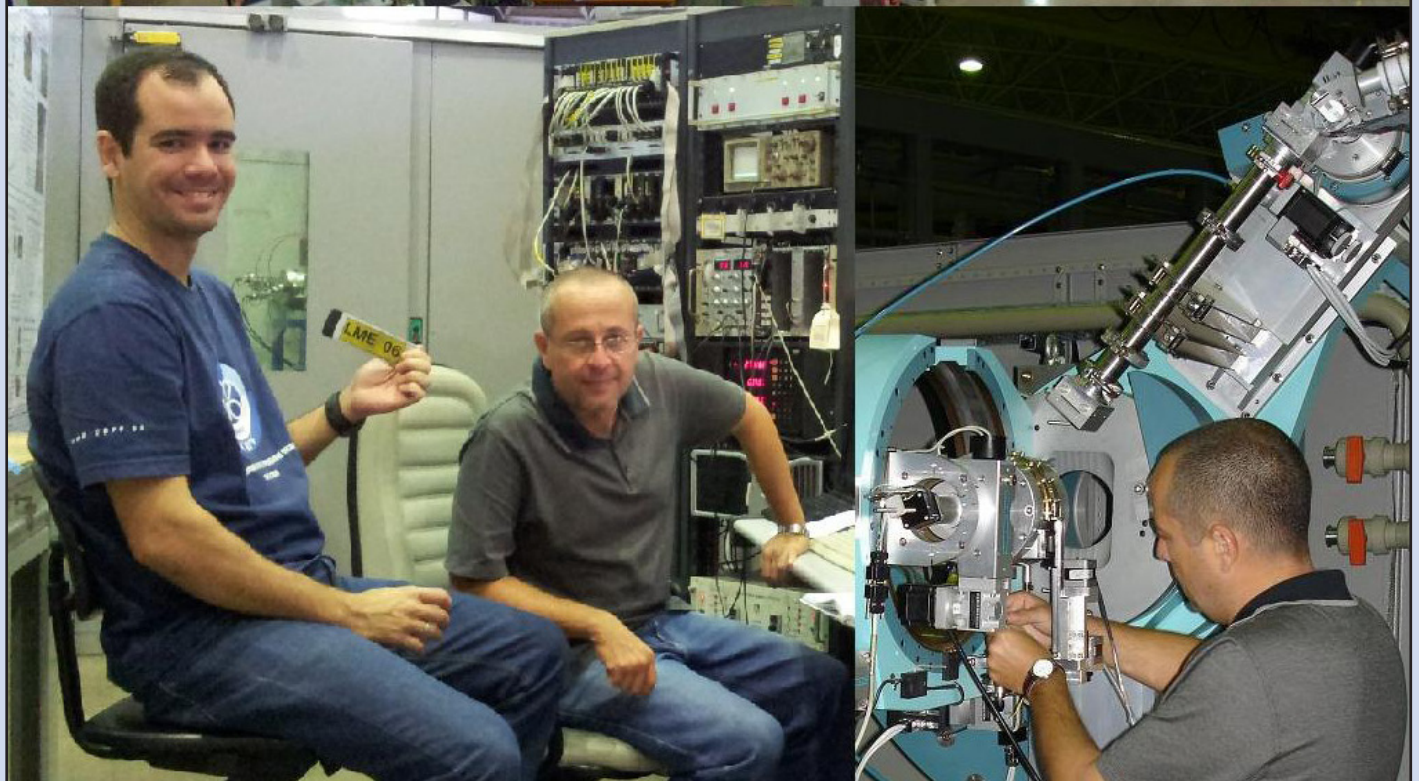


# FÍSICA

## REVISTA CUBANA DE FÍSICA

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

VOL.30 No.1  
JULIO, 2013





## EDITOR

E. ALTSHULER  
Facultad de Física, Universidad de La Habana  
10400 La Habana, Cuba  
ealtshuler@fisica.uh.cu

## EDITORES ASOCIADOS

A. J. BATISTA-LEYVA  
Instec, La Habana  
abatista@instec.cu

G. DELGADO-BARRIO  
IMAFF-CSIC, Madrid  
gerardo@imaff.cfmac.csic.es

O. DÍAZ-RIZO  
Instec, La Habana  
odrizo@instec.cu

V. FAJER-ÁVILA  
CEADEN, La Habana  
vfajer@ceaden.edu.cu

J.-P. GALAUP  
Lab.A. Cotton(CNRS)& Univ. Paris- Sud  
jean-pierre.galaup@lac.u-psud.fr

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

R. MULET  
Facultad de Física, Universidad de La Habana  
mulet@fisica.uh.cu

P. MUNÉ  
Facultad de Ciencias, Universidad de Oriente  
mune@cmt.uo.edu.cu

C. A. ZEN-VASCONCELOS  
Univ. Federal Rio Grande do Sul  
cesarzen@cesarzen.com

J. O. FOSSUM  
NTNU, Trondheim  
jon.fossu@ntnu.no

## EDICIÓN ELECTRÓNICA

R. CUAN  
Facultad de Física, Universidad de La Habana  
rcuan@fisica.uh.cu

J. J. GONZÁLEZ  
Facultad de Física, Universidad de La Habana  
jjgonzalez@fisica.uh.cu

DISEÑO  
ERNESTO ANTÓN  
E. ALTSHULER

**PORTADA:** Cubanos en el Laboratorio Luz-Sincrotrón (Brasil). Panel superior: vista general de una salida del sincrotrón. Panel inferior izquierdo: A la izquierda, L. A. S. de Oliveira (Universidad de Campinas, Brasil) y, a la derecha, A. Pentón (Universidad de La Habana). Panel inferior derecho: A. Pentón, colocando una muestra a ser estudiada por difracción de rayos X.

