación, la oxidación y la catálisis heterogénea.

La interacción de moléculas de N₂ con superficies me-

tálicas ha generado gran interés. En particular, el sistema N₂/W combina dos aspectos que lo han convertido en un sistema modelo al estudiar la dinámica de moléculas pesadas en superficies. En primer lugar, la velocidad de disociación y recombinación de moléculas de nitrógeno juega un papel decisivo en la síntesis de amoníaco, uno de los procesos más importantes de la industria química^{1,7}. Además, la superficie de tungsteno presenta marcadas anisotropías cristalográficas con respecto a las probabilidades de disociación molecular y las secciones eficaces de adsorción⁸⁻¹⁰. No es de extrañar entonces que la interacción de moléculas de N₂ con superficies de tungsteno haya sido ampliamente estudiada, tanto teóricamente¹⁰⁻¹⁵ como experimentalmente¹⁶⁻²⁰.

Dichos estudios se han centrado exclusivamente en el paso que limita la cinética de todo el proceso de síntesis del amoníaco: la adsorción disociativa de moléculas de N_2 . Sin embargo, no menos importantes son los mecanismos de recombinación molecular, a través de los cuales las especies involucradas reaccionan sobre la superficie del metal.

Las reacciones de recombinación molecular en superficies pueden ocurrir a través de diferentes mecanismos. El más común es el mecanismo Langmuir-Hinshelwood (LH)^{1,21}. En él, dos átomos adsorbidos se difunden por la superficie del metal hasta reaccionar, formando una molécula cuya energía interna dependerá de la temperatura de la superficie. A bajas temperaturas el mecanismo LH está limitado por la difusión térmica de las especies atómicas. Mientras la temperatura disminuye, los coeficientes de difusión decaen exponencialmente hasta alcanzar el valor constante del régimen *tunneling*. Como resultado, la velocidad de la reacción LH decrece y las reacciones directas son la única alternativa para el proceso de recombinación.

En las reacciones de recombinación directa, la molécula se forma al interactuar un átomo de la fase gaseosa con uno previamente adsorbido. Este mecanismo, propuesto teóricamente en la década de 1940, recibe el nombre de Eley-Rideal (ER)^{1,21}. Posee importantes características que le identifican: tiempos de reacción muy cortos, formación de moléculas altamente excitadas con distribuciones angulares asimétricas y una energía vibro-rotacional que depende de la energía del átomo incidente. No es hasta la década de 1990 que los experimentos detallados de Rettner en los sistemas $H+H/Cu(111)$ ^{22,23} y $H+Cl/Al(111)$ ²⁴ muestran una contribución ER observable en las moléculas que se recombinan. Lo que no se observa en estos experimentos es la presencia de un tercer mecanismo, intermedio entre el LH y el ER.

Predicho teóricamente por Harris y Kasemo²⁵, la primera evidencia experimental de la existencia del mecanismo de recombinación átomos-calientes²¹ (HA, del inglés *hot atoms*) proviene de la medición de secciones eficaces “ER”^{22,23} un orden de magnitud superiores a las predichas teóricamente²⁶⁻²⁸. En dicho mecanismo, uno de los átomos que se recombina está previamente adsorbido, mientras el otro, que proviene de la fase gaseosa, no ha sido termalizado y se mueve rápidamente, difundiéndose por la superficie hasta reaccionar.

Estos átomos calientes se forman cuando la interacción del proyectil con las especies adsorbidas y/o con los átomos del metal provoca que parte de la energía cinética inicial sea transferida al movimiento paralelo a la superficie, a los átomos adsorbidos, o a los átomos del metal. La energía final puede no ser suficiente para escapar de la superficie, pero siempre será superior a la barrera de difusión, permitiendo que la reacción de recombinación pueda ocurrir a grandes distancias del punto de impacto. El mecanismo HA es sumamente importante al no estar limitado por la difusión de las especies que recombinan, ni por las pequeñas secciones eficaces de las reacciones de recombinación directa. Los productos obteni-

dos pueden ser muy energéticos y difícilmente distinguibles de los resultantes de una recombinación ER.

Se han realizado numerosos estudios teóricos sobre las reacciones ER y HA, mayormente enfocados en la recombinación de moléculas de hidrógeno en superficies²⁶⁻³⁹. Ellos sugieren que la recombinación molecular en metales ocurre principalmente a través del mecanismo HA. Sin embargo, todavía resulta imposible distinguir experimentalmente ambos mecanismos. Para lograrlo, se necesita información detallada de los procesos microscópicos involucrados.

Empleando el método de trayectorias cuasiclásicas, en este trabajo analizamos la probabilidad de recombinación ER y la probabilidad de formación de átomos calientes para diferentes energías de colisión. Enfocamos nuestro análisis en los primeros instantes de la reacción, considerando inmóviles los átomos del metal y sin tomar en cuenta los mecanismos de intercambio de energía entre las especies que recombinan y la superficie. Centramos nuestro estudio en un caso simplificado: la dispersión (con incidencia normal) de un átomo de nitrógeno sobre otro previamente adsorbido en una superficie de W(100). De esta forma no podemos responder a la pregunta de cuán eficaz es el proceso de recombinación HA. Sin embargo, podemos comparar cuantitativamente la eficiencia de la recombinación ER y la de formación de átomos calientes, así como estudiar en detalle toda la dinámica ER.

Dentro del marco de la aproximación Born-Oppenheimer, se presupone que todos los procesos tienen lugar en una misma Superficie de Energía Potencial (SEP) electrónicamente adiabática. Aunque al estudiar la dinámica de disociación de moléculas de N_2 en superficies de tungsteno se ha reportado que las interacciones electrón-hueco juegan un papel menor⁴⁰⁻⁴³, la importancia de dichas interacciones todavía es tema de discusión⁴⁴. En nuestro estudio, las interacciones electrón-hueco no deben desempeñar un rol importante teniendo en cuenta que las reacciones de recombinación directas ocurren muy rápidamente, siendo mínima la interacción de la molécula formada con la superficie.

El artículo está organizado de la siguiente manera. En la Sección II discutimos la metodología de trabajo y analizamos las probabilidades de recombinación ER y la de formación de átomos calientes en la Sección III. Un resumen de las conclusiones aparece en la Sección IV.

2 Metodología

El método de trayectorias cuasiclásicas ha sido extensamente descrito en la literatura⁴⁵⁻⁴⁷. Su esencia consiste en —una vez establecidas las condiciones iniciales— resolver las ecuaciones clásicas del movimiento, que en nuestro caso son la ecuaciones canónicas de Hamilton. La evolución de todas las coordenadas y momentos como función del tiempo constituye una trayectoria clásica. Después de propagar numerosas trayectorias, se calculan los observables de interés mediante la estadística de las corres-

pondientes magnitudes del ensemble. Las ecuaciones de Hamilton forman un conjunto de ecuaciones diferenciales de primer orden que puede ser integrado numéricamente, por lo que una vez especificados los valores de cada una de las variables en el momento inicial, el futuro del sistema está unívocamente determinado.

Al estudiar la dinámica de recombinación de átomos pesados sobre superficies, el empleo de una metodología clásica resulta una alternativa plausible. Entre sus principales ventajas se encuentra su gran poder interpretativo y la relativa rapidez de las simulaciones. Las simulaciones cuánticas en sistemas como el nuestro, teniendo en cuenta todas las dimensiones (6D), además de resultar extremadamente complicadas de implementar conllevan a tiempos de cálculo todavía prohibitivos. Estudios realizados en el sistema $H+H/Cu(111)$ –donde los efectos cuánticos resultan más importantes– muestran que el empleo de una metodología cuasiclásica logra reproducir de forma semi-cuantitativa los resultados cuánticos^{27,28,48}.

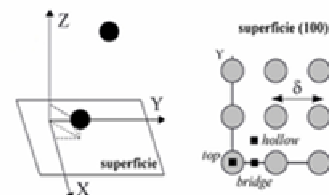
Superficie de energía potencial. La superficie de energía potencial utilizada, una versión extendida del potencial periódico London-Eyring-Polanyi-Sato^{49,50}, ha sido empleada con anterioridad para estudiar la dispersión de moléculas de N_2 sobre superficies de tungsteno, lográndose reproducir con precisión todos los detalles de la reflexión y la adsorción disociativa⁵¹. Los detalles de su construcción, se encuentran reportados en las referencias [52,53]. Las características principales de la SEP –profundidad de los pozos de adsorción (7.37 eV), distancia de los mismos a la superficie (0.65 Å), altura de la barrera de difusión (1.0 eV)– coinciden con las observadas en los cálculos *ab initio*.

Sistema de coordenadas. En nuestro modelo la SEP que describe la interacción de la molécula diatómica con la superficie tiene dimensión seis, pues no se toma en cuenta el movimiento de los átomos del metal. El sistema de coordenadas empleado en la simulación, así como la simetría de la superficie, se muestran en la Figura 1. Las posiciones de ambos átomos de nitrógeno están dadas con respecto a un sistema de referencia cartesiano, cuyo origen se encuentra sobre uno de los átomos de tungsteno. El eje 'z' es perpendicular a la superficie y el plano 'xy', paralelo a la misma. La superficie se considera infinita en dos dimensiones (x,y), pudiendo ser obtenida por la repetición periódica de su celda unidad. En el plano cristalográfico (100) de un sólido de estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc), la celda unidad es un cuadrado (de lado $\delta = 3.175 \text{ Å}$). Los sitios de alta simetría (*top*, *bridge*, *hollow*) también se muestran en la Figura 1.

Condiciones iniciales. El primer paso para la integración de cada una de las trayectorias es determinar los doce valores que definen el punto inicial en el espacio de fases. El átomo previamente adsorbido se coloca en su posición de equilibrio (en el centro de la celda unidad, a una altura de 0.65 Å sobre la superficie) con la energía de punto cero: 55 meV (aleatoriamente distribuida en dirección y sentido). Las coordenadas iniciales ($x_i; y_i$) del pro-

yectil se escogen aleatoriamente en un sector de la celda unidad (un octante), aprovechando la alta simetría de la superficie. La incidencia es perpendicular al plano 'xy', desde una altura de 8.0 Å, y se estudia un rango de energías de colisión de 0.1 – 3.0 eV.

Figura 1. Sistema de coordenadas utilizado para describir el sistema $N+N/W(100)$. A la derecha se representa la superficie de $W(100)$, su celda



Los círculos grises representan los átomos del metal; los negros, los átomos que se recombinan.

Propagación de las trayectorias. En las trayectorias que tienen como resultado la formación de un átomo caliente (enlazado o metaestable, dependiendo de su energía final) o una reflexión directa (si el proyectil se aleja inmediatamente de la superficie), la distancia entre los átomos de nitrógeno aumenta rápidamente después que el proyectil rebota por primera vez sobre el cristal. Teniendo esto en cuenta, todas las trayectorias se propagan hasta que el proyectil alcanza la superficie, pero a partir de este momento, la integración se detiene cuando la distancia entre los dos átomos es mayor que la máxima atribuible a una molécula de nitrógeno. De esta forma interrumpimos la integración de las trayectorias que no conducen a una reacción.

Después del primer rebote del proyectil, la distancia entre los dos átomos es examinada en cada iteración, integrando solo aquellas trayectorias en que podría ocurrir una reacción directa. Así, si ambos átomos se alejan de la superficie hasta la altura de la que inicialmente es lanzado el proyectil (donde la interacción con el metal es despreciable), estamos en presencia de una reacción de recombinación. Pero no todas son reacciones directas. En algunos casos, la molécula formada se difunde algunos Angströms por la superficie antes de escapar. Solo son etiquetadas como ER, aquellas reacciones en las que el sentido de la cantidad de movimiento de la molécula perpendicular a la superficie cambia una única vez en toda la integración (un rebote).

Para cada una de las energías de colisión estudiadas se propagan 30000 trayectorias. Las ecuaciones de Hamilton se resolvieron numéricamente empleando un predictor-corrector Adams-Bashforth de paso fijo, inicializado por un algoritmo de integración Runge-Kutta de cuarto orden. El paso temporal en la integración fue 0.121 fs, lográndose una conservación de la energía total de $\Delta E_{TOT} \leq 10^{-8} \text{ au}$.

3 Resultados y discusión

Como mencionamos en la Introducción, en nuestro modelo consideramos la superficie rígida y no se toman en

cuenta los mecanismos de intercambio de energía entre los átomos de nitrógeno y el metal (como son los fonones y las excitaciones electrónicas). Como consecuencia, la única manera de que se forme un “átomo caliente de larga vida” (enlazado a la superficie) es que el átomo incidente transfiera su energía cinética inicial al átomo adsorbido. De lo contrario, el átomo incidente quedará con una energía superior a la mínima necesaria para volver a la fase gas y solo estará temporalmente atrapado por la superficie, formándose un “átomo caliente metaestable”. En cualquier caso, los átomos calientes metaestables -que serán los precursores de las reacciones de recombinación HA- pueden ser fácilmente identificados observando la posición final sobre la superficie y su energía. En los casos en que no hay formación de una molécula, la energía final de cada átomo permite distinguir entre los átomos calientes metaestables y los enlazados. Estos últimos tienen una energía menor que la mínima necesaria para alejarse del metal, pero por encima de la barrera de difusión.

En la Figura 2 se compara la probabilidad de la recombinación ER –sobre toda la celda unidad– con la probabilidad de formación de átomos calientes enlazados y metaestables al variar la energía del átomo incidente. Las dos primeras magnitudes dependen fuertemente del sitio de impacto del proyectil y disminuyen rápidamente al aumentar la distancia entre este y el átomo previamente adsorbido. Es de esperar una contribución despreciable en dichas probabilidades debido a la incidencia del proyectil en las celdas vecinas, como ocurre en el sistema H+H/Ni (100), estudiado por Martinazzo y colaboradores^{38,39}.

Resulta claro de la Figura 2 que la probabilidad de las reacciones ER es muy pequeña (mucho menor que la correspondiente a la formación de átomos calientes), comportamiento observado en estudios anteriores sobre la recombinación de moléculas de hidrógeno en metales^{35,38}. La probabilidad de que el proyectil se convierta en un átomo caliente enlazado que se difunde rápidamente por la superficie del cristal, puede ser más de 20 veces superior a la probabilidad de que ocurra una reacción ER.

Átomos calientes. La probabilidad de formación de átomos calientes enlazados disminuye al aumentar la energía inicial del proyectil: mientras mayor energía cinética tiene el proyectil en el momento inicial, más energía deberá ceder al átomo previamente adsorbido para quedar atrapado por la superficie. O sea, cuanto más rápido se acerca el proyectil a la superficie, más intensamente deberá interactuar con el blanco, y por un intervalo de tiempo mayor, para perder la energía suficiente como para quedar enlazado. De esta manera, el mecanismo se vuelve menos probable con el aumento de la energía. Las distancias que pueden recorrer estos átomos calientes antes de reaccionar o ser termalizados, dependen de cuán eficaz sea el intercambio de energía entre el proyectil y los átomos del metal, así como de la temperatura de la superficie. Los átomos previamente adsorbidos

que se convierten en átomos calientes enlazados debido a la interacción con el proyectil (átomos calientes secundarios) no han sido tenidos en cuenta. En una situación real, su formación depende del movimiento de los átomos del metal, así como del intercambio de energía entre la superficie y las especies que se recombinan.

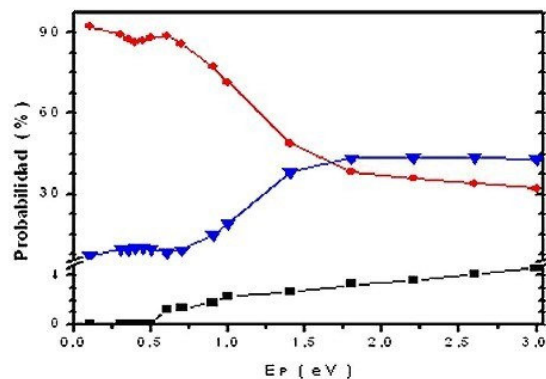


Figura 2. Probabilidad de recombinación ER (cuadrados), de formación de átomos calientes enlazados (círculos) y de formación de átomos calientes metaestables (triángulos) como función de la energía cinética inicial del proyectil. En la parte inferior de la figura la escala está ampliada 4 veces.

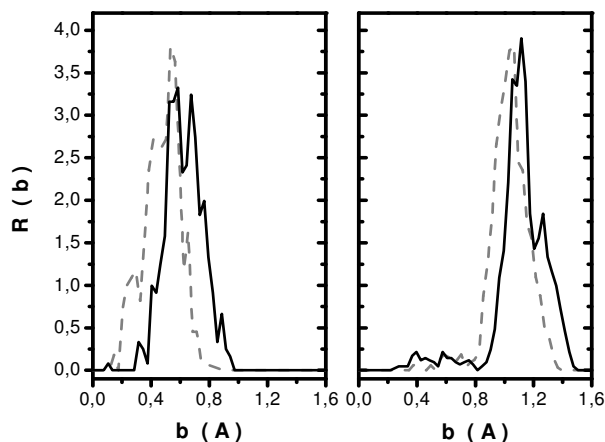


Figura 3. Reactividad R en función del parámetro de impacto para diferentes energías. A la izquierda para 0.6 y 0.8 eV (líneas discontinuas y continuas respectivamente). A la derecha para 2.2 y 3 eV (líneas discontinuas y continuas respectivamente).

Como mencionamos anteriormente, los átomos calientes también pueden formarse con una energía mayor que la energía de desorción (átomos calientes metaestables). Estos se moverán aleatoriamente por la superficie, interactuando con los átomos del metal hasta que una redistribución de su momento lineal les permita escapar a la fase gas. Esta desorción, debida a la corrugación de la superficie, conlleva a que el número de átomos calientes metaestables disminuya exponencialmente en el tiempo. Si antes de escapar interactúan con átomos adsorbidos, pueden ser también precursores de las reacciones de recombinación HA. Pueden además ceder al átomo adsorbido suficiente energía como para hacer de este a su vez un átomo caliente.

La probabilidad de que el proyectil se convierta en un

átomo caliente metaestable aumenta con su energía cinética inicial. A bajas energías, dicha probabilidad es considerablemente menor que la correspondiente a la formación de átomos calientes enlazados, mientras que a energías mayores ocurre lo contrario. Esto indica que el mecanismo de intercambio de energía entre el proyectil y el blanco es muy eficiente para pequeñas cantidades de energía, pues en el modelo no se toma en cuenta el intercambio energético que tiene lugar entre los átomos que recombinan y el metal.

Recombinación Eley-Rideal. La probabilidad de recombinación ER (ver Figura 2) es nula para energías menores que 0.5 eV, luego aumenta monótonamente a medida que se incrementa la energía inicial del proyectil. Con el objetivo de explicar la barrera de activación observada, se encuentran en desarrollo estudios detallados de la dinámica a bajas energías, así como nuevos cálculos *ab initio* en las regiones del potencial de mayor importancia para la dinámica de las reacciones de recombinación directa.

La sección eficaz para las reacciones ER, puede ser definida como:

$$\sigma_{ER} = \iint_D P_{ER}(x_i, y_i) dx_i dy_i$$

donde la doble integral abarca toda el área de la celda unidad (D). $P_{ER}(x_i, y_i)$ representa la función de opacidad ER (fracción de trayectorias etiquetadas ER para un (x_i, y_i) dado). En la Figura 3, se muestra la función de reactividad $R(b)$ para diferentes energías. El parámetro de impacto b es la distancia lateral inicial entre el proyectil y el hollow donde está el átomo previamente adsorbido. $R(b_0)db_0$ representa el número relativo de trayectorias ER en el intervalo (b_0, b_0+db_0) , normalizado de modo tal que $\int R(b)db = 1$. De este modo $R(b_0)$ es proporcional a la función de opacidad $P_{ER}(x_i, y_i)$ promediada por x_i y y_i para un b_0 dado, multiplicada por b_0 .

En la Figura 3 podemos ver como a medida que se incrementa la energía inicial del proyectil aumenta el parámetro de impacto de las trayectorias que conducen a reacción. Para las bajas energías (panel izquierdo), las reacciones directas ocurren solo con parámetros de impacto pequeños ($0 - 0.85 \text{ \AA}$), incrementándose con la energía la proporción de recombinaciones ER con mayor b . Para energías superiores a 2eV (panel derecho) ya no se observan recombinaciones ER con parámetros de impacto pequeños, aunque la forma de $R(b)$ sigue siendo la misma y la posición del máximo continúa incrementándose con la energía.

Las coordenadas iniciales (x_i, y_i) del proyectil que conducen a una recombinación directa se muestran en la Figura 4 para tres energías diferentes: 1.0, 1.8 y 2.6 eV. Los cuadrados representan la celda unidad, en su centro se encuentra inicialmente el átomo adsorbido, en sus vértices se encuentran los átomos de tungsteno de la primera capa. Todas las unidades están en Angströms.

Los patrones observados pueden ser racionalizados dividiéndolos en sus diferentes contribuciones. El patrón general en cada caso, marcado por la simetría de la su-

perficie, se obtiene por la extrapolación de las contribuciones señaladas en un octante de la celda unidad. Los cambios que tienen lugar en estos patrones están estrechamente ligados a las variaciones en la probabilidad de recombinación ER. Nótese como a mayores energías (sección inferior) las recombinaciones directas con parámetros de impacto pequeño dejan de ser importantes.

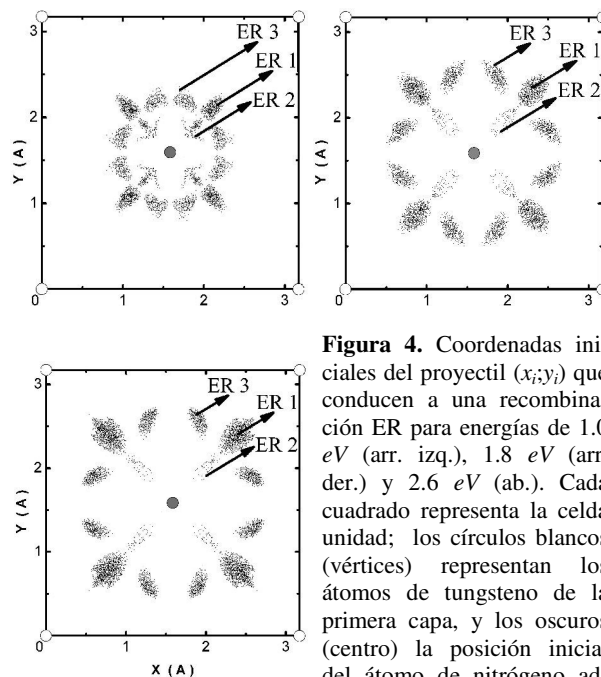


Figura 4. Coordenadas iniciales del proyectil (x_i, y_i) que conducen a una recombinación ER para energías de 1.0 eV (arr. izq.), 1.8 eV (arr. der.) y 2.6 eV (ab.). Cada cuadrado representa la celda unidad; los círculos blancos (vértices) representan los átomos de tungsteno de la primera capa, y los oscuros (centro) la posición inicial del átomo de nitrógeno adsorbido.