## COORDENADAS

- 2 VIÉNDONOS DESDE LATINOAMÉRICA  
O. de Melo

## ARTÍCULOS ORIGINALES

- 3 TWO-DIMENSIONAL CONTINUOUS MODEL FOR BACTERIAL FLOWS THROUGH MICROFLUIDIC CHANNELS  
[MODELO BIDIMENSIONAL CONTINUO PARA FLUJOS BACTERIANOS EN CANALES MICROFLUÍDICOS]  
N. Figueroa-Morales, E. Altshuler, A. Hernández-García, A. Lage-Castellanos and E. Clément
- 9 FOTOSÍNTESIS ARTIFICIAL. COMPARACIÓN CON EL MECANISMO NATURAL  
[ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS. COMPARISON WITH THE NATURAL MECHANISMS]  
A. Socorro y R. Cristobal
- 14 PHOTOINDUCED GEOMETRICAL REARRANGEMENT OF LITHIUM DOPED ARGON MATRICES  
[REORDENAMIENTO GEOMÉTRICO FOTOINDUCIDO EN MATRICES DE ARGÓN DOPADAS CON LITIO]  
E. L. Rodríguez-Rodríguez, L. Uranga-Piña and A. Martínez-Mesa
- 19 PROPIEDADES DIELECTRICAS DE LA CERÁMICA  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  MODIFICADA CON LA  
[DIELECTRIC PROPERTIES OF LANTHANUM-DOPED  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  CERAMICS]  
O. Vázquez, A. Fundora y J. M. Siqueiros

## ARTÍCULOS CORTOS

- 26 ORIGEN FRACTAL DE LA ECUACIÓN DE GOMPertz  
[FRACTAL ORIGIN OF THE GOMPertz EQUATION]  
E. Izquierdo-Kulich, O. Regalado y J. M. Nieto-Villar

## ARTÍCULOS DE REVISIÓN

- 28 RESONANCIA MAGNÉTICA UNILATERAL  
[UNILATERAL MAGNETIC RESONANCE]  
J. C. García

## MOMENTOS DE LA FÍSICA EN CUBA

- 36 A DECADE OF CUBAN PRESENCE AT SYNCHROTRON LIGHT SOURCE FACILITIES  
[UNA DÉCADA DE PRESENCIA EN LAS INSTALACIONES DE FUENTES DE LUZ SINCROTRÓN]  
A. Pentón-Madriral, E. Estevez-Rams, E. Reguera, J. Rodríguez-Hernández, B. Concepción-Rosabal, Y. García-Basabe, R. García-Fernández, A. Talavera, E. Moreno Melo y M. Sánchez-Colina

## PARA FÍSICOS Y NO-FÍSICOS

- 42 NOBEL PRIZE IN PHYSICS 2012: BUILDING AND CONTROLLING SCHRÖDINGER'S CAT  
[EL PREMIO NOBEL DE FÍSICA 2012: OBTENCIÓN Y CONTROL DEL GATO DE SCHRÖDINGER]  
A. Martínez Mesa and L. Uranga Piña

## NUESTRA FÍSICA EN NOTICIAS

## COMENTARIOS

- 53 A FEW WORDS ABOUT COMPLEXITY AND THE NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY FOR COMPLEX SYSTEMS OF BRAZIL  
C. Tsallis

## OBITUARIOS

- 55 SE NOS FUE EL INGENIERO  
L. Diago-Cisneros y A. Pentón-Madriral

# VIÉNDONOS DESDE LATINOAMÉRICA



Osvaldo de Melo  
Facultad de Física, Universidad de La Habana

Con trescientos años de retraso, la investigación científica en Física comenzó a florecer en América Latina hacia la segunda mitad del siglo XX, encabezada entonces por Argentina, Brasil y México<sup>1</sup>. En Cuba, aparte de destacadas contribuciones de algunos fundadores como fueron el sorprendente sacerdote habanero Félix Varela a inicios del XIX y el eminente profesor Manuel F. Gran ya en el XX, el despegue de la física comenzó sólo a fines de los sesenta<sup>2</sup>. Fue en esa época que, gracias al empuje de una revolución triunfante, al apoyo de la hoy extinta Unión Soviética, y también al de muchos científicos e instituciones de Europa Occidental, la actividad científica dedicada a la Física creció exponencialmente. Se trabajaba en temas de frontera, se fabricaban dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, se llevaban a cabo inversiones en la infraestructura y en el equipamiento<sup>3</sup>. Poco después, el desarrollo llegaría a áreas como la física médica, la óptica, los láseres y hasta la realización de experimentos en el cosmos. En cuanto a la formación, la carrera de Física se instauró en Cuba en 1962, unos 20 años después de sus similares en los países más avanzados de América Latina. A inicios de los años 70 del siglo XX se comenzó a desarrollar un programa de doctorado en física (que acumula hasta hoy cerca de 250 graduados) tal como tenían desde algún tiempo antes México, Argentina y Brasil. Hasta los primeros años noventa, un país pequeño como Cuba ostentaba un desarrollo relativamente importante y competitivo en el área de la física.

Aunque ya desde los años 60 la Física cubana se había beneficiado de la colaboración con profesionales latinoamericanos, alrededor de los años 90 este intercambio experimenta un notable incremento -justo en el momento en que la crisis económica sacudió con más fuerza al país. En contraste, en esos años la pendiente del desarrollo de la física en Latinoamérica crecía. En 1997 se abrió a los usuarios el Laboratorio Nacional Luz Sincrotrón en Brasil (que motiva nuestra portada), y al mismo tiempo en varios países de la región se incrementó el financiamiento para la ciencia. Los físicos cubanos encontraron en la cooperación internacional y, en particular, en la cooperación con América Latina, la esperanza de mantener el nivel que habían alcanzado. Hoy poseemos colaboraciones estables con, al menos, quince universidades o Institutos científicos en México y una cifra similar en Brasil. Aunque no en la misma medida, se han desarrollado también colaboraciones importantes con físicos colombianos, venezolanos y argentinos, entre otros. Son intercambios que han resultado beneficiosos para todas las partes y que funcionan hoy con éxito.

Instituciones foráneas o internacionales como la Coordinación del Perfeccionamiento del Personal de Nivel Superior (CAPES) o el Consejo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (CNPq) en Brasil, el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) en México, el Centro Internacional "Abdus Salam" de Física Teórica (ICTP) en Italia y el Centro Latinoamericano de Física (CLAF), han sido esenciales en la construcción de estas redes de colaboración.

Más allá de las colaboraciones de trabajo, en los últimos 30 años Cuba ha organizado varios de los principales eventos de física de la región. Tan temprano como en 1975 se organizó en La Habana el IV Simposio Latinoamericano de Física del Estado Sólido (SLAFES) en el cual Cuba financió a prácticamente todos los participantes extranjeros; luego el SLAFES se organizó en dos ocasiones más (siempre en La Habana), y también el IX Congreso Latinoamericano de Ciencias de Superficies y sus Aplicaciones (CLACSA). También en Cuba se realizó en 1991 el Primer Taller Latinoamericano sobre Magnetismo, Materiales Magnéticos y sus Aplicaciones, cuya saga ha llegado hasta hoy; dos ediciones del Taller de Materiales Optoelectrónicos y Aplicaciones; la IX Conferencia Interamericana de Educación en Física, la Primera Escuela Latinoamericana de Física Estadística y sus Aplicaciones Interdisciplinarias (2005) y el Taller Iberoamericano de Enseñanza de la Física, que ha tenido varias ediciones. El CLAF, una organización gubernamental única en su tipo y dedicada a la promoción de la física, tiene hoy como director a un físico cubano. La Sociedad Cubana de Física, creada en 1981, pertenece a las Federaciones Latinoamericana e Iberoamericana de Sociedades de Física, y tiene convenios de colaboración con varias sociedades de la región.

Resulta evidente que América Latina está en un buen momento para la cooperación y para el desarrollo. Los programas se renuevan. La Sociedad Mexicana de Física ha lanzado, en colaboración con CONACyT e ICTP, el programa "Fondo México-Centro América-Caribe para el Avance de la Ciencia, la Tecnología y la Innovación" e iniciativas del mismo tipo han sido promovidas por la Sociedad Brasileña de Física donde se proyecta actualmente una nueva fuente de luz sincrotrón, por ejemplo.

Lamentablemente, por el momento la física cubana no vislumbra una salida de la crisis. Ojalá me equivoque, porque como he tratado de poner en evidencia en esta nota, lo que queda de ella, tiene aún fuerza y entusiasmo para aprovechar iniciativas y financiamientos. Mientras más tiempo pase resultará peor, porque sería como comenzar de nuevo, como sumarle algunas décadas más a los tres siglos de desventaja que ya teníamos en el 1959, desde que Kepler y Galileo pensaron la física por vez primera.

El comité editorial agradece la colaboración de Carlos Rodríguez-Castellanos y Arleio Pentón-Madriral.

1J. L. Morán-López, Phys. Today **53**, 38 (2000)

2A. Baracca, V. Fajér y C. Rodríguez-Castellanos, Physics Today, 42 (Sept. 2006)

3M. Sánchez y E. Altshuler, Rev. Cub. Fis. **29**, 51 (2012)

# TWO-DIMENSIONAL CONTINUOUS MODEL FOR BACTERIAL FLOWS THROUGH MICROFLUIDIC CHANNELS

MODELO BIDIMENSIONAL CONTINUO PARA FLUJOS BACTERIANOS EN CANALES MICROFLUÍDICOS

N. FIGUEROA-MORALES<sup>a†</sup>, E. ALTSHULER<sup>a,b‡</sup>, A. HERNÁNDEZ-GARCÍA<sup>a,c+</sup>, A. LAGE-CASTELLANOS<sup>a×</sup> AND E. CLÉMENT<sup>b\*</sup>

a) "Henri Poincaré" Group of Complex Systems and Faculty of Physics, University of Havana, 10400 Havana, Cuba. nfigueroa@fisica.uh.cu<sup>†</sup>, ealtshuler@fisica.uh.cu<sup>‡</sup>, lage@fisica.uh.cu<sup>×</sup>

b) PMMH, UMR 7636 CNRS-ESPCI-Universités Paris 6 and 7, 10, rue Vauquelin - 75231 Paris Cedex 5, France. eric.clement@upmc.fr<sup>\*</sup>

c) Niels Bohr Institute, University of Copenhagen, Blegdamsvej 17, DK-2100 Copenhagen, Denmark. ahernan@nbi.ku.dk<sup>+</sup>

<sup>†</sup> corresponding author.

(Recibido 15/1/2013; Aceptado 15/3/2013)

Dispersion and migration of bacteria under flow in confined structures is related to a large spectrum of practical interests, and lacks a fully satisfactory understanding. We introduce a simple bidimensional continuous model trying to describe the main characteristics of the movement of *E. coli* along a microchannel. Their convective transport, lateral wall absorption/desorption processes and migration along lateral walls are taken into account. The model reproduces the anomalous dispersion of bacteria when passing through a constriction.