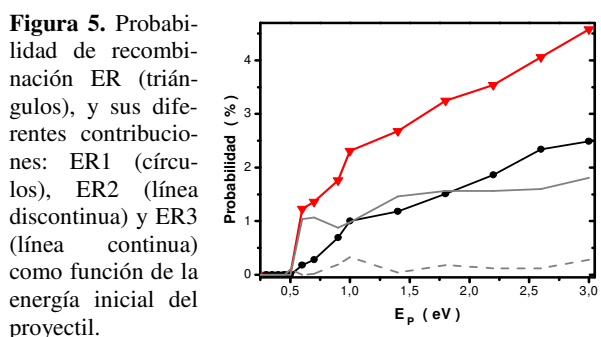


Figura 5. Probabilidad de recombinación ER (triángulos), y sus diferentes contribuciones: ER1 (círculos), ER2 (línea discontinua) y ER3 (línea continua) como función de la energía inicial del proyectil.

En la Figura 5 se observa cómo varía con la energía el aporte de cada una de las contribuciones a la probabilidad ER. La contribución 3 oscila entre 0.05 y 0.35%, por lo que no juega un papel determinante en la forma de la probabilidad de reacciones directas. Algo similar sucede con la contribución 2, a pesar de ser una contribución apreciable y tener un rango mayor de variación (0.88 – 1.82 %). La forma en que varía la probabilidad ER con la energía se debe exclusivamente a la contribución 1, que aumenta monótonamente una vez superada la energía umbral. La dinámica de la recombinación ER1 es muy simple: luego de alcanzar los $3 \text{ \AA}$ de altura en un descenso vertical, las trayectorias son desviadas radialmente en la dirección a los top -alejándose del centro de la celda unidad- siendo redirigidas hacia la zona de reac-

ción al rebotar (aproximadamente a 1.4Å de altitud) sobre los átomos de tungsteno de la primera capa. El resto de las contribuciones (ER2 y ER3) siguen una dinámica de recombinación mucho más complicada, con varios rebotes sobre la superficie.

4 Conclusiones

En este trabajo, estudiamos la dinámica de las reacciones de recombinación molecular ER en un caso simplificado: la dispersión, con incidencia normal, de un átomo de nitrógeno sobre otro previamente adsorbido en la superficie de tungsteno (100). Comparamos la probabilidad de las reacciones directas con la de formación de átomos calientes empleando como SEP una versión extendida de un potencial periódico LEPS.

Al analizar la probabilidad de formación de átomos calientes, estos fueron separados en metaestables y de larga vida, atendiendo a su energía final. A bajas energías, la probabilidad de formación de átomos calientes enlazados que se difunden rápidamente por la superficie del cristal es muy superior a la probabilidad de formación de átomos calientes metaestables. Al aumentar la energía cinética inicial del proyectil esta tendencia se invierte: mientras menos energía cinética inicial tenga el proyectil, más fácilmente podrá intercambiarla con el átomo adsorbido.

La eficiencia del mecanismo de recombinación HA no puede ser analizada por las limitaciones impuestas al modelo (superficie rígida), que impiden estudiar la difusión de los átomos calientes formados.

En todo el rango de energías estudiado (0.1 – 3eV), la probabilidad de recombinación ER es mucho menor que la probabilidad de formación de átomos calientes (enlazados y metaestables), reforzando la idea de que la recombinación molecular en metales ocurre principalmente a través del mecanismo de recombinación HA. Las variaciones en la probabilidad ER están estrechamente relacionada con los cambios que tienen lugar en las condiciones iniciales (x_i, y_i) del proyectil que conducen a una reacción directa.

Agradecimientos

En el presente trabajo, quisiéramos agradecer el soporte brindado por el Acuerdo Inter-Universitario para la Supervisión de un Doctorado en Cotutela entre el Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Cuba, y la Universidad de Bordeaux I, Francia, al proyecto PNCB/2/4 del Departamento de Física General y Matemáticas de la institución cubana, a la embajada francesa en Cuba, a la CTP (Communauté de Travail des Pyrénées) proyecto No. 20074380124-11, así como a Maite Alducin, Ricardo Díez Muino y Maykel Leonardo González Martínez.

Referencias

1. G. A. Somorjai, "Introduction to Surface Chemistry and Catalysis", edited by Wiley, New York, (1994).
2. A. Groß, "Reactions at surfaces studied by *ab initio* dynamics calculations", *Surf. Sci. Rep.* 32, 291-340 (1998).
3. G. J. Kroes, "Six-dimensional quantum dynamics of dissociative chemisorption of H₂ on metal surfaces", *Prog. Surf. Sci.* 60, 1-85 (1999).
4. G. Federici, P. Andrew, P. Barabaschi, J. Brooks, R. Doerner, A. Geier, A. Herrmann, G. Janeschitz, K. Krieger, A. Kukushkin, A. Loarte, R. Neu, G. Saibene, M. Shimada, G. Strohmayer, y M. Sugihara, *J. Nucl. Mater.* 313, (2003) 11.
5. J. Libuda y H.-J. Freund, "Molecular beam experiments on model catalysts", *Surf. Sci. Rep.* 57, 157-298 (2005).
6. K. Honkala, A. Hellman, I. Remediakis, A. Logadottir, A. Carlsson, S. Dahl, C. Christensen, y J. Norskov, *Science* 307, 55 (2005).
7. T. Rayment, *Nature* 315, 311 (1985).
8. P. W. Tamm y L. D. Smith, "Crystallographic anisotropies in condensation: N₂ on (110) W", *Surf. Sci.* 26, 286-296 (1971).
9. S. W. Singh-Boparai, M. Bowker, y D. A. King, "Crystallographic anisotropy in chemisorption: Nitrogen on tungsten single crystal planes", *Surf. Sci.* 53, 55-73 (1975).
10. M. Alducin, R. Díez, H. F. Busnengo, y A. Salin, "Why N₂ Molecules with Thermal Energy Abundantly Dissociate on W(100) and Not on W(110)", *Phys. Rev. Lett.* 97, 056102 (2006).
11. G. Volpilhac y A. Salin, "Dissociative adsorption of N₂ on the W(1 0 0) surface", *Surf. Sci.* 556, 129-144 (2004).
12. M. Alducin, R. Díez, H. F. Busnengo, y A. Salin, "Low sticking probability in the nonactivated dissociation of N₂ molecules on W(110)", *J. Chem. Phys.* 125, 144705 (2006).
13. M. Alducin, R. Díez, H. F. Busnengo, y A. Salin, "Dissociative adsorption of N₂ on W(110): Theoretical study of the dependence on the incidence angle", *Surf. Sci.* 601, 3726-3730 (2007).
14. G.A. Bocan, R. Díez, M. Alducin, H. F. Busnengo y A. Salin, "The role of exchange-correlation functionals in the potential energy surface and dynamics of N₂ dissociation on W surfaces", *J. Chem. Phys.* 128, 154704 (2008).
15. G. Volpilhac, H. F. Busnengo, W. Dong, y A. Salin, "Scattering of atomic nitrogen on W(100)", *Surf. Sci.* 544, 329-338 (2003).
16. C.T. Rettner, E. K. Schweizer, H. Stein, y D. J. Auerbach, "Role of Surface Temperature in the Precursor-Mediated Dissociative Chemisorption of N₂ on W(100)", *Phys. Rev. Lett.* 61, 986-989 (1988).
17. C.T. Rettner, H. Stein, y E. K. Schweizer, "Effect of collision energy and incidence angle on the precursor-mediated dissociative chemisorption of N₂ on W(100)", *J. Chem. Phys.* 89, 3337-3341 (1988).
18. M. Beult, K. D. Rendulic, y G. R. Castro, "Does the rotational state of a molecule influence trapping in a precursor? An investigation of N₂/W(100), CO/FeSi(100) and O₂/Ni(111)", *Surf. Sci.* 385, 97-106 (1997).
19. H.E. Pfnur, C. T. Rettner, J. Lee, R. J. Madix, y D. J. Auerbach, "Dynamics of the activated dissociative chemisorption of N₂ on W(110): A molecular beam study", *J. Chem. Phys.* 85, 7452-7466 (1986).
20. C.T. Rettner, E.K. Schewizer y H. Stein, "Dynamics of the chemisorption of N₂ on W(100): Precursor-mediated and activated dissociation", *J. Chem. Phys.* 93, 1442-1454 (1990).
21. K. W. Kolasinski, "Surface Science", edited by Wiley, New York, (2002).
22. C.T. Rettner, "Dynamics of the direct reaction of hy-

- drogen atoms adsorbed on Cu(111) with hydrogen atoms incident from the gas phase", *Phys. Rev. Lett.* 69, 383-386 (1992).
23. C.T. Rettner y D. J. Auerbach, "Dynamics of the Eley-Rideal Reaction of D Atoms with H Atoms Adsorbed on Cu(111): Vibrational and Rotational State Distributions of the HD Product", *Phys. Rev. Lett.* 74, 4551-4554 (1995).
 24. C.T. Rettner, "Reaction of an H atom beam with Cl/Au(111): Dynamics of concurrent Eley-Rideal and Langmuir-Hinshelwood mechanisms", *J. Chem. Phys.* 101, 1529-1546 (1994).
 25. J. Harris y B. Kasemo, "On precursor mechanisms for surface reactions", *Surf. Sci.* 105, 281 (1981).
 26. B. Jackson y M. Persson, "A quantum mechanical study of recombinative desorption of atomic hydrogen on a metal surface", *J. Chem. Phys.* 96, 2378-2386 (1992).
 27. B. Jackson y M. Persson, "Effects of isotopic substitution on Eley-Rideal reactions and adsorbate-mediated trapping", *J. Chem. Phys.* 103, 6257-6269 (1995).
 28. M. Persson y B. Jackson, "Flat surface study of the Eley-Rideal dynamics of recombinative desorption of hydrogen on a metal surface", *J. Chem. Phys.* 102, 1078-1093 (1995).
 29. S. Caratzoulas, B. Jackson, y M. Persson, "Eley-Rideal and hot-atom reaction dynamics of H(g) with H adsorbed on Cu(111)", *J. Chem. Phys.* 107, 6420-6431 (1997).
 30. D. V. Shalashilin y B. Jackson, "Formation and dynamics of hot-precursor hydrogen atoms on metal surfaces: Trajectory simulations and stochastic models", *J. Chem. Phys.* 109, 2856-2864 (1998).
 31. D. V. Shalashilin, B. Jackson, y M. Persson, "Eley-Rideal and hot-atom dynamics of HD formation by H(D) incident from the gas phase on D(H)-covered Cu(111)", *Faraday Discuss.* 110, 287 (1998).
 32. C. Kalyanaraman, D. Lemoine, y B. Jackson, "Eley-Rideal and hot-atom reactions between hydrogen atoms on metals: quantum mechanical studies", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 1351-1358 (1999).
 33. D. V. Shalashilin, B. Jackson, y M. Persson, "Eley-Rideal and hot-atom reactions of H(D) atoms with D(H)-covered Cu(111) surfaces: quasiclassical studies", *J. Chem. Phys.* 110, 11038 (1999).
 34. B. Jackson y D. Lemoine, "Eley-Rideal reactions between H atoms on metal and graphite surfaces: The variation of reactivity with substrate", *J. Chem. Phys.* 114, 474-482 (2001).
 35. Z. B. Guvenc, X. Sha, y B. Jackson, "Eley-Rideal and hot atom reactions between hydrogen atoms on Ni(100): Electronic structure and quasiclassical studies", *J. Chem. Phys.* 115, 9018-9027 (2001).
 36. Z. B. Guvenc, X. Sha, y B. Jackson, "The Effects of Lattice Motion on Eley-Rideal and Hot Atom Reactions: Quasiclassical Studies of Hydrogen Recombination on Ni(100)", *J. Phys. Chem. B* 106, 8342-8348 (2002).
 37. Z. B. Guvenc y D. Guvenc, "Hydrogen recombination on a mixed adsorption layer at saturation on a metal surface: $H \rightarrow (D+H)_{\text{sat}} + Ni(1\ 0\ 0)$ ", *Surf. Sci.* 529, 11-22 (2003).
 38. R. Martinazzo, S. Assoni, G. Marinoni y G. F. Tardini, "Hot-atom versus Eley-Rideal dynamics in hydrogen recombination on Ni(100). I. The single-adsorbate case", *J. Chem. Phys.* 120, 8761-8771 (2004).
 39. G. Lanzani, R. Martinazzo, G. Materzanini, I. Pino y G. F. Tardini, "Chemistry at surfaces: from *ab initio* structures to quantum dynamics", *Theor. Chem. Acc.* 117, 805 (2007).
 40. G. J. Kroes, "Frontiers in Surface Scattering Simulations", *Science* 321, 794-797 (2008).
 41. I. Goikoetxea, J. I. Juaristi, M. Alducin, y R. Diez, "Dissipative effects in the dynamics of N₂ on tungsten surfaces", *J. Phys: Condens. Matter* 21, 264007 (2009).
 42. J. I. Juaristi, M. Alducin, R. Diez, H. F. Busnengo, and A. Salin, "Role of Electron-Hole Pair Excitations in the Dissociative Adsorption of Diatomic Molecules on Metal Surfaces", *Phys. Rev. Lett.* 100, 116102 (2008).
 43. J. I. Juaristi, M. Alducin, R. Diez-Muino, H. F. Busnengo, and A. Salin, Comment: "Role of Electron-Hole Pair Excitations in the Dissociative Adsorption of Diatomic Molecules on Metal Surfaces", *Phys. Rev. Lett.* 102, 109602 (2009).
 44. A. C. Luntz, I. Makkonen, M. Persson, S. Holloway, D. M. Bird, and M. S. Mizialeski, Reply: "Role of Electron-Hole Pair Excitations in the Dissociative Adsorption of Diatomic Molecules on Metal Surfaces", *Phys. Rev. Lett.* 102, 109601 (2009).
 45. R. N. Porter y L. M. Raff, "Dynamics of Molecular Collisions", edited by Plenum, New York, (1976).
 46. D. G. Truhlar y J. T. Muckerman, "Atom-Molecule Collision Theory: A Guide for the Experimentalist", edited by Plenum, New York, p. 505, (1979).
 47. T. D. Sewell y D. L. Thompson, "Classical Trajectory Methods for Polyatomic Molecules", *Int. J. Mod. Phys. B* 11, 1067-1112 (1997).
 48. M. Persson y B. Jackson, "Isotope effects in the Eley-Rideal dynamics of the recombinative desorption of hydrogen on a metal surface", *Chem. Phys. Lett.* 237, 468-473 (1995).
 49. J. H. McCreery y G. Wolken, "A model potential for chemisorption: $H_2 + W(001)$ ", *J. Chem. Phys.* 63, 2340-2339 (1975).
 50. J. H. McCreery y G. Wolken, "Atomic recombination dynamics on solid surfaces: Effect of various potentials", *J. Chem. Phys.* 67, 2551-2559 (1977).
 51. L. Martin, C. Crespos, P. Larrégaray, J-C. Rayez, D. Conte y B. van Ootegem, "Dynamics simulation of N₂ scattering onto W(100,110) surfaces: A stringent test for the recently developed flexible periodic London-Eyring-Polanyi-Sato potential energy surface", *J. Chem. Phys.* 132, 204501 (2010).
 52. L. Martin, C. Crespos, P. Larrégaray, J-C. Rayez, D. Conte y B. van Ootegem, "Is the LEPS potential accurate enough to investigate the dissociation of diatomic molecules on surfaces?", *Chem. Phys. Lett.* 471, 136-142 (2009).
 53. L. Martin, C. Crespos, P. Larrégaray, J-C. Rayez, D. Conte y B. van Ootegem, "Detailed description of the flexible periodic London-Eyring-Polanyi-Sato potential energy function", *Chem. Phys.* 367, 136-147 (2010).

Uso del sistema imagen portal electrónica iViewGT para control de calidad del haz de radiación de un acelerador lineal de uso clínico

I. Silvestre Patallo y F. García Yip

Departamento de Radioterapia, Instituto Nacional de Oncología y Radiobiología, La Habana;
ale@infomed.sld.cu[†], yip@infomed.sld.cu.

[†]autor para la correspondencia

Recibido el 25/05/10. Aprobado en versión final el 08/09/10

Sumario. Se estableció el estado de referencia y el Programa de Garantía de Calidad (PGC) del Sistema de Imagen Portal Electrónica (EPID) iViewGT, compuesto de un panel plano de Si-amorfo, para la evaluación de su desempeño en el tiempo. Se demuestra la factibilidad de su uso como detector para la realización de las pruebas del PGC de los haces de fotones de 6 y 15 MV de un acelerador lineal Elekta Precise de uso clínico. Se describe el procedimiento para evaluar la resolución del panel a través de la MTF como la transformada de Fourier de la Función de Borde (ESF) de un bloque de plomo. Interponiendo en el haz de fotones otros artefactos simples, se determinan la precisión y linealidad geométricas, así como el contraste y la razón señal-ruido. Se diseña un procedimiento para verificar la funcionalidad del software de adquisición (iView) de Elekta. Se demostró la utilidad del iViewGT con fines de controles de calidad del haz de radiación. De la imagen (16 bits y 1024x1024 píxeles) adquirida mediante una corta exposición se determinan la planitud, simetría, penumbra y tamaño del campo. Los resultados fueron validados contra el sistema Hermes (diodos) utilizado en el control semanal. La constancia de la calidad del haz se evalúa colocando un bloque de Pb de 5mm de espesor sobre el panel. Una exposición adquirida con marcadores metálicos que apuntan al centro del retículo sirve para determinar la coincidencia del centro del haz de luz con el del haz de radiación. Para el análisis y procesamiento de las imágenes se crearon procedimientos utilizando una combinación de los paquetes disponibles en la web: ImageJ y DoseLab.

Abstract. The reference state of the iViewGT aSi EPID attached to our Elekta precise linac was established following the recommendation of AAPM. The panel was tested for both available energies: 6 MV and 15 MV. The resolution of the panel is evaluated as the Fourier transform of the edge spread function (ESF) of a 1,5 cm thick Pb block placed at the isocenter. Other simple artefacts placed in the beam are useful to determine the geometric precision and linearity, as well as contrast and signal-to-noise ratio. The results are not far from those stated by the supplier and measured by others for this type of detector. It was also established a QC protocol to verify the functionality of the Elekta acquisition software (iViewGT). The described procedures serve as guides for the acceptance and commissioning and the indicators, are used as reference for periodic QC of the EPID. The feasibility of using iViewGT for beam quality control was demonstrated. From an image (16 bits and 1024x1024 pixels) acquired by a short exposure we obtained symmetry, flatness, penumbra and field size. The results were validated against the system "Hermes", used in the weekly quality control. The constancy of the beam quality is evaluated by placing a 5mm thick Pb block on the panel surface. An exposure acquired with metallic pointers aiming at the centre of the crosswire is useful to determine the coincidence of light/ radiation beam centre. We developed procedures to analyse and process the images using a combination of packages available in the web: ImageJ and DoseLab.

Palabras clave. Quality assurance for radiation therapy equipment: 87.56.Fc, Radiation therapy equipment 87.56.-v
Image processing in medical imaging 87.57.C-

1 Introducción

La evaluación del desempeño de los aceleradores lineales (linac), mediante el empleo de los Sistemas de Imágenes Portales Electrónicas (EPID) ha ganado terreno, como se demostró en el 9no. Taller Internacional en Imágenes Portales Electrónicas¹, con un número importante de trabajos dedicados a este tema en particular.

Muchas pruebas de las establecidas en los programas de garantía de calidad de los linacs implican el uso de la dosimetría fílmica, la cual está siendo sustituida poco a poco por procedimientos que emplean las imágenes portales electrónicas; podemos mencionar aquellos relativos a la verificación de la posición de las láminas de los colimadores multiláminas (MLC)², la dosimetría relativa: planitud, simetría, rendimiento relativo y congruencia del campo de luz y radiación, entre otros³.

Antes de utilizar el EPID con fines dosimétricos y para la evaluación de parámetros del haz de radiación, es necesario caracterizar el sistema en sí. Al igual que la mayoría de los equipos utilizados en la radioterapia, la evaluación del desempeño de los EPIDs debe estar basada en tres etapas fundamentales: aceptación, puesta en servicio clínico con el establecimiento de un estado de referencia y finalmente la aplicación de un Programa de Garantía de Calidad (PGC) con las pruebas, su periodicidad y las tolerancias que permiten valorar las funcionalidades del equipo en el tiempo. Así como existe un gran número de publicaciones relativo al tema de garantía de calidad de los linacs; en el caso de los EPIDs, la información es más limitada. Para el desarrollo de esta parte de nuestro trabajo, nos basamos en las recomendaciones de la Asociación Americana de Física Médica y de la Asociación Española de Física Médica, adaptándolas a las condiciones y a los recursos disponibles en nuestro departamento para la realización de las diferentes pruebas.

Una vez evaluado el EPID y controlado su funcionamiento a través del PGC, fue posible diversificar su uso como alternativa para la realización de controles de calidad inherentes al haz de radiación. En este trabajo presentamos un grupo de pruebas que forman parte del control de calidad del linac Elekta del INOR que se realizaban utilizando varios sistemas dosimétricos: cámara de ionización, sistema de diodos Hermes y películas radiográficas. Las pruebas pertenecen a los grupos de controles diarios, semanales y mensuales. Los procedimientos diseñados en nuestro entorno demostraron la capacidad del EPID de sustituir estos sistemas como método alternativo o definitivo en dependencia de las ventajas que se alcanzan al utilizarlo.