Los fenómenos de migración de bacterias en flujos en geometrías confinadas se encuentran involucrados en una gran variedad de aplicaciones prácticas, pero sobre ellas no se ha establecido un entendimiento satisfactorio. Nosotros presentamos un modelo bidimensional simple para describir los rasgos fundamentales del movimiento de bacterias *E. coli* en microcanales. Tenemos en cuenta el transporte convectivo de estas, los procesos de adherencia y desprendimiento de las paredes laterales, así como la migración a lo largo de las mismas. El modelo reproduce la dispersión anómala de las bacterias al atravesar secciones estrechas, observada experimentalmente.

**PACS:** Swimming of bacteria, 47.63.Gd; Biological fluid dynamics, 43.63.-b, 87.85.gf; Convection, 47.55.P-.

## INTRODUCTION

We still lack a basic knowledge on the microscopic mechanisms controlling bacterial transport under flow conditions. A complete understanding of the mechanisms behind bacterial behavior in confined media such as porous or fractured materials would allow to theoretically assess the problems of decontamination or pollution of ground water supplies, bio-contamination, contaminations of biological micro-vessels or nosocomial infections through the use of catheters or other medical devices.

Along those lines, the fundamental question of hydrodynamic dispersion of bacteria suspended in a fluid, remains an issue that has not received yet a fully satisfactory treatment, due to the autonomous character of the bacterial motion, and their basically different behavior in open spaces and confined geometries [2-5].

Here we explain some of the characteristic features of the bacterial motion, by means of a bidimensional model that comprises the main features of the movement of *Escherichia coli* along a microchannel. We offer an explanation of recent experimental results obtained by Altshuler *et al.* in

[1] where a bacterial densification past a funnel is found in microflows.

## BACKGROUND

The *E. coli* bacterium is a 2  $\mu\text{m}$  body-length swimmer that has two to six 10  $\mu\text{m}$  length flagella, i.e. long thin helical filaments, each driven at its base by a reversible rotary motor. When rotating synchronized and counterclockwise, flagella form a bundle that propels the cell forward for a while, this is named "a run". During a run, the flagellar rotation is counterbalanced by cell clockwise body rotation [6]. The propulsive force of flagella competes with the drag viscous force, keeping the bacterium moving at an almost constant speed until it "tumbles" [7].

During a tumble, one or more filaments change their rotation direction for a short time, enough to make the bundle fly apart and change the bacterium's swimming direction. Then, flagella resynchronize and another run begins [8]. In this way, bacteria execute random walks, while alternating sequences of runs for long times (around 1 second [7]), and tumbles for relatively short time intervals during bacterium reorientations.

Another remarkable feature of the behavior of these cells is their

interaction with the near walls. When swimming in confined environments, *E. coli* are attracted by surfaces, showing a strong increase of the cell concentration at the boundaries [2][3]. While swimming very close to the boundary surface, the rotating cell body and flagellar filament each experience a net lateral drag force near the glass surface and bacteria describe curved trajectories [4].

Recently, it has been experimentally reported the densification of bacteria concentration in an aqueous solution that passes through a constriction in a microchannel [1]. Bacteria concentrate, -in a counter-intuitive way- once they have crossed the narrower part of the microchannel's cross section (Fig. 1). This concentration enhancement persists over long distances from the double-funnel. The symmetry breaking increases with the flux, up to a threshold value of stream velocity. Then, for larger fluxes this concentration difference decreases to zero, and no longer exists.

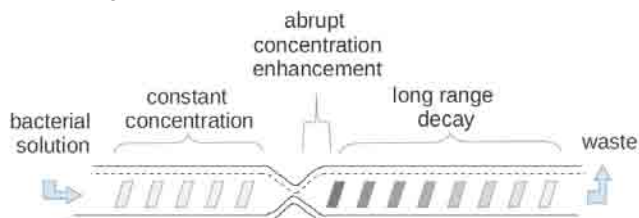


Figure 1. Cartoon representing the phenomenon reported in [1]. Bacteria concentration (represented by gray rectangles) increases when passing the double-funnel, and takes a long distance to return to its previous state.

Along the microchannel, bacteria reach the lateral walls, move parallel to them in a preferentially upstream way, and eventually desorb to the center of the channel. This phenomenon was previously reported in [5]. In [1] the net bacterial flux from the lateral walls was measured along the channel. The profile shows an abrupt positive peak in the funnel section, and a persistent negative value where the concentration enhancement takes place past the funnel, i.e., bacteria desorb to the center in the funnel and mostly attach to the walls past the narrow region. Out of this zone, the lateral adsorption-desorption process equilibrates.

The problem is then mapped onto a one-dimensional advection-diffusion equation taken at steady state, where the absorption-desorption exchange with the lateral walls is taken into account in a sink-source term experimentally measured. The result fits well with the experimental curve of concentration. However, a theoretical approach to this lateral interchange and its further implications is still lacking.

Our model tries to capture the relation between bacteria in the center part of the channel and those swimming along the lateral walls.

## THE MODEL

The cornerstone of the mechanisms producing the concentration profiles observed in *E. coli* is the capacity of

bacteria of swimming near the lateral walls in a mostly counter-stream way. We take into account the convective bacteria movement in the center part of the channel, their attachment to and runs along the lateral walls, and finally their desorption to the central part of the microchannel, where the cycle begins again.

When studying bacteria's dynamics, we shall assume that all bacteria moving in the center part swim next to the microchannel's bottom or top [3] (Fig. 2), and that the ones traveling near the lateral walls swim in a one-dimensional way along them. Their concentrations will be the surface concentration  $n(x)$  for the bacteria of the center part, and the linear concentration  $m(x)$  for the ones swimming near the two lateral walls together. Their velocity in the quiet liquid will be  $v$ , and we shall denote  $V(x)$  the mean fluid velocity in the thin stripes where bacteria move next to the top and bottom of the microchannel. The microfluidic device itself is  $2y(x)$  wide, and its depth is  $H = \text{const.}$

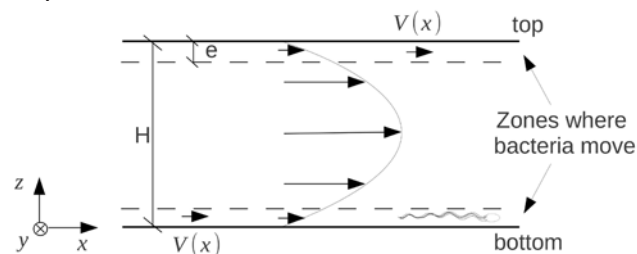


Figure 2. Cartoon representing a lateral view of the microchannel. Bacteria concentrate in thin gaps of depth  $e$  next to the top and bottom of the microchannel. The mean fluid velocity in these narrow regions -not in the whole channel- is  $V(x)$ .

Since we are considering bidimensional bacterial movements, our velocity  $V(x)$  can be taken as the average in stripes of thickness  $e$  next to the bottom and top boundaries, where bacteria are supposed to swim preferentially. Here  $e$  is the mean diameter of a bacterium's body. Considering that along the  $z$  direction the velocity has a parabolic profile, and that a flux  $Q$  is being injected, we can say that

$$V(x) = \frac{Qe(3H - 2e)}{2y(x)H^3}. \quad (1)$$

The problem of diffusion of particles in a liquid that flows can be described through an advection-diffusion equation. Since our channel is narrow and shallow, we will only consider diffusion along the microchannels' axial direction, i.e., the  $x$  axis. Bacteria arriving to the lateral walls, which abandon the main stream, will be counted as a sink term, and those that desorb from the wall and enter the central part will be considered in a source term.

To count the number of bacteria arriving to the lateral walls per unit time and length, let us suppose that in absence of flux the four directions are equiprobable. In this way, half the total of bacteria swim transversal to the fluid direction, and so the bacteria flux abandoning the central part will be  $\frac{v(x)}{2}$ . For bacteria that swim along the lateral walls, the desorption flux will be  $P_{dm}(x)m(x)$ , where  $P_{dm}(x)$  is the probability per unit

time for a lateral bacterium to abandon the surface.

Let us write the equation for the concentration of bacteria that swim in the center part of the microchannel, at the steady state. A more detailed deduction of it, derived from the equation of conservation of the chemical species, is shown in the Appendix.

$$-D \frac{d^2 n(x)}{dx^2} + \frac{d}{dx} [V(x)n(x)] = -\frac{vn(x)}{4y(x)} + \frac{P_{dm}(x)m(x)}{2y(x)}. \quad (2)$$

This is an equation for the conservation of the number of bacteria. The first term in the left takes account for the diffusion, and the second one is the responsible for the bacteria transport due to the liquid motion.

A typical bacterium in a fluid at rest swims in a given direction or in a smooth curve for a time  $\tau_{run}$ , then tumbles and redefines sharply its direction in a short time, and then swims again for approximately the same time of run. This cannot be said for a bacterium swimming along the edge where two perpendicular walls intersect. In that case, not every tumble is able to change the bacterium's trajectory, but only the "effective" tumbles do. Since experiments suggest that there is an hydrodynamic force attracting bacteria to the edge in this situation, we propose that there exists a characteristic time for its spontaneous desorption  $\tau_{wall}$ , that is larger than  $\tau_{run}$ . Their ratio  $\tau_{run}/\tau_{wall}$  will be the probability  $p_e$  for a given tumble to be able to separate the bacterium from the wall. In this way, the probability for a given bacterium to spontaneously abandon the lateral wall in the interval  $dt$  is

$$\frac{dt}{\tau_{wall}} = p_e \frac{dt}{\tau_{run}} \quad p_e \leq 1. \quad (3)$$

The dimensionless number  $\tau_{run}/\tau_{wall}$  will be the first free parameter in our model.

In our system, bacteria can also be extracted by the effect of the shear stress of the fluid stream, which varies with the position along the microchannel. Let us suppose that lateral bacteria abandon the walls due to effective tumbles or due to the effect of the stream, and that these two mechanisms are independent and do not occur at the same time. Assuming that the probability for a bacterium to be extracted by the flow is proportional to the fluid velocity at the given position, the probability per unit time of a bacterium swimming along the lateral wall to be desorbed into the mainstream, will be

$$P_{dm}(x) = \frac{p_e}{\tau_{run}} + \frac{V(x)}{l_c}, \quad (4)$$

where  $l_c$  is a characteristic length to be determined –the second free parameter of our model.

Until now, we have only considered the dependence of the fluid velocity with the coordinate  $x$ , and not its dependence with the transversal coordinate  $y$ . We have said that the fluid velocity  $V(x)$  is 0 just by the lateral walls, and constant for every other position in  $y$  for all coordinates along the microchannel. Even when this is a good approximation near the center of the

channel, it cannot be said for the velocity near the lateral walls, where the fluid velocity takes continuous values between 0 and  $V(x)$  within a short length in the  $y$  direction. This velocity gradient in the  $y$  direction extends for lengths comparable with bacterial sizes. This, in addition to the effects of bacterial rotation, causes their deviation when crossing through those regions. The bacteria that go from the center to the lateral walls seem to "flip" and swim against the stream along the lateral walls, unless they enter the gradient region with less than a certain angle  $\gamma$  ( $\gamma \leq \pi/2$ ), pointing to the stream direction. Then, the fraction of lateral bacteria that swim in the direction of the fluid will be  $\gamma/\pi$ , and the rest  $(\pi - \gamma)/\pi$  will swim backwards. This parameter  $\gamma$  depends on  $v$  and  $V(x)$ , but we will consider it as a constant in the first approximation. So the minimal absorption angle,  $\gamma' = \gamma/\pi$ , will be the third free parameter of our model.