2 Materiales y métodos

Las mediciones de este trabajo se desarrollaron en un Acelerador Lineal Elekta Precise, de la firma Elekta Oncology System (Crawley; UK), dotado del EPID

iViewGT, compuesto de un panel detector de Silicio Amorfo de 41x41cm (26x26cm en el isocentro) que permite la obtención de imágenes de 1024x1024 píxeles de 16 bits. El panel está montado en un mecanismo de brazo retráctil y es manejado por la aplicación informática "iView R3.1". Las imágenes adquiridas fueron transferidas a través de la red del departamento a una estación de trabajo y fueron analizadas utilizando Image-J, herramienta informática de fuente abierta, programada en Java y desarrollada para el procesamiento de imágenes con objetivos científicos, que encuentra una gran aplicación en el mundo de la medicina y la física y DoseLab 4.00, aplicación informática para el procesamiento de imágenes de radioterapia que permite la comparación cuantitativa de distribuciones de dosis calculadas por los sistemas de planificación de tratamientos (TPS) y medidas, reconocidas como tales, aquellas que se obtienen en radiografías del tipo X OMAT-V, EDR2 y que en nuestro caso fueron sustituidas por las imágenes portales digitales adquiridas con el EPID.

Para la realización de las diferentes pruebas de funcionamiento del iViewGT se utilizaron varios maniqués ya existentes en el departamento para los controles de calidad de los equipos de radiografía convencional y el simulador de tratamiento, entre ellos la rejilla para la evaluación de la distorsión, otros se elaboraron a partir de recursos propios como el utilizado para la evaluación del desempeño de la aplicación iView R3.1, que maneja las imágenes obtenidas.

Las medidas de constancia del Valor del Píxel Integrado (VPI) en el centro de la imagen portal se compararon con los resultados de la dosis medida con cámara de ionización en la configuración establecida para los controles diarios. Se empleó el sistema de control de calidad "Hermes" para la comparación de la planitud y simetría con las obtenidas a partir de imágenes adquiridas en el EPID.

2.1 Caracterización del iViewGT. El método utilizado para la caracterización del iViewGT consistió en el establecimiento de tres fases de complejidad creciente para dar respuesta al uso de este sistema en diferentes situaciones clínicas.

La primera fase es completamente cualitativa y permitió dar cumplimiento al proceso de aceptación, el cual se rigió por los procedimientos y recomendaciones del fabricante. Fueron chequeados y aceptados la estabilidad e integridad del sistema, fundamentalmente los sistemas anticollisión así como aspectos de seguridad eléctrica. De igual forma se chequeó la calidad de la imagen mediante el procedimiento de evaluación propuesto por el fabricante consistente en la visualización por parte del físico médico responsable de la aceptación, de una imagen adquirida para una lámina de aluminio de 13x13cm y de 12mm de espesor conocida como "Maniquí Las Vegas" en la que han sido maquinados agujeros de diferentes diámetros y profundidades. Para cada energía de fotones del acelerador se observó una cantidad de agujeros determinada, lo cual fue registrado.

La segunda fase de la caracterización consistió en el establecimiento del estado de referencia del equipo y su puesta en servicio clínico mediante la evaluación cuantitativa de un conjunto de parámetros, que verdaderamente avalan que la calibración del sistema fue realizada correctamente por el personal de fábrica durante su instalación y que son definitorios para el adecuado uso clínico del equipo y para diversificar su empleo como medio del control del haz y en la verificación de tratamientos paciente específica. Se establecieron procedimientos y referencias en aspectos de: seguridad, mecánicos, calibración, calidad de la imagen, control de la dosis, y desempeño del hardware y del software que manejan el EPID, algunos de los cuales se explican a continuación.

Calidad de la imagen: Resolución espacial; caracterización a partir de la función de dispersión del borde. El procedimiento consiste en colocar un bloque de plomo de 1.5cm de espesor, de forma tal que uno de sus bordes coincide exactamente con el centro del campo de radiación (ver figura 1). Para ambas energías de trabajo (6 y 15 MV fotones), se adquiere una imagen portal para un campo de 10x10cm y 10 Unidades Monitor (UM). Calcular la función de transferencia modulada (MTF) a partir de la función de dispersión del borde puede ser un método complejo en dependencia del objetivo a alcanzar⁴. En nuestro caso, hemos concebido un procedimiento que es repetible en el tiempo y permite tener un valor de referencia de este indicador de la calidad de la imagen, como un reflejo de las características y las propiedades del sistema de detección, que pueda ser comparado con valores determinados en las mismas condiciones, a lo largo del tiempo de vida útil del detector.

El procedimiento para obtener el valor de la MTF incluye el procesamiento de la imagen con Image-J, la cual es invertida en términos de valores de píxel, para lograr la proporcionalidad directa entre estos y la dosis. Posteriormente se obtiene un perfil del valor de píxel en la dirección O-E (perpendicular al borde). Este perfil es derivado y se le aplica una transformada de Fourier, cuyos valores de amplitud son normalizados para encontrar el valor de la $MTF_{50\%}$ como indicador de la calidad. (ver figura 1)

Verificación del funcionamiento de la herramienta de software para medir y verificar el posicionamiento. Establecimos una metodología utilizando un maniquí ideado para este fin, con marcas radio opacas en cuatro posiciones conocidas con precisión.

Los pasos del procedimiento incluyen la realización de un estudio tomográfico en las mismas condiciones en que se adquieren clínicamente las imágenes de planificación correspondientes a los casos de cabeza y cuello (separación de cortes de 3mm). Las imágenes se transmiten al TPS Theraplan Plus donde se planifica un campo de 10x10cm a DFS=100cm sobre la superficie del maniquí, centrado en el punto medio de la intersección de los 4 marcadores radio opacos y se crea una imagen digitalmente reconstruida (DRR) en el plano de la superficie del maniquí que se exporta en formato DICOM al panel

de control del iViewGT, al igual que el plan del tratamiento a la consola del linac. El detector se coloca en la posición indicada así como el maniquí en la camilla del acelerador siguiendo los parámetros del tratamiento. Se adquiere una imagen portal y se activa la opción del Template Matching de dibujar estructuras, del tipo campo de tratamiento (en ambas imágenes marcando los bordes del campo) y estructuras del tipo anatomía (en ambas imágenes el rombo que forma la unión de las cuatro marcas radio opacas) y finalmente se activa la opción de "Comparación" hasta obtener el resultado de la superposición. Se repite el procedimiento moviendo la camilla por el mando digital 3 mm longitudinalmente hacia el brazo y 3mm lateralmente hacia la derecha, se gira la camilla 3° manteniendo fija la posición del maniquí para comprobar que el software detecta los errores.

Finalmente, aunque no se presenta en este trabajo, se diseñó el PGC a partir del cual se puede establecer la correcta funcionalidad y estabilidad en el tiempo del iViewGT y de esta forma la confiabilidad en su uso como dosímetro del haz de radiación.

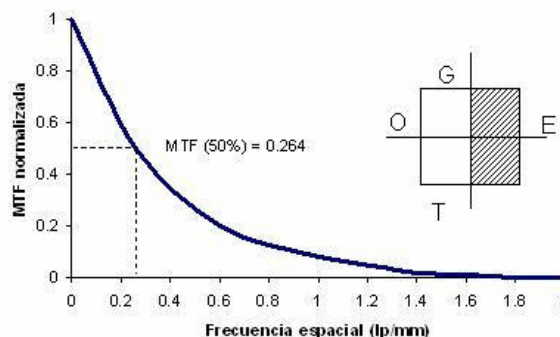


Figura 1 Configuración de la medición y curva de MTF.

2.2 Determinación de parámetros del iViewGT para su uso como dosímetro del haz de radiación.

Para poder establecer el uso del EPID en cualquier aplicación dosimétrica de control de calidad del haz de radiación es necesario caracterizar su respuesta en el tiempo. Con este objetivo se estudió la estabilidad del valor del píxel integrado (VPI) para cada una de las energías de RX de uso clínico del linac (6 y 15 MV) así como la relación con la dosis. Se estudió la factibilidad del uso de perfiles horizontales y verticales, obtenidos de las imágenes del iViewGT para la cuantificación de parámetros característicos del haz como: simetría (S), planitud a la derecha y la izquierda ($P_{+/-}$), tamaño de campo (TC) y coincidencia del centro del haz de luz con el de radiación. Durante la puesta en servicio clínico del acelerador estos parámetros fueron medidos en agua, con cámara de ionización (CI), en un maniquí de movimiento tridimensional automatizado, sin embargo estas mismas condiciones de medición son poco prácticas de realizar cada vez que se deben comprobar estos descriptores. Por este motivo se establecen valores de referencia, utilizando sistemas más sencillos como el de diodos "Hermes" y la

dosimetría filmica, en ambos casos con el objetivo de evaluar la constancia de las características del haz como parte de los controles semanales, mensuales y semestrales, establecidos en el PGC del linac del INOR. Aquí se presenta la metodología seguida para demostrar la utilidad del IviewGT como método alternativo a cualquiera de los dos existentes.

Respuesta del sistema con la dosis y estabilidad en el tiempo. Se estudió la relación del VPI en el centro de la imagen en relación con las UM impartidas, para lo cual se tomaron imágenes de un campo 10x10cm en ausencia de cualquier medio dispersor entre la fuente y el detector, variando la cantidad de unidades monitor desde 2 hasta 200 para ambas energías de RX.

Para obtener el VPI se procesaron las imágenes con el programa Image-J, restando de la imagen llena (65535.TIF), la imagen correspondiente a cada valor de UM, dividiéndola subsiguientemente por el valor del *FramePixelFactor* que define la capacidad de integración del detector. En la imagen resultante se crea una ROI cuadrada de 10 píxeles (cuyo centro es el píxel de la posición 512,512) en la cual se determina el valor medio de la intensidad. Se grafican las UM vs VPI, obteniéndose una relación del tipo: $PIV = a \times UM + b$. Esta permite relacionar los niveles de gris de las imágenes de los campos con la dosis y, de este modo la evaluación cuantitativa y comparación de perfiles y distribuciones de dosis.

Siguiendo el procedimiento anterior se adquirieron imágenes para el campo de 10x10cm con sólo 10 UM, en ausencia de cualquier artefacto entre el detector y la fuente, durante dos meses. Se calculó el valor del VPI y se demostró la estabilidad de su valor en el tiempo.

Determinación de los parámetros del haz. Durante dos meses se adquirieron imágenes con 10 UM en ausencia de cualquier artefacto entre el detector y la fuente, para un campo 20x20cm (el mismo que se utiliza para los controles semanales con el Hermes). Las imágenes fueron exportadas desde la aplicación del IviewGT en formato **TIF** siguiendo el mismo procedimiento que para la determinación de la **MTF**.

Utilizando el DoseLab se procesan las imágenes en primer lugar invirtiéndolas para lograr que el valor del píxel sea directamente proporcional a la dosis impartida. De igual forma se resta, de todos los píxeles de la imagen, el valor correspondiente al fondo. En la imagen así obtenida se grafican y salvan en formato **CSV**, los perfiles transversal y longitudinal correspondientes a la fila y la columna de la posición 512 respectivamente. Los ficheros son procesados en una hoja de Microsoft Excel, donde se analizan los valores correspondientes a los píxeles que en distancia representan +/-8 cm de la posición del píxel 512,512, que coincide con el centro de la imagen. Esto es necesario para poder comparar los resultados con los obtenidos con el sistema Hermes, donde los diodos se encuentran en el centro del cuadrado que define el campo 20x20cm a DFS 100cm y a +/-8cm de éste. Siguiendo

el procedimiento utilizado para el control semanal con este dispositivo, los valores de P y S, ambos en por ciento, se calculan como:

$$P = \frac{(((D_{-8} + D_{+8})/2) - 100)}{(((D_{-8} + D_{+8})/2) + 100)} \quad (1)$$

$$S = D_{-8}/D_{+8} \quad (2)$$

Los resultados de la comparación demostraron la similitud de la respuesta del EPID en la determinación de estos parámetros, por lo que se propuso como método alternativo al Hermes, el análisis de las imágenes obtenidas con el EPID mediante la herramienta que propone el DoseLab para el cálculo de $P_{+/-}$, S y TC, cuyas ecuaciones se acercan más a las propuestas por el PGC utilizado en el INOR. Se establecieron los valores de referencia para futuras comparaciones mediante el análisis de las imágenes y a partir de las siguientes ecuaciones,

$$TC = \frac{\text{dist. en cm entre píxeles opuestos en el campo}}{\text{con valor} = 50\% \text{ del de la posición } (512,512)} \quad (3)$$

$$P_{+/-} = \text{Max} \left(\frac{(80\% TC_{+/-} - 100)}{(80\% TC_{+/-} + 100)} \times 100 \right) \quad (4)$$

$$S = \text{Max} \left[80\% TC_{-}, 80\% TC_{+} \right] \left(\frac{VP_{-} - VP_{+}}{VP_0} \right) \times 100 \quad (5)$$

Congruencia del centro del haz de luz con el haz de radiación. Se estableció una metodología que permite establecer la congruencia del centro de campo de luz con el de radiación. Sobre la cubierta protectora del EPID se alinean, con los delineadores del centro del campo de luz, 4 marcadores metálicos. Se expone una imagen de un campo 10x10cm con 10 UM la cual se exporta con el procedimiento habitual.

Esta imagen se analiza con las herramientas de DoseLab, que indican la posición del centro del campo de radiación (ver figura 2). Midiendo la separación entre ésta y la línea que definen los marcadores en la dirección E-O y N-S, podemos determinar la diferencia entre el centro del campo de radiación y el de luz.

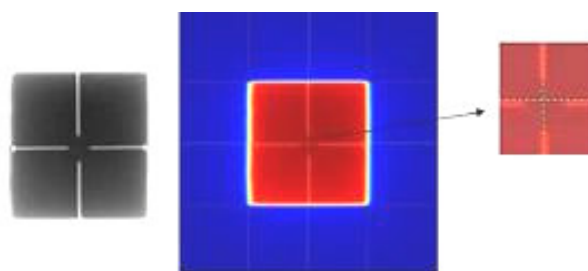


Figura 2 a) Imagen del IviewGT b) Imagen procesada en DoseLab c) Detalle de congruencia del centro del campo

Mediciones de constancia de la calidad del Haz (penetración). Aprovechando la facilidad que supone obtener imágenes con el EPID IviewGT, se propuso un método para medir la constancia de la calidad del haz a partir de su penetración. En este caso la medición no supone una exposición adicional ya que al tomar la imagen del campo 20x20cm para determinar la constancia de P,

S y TC, se coloca sobre la cubierta del detector un pequeño bloque de plomo de 5mm de espesor en un extremo del campo (ver figura 3) de modo que no afecte la señal útil que llega en las zonas centrales donde se determinan los parámetros anteriormente mencionados.

Las imágenes exportadas en formato TIF se procesan utilizando el ImageJ, de la misma manera que se ha explicado anteriormente para obtener el VPI, permitiendo obtener un valor del píxel directamente proporcional a la dosis impartida. En la imagen obtenemos los perfiles transversal y longitudinal en la fila y la columna de las posiciones 330 y 735 respectivamente correspondientes al valor del píxel del centro del objeto metálico.

Los ficheros así obtenidos se procesaron en una hoja de Microsoft Excel, demostrándose una vez más la estabilidad del detector, con la superposición de los perfiles adquiridos durante 3 semanas diferentes. Se obtiene la relación VPI_{Pb}/VPI_{Ca} (promedio valor del píxel integrado debajo y fuera del bloque del plomo) en la posición correspondiente al píxel 330,735, la cual es representativa de la calidad del haz y puede ser utilizada como valor de referencia.

3 Resultados

Utilizando la función de dispersión del borde se determinó la función de transferencia de la modulación. El valor obtenido para la $MTF_{50\%}$ es de 0,264 lp/mm, y sirve de referencia de la resolución espacial y para evaluar cualquier degradación futura del detector. Otros autores reportan valores similares para sistemas de paneles de Si Amorfo como el nuestro.⁵

El procedimiento para evaluar la herramienta de posicionamiento demostró la capacidad de ésta para establecer errores durante el posicionamiento de pacientes iguales o mayores de 3mm y 3°.

Se comprobó que la respuesta del EPID es lineal con la dosis para ambas energías y que existe una pequeña dependencia energética de la respuesta del detector, que hace que la pendiente de la curva para 15 MV sea ligeramente más pequeña que para 6 MV. Esto es debido a que la eficiencia de detección del detector es menor para 15 MV que para 6 MV ya que los RX de mayor energía atraviesan el panel sin interaccionar con él.

Se demostró la constancia de la medición del valor del VPI a lo largo del tiempo, lo que puede considerarse una medida de la constancia de la tasa de dosis. Se estableció un valor de referencia para futuras comparaciones, como el promedio del VPI durante los días en que se repitió la medición:

$$VPI_{Ref}(6\text{ MV})=88883.5, VPI_{Ref}(15\text{ MV})=95599.5$$

Se calculó la variación de las mediciones diarias contra la de referencia según:

$$\Delta = (VPI_{Dfa\#} - VPI_{Ref}) \times 100 / VPI_{Ref} [\%]$$

Esta variación fue comparada, en el mismo intervalo de tiempo, con su similar de la tasa de dosis medida como parte del control diario del acelerador con cámara de

ionización y el resultado aparece en la figura 4.

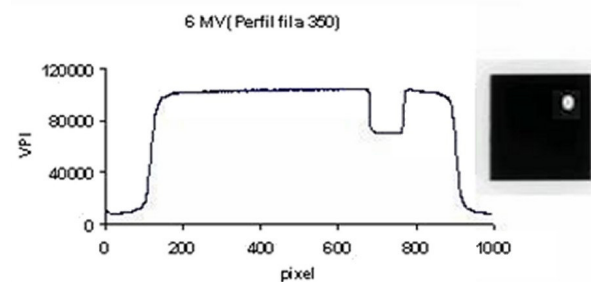


Figura 3 Imagen para la obtención de la calidad del haz

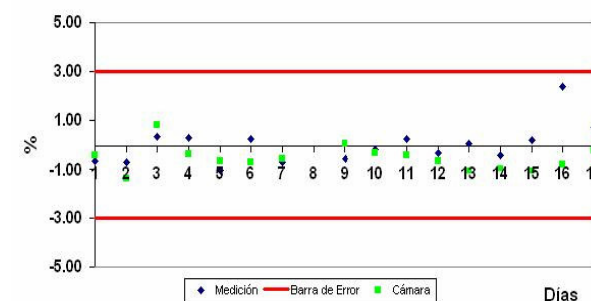


Figura 4 Comparación de la estabilidad de la Tasa de Dosis

Tabla 1

Valores de Referencia de los descriptores del haz determinados con el iViewGT

Descriptor	6 MV	15 MV
Simetría Crossplane (X) [%]	1,75	2,56
Simetría Inplane (Y) [%]	3,46	4,35
Planitud Crossplane (X ₊ /X ₋) [%]	0,44/0,82	0,49/0,19
Planitud Inplane (Y ₊ /Y ₋) [%]	0,18/1,24	1,07/0,40
T.C. Crossplane (X) [cm]	19,71	19,96
T.C. Inplane (Y) [cm]	19,72	19,96

Tabla 2

Valores de Referencia para especificar la calidad del haz determinados con el iViewGT

Descriptor	6 MV	15 MV
VPI Pb	71152,55	77733,36
VPI ca	103819,21	100553,07
Calidad del haz	0,6854	0,7730

La comparación de los valores absolutos de Planitud y Simetría (promedio de 24 días) cuando se determinan a partir del sistema de diodos Hermes y el iViewGT, muestran una disminución en el valor de P de 1,14% (+/- 0,000248) a 0,01% (+/- 0,000641) y de 1,10% (+/- 0,000342) a 0% (+/- 0,000637) % en las direcciones cross e inplane respectivamente, para 6 MV; así como de 2,07% (+/- 0,000492) a 0,64% (+/- 0,000492) y de 1,94% (+/- 0,000704) a 0,59% (+/- 0,001161%) en las mismas direcciones, para 15 MV, lo que se corresponde con el hecho de que los perfiles obtenidos con los sistemas de imagen portal basados en detectores de paneles planos de Si Amorfo, muestran una dependencia espacial de la resolución, cuyo efecto se manifiesta en el aplanamiento de estos a medida que nos alejamos del eje de radiación⁶.

Por otra parte la desviación estándar de estos valores obtenidos con el iViewGT evidencia que este es un detector confiable y repetible para la medición de estos parámetros.

La dependencia espacial de la respuesta del detector no tiene tanta influencia en el cálculo de la simetría en el tipo de ecuación utilizada (ecuación 2), según la cual se normalizan las razones de los valores de la derecha (+8cm) y la izquierda (-8cm) del perfil, demostrándose en el caso de la dirección crossplane para ambas energías una variación menor al 1%. El hecho de que en la dirección inplane esta variación sea mayor del 3% (3,25 para 6 MV y 3,65 para 15 MV) ya fue explicado para el tipo de panel detector como el nuestro por Jeffrey V⁷ a partir de la retrodispersión producida por la electrónica y el material de soporte del brazo retráctil, fundamentalmente para campos que se extienden más allá de 7,5cm del eje central como es el caso del campo que nos ocupa (20x20 cm).

Las diferencias en los valores absolutos no impiden la posibilidad de que el iViewGT pueda ser utilizado como detector para la medición de la constancia de los parámetros del haz, basado en el establecimiento de valores de referencia (Tabla 1) y como método alternativo o sustituyendo al Hermes en los controles semanales y a las películas radiográficas en los controles mensuales. En este caso, además de la planitud y la simetría, se determina la constancia del tamaño de campo de radiación.

Los valores de referencia de la constancia de la calidad del haz se muestran en la Tabla 2.

4 Conclusiones

Se demostró que el Sistema de Imagen Portal Electrónica iViewGT del Acelerador Lineal Elekta Precise del INOR, además de cumplir con sus funciones específicas en la clínica para el posicionamiento del paciente, constituye una herramienta poderosa para el control de calidad de los haces de tratamiento.

Es posible utilizar maniqués existentes en el servicio y diseñar otros de manera muy simple que permiten realizar las pruebas necesarias para evaluar la calidad de las imágenes que garantizan el uso clínico óptimo.