Besides the main flux transporting bacteria along the microchannel, next to the lateral walls there exists a current of bacteria going to the direction of the fluid, and another current that swims counter-stream. If we assume that the velocity of the main stream does not affect the bacteria velocities in any direction, we can write two different equations for the concentrations of bacteria that move forward ( $m_f$ ) and backwards ( $m_b$ ), both take the form of advection equations with velocities in opposite directions with the same magnitude  $v$ . In the stationary state:

$$v \frac{dm_f(x)}{dx} = \gamma' \frac{vn(x)}{2} - P_{dm} m_f(x) \quad (5)$$

$$-v \frac{dm_b(x)}{dx} = [1 - \gamma'] \frac{vn(x)}{2} - P_{dm} m_b(x). \quad (6)$$

To write the equation for bacteria moving forwards, we have assumed that a fraction  $\gamma'$  of all the arriving bacteria incorporate to the  $m_f$  current. The other  $(1 - \gamma')$  are supposed to increase the backwards concentration  $m_b$  in the source term in equation (6). The desorption probability per unit time for the two species  $m_f$  and  $m_b$  are taken as identical, since recent unpublished experimental data does not show an important difference.

We will assume that the concentration of bacteria moving forwards next to the lateral walls represents a fraction  $\gamma'$  of the total lateral concentration ( $m$ ). Thus, equations (5) and (6) result in

$$-v[1 - 2\gamma'] \frac{dm(x)}{dx} = \frac{vn(x)}{2} - P_{dm} m(x). \quad (7)$$

So far, we have found the system of coupled differential equations (2) and (7). For the values  $V(x) = 3.5 \mu\text{m/s}$  and  $D = 130 \mu\text{m}^2/\text{s}$  reported in [1], and considering that a typical length in which the concentration varies significantly is approximately  $2.5 \text{ mm}$ , we can calculate the Peclet number, defined as  $Pe = V(x)l/D$ . This gives the ratio between advection and diffusion, and for the given values,  $Pe \approx 80 \gg 1$ . Consequently, we can neglect the diffusion term in (2) and then write:

$$\frac{dm(x)}{dx} = \frac{2P_{dm}(x)m(x) - vn(x)}{2v[1 - 2\gamma']} \quad (8)$$

$$\frac{dn(x)}{dx} = \frac{P_{dm}(x)m(x)}{2V(x)y(x)} - \left( \frac{v}{4V(x)y(x)} + \frac{1}{V(x)} \frac{dV(x)}{dx} \right) n(x), \quad (9)$$

or in matrix form:

$$\begin{pmatrix} m'(x) \\ n'(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a(x) & -b \\ c(x) & -d(x) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m(x) \\ n(x) \end{pmatrix}, \quad (10)$$

where

$$a(x) = \frac{P_{dm}(x)}{v[1-2\gamma']} \quad b = \frac{1}{2[1-2\gamma']} \quad (11)$$

$$c(x) = \frac{P_{dm}(x)}{2V(x)y(x)} \quad (12)$$

$$d(x) = \frac{v}{4V(x)y(x)} + \frac{1}{V(x)} \frac{dV(x)}{dx}. \quad (13)$$

Very far from boundaries and inhomogeneities of the microchannel, in a straight section, the dependence of the coefficients  $a$ ,  $c$  and  $d$  on the coordinate  $x$  will vanish. In those equilibrium positions  $x_e$ , the spatial derivatives are  $m'(x_e) = n'(x_e) = 0$ , and the concentrations are related according to

$$m_e = \frac{v}{2P_{dm}(x_e)} n_e, \quad (14)$$

where  $m_e = m(x_e)$  and  $n_e = n(x_e)$ .

Let us analyze the central matrix in equation (10) in these conditions, i.e., the Jacobian matrix of the system. Its determinant is  $\Delta = 0$ , which means that there are no isolated fixed points in our system, i.e., infinite values of  $n(x_e)$  are possible and all of them will give its respective values of  $m(x_e)$  according to equation (14). The equilibrium concentrations for a given experiment will depend on the boundary conditions on the microchannels' ends. This relation between the linear and surface density makes sense while the concentrations are not large enough for the inter-bacterial interactions to be relevant.

If the trace  $T_r$  of the matrix is negative, the fixed points will be stable, otherwise, the concentrations will grow without limits. Of course, the unlimited growth does not have a physical meaning, since the physical space has a limited capacity, and for high concentrations bacteria sizes must be taken into account. The condition of a negative trace becomes then:

$$P_{dm}(x_e) < \frac{v^2[1-2\gamma']}{4V(x)y(x)}. \quad (15)$$

When condition (15) is satisfied, any deviation from the equilibrium concentrations  $m_e$  and  $n_e$  is reduced to zero. In the opposite case, the model is no longer valid.

## RESULTS

*Bacteria conservation: net upstream motion?* In the stationary state, neither accumulation nor depopulation of bacteria occurs in any part of the microchannel. The net bacteria current through the cross-section must be constant for

every position  $x$  along it. If this were not true, concentrations would change in time and we were not in presence of a true stationary state.

We shall define  $I$  as the net bacteria current in the longitudinal direction of the microchannel,

$$I = -2y(x)D \frac{dn(x)}{dx} + 2V(x)y(x)n(x) - [1-2\gamma']vm(x). \quad (16)$$

This is also true in the straight and far equilibrium regions, where the spatial derivatives  $m'(x_e) = n'(x_e) = 0$ ,  $\frac{dV(x)}{dx} = 0$  and relation (14) holds. In those points

$$I = \frac{2V(x)y(x)n_e}{P_{dm}(x_e)} \left( P_{dm}(x_e) - \frac{[1-2\gamma']v^2}{4V(x)y(x)} \right). \quad (17)$$

In this equation, parenthesis in the right hand side is negative in the range of parameters where the fixed points are stable and relation (15) holds. This means that the net bacteria current is negative, i.e., it is opposite to the direction of the fluid velocity. In other words: the number of bacteria per unit time traveling along the lateral walls is bigger than that corresponding to bacteria swimming far from the lateral walls, in the direction of the liquid flow.

It can be seen from equation (17) that if  $y$  is decreased at a constant fluid velocity,  $I$  will become more negative, since a larger percent of bacteria will reach the lateral walls and then will travel backwards. In the same way, a wider microchannel will allow a larger number of bacteria to move a longer time with the main stream, without attaching to the lateral walls. For very large  $y$ , the influence of the lateral walls will vanish, and bacteria will move with a drift velocity equal to the fluid velocity.

It is worth saying that the case  $I < 0$  cannot be trivially expected in an actual microfluidic cell. Notice that this channel is shallow, but not strictly 2D: unavoidably, there is always a fraction of bacteria describing three-dimensional trajectories.

*Comparison with experiments.* To compare the model with the experimental data reported in [1], we have numerically solved equations (8) and (9) in a microchannel with a funnel-like constriction in its middle, similar to the one in [1] (Fig. 3). Its left lateral wall is given by the equation

$$y(x) = \begin{cases} 100 & \text{if } x < -100 \\ 60 - 40 \cos\left(\frac{x\pi}{100}\right) & \text{if } -100 \leq x \leq 100. \\ 100 & \text{if } x > 100 \end{cases} \quad (18)$$

The right wall is symmetric to the left one, and the channel is  $H = 18 \mu\text{m}$  deep.

The experimental data reported in [1] is a curve for the bulk bacteria concentration along the longitudinal axis of the microchannel, for a given fluid velocity. We shall assume that instead of a bulk distribution there is a 2D distribution located

at the top and bottom surfaces, that we match to  $n(x)$ .

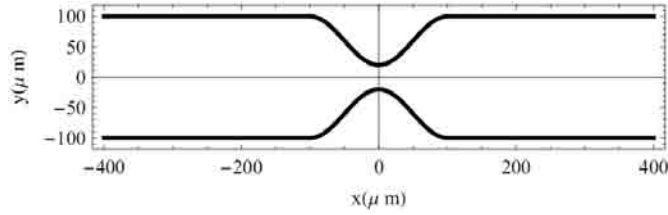


Figure 3: Top view of the modeled microchannel.

This experimental data was superposed to the numerical solution of our two-dimensional model in Fig. 4. The left boundary condition we chose (corresponding to the suspension inlet in the experiment) was a constant concentration similar to the experimental one ( $n$ ). In the right part of the microchannel we did not assume any particular boundary condition, as if the microchannel was long enough for the right outlet not to influence the dynamics.

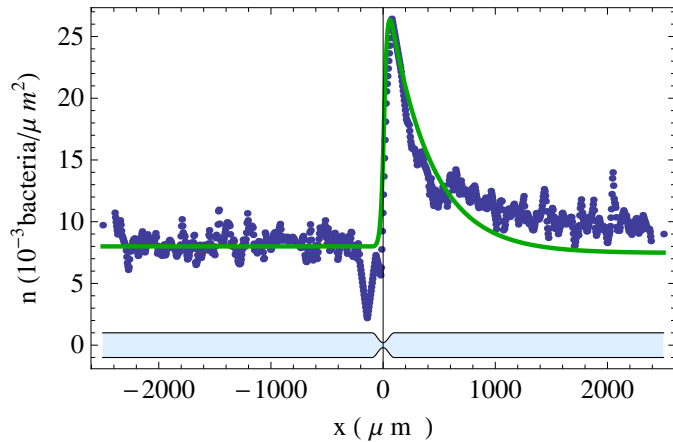


Figure 4. Superposition of the numerical solution of the differential equations (8) and (9) (continuous line), with the experimental concentration far from lateral walls (points). The used parameters were  $Q = 80000 \mu\text{m}^3/\text{s}$ ;  $H = 18 \mu\text{m}$ ;  $v = 20 \mu\text{m}/\text{s}$ ;  $e = 1 \mu\text{m}$ ;  $p_e = 1/13$ ;  $l_c = 63 \mu\text{m}$  and  $\gamma' = 0.2$ . The equations were solved using, as boundary conditions in the left end, the measured equilibrium concentration for  $n_e$  and the value  $m_e$  calculated according to (14).

The used parameter  $Q$  guarantees a fluid velocity, in the narrow stripes where bacteria swim next to the bottom and top of the microchannel, similar to the bacteria's advection velocity in [1]. The value of the parameter  $\gamma'$  was estimated from recent non-published experiments. Our two free parameters,  $p_e$  and  $l_c$ , were chosen to fit the experimental curve.

The experimental result shows a constant concentration in the left straight part of the microchannel (Fig. 4). Then an abrupt increase of bacteria concentration takes place in the narrow zone, and a slow return to the equilibrium takes place to its right. We stress the fact that this return to the equilibrium is "faster" than experiment, but still long-ranged (it takes over 1 mm to stabilize). Notice the existence of a negative peak in the experimental concentration just before the constriction. This decrease is not reproduced by our model, probably because of the lack of the diffusive term.

We have also calculated  $n(x)$  for different velocities of the suspension (Fig. 5). Within the flux range under study, the difference in concentrations between left and right of the funnel increases with  $Q$ , in agreement with the experimental results reported in [1].