A partir de la caracterización del sistema se logró establecer su estado de referencia contra el cual se realizarán los controles de calidad sistemáticos a que está sujeto

este dispositivo en el marco del PGC. Parámetros medidos; como la Resolución (MTF), coinciden con los reportados en la literatura para este tipo de panel.

Con una simple exposición de pocos segundos y aplicando la metodología definida en este trabajo, se pueden evaluar: constancia de la tasa de dosis, calidad del haz, tamaño del campo de radiación, congruencia de haz de luz y radiación así como Planitud y Simetría. Es decir, el iViewGT es una alternativa al uso de cámaras de ionización, la dosimetría fílmica y el sistema de diodos HERMES utilizados actualmente para los controles de calidad diarios, semanales y mensuales del acelerador.

Se sugiere elaborar una aplicación de software que automatice el procesamiento y análisis de las imágenes así como se recomienda la elaboración de procedimientos para la determinación de la constancia de la penumbra, así como establecer metodologías para determinar numéricamente el diámetro del isocentro de radiación del brazo y el colimador, y su posición respecto al isocentro mecánico y los indicadores visibles de éste (sistema de láser y retículo del campo de luz). Igualmente es necesario estudiar la factibilidad del uso del iViewGT en la caracterización del colimador multiláminas.

Referencias

1. A. J. Reilly, Au marker seeds for IMRT prostate treatment at Edinburgh Cancer Center, 9th Intl Electronic Portal Imaging Workshop, Australia (2006).
2. S. S. Samant, et al., Verification of MLC leaf positions using an electronic portal imaging device, Medical Physics, Vol. 29, 12(2002).
3. Y. El-Mohri, L.E Antonuk, et al., Relative dosimetry using active matrix flat-panel imager AMFPI technology Medical Physics, Vol. 26, 8(1999)
4. M. J. Buades, A. González, B. Tabarra, Implementación de un programa informático para la determinación de la DQE de un sistema de radiología digital, Revista de física médica, 7(2), 57-67, 2006
5. M. Karaszewski, High Quantum Efficiency Electronic Portal Imaging Device using CsI(Tl) Detector, PhD Thesis.
6. Renner W.D., Norton K., Holmes T. A method for deconvolution of integrated electronic portal images to obtain incident fluence for dose reconstruction, Journal of Applied Clinical Medical Physics, Volume 6, number 4, 2005.
7. V. Jeffrey, et al., Monte Carlo computation of dosimetric amorphous silicon electronic portal images. Med. Phys. 31 .7(2004).

Estudio de las propiedades termodinámicas del sistema semilla-atmósfera mediante modelos de equilibrio higroscópico

A. Socorro, M. Vega y S. Calderón

Instituto de Investigaciones Fundamentales en Agricultura Tropical “Alejandro de Humboldt”
INIFAT; asocorro@inifat.co.cu

Recibido el 2/06/10. Aprobado en versión final el 09/09/10.

Sumario. Se ajustan los valores de humedad de equilibrio de semillas respecto a la humedad relativa de la atmósfera exterior para dos especies vegetales. Para ello se utilizaron 3 modelos de equilibrio higroscópico mediante los cuales se simulan las curvas isotérmicas para diferentes valores de temperatura por vía computarizada. A partir de estos datos se calcula la entalpía, la energía libre de Gibbs y la entropía, para analizar el comportamiento de estas magnitudes con las propiedades de adsorción de las semillas.

Abstract. Values of seed equilibrium moisture content regarding relative humidity from exterior atmosphere on two plant species were fitted. Three hygroscopic equilibrium models were used for the isothermic curves simulation for different temperatures. From these data, the enthalpy, Gibbs free energy and entropy were calculated to analyze the behaviour of these magnitudes with sorption properties of seeds.

Palabras clave. Humedad 92.60.Jq y *92.60.jk, Propiedades termodinámicas de superficies e interfaces 05.70.Np, 68.35.Md, Sorción 68.43.-h, Termodinámica, 05.70.-a

1 Introducción

La aplicación de modelos matemáticos en la Agricultura constituye una herramienta para predecir determinados procesos investigativos o productivos. Para ello se han utilizado los resultados experimentales obtenidos en condiciones similares y/o creando nuevos programas computarizados adecuados para cada uno de los procesos relacionados con la producción agrícola^{1,2}.

En el caso del manejo de semillas en el banco de germoplasma, los modelos generalmente se construyen a partir de las propiedades termodinámicas que conforman el sistema semilla-ambiente³. La posibilidad de modelar los procesos que inciden en la conservación de las semillas, garantiza predecir la longevidad de las mismas durante el mayor tiempo posible.

En dependencia del tiempo y de las características propias de cada especie⁴, las semillas guardadas pierden inevitablemente su poder germinativo en el tiempo^{5,6}. Por tal razón, muchas investigaciones han sido encaminadas hacia la obtención de condiciones que resultan óptimas para el adecuado almacenamiento⁷ como son: el estudio de la humedad de equilibrio de las semillas en la cámara refrigerada, la temperatura, el tipo de envase, etc. Entre los modelos higroscópicos que más se emplean está la ecuación de D’Arcy-Watt⁸ (DAW), la cual a pesar de no estar relacionada con la temperatura de forma explícita, sí tiene en cuenta los sitios de adsorción donde predominan enlaces fuertes, débiles y multimoleculares, de las partículas de vapor de agua en equilibrio con las macromoléculas biológicas que forman los tejidos de la semilla.⁹

El modelo de Socorro¹⁰ (SOC) contiene dos coeficientes que se relacionan respectivamente con el contenido de humedad de equilibrio a una humedad relativa del 50% y con el balance de los potenciales de agua entre la semilla y el medio exterior. En la ecuación de Henderson-Thomson¹¹ (HTH), aunque no existe una interpretación física de sus coeficientes, contiene a la temperatura de forma explícita. Esto resulta una ventaja, porque una vez obtenidos experimentalmente los valores correspondientes a los parámetros del modelo, estos serían válidos para todo el rango de temperatura desde 10 hasta 40 °C, a diferencia de los modelos DAW y SOC que necesitan cuantificar sus respectivos coeficientes para cada valor de temperatura.

En este trabajo se realiza un ajuste de las curvas isotérmicas de humedad de equilibrio en semillas de fríjol y soya, a través de tres modelos higroscópicos. De esta forma se establece una relación entre las propiedades adsorbentes de los tejidos que componen las semillas y algunas variables termodinámicas relacionadas con este proceso.

2 Equilibrio higroscópico

Durante el proceso de adsorción existe un intercambio de energía entre dos sistemas. El primero formado por las macromoléculas biológicas en los tejidos de la semilla y el agua presente en ellos y el segundo constituido por el vapor de agua proveniente de la atmósfera exterior, ejerciendo una determinada presión⁹.

El equilibrio higroscópico en las semillas se alcanza cuando entre ambos sistemas cesa el intercambio de energía y por tanto la diferencia de los potenciales de Gibbs entre ellos es nula. De esta forma el contenido de humedad de la semilla llega a un valor de equilibrio (C^*), para cada valor de presión relativa del vapor de agua que ejerce la atmósfera caracterizada por la humedad relativa (HR)¹⁰.

Cuando los valores de C^* y HR son obtenidos para un mismo valor de temperatura, la curva que resulta luego de graficar ambas magnitudes es la denominada "Curva isoterma de equilibrio" (Fig. 1). Todos los cambios de estado dentro de dicha curva representan transiciones isotérmicas, los cuales se reflejan por las vías A-B y C-D en la figura 1.

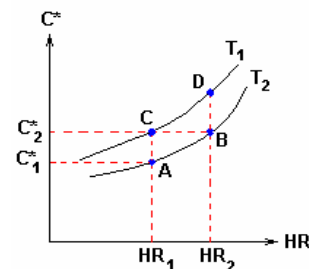
Si el proceso lo analizamos de modo que el contenido de humedad de equilibrio sea constante (vía C-B de la figura 1), obtenemos una expresión para la variación de entalpía por mol " ΔH " denominada "Ecuación Clausius-Clapeyron" aplicada a materiales biológicos adsorbentes:^{9,12}

$$\Delta H = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left[\frac{HR_1}{HR_2} \right] \quad (1)$$

Aquí R es la constante universal de los gases, mientras que $(HR_1; T_1)$ y $(HR_2; T_2)$ son la humedad relativa y temperatura absoluta en los respectivos estados termodinámicos 1 y 2. El esquema de la figura 1 es análogo a las curvas Volumen vs Presión que se utilizan usualmen-

te en la Termodinámica. Dada que la humedad del aire representa la presión relativa de los vapores, mientras que el contenido de humedad en equilibrio se relaciona con el volumen relativo de agua dentro de la semilla, podemos asumir analogías entre el proceso de transición C-B (Fig. 1) como vía isocórica y los procesos de transición A-C y B-D como isobáricos.

Figura 1. Esquema que muestra las curvas de contenido de humedad de equilibrio (C^*) respecto a la humedad relativa (HR) para las temperaturas T_1 y T_2 ($T_2 > T_1$) y algunos posibles cambios de estado. Vías isotérmicas: AB y CD, vía a C^* constante: CB, vías a humedad relativa constante: AC y BD.



Las curvas de C^* vs HR representan estados de equilibrio que se alcanzan a temperatura y presión constante, donde los potenciales de agua de la semilla (Ψ_s) y de la atmósfera adyacente (Ψ_E) a la interfase tejido-vapor de agua son iguales¹⁰:

$$\Psi_E = \Psi_s = \frac{1}{V_{PM}} \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} \quad (2)$$

V_{PM} es el volumen parcial molar del agua, G la energía libre de Gibbs y n el número de moles. De (2) podemos obtener el valor de la energía libre de Gibbs por unidad de mol (G^*), que se alcanza en el equilibrio a un valor de temperatura constante, para cada valor de presión relativa de vapor de agua (humedad relativa)^{9,10,12}:

$$G^* = RT \ln(HR) \quad (3)$$

Si el proceso es isobárico, la variación de la energía de Gibbs por unidad de mol se relaciona con la entropía por unidad de mol " S " de acuerdo con¹³:

$$S = - \frac{\Delta G^*}{\Delta T} \quad (4)$$

donde $\Delta G^* = G^*(T_2) - G^*(T_1)$, $\Delta T = T_2 - T_1$.

3 Materiales y métodos

3.1. Trabajo experimental. Se utilizaron semillas de fríjol (*Phaseolus vulgaris* L. cv: CubaC25-9negro) y soya (*Glycine max* Merrill(L). cv: Incasoy-24), las cuales se colocaron en campanas de cristal con soluciones salinas sobresaturadas¹⁴ para obtener en cada una de ellas diferentes valores de humedad relativa desde 32 hasta 100%. Una vez alcanzado el equilibrio higroscópico se evaluó el contenido de humedad de las semillas dividiendo la masa de una muestra de semillas entre su respectiva masa seca "ms" (método de base seca)¹⁵. Para la evaluación de ms, las muestras se colocaron en una estufa a 130 °C durante dos horas¹⁶. Para cada evaluación de humedad, se utilizaron tres réplicas de más de 10 gramos de semillas cada una, cantidad suficiente para obtener en todos los casos un error relativo inferior al

5%.

Los valores de la temperatura en las campanas fueron de 26.50 ± 0.16 °C para el caso del frijol y 27.5 ± 0.5 °C para la soya, los cuales se obtuvieron a través de un termómetro digital “Oregon Scientific EM 913”.

3.2. Procesamiento de datos. Se utilizaron las ecuaciones HTH, DAW y SOC.

Henderson-Thomson (HTH)

$$C^* = \left[\frac{\ln(1 - HR)}{-D_1(T + D_2)} \right]^{1/d} \quad (5)$$

D’Arcy-Watt (DAW)

$$C^* = \frac{KK' \cdot HR}{1 + K \cdot HR} + c \cdot HR + \frac{kk' \cdot HR}{1 - k \cdot HR} \quad (6)$$

Socorro et al (SOC)

$$C^* = C_{50} - \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{1}{HR} - 1 \right] \quad (7)$$

Donde D_1 , D_2 , d , K , K' , c , k , k' , λ y C_{50} son los respectivos coeficientes de los modelos.

Mediante el programa Curve-Expert Versión 1.3 se obtuvieron de forma computarizada los valores de estos coeficientes para cada especie de acuerdo al método de los mínimos cuadrados. Los datos fueron graficados utilizando el programa Microsoft-Excel 2003 y a partir de ellos se calculó el coeficiente de determinación de bondad de ajuste por medio de la ecuación¹⁷:

$$r^2 = 1 - \frac{S_E^2}{S_R^2} \quad (8)$$

donde S_E^2 es la varianza de los valores de las diferencias entre la curva y el valor de referencia, mientras que S_R^2 es la varianza de los datos de referencia. Estos valores de referencia pueden ser los datos experimentales o correspondientes a otra curva.

Utilizando los coeficientes del modelo HTH como referencia, se obtuvieron las curvas correspondientes a las temperaturas 20 y 35 °C y los respectivos coeficientes de los modelos DAW y SOC por medio de aproximación de las curvas a través del método de los mínimos cuadrados. Para el caso del parámetro “c” del modelo DAW, se obtuvieron los valores en función de la temperatura para un rango desde 10 hasta 40 °C.

Se procesaron los datos de las diferencias de entalpía por mol utilizando la ecuación (1), entre dos estados con diferente temperatura y humedad relativa, a valores de C^* constantes. De igual manera se obtuvieron los valores del potencial de Gibbs por mol en el equilibrio vía isotérmica, para dos valores de temperatura, así como la entropía de acuerdo a la ecuación (4) para valores de HR constantes (vía isobárica), a partir de los valores de G obtenidos previamente.

4 Resultados y discusión

Los valores de los coeficientes correspondientes a los tres modelos (ecuaciones 5, 6 y 7) en ambos cultivares, se muestran en la tabla I mientras que las respectivas curvas se representan en la figura 2.

El comportamiento de las mismas permite afirmar que para estos cultivos, cualquiera de los tres modelos es aplicable en el rango de valores de humedad relativa superior al 50%, donde en numerosas especies ocurre el proceso de adsorción. Los valores de r^2 en todos los casos estuvieron por encima de 0.95.

Tabla I

Valores de los coeficientes obtenidos para los tres modelos en las semillas de frijol cv: CubaC25-9negro y soya cv: Incasoy-24, con sus respectivos coeficientes de determinación de bondad de ajuste (Frijol T=26.5 °C, soya T=27.5 °C).

Modelo	Parámetro	Especie	
		Frijol	Soya
SOC	C_{50}	0.115	0.077
	λ	18.94	25.80
	r^2	0.954	0.983
DAW	K	118.0	118.0
	K'	0.037	0.041
	c	0.140	0.044
	k	0.940	0.950
	k'	0.013	0.013
	r^2	0.955	0.991
HTH	D_1 (°C ⁻¹)	0.997	0.997
	D_2 (°C)	0.912	0.912
	d	1.708	1.419
	r^2	0.958	0.986

Tabla II

Coeficientes de DAW y SOC obtenidos por el ajuste de los datos del modelo HTH para las temperaturas de 20 y 35 °C, en ambas especies.

		Frijol		Soya	
		20 °C	35 °C	20 °C	35 °C
SOC	C_{50}	0.141	0.105	0.091	0.060
	λ	16.75	23.39	18.99	26.27
	r^2	0.997	0.997	0.991	0.989
DAW	K	118.0	118.0	118.0	118.0
	K'	0.038	0.038	0.041	0.036
	c	0.180	0.099	0.088	0.028
	k	0.940	0.940	0.950	0.950
	k'	0.013	0.013	0.013	0.013
	r^2	0.995	0.996	0.966	0.969

Los valores de los parámetros del modelo DAW muestran la posible existencia de diferencias en el número de sitios de adsorción con predominio de enlaces fuertes (parámetro K')⁹, mientras que no se observa diferencia en cuanto a la intensidad de dichos enlaces, entre las especies estudiadas (K). Tampoco se aprecia diferencia en cuanto a los sitios con enlaces multi-moleculares (k y k'), mientras que en el caso de los sitios de adsorción con predominio de enlaces débiles (c), sí se observa una marcada diferencia.

Para valores bajos de HR, donde tiene lugar el proceso de des-adsorción, las curvas se separan. Para estos

casos se ha comprobado la efectividad del ajuste de los modelos DAW y HTH, este último muy utilizado en el secado de granos¹⁸, mientras que el modelo SOC ha sido formulado a partir de considerar la existencia de una diferencia de potenciales de agua, que favorezca el proceso de adsorción¹⁰. En general, el ajuste de cualquiera de estos tres modelos se aproxima a los datos experimentales con un valor de r^2 por encima de 0.95 en numerosas especies¹⁹.

En la tabla II se muestran los valores de los coeficientes DAW y SOC, ajustados por asociación respecto a la curva del modelo HTH para 20 y 35 °C. Se observa que los parámetros de DAW no experimentaron variación alguna respecto a la temperatura, a excepción de “c”, que mostró una relación inversamente proporcional. Para el caso de los parámetros del modelo SOC, los coeficientes C_{50} y λ resultaron ser inversa y directamente proporcional respectivamente, con relación a la temperatura.

Los datos de los coeficientes de DAW, obtenidos por el ajuste de Henderson, mostraron que ante variaciones de la temperatura, el número de sitios de adsorción con predominio de enlaces fuertes y multimoleculares (primer y tercer términos de la ecuación (6), respectivamente), no varían de forma significativa. En cambio los sitios donde predominan los enlaces débiles experimentan una clara disminución (exponencial decreciente). En la figura 3 se muestran los valores obtenidos por simulación a partir del ajuste con el modelo HTH desde 10 hasta 40 °C.

El hecho de que “c” sea mas susceptible a variaciones respecto a T, con relación al resto de los parámetros del modelo DAW pudiera estar dado por el predominio de enlaces covalentes (débiles) en las macromoléculas que componen al tejido en la zona de la interfase semilla-atmósfera. La temperatura influye además en la movilidad de las moléculas de vapor de agua en esta interfase, por lo que el incremento de esta debe favorecer la cinética de adsorción o desorción¹⁰ (parámetro λ) y al mismo tiempo reducir el contenido de humedad para HR=0.5.

En todos los casos los coeficientes de determinación de la bondad de ajuste fueron suficientemente altos (por encima de 0.95), lo que valida la aproximación realizada para predecir el comportamiento de las curvas isotérmicas de equilibrio, en rangos de T no evaluados experimentalmente.

A raíz de la dependencia mostrada en la figura 3, para el frijol CubaC25-9negro y la soya IncaSoy-24, podemos expresar el parámetro c en función de T de acuerdo a la siguiente ecuación exponencial:

$$c = \sigma \cdot \exp\left[-\frac{T}{T_c}\right] \quad (9)$$

Donde se obtuvo que $\sigma=0.4397$; $T_c=23.87$ °C para el frijol y $\sigma=0.3145$; $T_c=23.31$ °C para la soya. Con ello la ecuación de D'Arcy-Watt podría ser ajustada en función de la temperatura para estas especies, quedando la posibilidad de probar si esta dependencia se manifiesta pa-

ra otros cultivares. Los trabajos de Vertucci y Leopold (1987)⁹ realizados en cotiledones y embriones de diferentes especies, muestran indistintamente un aumento o una disminución de c respecto a T en algunas especies, así como ciertas variaciones en los parámetros relacionados con el número de sitios de adsorción con enlaces fuertes y la intensidad de atracción de estos enlaces.

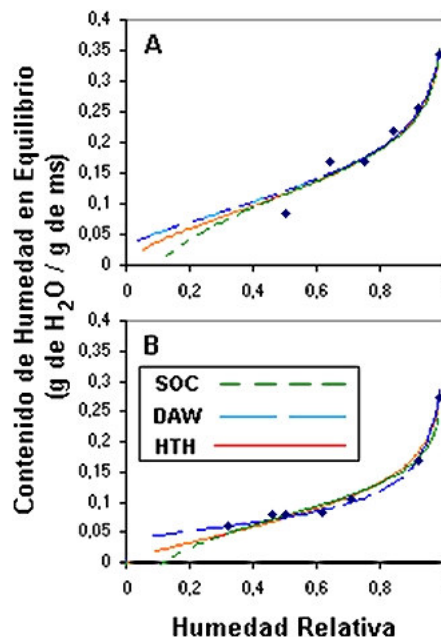


Figura 2. Curvas de equilibrio higroscópico correspondientes a los tres modelos y obtenidas para los dos cultivares A: Fríjol CubaC25-9negro a 26.5 °C, B: Soya Incasoy-24 a 27.5°C. (C* se expresa en g de agua por unidad de masa seca, mientras que HR es expresa en valores decimales entre 0 y 1).

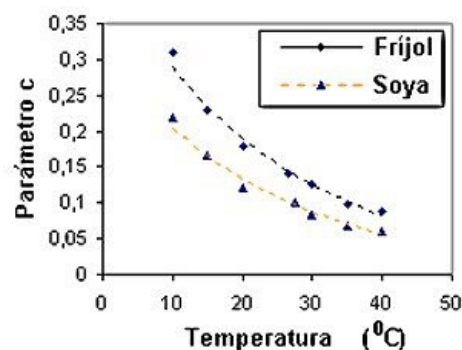


Figura 3. Variación del parámetro DAW “c” (sitios de adsorción donde predominan enlaces débiles), respecto a la temperatura, para los dos cultivares. Los datos se obtuvieron a través del modelo HTH, con altos valores del coeficiente de determinación de bondad de ajuste.

Por esta razón esta dependencia de los sitios con enlaces débiles respecto a la temperatura, caracterizada por la expresión (9), no debe generalizarse a priori, como tampoco podemos asumir que respecto a T, el resto de los coeficientes de la ecuación de D'Arcy-Watt permanecerán sin variaciones significativas.

La figura 4 muestra los datos procesados por compu-

tadora de los valores de la entalpía. Una curva se corresponde con un incremento de T y otra refiere una disminución. En la soya se observa que estos valores de intercambio de energía son menores respecto al frijol, lo cual está muy relacionado con el hecho de que las isothermas correspondientes a esta especie poseen mayores valores de contenido de humedad de equilibrio con relación a la soya, para igual valor de humedad relativa. Esto pudiera estar relacionado con el contenido de grasa^{10,20}, mayor en las semillas de soya. Los lípidos de acuerdo a sus propiedades hidrofóbicas, provocan una menor interacción entre la superficie del polímero y las moléculas de vapor de agua, lo cual está íntimamente relacionado con los valores de $\Delta H^{9,12}$.

La aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron para determinar la intensidad del proceso de adsorción de agua, tiene sus inconvenientes⁹. Fundamentalmente estos están dados por cierta incertidumbre del valor de C^* , que se presupone constante en el cálculo mediante (1), así como el hecho de que las curvas a diferentes temperaturas fueran obtenidas por simulación computarizada ajustando modelos higroscópicos diferentes. No obstante el método nos permite de manera aproximada comparar unas especies con otras en diferentes rangos de temperatura para cuantificar la interacción semilla-vapor.

Las diferencias obtenidas en los valores de ΔH a diferentes temperaturas sugieren que el proceso de hidratación puede implicar cambios conformacionales T-dependientes. Es decir, para altas temperaturas se podría producir un mayor desdoblamiento de los polímeros de la interfase de la semilla, mientras que para bajas temperaturas la tendencia sería a no existir doblamiento alguno de estas macromoléculas⁹. Esta relación se sustenta por el incremento del número de sitios de adsorción primarios (débiles) con la disminución de la temperatura (Fig. 3 y Eq. 9).

Igual comportamiento se observa para el valor de la energía libre por mol. Los datos provenientes del cómputo muestran rutas de menor potencial para el caso de la soya con respecto al frijol (Fig. 5). Todos los valores de G^* y S que se muestran representan los extremos de cada estado de equilibrio higroscópico que se alcanza en la semilla a determinado valor de C^* . Para $C^* \rightarrow 0.35$ donde $HR=1$ (máximo valor permisible), estos valores extremos de G^* y S tienden a 0. En el caso de la soya, debido a que alcanza valores de contenido de humedad en equilibrio mas bajos que el frijol para humedades relativas de 0.98-0.99, los valores extremos de S llegan a anularse a menores valores de C^* con respecto al frijol.

Comportamientos similares para estas magnitudes fueron obtenidos por Vertucci y Leopold (1987)⁹ en cotiledones de soya a 15 °C. Mediante modelos de simulación computarizados estos datos pueden arrojar una información más precisa. Las magnitudes termodinámicas permiten caracterizar las propiedades adsorbentes de diferentes cultivares, pero sería imprescindible avanzar en el estudio de un mayor número de especies con caracte-

rísticas diferentes.

El conocimiento de las propiedades higroscópicas de las semillas ortodoxas resulta de gran valor para el adecuado almacenamiento de las mismas debido a que en el almacenamiento a largo plazo en los bancos de germoplasma, es la humedad el factor abiótico que más incide con respecto a la temperatura⁶.

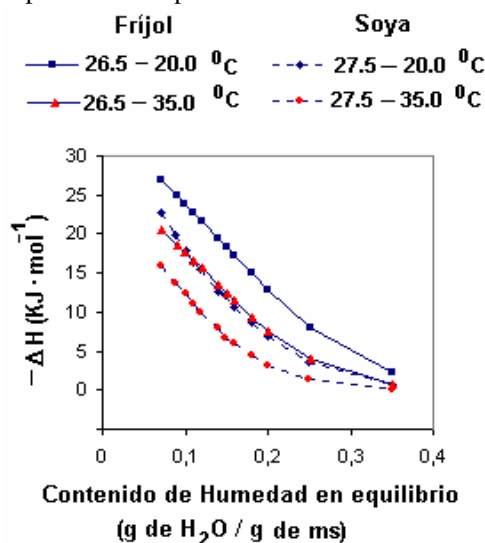


Figura 4. Variación de la entalpía durante la transición para cada valor de contenido de humedad de equilibrio, utilizando la ecuación (1). Para el frijol de 26.5 a 20 °C y de 26.5 a 35 °C, mientras que para la soya de 27.5 a 20 °C y de 27.5 a 35 °C.

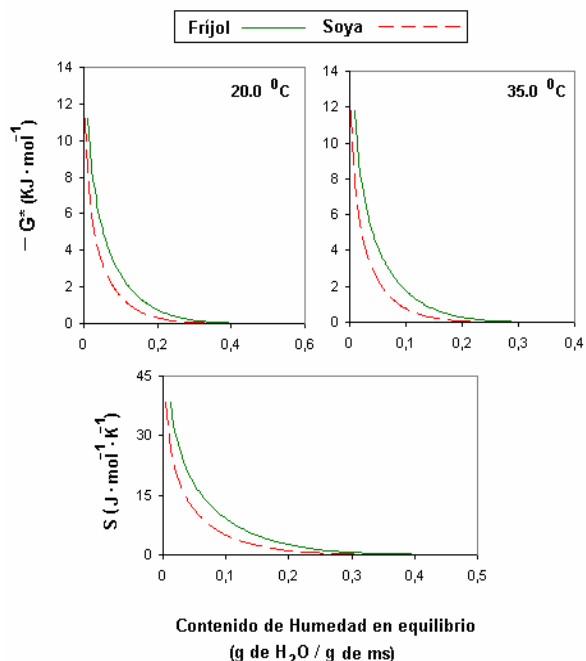


Figura 5. Comportamiento de la energía libre de Gibbs por mol para las dos especies a 20 y 35 °C, y de la entropía según las respectivas ecuaciones (3) y (4). Los datos de la entropía fueron computados tomando la diferencia de G^* para 20 y 35 °C y con respecto a los valores de contenido de humedad de equilibrio a 20 °C.

5 Conclusiones

Se comprobó que los tres modelos HTH, DAW y SOC resultan válidos para construir las curvas de equilibrio para los cultivares empleados. Ello puede ser utilizable por los manejadores de semillas en las cámaras de almacenamiento para predecir la longevidad de las mismas. Se pudo establecer una expresión matemática para el parámetro “c” (modelo DAW) relacionado con los sitios de adsorción donde predominan enlaces débiles, con respecto a la temperatura, aunque se debe comprobar esta dependencia de manera experimental para otras especies. Las magnitudes entalpía (vía isocórica), la energía libre de Gibbs (vía isotérmica) y la variación de entropía (vía isobárica) mostraron un comportamiento que refleja las propiedades higroscópicas de la semilla, lo cual puede constituir una herramienta de trabajo para caracterizar este tipo de proceso.

Referencias

1. S.M. Welch, J.W. Jones, M.W. Brennan, G. Reeder, and B.M. Jacobson, PC-Yield: model-based decision support for soybean production, *Agricultural Systems*, Vol. 74, p. 79–98 (2002).
2. I. Maros and M.H. Khaliq, Advances in design and implementation of optimization software, *European Journal of Operational Research*, Vol. 140, p. 322–337 (2002).
3. Y. Liang, and W.Q. Sun, Rate of Dehydration and Cumulative Desiccation Stress Interacted to Modulate Desiccation Tolerance of Recalcitrant Cocoa and Ginkgo Embryonic Tissues, *Plant Physiology*, Vol. 128, Num. 3, p. 1323-1331 (2002).
4. E.J. Clercx, H. Blankestijn-De Vries, G.J. Ruys, S.P.C. Groot, and M. Koornneef, M, Characterization of green seed, an Enhancer of abi3-1 in *Arabidopsis* That Affects Seed Longevity, *Plant Physiology*, Vol. 132, Num. 2, p. 1077-1084 (2003).
5. R.H. Ellis, and T.D. Hong., Temperature Sensitivity of the Low-moisture –content Limit to Negative Seed Longevity-Moisture Content Relationships in Hermetic Storage, *Annals of Botany*, Vol. 97, p. 785-791 (2006).
6. F. Pérez, M.E. González y C. Gómez, High viability recorded in ultra-dry seeds of 37 species of *Brassicaceae* after almost 40 years of storage, *Seed Science & Technology*, Vol. 35, p. 143-153 (2007).
7. S. Tang, D. M. TeKrony, D.B. Egli, and P.L. Cornelius, An alternative Model to Predict Corn Seed Deterioration during Storage, *Crop Science*, Vol. 40, p. 463-470 (2000).
8. F.R. Hay, A. Mead, K. Manger and J.F. Wilson, One-step analysis of seed storage data and the longevity of *Arabidopsis thaliana* seeds, *Journal of Experimental Botany* Vol. 54, Num. 384, p. 993-1011 (2003).
9. C. W. Vertucci and C. Leopold, Water Binding in Legume Seeds, *Plant Physiology*, Vol. 85, p. 224-231 (1987).
10. A. Socorro, E. Hernández, S. Calderón y H. Penichet, Modelo para curvas isotérmicas de humedad de equilibrio en semillas de interés agrícola, *Revista Cubana de Física*, Vol. 24, Núm. 2, p. 138-143 (2007).
11. A. Eslava, Toward a Mathematical Model Unification CHE/HRE of Sorption Equilibrium Curve for Rice Paddy, *Revista Brasileña de Almacenamiento*, Vol. 25, Núm. 1, p. 28-36. (2000).
12. M. Luscher-Mattli and M. Ruegg, Thermodynamic functions of biopolymer hydration. I. Their determination by vapor pressure studies, discussed in an analysis of the primary hydration process, *Biopolymers* Vol. 21, Num. 2, p. 403-418 (1982).
13. A.N. Matveev, in *Molecular Physics*, MIR Publishers, Moscú 448 pp (1985).
14. C.W. Hall, Drying and storage of Agricultural crops, in *The AVI Publishing Company*, Westport, Connecticut, 382 pp (1980).
15. R.H. Ellis, T.D. Hong and E.H. Roberts, in *Handbook of seed technology for genebanks*. International Board for Plant Genetic Resources. 1-Principles and Methodology. Rome, 667 pp (1985).
16. P. De Jesús, M.A. Bragay, S. Carneiro, Métodos para la determinación de contenido de humedad de semillas, *Revista Brasileña de Almacenamiento*, Vol. 33, Núm. 1, p. 1-8 (2008).
17. T. Yamane, in *Statistics. An introductory Análisis*, editado por Edición Revolucionaria (Instituto del Libro) 2nd Edición. La Habana. 919 pp. (1967).
18. M. Vega, Bases Científicas para el establecimiento de Tecnologías a la Medida para la Cosecha y Beneficio de la semilla de Soya, Tesis PhD Grado de Doctor en Ciencias Agrícolas. La Habana, (2008).
19. A. Socorro, A., Modelación matemática del proceso de equilibrio higroscópico en semillas de hortalizas, *Agrotecnia de Cuba*, Vol. 32, Núm. 1, p. 87-94 (2008).
20. W. Walters and L.M. Hill, Water sorption isotherms of seeds from ultradry experiments, *Seed Science Research*, Vol. 8, Num. 1, p. 69-73 (1998).

Citotoxicidad inducida en cáncer de mama por terapia fotodinámica con LED's de alta potencia^{*}

J.Castillo-Millan^a, J.De la Rosa^b, J. A.Garduño-Medina^a, E.Moreno-García^b, E. Ramón-Gallegos^{a, †}

a) Lab. de Citopatología Ambiental, Depto. de Morfología, ENCB - Instituto Politécnico Nacional (IPN). Unidad Profesional Adolfo López Mateos; C.P. 07738 México DF; eramong@ipn.mx[†], evaramong@yahoo.com.mx

b) Lab. de Láseres. ESIME Zacatenco- Instituto Politécnico Nacional (IPN), Av. IPN S/N, Linda-vista, México, D. F. C. P. 07738.

[†]autor para la correspondencia

Recibido el 25/07/10. Aprobado en versión final el 12/11/10.

Sumario. La terapia fotodinámica (PDT) es una modalidad terapéutica que requiere de luz, un fotosensibilizador y oxígeno. Una limitante para su aplicación en los países subdesarrollados es el costo de los láseres para irradiar, debido a esto, se construyó una fuente de luz basada en LED's que emiten hasta 44 lm alrededor de una longitud de onda de 625 nm y se midió su eficacia para eliminar células de cáncer de mama, este tipo de cáncer es un problema de salud pública en México y el mundo. Se expusieron dos líneas de cáncer de mama (MDA-MB-231 y MCF-7) y una no cancerosa (HaCaT) a las concentraciones de 40 y 80 µg/mL de ALA por 24 h para inducir el fotosensibilizador PpIX, y se irradiaron a 120 y 240 J/cm², 24 horas después se determinó la muerte celular por el método de azul Alamar. La PDT, cuando se utilizaron las dosis de luz de 120 y 240 J/cm², indujo una mortalidad del 61 y 71% para MDA-MB-231, 46 y 49.2% para MCF-7 y 87.2 y 94.1% para HaCaT respectivamente. La fuente de luz construida mostró ser eficiente en la eliminación de las células cancerosas.

Abstract. The photodynamic therapy (PDT) is a therapeutic modality that requires light, a photosensitizer and oxygen. In poor countries, a problem for his application is the laser cost for irradiate, due to this, a light source was constructed with LED's that emit up to 44 lm around 625 nm and its efficiency to eliminate breast cancer cells was measured. Two lines of breast cancer (MDA-MB-231 and MCF-7) and not cancerous cells (HaCaT) were exposed to 40 and 80 µg/mL of ALA concentrations during 24h to induce the photosensitizer PpIX, and were radiated to 120 and 240 J/cm², 24h, later on the cellular death was measured by Alamar blue method. The PDT elimination efficiency, when were used the doses of light of 120 and 240 J/cm², was 61 and 71 % for MDA, 46 and 49.2 % for MCF-7 and 87.2 and 94.1 % for HaCaT respectively. The constructed light source showed to be efficient in the elimination of the cancerous cells.

Palabras clave. Photodynamic therapy 87.50.wp, Light-emitting diodes 85.60.Jb, Cancer 87.19.Xj

^{*} **Nota editorial:** Aunque este artículo fue presentado originalmente en Tecnolaser 2009, no se pudo incluir en el número especial dedicado a la conferencia (vol. 27, 1, 2010). Su arbitraje ha sido exclusiva responsabilidad del Comité Organizador de Tecnolaser.

1 Introducción

El cáncer de mama es el tipo de cáncer en mujeres que presenta mayor frecuencia en todo el mundo.

La mortalidad es menor en los países desarrollados debido al acceso que tienen las mujeres a los tratamientos actuales cuya especificidad y efectividad es mayor, esto no es posible en países subdesarrollados lo que lleva a que este tipo de cáncer sea la principal causa de muerte.¹ Las terapias que actualmente se aplican, son poco efectivas (70%) y causan un severo daño a los tejidos sanos.²

La terapia fotodinámica (PDT) es una modalidad terapéutica que requiere luz, un fotosensibilizador (FS) y oxígeno. La activación del fotosensibilizador resulta por absorción de la luz, la cual lleva de un estado básico (¹FS) a un estado excitado eléctricamente. De este estado, el FS excitado puede decaer al estado básico por emisión de fluorescencia, propiedad que puede ser usada clínicamente para diagnóstico o transferir electrones al oxígeno en su estado triplete (Reacción tipo II) o a otras especies químicas (Reacción tipo I).³

Uno de los FS más potentes y específicos es la protoporfirina IX (PpIX), la cual puede ser administrada directamente a las células o ser inducida por el ácido 5-aminolevulínico (ALA) aprovechando que la mayoría de las células cancerosas tienen deficiencia o baja expresión de la enzima ferroquelatasa de la ruta biosintética del grupo hemo principalmente, lo que favorece entonces, la acumulación de la PpIX.⁴

Una limitante para la aplicación de la PDT en los países subdesarrollados, es el costo de los láseres que se utilizan en la irradiación, por lo que estos se están sustituyendo por diodos emisores de luz (LED's), los cuales son más económicos, de menor tamaño, pueden producir luz de energía suficiente y es posible su construcción en numerosas formas.⁵

De acuerdo a la realidad terapéutica y socioeconómica actual, es necesario buscar nuevas terapias con mayor sensibilidad, especificidad, con efectos secundarios mínimos o nulos y además, de gran importancia que sean de bajo costo y así favorecer a personas de escasos recursos económicos.

En este trabajo se determinó la eficiencia de la PDT para inducir la muerte de células de cáncer de mama hormono dependientes (MCF-7) y hormono independientes (MDA-MB-231), además se observó el efecto en la línea celular no cancerosa (HaCaT).

Para aplicar la PDT se desarrolló una fuente de luz basada en LED's de bajo costo, que pueden irradiar hasta 44 lm (200 mW) en una longitud de onda de 625 nm. La fuente utiliza 12 de éstos LED's de tal forma que se pueden irradiar 12 pozos de una microplaca de 96 pozos en una matriz de 3x4 pozos en forma simultánea. La fuente incluye el control de la corriente que excita a los LED's, de tal manera que se puede variar la potencia de irradiación. El equipo cuenta con un indicador digital de la potencia de irradiación y fue construido en el Lab. de Láse-

res de la ESIME en colaboración con el Lab. de Citopatología Ambiental de la ENCB, ambos del Instituto Politécnico Nacional de México.

2 Procedimiento experimental

2.1 Cultivo celular. Se utilizaron las líneas celulares de adenocarcinoma de mama MDA-MB-231 (negativa al receptor de estradiol, RE-) hormona dependiente, MCF-7 (positiva al receptor de estradiol, RE+) hormona dependiente, y una línea celular no cancerosa (HaCaT) queratinocitos inmortalizados obtenidos de la American Type Culture Collection (ATCC). Se mantuvieron en medio de cultivo DMEM suplementado con 10 % de suero fetal de bovino, antibióticos estreptomycin-penicilina (10,000 U/L) al 1 %, se incubación a 37° C con atmosfera de CO₂ al 5 % y el 95% de aire. Este ultimo proporciona el oxígeno a las células y se mantuvo constante durante el experimento.

2.2 Aplicación de la PDT. Se sembraron 4 placas de 96 pozos con 6,000 células por pozo, de las líneas celulares MDA-MB-231, MCF-7 y HaCaT en los pozos con las siguientes coordenadas 2A, 2D, 2G, 5A, 5D, 5G, 8A, 8D, 8G, 11A, 11D y 11G, se incubaron durante 24 horas de acuerdo a las especificaciones descritas, a las columnas 2 y 5 sólo se les realizó cambio del medio de cultivo, mientras que las columnas 8 y 11 se expusieron a la concentración de 40 µg/mL de ALA para el caso de MDA-MB-231 y 80 µg/mL de ALA en las líneas celulares MCF-7 y HaCaT, por estudios previos en el laboratorio de Citopatología Ambiental estas concentraciones inducen la mayor acumulación de PpIX en este tipo de células. Después de 24 horas se irradió con la fuente de luz desarrollada. Se utilizó una potencia de 50 mW y las densidades de energía de 120 y 240 J/cm² fueron obtenidas variando el tiempo de irradiación para cada caso.

2.3 Determinación de citotoxicidad por el método de azul alamar. Veinticuatro horas después de la irradiación se eliminó el medio de cultivo de los pozos y se agregaron 100 µL de azul Alamar al 10 % en medio de cultivo, se incubaron las placas por 3 horas más a 37° C y pasado este tiempo se leyó en un espectrofluorómetro Perkin-Elmer modelo LS-55 a la longitud de onda de excitación de 530 nm y emisión de 580 nm.

2.4 Fuente de Iluminación. La construcción de la fuente luminosa se realizó con LED's de la marca Luxeon Star LXHL – ND94 Red Lambertian con las siguientes características: longitud de onda típica 625nm, ancho espectral FWHM de 20nm, emisión máxima de 44 lumens (200 mW). Se distribuyeron 12 LED's conectados en serie en un arreglo matricial 3x4, montados sobre una placa de aluminio que sirve como disipador de calor, de tal forma que se pueden irradiar 12 pozos de una placa de 96 pozos en forma simultánea (figuras 1 y 2). Para excitar a los LED's se utilizó una fuente de corriente variable Lumidrive MLV9-C-35 de hasta 350 mA, 36 VDC máximos y alimentación de 12-24 V AC/DC, en la

que se puede controlar la corriente suministrada a través de un potenciómetro R_c (figura 1).

El equipo cuenta con un indicador digital de potencia óptica (microcontrolador ATmega 8 y LCD 2X16) previamente ajustado con un medidor J54-018 Handheld Laser Power Meter de la firma EO Edmund Optics, Inc., el cual mide con exactitudes de $\pm 5\%$. Entre los LED's y las bases de los pozos se colocó una placa de acero inoxidable con orificios de 6 mm de diámetro centrados en las bases de los doce pozos a irradiar. La distribución de irradiación en el pozo coincide con la parte de máxima irradiación del LED, según se muestra en la figura 3 (-5° a 5°).

3 Resultados y discusión

Se encontró que el ALA, inductor de la PpIX, no tiene actividad citotóxica por sí solo a las concentraciones probadas (40 y 80 $\mu\text{g/mL}$), al contrario de esto, se observó un aumento del 8% en la viabilidad de la línea celular HaCaT y una disminución de la misma del 8 y 10% en las líneas de cáncer de mama MDA-MB-231 y MCF-7 respectivamente (figura 4). En todos los casos los valores no fueron significativos estadísticamente. Estos resultados están de acuerdo por lo reportado Ramón y Cols, donde encontraron que el ALA *per se* sólo es tóxico a concentraciones mayores de 100 $\mu\text{g/mL}$ de medio.⁶

La PDT, al utilizar el ALA en la línea celular HaCaT, disminuyó un 87.2% su viabilidad al ser irradiar a 120 J/cm^2 y un 94.1% a 240 J/cm^2 . Estos resultados son congruentes con los observados por Klotz y colaboradores, donde células de la línea HaCaT expuestas solamente al ALA, presentaron una disminución de la viabilidad del 9%, y a la luz sola del 19%, sin embargo al aplicar la PDT obtuvieron una disminución de la viabilidad del 65%.⁸ Así, la PDT en las condiciones probadas en este trabajo mostró mayor eficiencia en la eliminación de células HaCaT.

Para la línea celular MDA-MB-231, se observó que el efecto de la PDT previa exposición al ALA, causó la disminución de la viabilidad en un 61 % para la densidad de energía de 120 J/cm^2 , y disminuyó en un 71 % al irradiar con 240 J/cm^2 . Estos resultados son muy alentadores, ya que los tratamientos que existen para el cáncer de mama negativos al receptor de estradiol (ER-) sólo el 10 % de ellos responden a los tratamientos hormonales como el Tamoxifeno.⁹

Sin embargo, en el caso de la línea celular MCF-7, se obtuvo una disminución del 46 % y del 49.2 % al irradiar a las densidades de energía de 120 y 240 J/cm^2 , respectivamente. Los resultados obtenidos de la PDT con esta línea no mejoraron a los reportados por Wyld y Cols. quienes describieron el haber obtenido en la línea celular MCF-7, 40% de mortalidad al exponer al ALA y luz violeta (350 a 450 nm) a 3 J/cm^2 .^{2,10} Así mismo, Crescenzi y Cols., aplicaron la PDT en la misma línea celular (MCF-7), y usaron como PS el verde de indocianina (ICG) e

irradiaron con un láser de diodos con $\lambda = 805 \text{ nm}$.

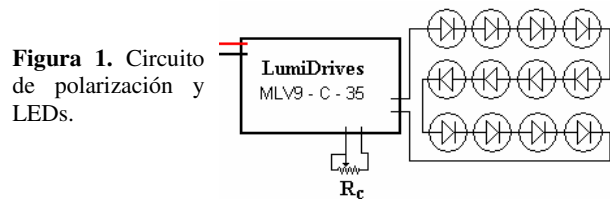


Figura 2. Distribución de LED's para irradiar una microplaca de 96 pozos.

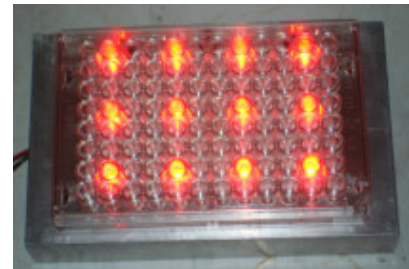


Figura 3. Patrón de radiación típica del LED Luxeon Star LXHL - ND94.

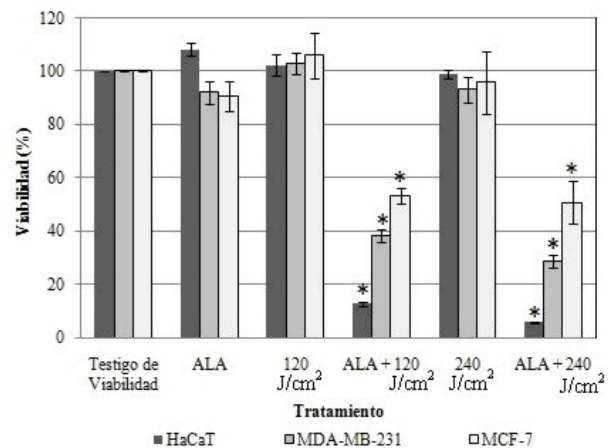
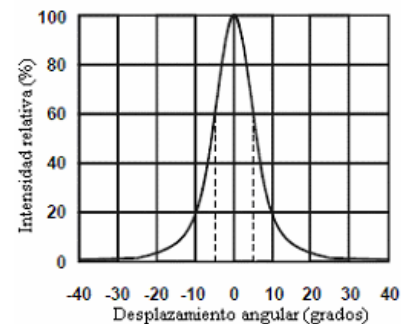


Figura 4. Efecto de la PDT en la viabilidad de las líneas celulares HaCaT, MDA-MB-231 y MCF-7, determinado por el método de azul Alamar. Los resultados representan la media + el error estándar. * $p < 0.05$ con respecto al testigo de viabilidad.

Ellos encontraron cerca del 50% de mortalidad al someterlo a una densidad de energía de 25 J/cm^2 .¹¹ Las líneas celulares de cáncer de mama utilizadas en este trabajo tienen la característica de crecer en condiciones hipóxicas¹², sin embargo, pese a que la PDT requiere indispensablemente del oxígeno se ha reportado que ésta es eficiente en tensiones de oxígeno tan bajas como el 1%¹³ quizás a esto se debe la eficiencia de la PDT encontrada

para eliminar células de cáncer de mama en este estudio. Por otro lado, el arreglo de LED's construido permite controlar mejor las condiciones ya que es un sistema pequeño, que no requiere enfriamiento, es de bajo costo y permite irradiar de manera simultánea las células en estudio.

4 Conclusiones

Las concentraciones de ALA y las densidades de energía *per se* utilizadas no resultaron ser tóxicas para las tres líneas celulares.

La PDT es más efectiva en la eliminación de las células independiente de hormonas (MDA-MB-231) que la dependiente de las mismas (MCF-7).

La fuente de luz basada en LED's es útil para ensayos de PDT *in vitro*, permite la irradiación simultánea y el control de la potencia de irradiación para alcanzar la dosis de energía requerida.

Para mejorar la eficiencia de la PDT se recomienda realizar ensayos en los cuales se aumente el número de irradiaciones, esto es, irradiar 2 ó 3 veces cada 24 horas para eliminar las células sobrevivientes de la primera irradiación.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a la Dra. Carmen Aceves del Lab. de Metabolismo Energético, Instituto de Neurobiología, UNAM-Juriquilla, Querétaro por la donación de la célulasMDA-MB-231, así mismo, agradecen al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal(ICyT-DF) de México y a la Secretaria de Investigación y Posgrado del IPN por el soporte económico para la realización del proyecto No 58 (2008-2009). JCM es becario CONACyT y del ICyT-DF, JDR y ERG son becarios COFAA, EDI y SNI.

Referencias

1. Masood S., "Coming together to conquer the fight against breast cancer in countries of limited resources: the challenges and the opportunities," *Breast J.* 13 (3), 223-225 (2007)

2. Mullana B.P. y Millikan C.R., "Molecular subtyping of breast cancer: opportunities for new therapeutic approaches." *Cell. Mol. Life Sci.* 1-14 (2007)

3. Henderson B.W. and Dougherty T.J., "How does photodynamic therapy work?," *Photochem. Photobiol.* 55, 145-157 (1992)

4. Kennedy J.C., Pottier R.H., Pross D.C. "Photodynamic therapy with endogenous protoporphyrin IX: basic principles and present clinical experience." *J PhotochemPhotobiol* 6: 143-148 (1990)

5. Triesscheijn M., Baas P., Schellens J.H.M. and Stewart F.A., "Photodynamic therapy in oncology," *Oncologist* 11, 1034-1044 (2006)

6. Ramón G.E., De León R.I., Martínez G.L., Pérez Z.A. "In Vitro study of biosynthesis of protoporphyrin IX induced by δ -Aminolevulinic acid in normal and cancerous cells of the human cervix." *Arch. Med. Res.* 30, 163-170 (1999)

7. Klotz L.O., Fritsch C., Briviba K., Tsacmacidis N., Schliess F., Sies H. "Activation of JNK and p38 but not ERK MAP kinases in human skin cells by 5-aminolevulinate-photodynamic therapy." *Cancer Res.* 1; 58(19):4297-300. (1998)

8. Maenpaa J., Wiebe V., Koester S., Wurz G., Emshoff V., Seymour R., Sipila P., DeGregorio M. "Tamoxifen stimulates in vivo growth of drug-resistant estrogen receptor-negative breast cancer." *Cancer ChemotherPharmacol.* 32(5):396-8 (1993)

9. Crescenzi E., Varriale L., Lovino M., Chiaviello A., Veneziani B.M., Palumbo G. "Photodynamic therapy with indocyanine green complements and enhances low-dose cisplatin cytotoxicity in MCF-7 breast cancer cells." *Molecular Cancer Therapeutics.* 3(5):537-44. (2004)

10. Wyld L., Tomlinson M., Reed M.W., Brown N.J. "Aminolevulinic acid-induced photodynamic therapy: cellular responses to glucose starvation." *Br J Cancer.* 22;86(8):1343-7 (2002).

11. Crescenzi, Varriale L., Iovino M, Chiaviello A., Veneziani B.A., Palumbo G. Photodynamic therapy with indocyanine green complements and enhances low-dose cisplatin cytotoxicity in MCF-7 breast cancer cells. *Mol Cancer Ther*;3(5):537 – 44(2004).

12. Erler J.T., Jeffrey S.S., Giaccia A.J. Hypoxia promotes invasion and metastasis of breast cancer cells by increasing lysyl oxidase expression *Breast Cancer Research*, 7(Suppl 2):P5.05(2005).

13. Dougherty T.J., Yearly review. Photosensitizers: Therapy and detection of malignant tumors. *PhotochemPhotobiol.* 45:879-889(1987).

Estimulación del crecimiento del tallo en semillas de trigo (*Triticum Aestivum* L) por radiación láser de 660 nm

M. Hernández† y A. Michtchenko

Instituto Politécnico Nacional, SEPI-ESIME-Zacatenco, México, Distrito Federal;

mahernandezvi@ipn.mx†, amichtchenko@ipn.mx

†autor para la correspondencia

Recibido el 25/05/10. Aprobado en versión final el 12/11/10.

Sumario. El objetivo principal es el de profundizar en el estudio de los efectos de fotobioestimulación producidos por la luz láser roja de baja intensidad con $\lambda = 660$ nm sobre semillas de trigo (*Triticum Aestivum* L) cuando estas son radiadas de forma previa a su siembra con una fuente de luz láser. En diversos trabajos se han reportado algunos efectos de fotobioestimulación sobre diversos sistemas biológicos cuando se irradia con luz láser roja. En estos trabajos no se aclara la longitud de onda ni las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo la experimentación, por lo que se pueden considerar como trabajos preliminares. Para la irradiación de las semillas de trigo se utilizó un láser semiconductor. Los resultados obtenidos muestran una aceleración en el crecimiento del tallo de las plántulas de trigo de aproximadamente 12% cuando éstas son irradiadas con luz láser con $\lambda = 660$ nm, una densidad de potencia de 15 mWcm^{-2} y un tiempo de exposición de 60s.

Abstract. The principal objective is to study the biostimulation effects caused by a semiconductor laser with low level laser radiation with $\lambda = 660$ nm on wheat seeds (*Triticum Aestivum* L). Seeds were treated before sowing with this laser light source. An increase in the growth of the stem of 12% with respect to control seeds was registered for seeds radiated with a power density of 15 mW/cm^2 and an irradiation time of 60 seconds.

Palabras clave. Laser radiation. Surface irradiation effects 61.80.Ba, Applications of Laser 42.62-b

1 Introducción*

El estudio de la luz sobre diversos sistemas biológicos se ha realizado desde hace décadas y actualmente existen muchas interrogantes acerca de las características que debe de tener la luz para poder producir los efectos de

fotobioestimulación^{2,3,4,5}.

Un tipo de luz que ha encontrado grandes aplicaciones en biología y medicina es la luz láser, ya que sus características la hacen viable para la investigación en el comportamiento de los efectos de fotobioestimulación, aunque existen otras fuentes de luz que son utilizadas para este mismo fin.

En diversos estudios realizados con diversas fuentes de luz, se ha observado que la longitud de onda λ y el nivel de monocromaticidad son determinantes para la aparición de los efectos de bioestimulación, mientras que la densidad de potencia I y tiempo de aplicación t deter-

***Nota editorial:** Aunque este artículo fue presentado originalmente en *Tecnolaser* 2009, no se pudo incluir en el número especial dedicado a la conferencia (vol. 27, 1, 2010). Su arbitraje ha sido exclusiva responsabilidad del Comité Organizador de *Tecnolaser*.

minan la magnitud de los efectos^{1,2,3,4,5}. Los láseres presentan la ventaja de que nos permiten aplicar dosis de luz altamente monocromática con intensidades mayores a las que se obtendrían mediante otras fuentes de luz como son las lámparas con filtros. Además para el caso de los diodos láser, la eficiencia está por encima de otras fuentes de luz.

En diversos estudios⁵⁻⁹ se ha observado que una correcta aplicación de esta radiación sobre semillas de importancia como el trigo, frijol, maíz o arroz, puede llevar a una aceleración en su crecimiento, mejorar el desarrollo de la planta así como el de sus frutos, mejorar la resistencia a enfermedades y aumentar la tasa de germinación. La aplicación de la radiación es requerida sólo una vez antes de la siembra, esto significa que los efectos provocados se mantienen aun después de haber retirado la fuente de radiación de las semillas. Las publicaciones existentes sobre los efectos de la luz láser en sistemas biológicos no realizan una investigación para encontrar los parámetros óptimos de la radiación que puedan llevar a obtener los efectos máximos de fotobioestimulación^{1,2}. Debido a lo anterior nuestro trabajo investiga los parámetros óptimos de la radiación láser con longitud de onda $\lambda = 660$ nm producida por un láser semiconductor para producir los efectos de estimulación máximos en el crecimiento del tallo de las semillas de trigo variedad Triunfo.

2. Materiales y método

Las semillas de trigo variedad Triunfo (*Triticum Aestivum* L) fueron proporcionadas por el Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias de México. Esta variedad de trigo fue desarrollada por el instituto antes mencionado y el Centro Internacional de Mejora de Maíz y Trigo (CIMMYT).

El láser semiconductor fue caracterizado antes de definir los tratamientos láser. Para medir la potencia del láser se procedió a utilizar una punta de potencia piroeléctrica modelo RJP735 conectada a un radiómetro piroeléctrico calibrado eléctricamente modelo Rs5900 de la compañía Laser Probe, USA. El patrón de radiación del láser semiconductor fue medido utilizando un sistema con fotodiodo desarrollado en el laboratorio. Debido a que la luz del láser semiconductor presentó una distribución de gauss, sólo el área central con variaciones de potencia del 10% con respecto a la potencia máxima fue considerada para la radiación de las semillas.

Para radiar las semillas de trigo se definieron 16 tratamientos láser. Los tratamientos definidos se muestran a continuación:

- Exposición a una densidad de potencia de 3.75mWcm^{-2} por cuatro tiempos diferentes de exposición: 15s (T1), 30s (T2), 60s (T3), 120s (T4).
- Exposición a una densidad de potencia de 7mWcm^{-2} por cuatro tiempos diferentes de exposición: 15s (T5), 30s (T6), 60s (T7), 120s (T8).

- Exposición a una densidad de potencia de 15mWcm^{-2} por cuatro tiempos diferentes de exposición: 15s (T9), 30s (T10), 60s (T11), 120s (T12).
- Exposición a una densidad de potencia de 30mWcm^{-2} por cuatro tiempos diferentes de exposición: 15s (T13), 30s (T14), 60s (T15), 120s (T16).

Gráfica de Correlación para $I=3.75\text{mW/cm}^2$ y $t=60$ seg

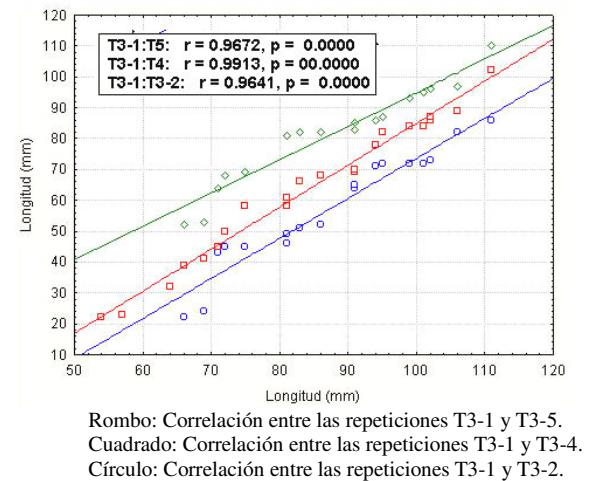


Figura 1. Gráfica de Correlación entre cuatro repeticiones T3-1 y T3-5, T3-1 y T3-4, T3-1 y T3-2 de las dieciséis consideradas para el tratamiento láser con densidad de potencia de 3.75mWcm^{-2} y tiempo de exposición a la radiación láser de 60s.

Correlación para $I=3.75\text{mW/cm}^2$, $t_1=15\text{seg}$ y $t_2=120\text{seg}$

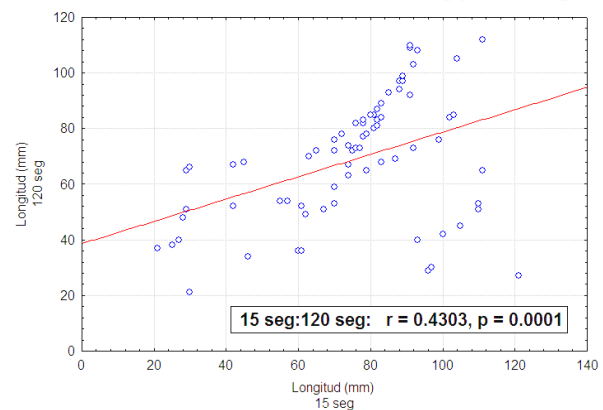


Figura 2. Gráfica de correlación para dos repeticiones seleccionadas aleatoriamente de los tratamientos láser T1 y T4 (correlación entre repeticiones de diferentes tratamientos).

Una vez definidos los tratamientos láser se procedieron a radiar las semillas de trigo variedad Triunfo. Cada tratamiento láser se aplicó a un grupo de 400 semillas divididas en 16 repeticiones con 25 semillas en cada una. Una vez tratadas las semillas se procedió a colocarlas sobre papel filtro en base a la norma internacional de la ISTA 2008 (International Seed Testing Association). Durante todo el periodo experimental sólo se utilizó agua destilada. Ningún otro químico fue utilizado con el agua

ni con las semillas; esto se hizo con el fin de evaluar sólo los efectos de la radiación láser sobre el crecimiento del tallo de las semillas de trigo.

Los grupos de semillas tratadas así como los respectivos controles fueron colocados de forma aleatoria dentro de una cámara de germinación con condiciones controladas. La temperatura dentro de la cámara de germinación fue de $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ y la humedad se mantuvo al $90\% \pm 2\%$.

El crecimiento del tallo se registró 10 días posteriores a la siembra sobre el papel filtro. Los datos de crecimiento obtenidos fueron analizados estadísticamente. Para detectar diferencias estadísticas entre las semillas tratadas y las semillas del control se llevaron a cabo pruebas de ANOVA y de Tukey. De igual forma se realizaron pruebas de correlación entre las repeticiones de los mismos tratamientos para comprobar el crecimiento uniforme de las semillas.

3 Resultados y discusión

La Figura 1 ejemplifica una gráfica de correlación entre cuatro repeticiones de las dieciséis repeticiones consideradas para el tratamiento láser con densidad de potencia de 3.75mW cm^{-2} y tiempo de exposición a la luz láser de 60s. Esta gráfica muestra la correlación entre las repeticiones T3-1 y T3-5, T3-1 y T3-4, T3-1 y T3-2. En esta gráfica se puede observar que el coeficiente de correlación (r) obtenido para éstas repeticiones tiene un valor próximo a uno, lo que significa que el tallo de las plántulas de trigo presentó el mismo crecimiento bajo las condiciones experimentales consideradas.

Es importante aclarar que los coeficientes de correlación así como las gráficas de correlación se calcularon para las dieciséis repeticiones de cada uno de los tratamientos láser aplicados. En todos los casos (comparación entre las repeticiones del mismo tratamiento) los coeficientes de correlación presentaron un valor promedio de $r = 0.9764$.

Una vez comparadas las repeticiones entre un mismo tratamiento, se procedió a comparar las repeticiones entre diferentes tratamientos. La Figura 2 muestra el coeficiente de correlación obtenido para dos repeticiones consideradas aleatoriamente de los tratamientos láser T1 y T4. De la Figura 2 se puede observar que el coeficiente de correlación tuvo un valor de $r = 0.4303$. Esto significa que el crecimiento de los tallos entre diferentes tratamientos difiere bajo las mismas condiciones experimentales y que éstas diferencias en el crecimiento son causadas por la radiación láser.

Una vez realizadas las pruebas de correlación se llevaron a cabo pruebas de ANOVA y Tukey entre los controles y los diferentes tratamientos en busca de diferencias significativas debidas a la radiación de las semillas con luz láser. Entre las repeticiones de los mismos tratamientos no se encontraron diferencias significativas.

La Figura 3 muestra los resultados obtenidos para los

tratamientos de las semillas de trigo T9, T10, T11, T12 y su respectivo control. En la figura es posible observar que el máximo efecto de estimulación se dio para el tratamiento T11 (tiempo de exposición de 60s) habiendo un desarrollo mayor del tallo con respecto al control de 12%. Al aplicar las pruebas de ANOVA y Tukey se detectó una diferencia significativa de $p < 0.001$. Esto significa que el efecto obtenido se debe a la radiación láser.

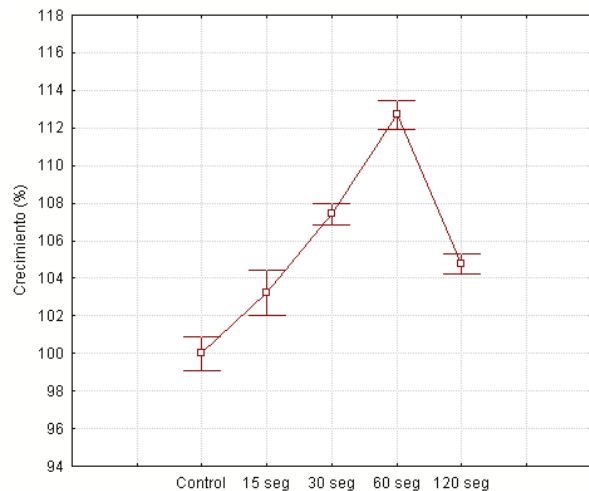


Figura 3. Gráfica del porcentaje de crecimiento para una intensidad de 15mWcm^{-2} y tiempos de exposición de 15s, 30s, 60s y 120 s.

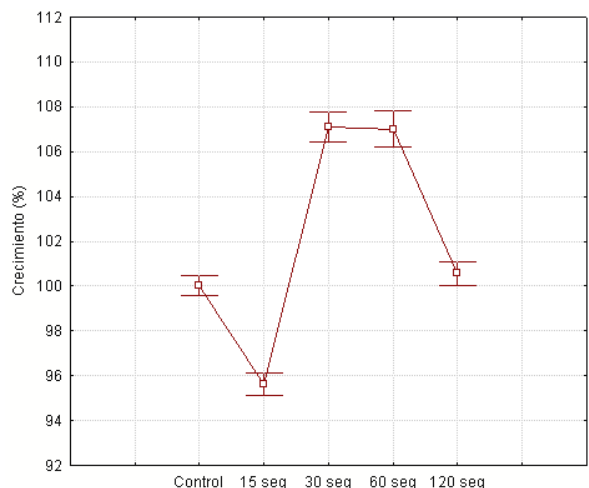


Figura 4 Gráfica del porcentaje de crecimiento para una intensidad de 30mWcm^{-2} y tiempos de exposición de 15, 30, 60 y 120 s.

La figura 4 muestra los resultados obtenidos para los tratamientos de las semillas de trigo T13, T14, T15, T16 y su respectivo control. De la figura es posible observar un efecto de estimulación máximo para los tratamientos T14 y T15 siendo la estimulación del 7% con respecto al nivel de control para ambos tratamientos. Tanto para el tratamiento T14 como para el tratamiento T15 se detectaron diferencias significativas de $p < 0.01$. Esto sig-

nifica que la estimulación obtenida se debe a la radiación láser aunque estos efectos no son tan significativos como para el caso del tratamiento T11.

Para los tratamientos T1, T2, T3, T4, T5, T6 T7 y T8 no se produjeron efectos de estimulación que fueran estadísticamente significativos con respecto al nivel de control.

4 Conclusiones

De los resultados obtenidos en la Figura 3 y en la Figura 4 es posible observar que la densidad de potencia y el tiempo de exposición a la radiación láser son parámetros importantes que determinan la activación del crecimiento del tallo de las semillas de trigo variedad Triunfo.

Es importante observar que la dosis no es un parámetro determinante para producir los efectos de estimulación en las semillas de trigo. Esto se puede observar para los tratamientos T10 y T13, T11 y T14, T12 y T15 los cuales presentan la misma dosis pero producen diferentes efectos en el crecimiento del tallo.

Los crecimientos más importantes fueron obtenidos para los tratamientos T11, T14 y T15. Los crecimientos obtenidos respecto al nivel del control fueron del 12% para el tratamiento T11 y del 7% para los tratamientos T14 y T15.

El tratamiento se aplicó antes de la siembra de las semillas una sola vez y es posible observar que los efectos de estimulación se mantienen y se manifiestan en las etapas iniciales del crecimiento de las plántulas.

Referencias

1. Shimizu-Sato S., Huq E., Tepperman J. M., Quail P. H., "A light switchable gene promoter system", *Nature Biotechnology*, Vol 20, pp.1041-1044 (2002).
2. Fankhauser C., "The Phytochromes a Family of red/far-red absorbing photoreceptors", *Journal of Biological Chemistry*, Vol. 276, pp. 11453-11456 (2001).
3. Tiphlova O.A., Karu T.I., "Stimulation of Escherichia Coli Division by Low-Intensity Monochromatic Light", *Photochem. Photobiol.*, v.48, pp. 467-471 (1988).
4. Ouf S.A, Abdel-Handy N.F., "Influence of He-Ne Láser Irradiation of Soybean Seeds on Seed Mycoflora, Growth, Nodulation, and resistance to Fusarium solani", *Folia Microbiology*, vol. 44 , pp. 388-390 (1999).
5. Vasilevski G., Bosev D., "Results of the effect of the laser light on some vegetables", *Proc. First Balkan Symp.* pp. 473-479 (1989)
6. Sudha Rani G., Agrawal D. C., Rai K. P., Thakur S. N., "Physiological responses of Vigna radiata L. to nitrogen and argon laser irradiation", *Indian J. Plant Physiol.*, Vol. XXXIV, No. 1, pp. 72-76 (1991).
7. Sudha Rani G., Agrawal D. C., Rai K. P., Thakur S. N., "Growth responses of Vigna radiata seeds to laser irradiation UV-A region", *Physiol. Plant.*, vol 63, pp. 133-134, Copenhagen (1985).
8. Pilet P. E. and Golaz F., "Effect of white light on the growth of aseptically cultured maize roots", *Plant Science*, Elsevier Scientific Publishers Ireland Ltd., Vol. 38, pp. 115-119, (1999).
9. Plummer J.A., Bell D.T., "Germination in Photosensitive Seeds: Does Phytochrome Stimulate Metabolism", *Plant Physiology*, vol. 24, pp. 389-394 (1997).

Photobiostimulation of germination and early growth of wheat seeds (*Triticum aestivum* L) by a 980 nm semiconductor laser

A. Michtchenko and M. Hernández†.

Instituto Politécnico Nacional, SEPI-ESIME-Zacatenco, México, Distrito Federal;
amichtchenko@ipn.mx[†], mahernandezvi@ipn.mx

[†]autor para la correspondencia

Recibido el 2/06/10. Aprobado en versión final el 12/11/10.

Sumario. El efecto de la exposición de semillas de trigo (*Triticum aestivum* L) a la radiación láser IR con $\lambda = 980$ nm en la germinación y el crecimiento temprano se estudiaron bajo condiciones de laboratorio. Las semillas fueron expuestas a una de dos intensidades de la luz láser: 15 mWcm^{-2} or 30 mWcm^{-2} por diferentes periodos de tiempo: 30, 60 o 120 s. Las semillas expuestas a una intensidad de la luz láser de 15 mWcm^{-2} por un tiempo de radiación de 30 s mostraron un incremento en el porcentaje de semillas germinadas normalmente mientras que el porcentaje de semillas germinadas anormalmente decreció. Al mismo tiempo se presentó un efecto de estimulación en el crecimiento del tallo y en el crecimiento de las raíces del 10% con respecto al control. Para el tratamiento antes mencionado y el control existe una diferencia significativa de $p < 0.001$.

Abstract. The effect of the exposure of wheat (*Triticum aestivum* L) seeds to a IR laser radiation with $\lambda = 980 \text{ nm}$ produced by a semiconductor laser on germination and early growth had been studied under laboratory conditions. Seeds were irradiated to one of two laser intensities 15 mWcm^{-2} or 30 mWcm^{-2} for different periods of time 30, 60 or 120 s. Seeds exposed to a light intensity of 15 mWcm^{-2} and an exposition time of 30 s. showed an increase on the percentage of seeds germinated normally while the percentage of seeds germinated abnormally decreased. At the same time there is a stimulation effect on the growth of the stem and on the growth of the root of 10% on wheat seedlings over control seedlings. Significant differences ($p < 0.001$) were observed between the control and the above treatment.

Keywords. Laser radiation. Surface irradiation effects 61.80.Ba, Applications of Laser 42.62-b

1 Introduction*

Important features in seeds are their ability to germinate and to grow¹. The initial stages of germination and growth of seeds determine the further development of

plants and their final yield. To improve the initial stages of seeds different chemical and physical methods are used. The aim of these methods is the appropriate preparation of the sowing material to improve seed sprouting, growth and vigor². More active and vigorous plants develop better and are better suited to endure unfavorable habitats, at the same time they are also less susceptible to disease.

The laser radiation has been used by different researches^{1-6, 8-19} as a physical method to improve the ger-

***Editor's note:** Even though this paper was originally sent to *Tecnolaser 2009*, it was not possible to include it in the special number devoted to the conference (vol. 27, 1, 2010). Its refereeing has been full responsibility of the *Tecnolaser Organizing Committee*.

mination, the growth and the vigor of seeds. Podlesny et al.⁸ reported that the use of a He-Ne laser with $\lambda = 632.8$ nm modifies the initial phases of development of white lupine and faba bean seeds. Wilczek et al.¹⁰ treated *Trifolium pretense* L and *Medicago sativa* L seeds with a He-Ne laser with $\lambda = 632.8$ nm. The results they obtained show that the percentage of seeds germinating abnormally, the percentage of hard seeds and the percentage of seeds infected with fungal diseases decreases with respect to control. Szyrmer et al.¹¹ reported that the laser treatment of *Phaseolus vulgaris* L seeds can modify the course of the metabolic processes as well as their photosynthetic activity. Laszkiewicz et al.¹² observed that seeds treated with laser radiation have better energy and ability to germinate. Drozd et al.¹³ reported that the laser treatment of wheat seeds stimulates the early growth and development of the coleoptiles. Dziamba et al.¹⁵ used laser radiation to improve and balance seedling emergence of *Hordeum vulgare* L seeds.

In most of the reviewed articles^{3,5,16-19} the researchers used He-Ne and argon lasers to treat seeds (lasers in the visible spectrum), but not only these kind of lasers can be used. Infrared laser can be used to produce stimulation effects

Due the above the principal objective of our work is to determine the optimal parameters of the IR laser radiation with $\lambda = 980\text{nm}$ produced by a semiconductor diode to stimulate the germination and growth of wheat seeds (*Triticum aestivum* L).

2 Materials and methods

Wheat seeds (*Triticum aestivum* L) were supplied by the National Institute of Forest, Agriculture and Livestock Researches of Mexico (INIFAP). Wheat variety was Triunfo, developed by the institute above mentioned and the International Maize and Wheat Improvement Center (CIMMYT).

The IR semiconductor laser was characterized before apply laser radiation to the wheat seeds. The power of the semiconductor laser was measured using a pyroelectric power probe model RjP735 connected to an electrically calibrated pyroelectric radiometer model Rs5900 from the company Laser Probe, USA. The radiation pattern was measured with a photodiode system designed at our laboratory. Due the light of the semiconductor laser presented a gauss distribution, only the central area with variations of power of 10% with respect to the maximum power was considered for applications for seeds.

Six laser treatments were defined to treat the wheat seeds. The treatments were:

- Exposition of wheat seeds to a power density of 15mWcm^{-2} for three different exposition times: 30s (T1), 60s (T2), 120s (T3).
- Exposition of wheat seeds to a power density of 30mWcm^{-2} for three different exposition times: 30s (T4), 60s (T5), 120s (T6).

Once defined the laser treatments, groups of 400

seeds were treated with each laser treatment. Analogous groups were used as control (non-treated seeds). Each group of 400 seeds was divided in 16 repetitions with 25 seeds in each one. Repetitions were labeled and randomly located into the germination chamber.

Table I			
Influence of laser treatment on seed germination.			
Treatments	% of seeds		
	germinated normally	germinated abnormally	non-germinated seeds
Control	83	14	3
T1	91***	5***	4
T2	90***	6***	4
T3	87*	5***	8**
T4	86	11	3
T5	86	10*	4
T6	87*	10*	3

* Significant differences: $p < 0.05$. ** Significant differences: $p < 0.01$. *** Significant differences: $p < 0.001$.

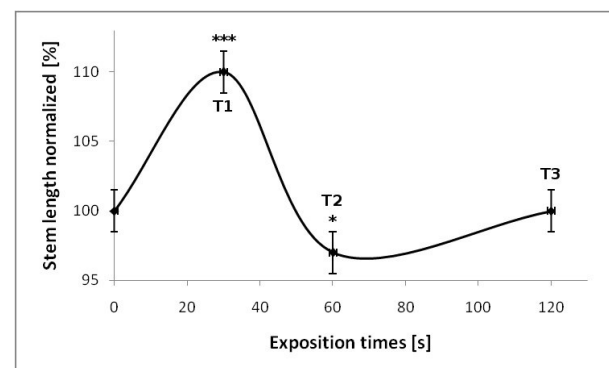


Figure 1. Stem length of wheat seedlings from seeds exposed to a power density of 15mW cm^{-2} and three different exposition times: 30s, 60s and 120 s. The graph includes the standard error of the mean.

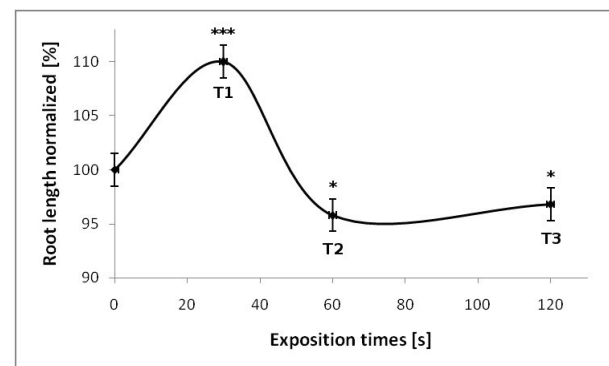


Figure 2. Root length of wheat seedlings from seeds exposed to a power density of 15mW cm^{-2} and three different exposition times: 30, 60 and 120 s. The graph includes the standard error of the mean.

The germination and the growth tests were carried out under laboratory conditions. The temperature of the germination and growth tests was of 20°C and the hu-

midity was 90%. During all the experimental period only distilled water was used to evaluate only the effects of laser treatments. No other substances were added to distilled water and to seeds.

For the germination tests the number of seeds that had germinated was counted after 4 and 10 days. After the tenth day the percentages of seeds germinated normally and abnormally as well as the percentage of seeds that had not germinated at all were calculated.

The growth of wheat seedlings was evaluated in terms of the following magnitudes: the stem length and the root length. The growth data were normalized using the control data.

Germination and growth data were analyzed statistically. For the germination data a Student *t*-test was done to find the significant differences between each laser treatment and control. For the growth data, they were subjected to an analysis of variance (ANOVA) to detect differences between mean parameters. The mean parameters later were compared using the Tukey test (multiple comparisons) to detect differences between the control and treated plants.

3 Results

Table I shows the percentage of seeds germinated normally and abnormally as well as the percentage of non-germinated seeds after laser treatment. From this table it is possible to observe that there are two important increase on the percentage of seeds germinated normally for treatments T1 and T2 while there are two important decreases on the percentage of seeds germinated abnormally for the same treatments. For treatments T1 and T2 the increases registered on the percentage of seeds germinated normally were 8% and 7% respectively while the decreases registered on the percentage of seeds germinated abnormally were 9% and 8% respectively. These treatments presented a statistical significant value of $p < 0.001$ for the percentages of seeds germinated normally and abnormally.

For the percentage of non-germinated seeds there were not important increases or decreases on this variable.

Figure 1 shows the stem length for wheat seeds treated with a power density of 15mW cm^{-2} and three different exposition times: 30s (T1), 60s (T2), 120s (T3). The control is represented with the value of 0s. An important increase on the stem length for wheat seedlings was obtained for an exposition time of 30s (T1). The increase registered had a value of 10% over the control level. The statistical significance had a value of $p < 0.001$. The other treatments did not show significant differences.

Figure 2 shows the root length for wheat seeds treated with a power density of 15mW cm^{-2} and three different exposition times: 30s (T1), 60s (T2), 120s (T3). As mentioned above the control is represented with the value of 0s. From this figure it is possible to observe that for this

power density the highest increase was registered for an exposition time of 30s (T1). The increase registered over the control level was 10%. The statistical significance for this treatment had a value of $p < 0.001$. The exposition times of 60s (T2) and 120s (T3) produced decreases on the root length that were not statistically significant.

Figures 3 and 4 show the stem length and the root length respectively for wheat seeds treated with a power density of 30mW cm^{-2} and three different exposition times: 30s (T4), 60s (T5), 120s (T6). As mentioned above the control is represented with the value of 0s. From these figures it is possible to observe that the laser treatment of wheat seeds for this power density did not modify significantly the growth of the stem and of the roots.

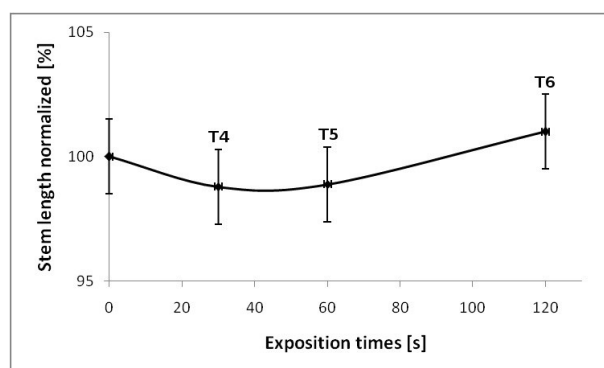


Figure 3. Stem length of wheat seedlings from seeds exposed to a power density of 30mW cm^{-2} and three different exposition times: 30, 60 and 120 s. The graph includes the standard error of the mean.

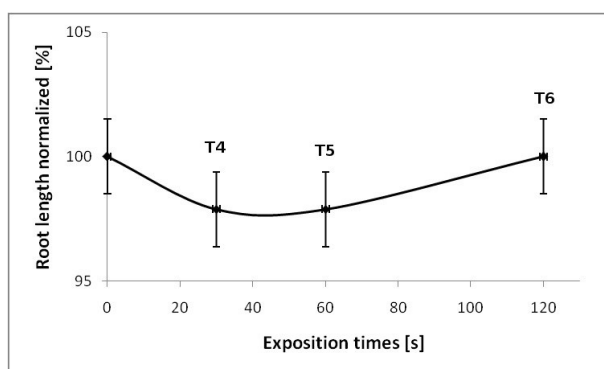


Figure 4. Root length of wheat seedlings from seeds exposed to a power density of 30mW cm^{-2} and three different exposition times: 30, 60 and 120 s. The graph includes the standard error of the mean.

4 Conclusions

The laser radiation produced by a semiconductor laser, with a wavelength of 980nm, modifies the germination and velocity of growth of wheat seeds when they are treated before sowing with the laser radiation.

The power density of laser radiation and the exposition time for a definite wavelength are the important parameters that can activate or inhibit the germination and the velocity of growth of wheat seeds. When the power density and the exposition time to laser radiation are optimal it is possible to improve the initial stages of growth of wheat seeds (germination and growth).

The laser treatments of wheat seeds T1 and T2 caused an increase on the percentage of seeds germinated normally and a decrease on the percentages of seeds germinated abnormally. At the same for the treatment T1 there is a stimulation effect on the growth of the stem and the root of the seedlings.

References

1. Wilczek M., Koper R., Cwintal M., Kornilowicz-Kowalska T., "Germination capacity and the health status of red clover seeds following laser treatment.", *Int. Agrophys.*, Vol. 18(3), 289-293 (2004).
2. Podlesny J., Podlesna, A., "Morphological changes and yield of selected species of leguminous plants under the influence of seed treatment with laser light.", *Int. Agrophys.*, Vol. 18 (3), 253-260 (2004).
3. Aladjadjian A., "The use of physical methods for plant growing stimulation in Bulgaria." *Journal of Central European Agriculture*, Vol. 8:3, 369-380 (2007).
4. Rybinska W., Garczyński S., "Influence of laser light on leaf area and parameters of photosynthetic activity in DH lines of spring barley (*Hordeum vulgare* L.)." *Int. Agrophys.*, Vol. 18(3), 261-267 (2004).
5. Chen Y., Liu Y., Wang X., Ren Z., Yue M., "Effect of microwave and He-Ne laser on enzyme activity and biophoton emission of *Isatis indigotica* fort." Vol. 47:7, 849-855 (2005).
6. Chirkova, T.V., "Physiological mechanism of stability in plants.", St. Petersburg, S.-Peterb. U. (2002).
7. Karu T. I., "The science of low power therapy.", London: Harwood (1998).
8. Podlesny J., Podlesna, A., "Morphological changes and yield of selected species of leguminous plants under the influence of seed treatment with laser light.", *Int. Agrophys.*, Vol. 18 (3), 253-260 (2004).
9. Podlesny J., "Effect of laser irradiation on the biochemical changes in seeds and the accumulation of dry matter in the faba bean." *Int. Agrophys.*, Vol. 16, 209-213 (2002).
10. Wilczek M., Koper R., Cwintal M., Kornilowicz-Kowalska T., "Germination capacity and the health status of alfalfa seeds after laser treatment.", *Int. Agrophys.*, Vol. 19(1), 85-89 (2005).
11. Szyrmer J., Klimont K., "The influence of laser biostimulation on the quality of French bean (*Phaseolus vulgaris* L) seeds.", *Biul. IHAR*, 210, 165-168 (1999).
12. Laszkiewicz E., "Application of laser irradiation to improve sowing quality of durum wheat seeds.", *Proc. 1st. Int. Sci. Conf. Agrolaser*, Lublin, 26-28.09, 45-50 (2001).
13. Drozd D.T., Szajsner H., Turzyniecka-Malysz H., "Application of laser irradiation to increase of wheat sowing value-years 1993-1997.", *Proc. 1st. Int. Sci. Conf. Agrolaser*, Lublin, 26-28.09, 13-17 (2001).
14. Drozd D.T., Szajsner H., "Influence of presowing laser radiation on spring wheat characters.", *Int. Agrophys.*, Vol. 13, 79-85 (1999).
15. Dziamba S., Dziamba M., "Influence of pre-sowing light radiation of seeds on yielding and elements of yield structure in spring barley.", *Proc. 1st. Int. Sci. Conf. Agrolaser*, Lublin, 26-28.09, 19-24 (2001).
16. Malov A.N., Vygovskii Yu. Nu., "The physics of laser Biostimulation, Moscow, MILTA (2002).
17. Petkova V., Cholakov D., "Physiological behavior of tomato and cucumber plants caused by day or night Helium-Neon laser irradiation of their seeds.", *Acta Hort. (ISHS)*, 579, 281-284 (2002).
18. Salyaev R. K., Dudareva, L. V., Lankevich, S. V., Makarenko S. P., Sumtsova, V. M., Rudikovskaya E. G., "The effect of Low-intensity laser irradiation on the chemical composition and structure of lipids in wheat tissue culture.", *Dokl. Akad. Nauk.*, 412, 87-88 (2007).
19. Salyaev R. K., Dudareva, L. V., Lankevich, S. V., Sumtsova, V. M., "The effect of Low-intensity coherent radiation on morphogenetic processes in wheat callus culture.", *Dokl. Akad. Nauk.*, 376, 113-114 (2001).
20. ISTA, International Rules for Seed Testing. International Seed Testing Assoc. Zurich, Switzerland (2008).

Implementation of an optical coherence tomography system for painting characterization^{*}

Hannah U. K. S. Kashyap^{a, b}, Cláudia C. B. O. Mota^b, Bernardo B. C. Kyotoku^b, Plínio B. Santos-Filho^c, and Anderson S. L. Gomes^b

a) Photonova Inc, 110 Elm Crescent, Baie D'Urfé (QC) H9X 2P6, Canada.

b) Department of Physics. Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária 50670-901, Recife, PE, Brazil; anderson@df.ufpe.br[†]

c) Agency for Studies and Heritage Repair, Jardim Atlântico 52050-250, Olinda, Brazil.

[†] Corresponding author

Received: 2/06/10. Approved in final version: 25/11/10.

Abstract. Optical Coherence Tomography (OCT) is a new but well established imaging technique for medical diagnosis, which can produce two- or three-dimensional images of bio-tissues with a few μm spatial resolution. Its potential as a non-invasive tool for art conservation of paintings and other objects has been realized recently. In this work, we report the implementation of two OCT systems applied to painting characterization. One system operates in the so-called spectral domain, with a central wavelength of 840 nm and axial resolution of 10 μm . The second system has its central wavelength at 1280 nm, with spatial resolution of 20 μm , and operates in the time domain. Both systems are independently controlled and have imaging software developed in-house using LabView. Using both systems, a 15 years old acrylic portrait has been analyzed, where the paint layers, light and dark colors, and the cotton threads of the canvas could be identified.

Sumario. La tomografía de coherencia óptica (OCT) es una técnica nueva, pero bien establecida para hacer imágenes para el diagnóstico médico. Puede producir imágenes de los bio-tejidos en dos o tres dimensiones con una resolución espacial de pocos milímetros. Su potencial como una herramienta no invasiva para la conservación de pinturas de arte y otros objetos se ha realizado recientemente. En este trabajo, se presenta la ejecución de dos sistemas de OCT aplicados a la caracterización de pinturas. Un sistema opera en el denominado dominio espectral, con una longitud de onda central de 840 nm y 10 μm de resolución axial. El segundo sistema tiene su longitud de onda central en 1280 nm, una resolución axial de 20 μm , y opera en el dominio del tiempo. Ambos sistemas son controlados independientemente y usan un software en LabView desarrollado en nuestro laboratorio.

Keywords. Optical tomography, 42.30.Wb, laser applications 42.62.Cf.

^{*} **Editor's note:** Even though this paper was originally sent to *Tecnolaser 2009*, it was not possible to include it in the special number devoted to the conference (vol. 27, 1, 2010). Its refereeing has been full responsibility of the *Tecnolaser* Organizing Committee.

1 Introduction

Artwork examination is carried out routinely in galleries and museums for conservation purposes as well as for cultural heritage diagnostics.¹ However, in the past, destructive methods such as stratigraphy were used to gather information about paint layer thickness and inner painting structure to build a tomographic form of paintings.^{2,3} This approach requires tiny sections of paintings to be removed, usually from cracks or the painting's periphery. These are then polished to recreate a cross-sectional sample of the varnish layer and studied under a microscope to analyze paint layers, identify pigments used, or pinpoint signs of deterioration or previous restoration.^{1,4} This method is not desirable as it is invasive and information collected in this way is not representative of the whole painting. Consequently, there has been much interest in non-invasive optical imaging techniques for artwork diagnostics of paint layers or for tomographic imaging. Raman Spectroscopy,⁵ UV fluorescence,⁶ IR reflectography,⁷ are a few examples. However each method has its drawbacks. For instance, the former method is difficult to apply to larger objects such as paintings⁸ and the information provided by the latter two techniques is either restricted to imaging the surface, or integrates over the thickness of the sample.⁹

The novel non-invasive Optical Coherence Tomography (OCT) technique is a high resolution approach which can be used for painting characterization. As with IR reflectography, preparative under-drawings beneath the painted layers can be visualized.¹⁰ Furthermore, OCT can be used for preventive conservation of artwork through identification of thinning varnish layers, early signs of deterioration and cracks with micrometer resolution. OCT is a real-time technique, which uses visible or near-infrared light to provide cross-sections of semi-transparent or scattering media.¹¹ The bandwidth of the source determines the axial resolution which can be of the order of 1-2 μ m. As such, OCT is also particularly suited to bio-medical applications and has been widely used in clinical practice in ophthalmology.¹²

Since the absorption and scatter in pigments is sensitive to wavelength and longer wavelengths are able to penetrate more deeply, the use of wavelengths in the region of 1.5-2.5 μ m may be beneficial.⁹ However, in order to maintain high resolution, the bandwidth needs to be very large. Here, we use OCT systems centered on two different wavelengths, 840nm and 1280nm, for painting characterization through investigation of tomographic painting structure and paint layer thickness and analysis of preparatory under-drawings.

2 Experimental setup

Two domains were used in this experimental setup: the spectral domain and the time domain. Time domain OCT (TD-OCT) was introduced¹³ in 1991. In TD-OCT, the

optical delay line arm basically consists of either a movable arm or a Fourier domain delay line.¹⁴ A major advantage of the time domain OCT instrument is its simple basic design and essentially unlimited depth of imaging, which depends only on the range of movement of the reference mirror.⁹

The theoretical basis for spectral domain OCT (SD-OCT)¹⁵ was published only two years after that of time domain OCT. In contrast to TD-OCT, information about the entire axial structure of the object analyzed is collected simultaneously in one "shot" of the CCD camera. This information is encoded in the frequency signal. It is stored and subsequently decoded by numerical (reverse) Fourier transformation, conveniently performed on a personal computer.⁹ It has been shown more recently that SD-OCT has several advantages over the TD-OCT,¹⁶ including sensitivity¹⁷ and fast data acquisition, and since the first report on imaging implementation¹⁸ its use has been widespread.^{14, 17, 19}

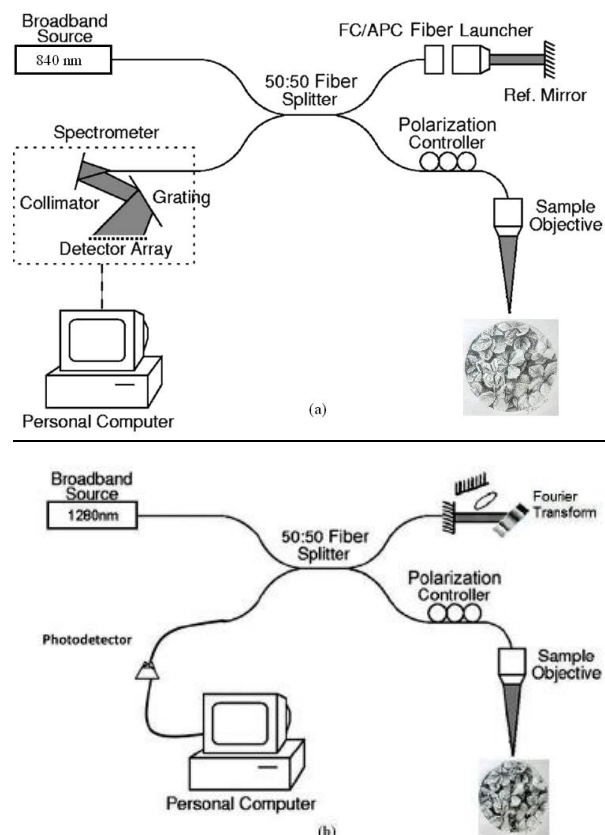


Figure 1: Schematic setup of (a) SD-OCT 840 nm and (b) TD-OCT 1280 nm.

The basic theory of SD-OCT is well known¹⁵. For clarity, we introduce some of the basic physics of the technique. Considering $E(t)$ as being the input light's electric field, the electric field in the output port of the interferometer can be modeled as being:

$$E_{out}(t) = \sqrt{K_r}E(t - \tau_r) + \sum_i \sqrt{K_i}E(t - \tau_i) \quad (1)$$

In Eq. (1) K_r , (K_i) is the fraction of input light power that was reflected at a point r , (i) back to the interferometer, τ_r , (τ_i) is the time of flight the light takes to go from an input point to the point r , (i) and then to the output. The subscript r refers to the reference arm and i refers to a point in the sample. The output is the autocorrelation of the electric field function:

$$\Gamma_{out}(t) = \left[K_r + \sum_i K_i \right] \Gamma \left(t + \sum_{i \neq j} \sqrt{K_i K_j} \Gamma(t - \Delta\tau_{ji}) \right) + \sum_i \sqrt{K_i K_r} \Gamma(t - \Delta\tau_{ri}) + \sum_i \sqrt{K_i K_r} \Gamma(t + \Delta\tau_{ji}) \quad (2)$$

In Eq. (2), $\Gamma(t)$ is the autocorrelation function of the input light and $\Delta\tau_{n,m} = \tau_m - \tau_n$. Since the input light has a large bandwidth then, due to the uncertainty principle which leads to the time-bandwidth product being a constant, $\Gamma(t)$ is a near delta function at the origin. In Eq. (2), the first two terms are parasitic terms that must be removed. The last terms contain the information about the sample and are symmetric quantities. Since τ_r is constant, it can be seen that in each of the two last terms there is going to be a peak centralized at $\Delta\tau_{ri}$, with an amplitude proportional to the square root of the fraction of light power that returned from the sample from point i . Using the Wiener–Khinchin theorem by taking the Fourier transform of the power spectrum density $G_{out}(\nu)$ of the light coming out of the interferometer, one can arrive at the autocorrelation function. This function has a central peak, which corresponds to a parasitic term of Γ_{out} , where as the other two symmetric peaks are the last two terms in Eq (2). The parasitic peak and one of the symmetric peaks are removed by taking a second spectrum $G_{out}^{\pi/2}$ of the output light, but with the mirror displaced by $\lambda/8$, causing the phase shift of $\pi/2$ in the fringes. The relation:

$$\Gamma = \left\| FT \left[G_{out} + iG_{out}^{\pi/2} \right] - FT \left[G_{out}^{\pi/2} + iG_{out} \right] \right\| + \left\| FT \left[G_{out} + iG_{out}^{\pi/2} \right] \right\| - \left\| FT \left[G_{out}^{\pi/2} + iG_{out} \right] \right\| \quad (3)$$

where FT denotes the Fourier transform and $\| \|$ is the complex number normalization. This therefore, allows a high discrimination signal to be obtained without parasitics. The resolution in depth can be calculated from the expression shown in equation 4 below:

$$\Delta Z = 0.44\lambda^2/\Delta\lambda \quad (4)$$

here λ is the central wavelength and $\Delta\lambda$ is the bandwidth of the spectrum.

We used two OCT experimental setups: 1280 nm, in time domain (TD-OCT), and 840 nm, in spectral domain (SD-OCT). The SD-OCT setup uses a broadband light source (superluminescent diode, Broadband SLD Light-source S840, SUPERLUM, Moscow, Russia) operating at 840 nm and with a spectral width of 50 nm and a fiber output power 25mW (Figure 1a). The system is based on the Michelson interferometer set-up: in the reference arm, there is a mirror mounted on a piezoelectric base; in the sample arm, a mirror controlled by a Galvo motor is required for the scanning of light at the sample. A beam splitting mirror first splits light from the source. It then

travels down the reference and sample arms, respectively. The reflected and back-scattered light coming from both arms is then recombined at the beam splitter and collected by a spectrometer, consisting of a lens collimator system, 1200 l/mm grating, and an optical detector (linear CCD cam, ATMEL, 2048 pixels, 12 bits, California, United States), connected to a computer. The system is controlled by the software OCT 800 – Complex Square, developed from LabView program language, that collects data and generates the image. The image acquisition time is less than one second.

The TD-OCT setup uses a broadband light source (superluminescent diode, SLD-571, SUPERLUM, Moscow, Russia) operating at central wavelength of 1280 nm, with a bandwidth of 64.6 nm and a fiber output power 5mW (figure 1b). As with the SD-OCT 840 nm, the system is based on a Michelson interferometer, but in this setup, the delay line is in the Fourier domain¹⁴ consisting of a grating and a scanning galvo. In the sample arm, there is a motor which moves to perform the lateral scanning. The recombined beams are fed into a photodetector and associated electronics, and the output is sent to a computer with a software OCT 1300 MC3, a LabView based imaging program.²⁰



Figure 2. Portrait of Lucian Freud, painted with acrylic by Plínio Santos-Filho, 1995.

3 Results and discussion

The portrait of Lucian Freud is a 15 year old acrylic painting by Plínio Santos-Filho. The piece measures 25 x 20 cm, and the areas scanned by OCT are indicated on

the image (see figure 2). The painting is acrylic on canvas which is mounted on cardboard.

Some parts of the acrylic painting were selected to demonstrate the capabilities of OCT for nondestructive analysis of paintings. Images were obtained by collecting adjacent nondestructive tomographic slices (A-Scans) by scanning 10 mm in the transverse direction. In the axial direction, depths ranging from some tens to hundreds of μm were investigated by scanning with the reference arm.

As mentioned earlier, the resolution of the SD-OCT system is dependent on the bandwidth of the source and can be calculated using Eqn 4. Our SD-OCT system had a measured experimental resolution of 10 μm , although using equation 4 we calculate a theoretical limit of 6.2 μm . For the TD-OCT the measured experimental resolution was 20 μm , although the calculation reveals a theoretical limit of 11.2 μm . This deviation from the theoretical limits for spatial resolution could be due to many reasons including unknown refractive index of the different paint mixtures, dispersion in the paints and differential spectral absorption which would degrade the OCT signals.

Figures 3 and 4 correspond to the selected region in original painting (see figure 2), which were then scanned by each OCT system.

From our measurements, the maximum probed depth at 1280nm is $\sim 2\text{mm}$ in the material (not correcting for the refractive index). At 840nm the maximum probed depth is of the same order, keeping in mind that the real depth will be different when corrected for with the refractive index.

Images obtained with OCT 1280 nm in the time domain (see figure 3), show the surface characteristics and the difference between light and dark colors. The regions that are painted white (see figures 3a and 3b) contain zinc oxide acrylic paint. We are also able to distinguish different layers of paint using both OCT systems. Using TD-OCT, this is most easily seen in figure 3b. Here, the last white layer painted on the nose is seen as an elevated band on the tomographic image. The thickness of this extra layer of paint can be determined as 286 μm .

Images obtained with OCT 840 nm in the spectral domain, are presented in figure 4. These images, created by laterally combining the adjacent A-scans, also show distinct regions and layers of acrylic paint. This is most easily seen in the area indicated in figure 4b. At greater axial depths, additional inner-painting structure can be visualised. In fact, the cotton fibers of the canvas are seen at the center of the images as a dotted vertical line. We are not able to detect this when using 1280nm OCT in the TD. There is always a balance between the light penetration depth and the maximum resolution obtained. Although TD-OCT 1280nm penetrates the sample more deeply, the resolution of SD-OCT 840nm is greater. Hence, only using SD-OCT 840nm are we able to see the cotton fibers below the paint layers. Care must be exercised to avoid mistaking the image artifacts, as pointed out in figure 4b.

Despite some of the shortcomings of the systems discussed in this article, OCT systems operating at two different wavelengths can provide excellent, detailed information of the underlying textures of paintings and canvases. It is interesting to note that the ability to detect and localise an internal structure of paintings may even allow the detection of forgeries or the authentication of originals. For example, an original painting could be deliberately embedded with a microscopic tag at a hidden location. An OCT system could later be used to certify the painting's authenticity.

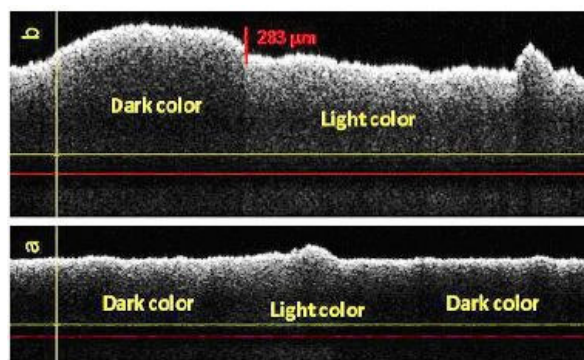


Figure 3: TD-OCT 1280 nm images results

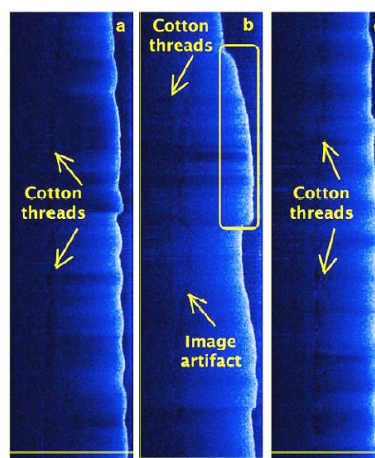


Figure 4: SD-OCT 840 nm images results

4 Conclusion

In this study, we carried out a comparison between the TD-OCT and the SD-OCT applied to painting characterization. The features pointed out, which were known by the artist of the painting, were identified in both set-ups, except for the cotton fibers, which could be seen only with the 840nm SD-OCT. This can be due to the better resolution of the system or the wavelength used. Therefore, we conclude that both OCT systems must be used in combination to gain a better understanding and more accurate picture of the texture, internal structure and characteristics of paintings. The results in this article are typical of several samples we have investigated.

By employing the OCT technique, it is possible to determine the material's refractive index,²¹ which will be

very useful information for painting characterization and artwork diagnostics. This work is under way in our laboratory.

As multipurpose OCT devices are already commercially available, it has also been demonstrated that field-work can be exploited, without the need to remove the painting or the artifact being analyzed to a laboratory.

Acknowledgments

The authors from Universidade Federal de Pernambuco wish to thank CNPq, CAPES, and FACEPE, Brazilian Agencies, for financial support and scholarships. They are also part of the Center of Excellence in Nanophotonics and Biophotonics (PRONEX Program, FACEPE/CNPq) and the Photonics National Institute of Science and Technology (CNPq/MCT), to whom the support is also acknowledged.

References

1. H. Liang, S. Martin-Simpson, A. Podoleanu and D. Saunders, "Optical coherence tomography: a non-invasive technique applied to painting conservation," SPIE Newsroom, DOI: 10.1117/2.1200601.0067.
2. T. Arrechi, M. Bellini, C. Corsi, R. Fontana, M. Materazzi, L. Pezzati, and A. Tortora. "A New Tool for Painting Diagnostics: Optical Coherence Tomography," *Optics and Spec.*, 101(1), 23-26 (2006).
3. L. Bonizzoni, S. Caglio, A. Galli, G. Poldi, "A non invasive method to detect stratigraphy, thicknesses and pigment concentration of pictorial multilayers based on EDXRF and vis-RS: in situ applications," *Appl. Phys. A*. 92(1), 203-210 (2008).
4. P. Targowski, B. Rouba, M. Gora, L. Tyminska-Widmer, J. Marczak, A. Kowalczyk, "Optical coherence tomography in art diagnostics and restoration," *Appl. Phys. A*. 92(1), 1-9 (2008).
5. M. Castillejo, M. Martín, D. Silva, et al., "Laser-induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy for analysis of pigments in polychromes," *Journal of Cultural Heritage*. 1(1). S297-S302 (2000).
6. D. Comelli, C. D'Andrea, G. Valentini, R. Cubeddu, C. Colombo, and L. Toniolo. "Fluorescence Lifetime Imaging and Spectroscopy as Tools for Nondestructive Analysis of Works of Art" *Appl. Opt.* 43(10). 2175-2183 (2004).
7. Walmsley, C. Metzger, J. K. Delaney, and C. Fletcher, "Improved visualization of underdrawings with solid-state detectors operating in the infrared," *Studies in Conservation*. 39(4), 217-231 (1994).
8. P. Vandenabeele, F. Verpoort, L. Moens, "Non-destructive analysis of paintings using Fourier transform Raman spectroscopy with fibre optics," *Journal of Raman Spectroscopy*. 32(4), 263-269 (2001).
9. P. Targowski, M. Góra, and M. Wojtkowski, "Optical Coherence Tomography for Artwork Diagnostics," *Laser Chem.*, 2006. Article ID 35373, 11 pages (2006).
10. M. Attas et al. "Near-infrared spectroscopic imaging in art conservation: Investigation of drawing constituents," *Journal of Cultural Heritage*. 4(2), 127-136 (2003).
11. B. J. Rouba et al. "Optical coherence tomography for non-destructive investigations of structure of objects of art," 9th International Conference on NDT of Art, Jerusalem Israel, 25-30 May 2008. Accessed March 2009.
12. L. L. Otis, M. J. Everett, E. S. Sathyam, and B. W. Colston, Jr, "Optical coherence tomography: A new imaging technology for Dentistry" *JADA*. 131, 511-514 (2000).
13. D. Huang, E. A. Swanson, C. P. Lin, J. S. Schuman, W. G. Stinson, W. Chang, M. R. Hee, T. Flotte, K. Gregory, C. A. Puliafito and J. G. Fujimoto, "Optical coherence tomography," *Science*. 254(5035), 1178-1181 (1991).
14. N. Cense, T. Nassif, M. Chen, S. H. Pierce, B. Yun, B. Park, G. Bouma and J. Tearney, "Ultrahigh-resolution high-speed retinal imaging using spectral-domain optical coherence tomography," *Optics Express*. 12(11), 2435-2447 (2004).
15. T. Dresel, G. Hausler and H. Venzke, "Three-dimensional sensing of rough surfaces by coherence radar," *Applied Optics*. 31(7), 919-925 (1992).
16. B.B.C. Kyotoku and A.S.L. Gomes, "Dental fiber-reinforced composite analysis using optical coherence tomography," *Opt. Commun.* 279(2), 403-407 (2007).
17. R. Leitgeb, C. Hitzenberger and A. Fercher, "Performance of fourier domain vs. time domain optical coherence tomography," *Optics Express*. 11(8), 889-894 (2003).
18. M. Wojtkowski, A. Kowalczyk, R. Leitgeb and A. F. Fercher, "Full range complex spectral optical coherence tomography technique in eye imaging," *Optics Letters*. 27(16), 1415-1417 (2002).
19. Y. Yasuno, S. Makita, T. Endo, M. Itoh, T. Yatagai, M. Takahashi, C. Katada and M. Mutoh, "Polarization-sensitive complex Fourier domain optical coherence tomography for Jones matrix imaging of biological samples," *Applied Physics Letters*. 85, 3023 (2004).
20. D. D. D. Fonsêca, B. B. C. Kyotoku, A. M. A. Maia and Anderson S. L. Gomes, "In vitro imaging of remaining dentin and pulp chamber by Optical Coherence Tomography: comparison between 850nm and 1280nm," accepted to *Journal of Biomedical Optics*, 2009.
21. P. H. Tomlins, W. M. Palin, A. C. Shortall and R. K. Wang, "Time-resolved simultaneous measurement of group index and physical thickness during photopolymerization of resin-based dental composite," *Journal of Biomedical Optics*. 12(1), 1-7 (2007).