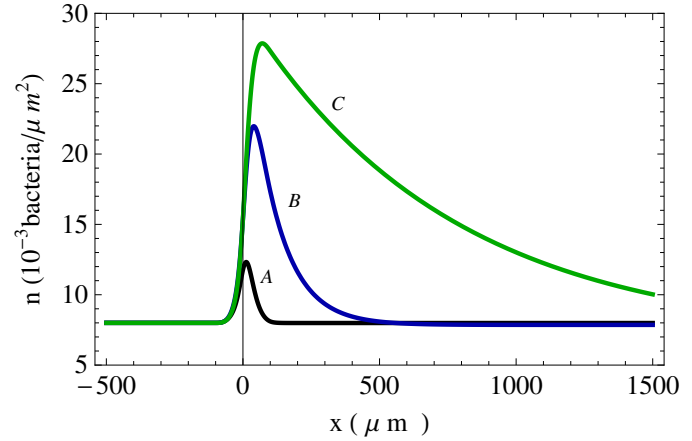


Figure 5. Results of the model using the same parameters  $H$ ;  $v$ ;  $e$ ;  $p_e$  and  $l_c$  of Figure 4, but at different fluxes. For the three different curves: A ( $Q = 10^4 \mu\text{m}^3/\text{s}$ ,  $\gamma' = 0.45$ ), B ( $Q = 5 \times 10^4 \mu\text{m}^3/\text{s}$ ,  $\gamma' = 0.29$ ) and C ( $Q = 5 \times 10^4 \mu\text{m}^3/\text{s}$ ,  $\gamma' = 0.18$ ). The symmetry breaking increases with the flux  $Q$ .

When the velocity of the fluid is increased so that relation (15) is violated, the model is no longer valid. We expect in real experiments a concentration saturation when the lateral walls reach their "maximal capacity". Our theoretical model does not contain this restriction yet, but we are looking forward to improving it.

## CONCLUSIONS

We have modeled the steady state flow of a bacterial suspension along a 2D microfluidic channel with a constriction, where the concentration of bacteria is kept constant at the left end of the channel. Bacteria can be absorbed by or desorbed from the lateral walls.

The model contains three "free" parameters:  $p_e$ ,  $l_c$  and  $\gamma'$ , and it successfully reproduces the main qualitative experimental features of the bacteria concentration in a microchannel with a double-funnel constriction, like the concentration enhancement past the constriction, and the increase of the symmetry breaking when the flux is increased at low fluxes. At higher fluxes, the model is not valid.

The model also predicts that the net flow of bacteria along the channel (i.e., including flows far and near the lateral walls) can be negative –i.e. against the imposed suspension flow. Experimentally, we believe that this may be observed in quasi-2D channels, for very low fluid velocities.

## ACKNOWLEDGEMENTS

E. A. thanks ESPCI for Joliot-Curie and total invited chairs. We acknowledge scientific support by Roberto Mulet.

# APPENDIX: DERIVATION OF THE EQUATION FOR BACTERIA TRANSPORT IN THE CENTER OF THE CHANNEL

Let us start from the equation of continuity for a mixture [9]:

$$\frac{dn(x, y)}{dt} + (\vec{V}(x, y) \cdot \nabla) n(x, y) = D \nabla^2 n(x, y) + S(x, y) \quad (19)$$

The term  $S(x, y)$  is the *sink/source* term, taking into account the bacteria absorbing to, and desorbing from the lateral walls. In the steady state, the temporal derivative vanishes.

For the advective term we have:

$$(\vec{V}(x, y) \cdot \nabla) n(x, y) = V_x \frac{\partial n(x, y)}{\partial x} + V_y \frac{\partial n(x, y)}{\partial y}. \quad (20)$$

If we take the mean over the width of the channel, using the condition of no-slip in the lateral walls, we have, for the second term of the right hand side of equation (20)

$$\begin{aligned} \frac{1}{2y(x)} \int_{-y(x)}^{y(x)} V_y(x, y') \frac{\partial n(x, y')}{\partial y} dy' = \\ - \frac{1}{2y(x)} \int_{-y(x)}^{y(x)} \frac{\partial V_y(x, y')}{\partial y} n(x, y') dy'. \end{aligned} \quad (21)$$

From the incompressibility of the liquid, we have

$$\nabla \cdot \vec{V} = \frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} = 0 \quad \text{and} \quad \frac{\partial V_x}{\partial x} = - \frac{\partial V_y}{\partial y}, \quad (22)$$

then, equation (21) becomes

$$\left\langle V_y(x, y) \frac{\partial n(x, y)}{\partial y} \right\rangle_y = \left\langle \frac{\partial V_x(x, y)}{\partial x} n(x, y) \right\rangle_y, \quad (23)$$

where  $\langle \dots \rangle_y$  stands for the mean in the  $y$  direction.

After the mean over the width of the microchannel, in the steady state, equation (19) becomes

$$\begin{aligned} - \left\langle D \frac{\partial^2 n(x, y)}{\partial x^2} \right\rangle_y + \left\langle V_x(x, y) \frac{\partial n(x, y)}{\partial x} \right\rangle_y + \\ + \left\langle \frac{\partial V_x(x, y)}{\partial x} n(x, y) \right\rangle_y = \langle S(x, y) \rangle_y. \end{aligned} \quad (24)$$

where we have put the term of the second derivative in  $y$  into the *sink/source* term.

We will approximate the mean of the product  $\left\langle V_x(x, y) \frac{\partial n(x, y)}{\partial x} \right\rangle_y$  by the product of means  $\langle V_x(x, y) \rangle_y \left\langle \frac{\partial n(x, y)}{\partial x} \right\rangle_y$ , using as an argument, the uniformity in the velocity profile along the  $y$  direction, since our microchannel is 10 times wider than deep.

The last term in the left hand side of equation (24) vanishes in the straight parts of microchannels. In the zone of the constriction of the microchannel of [1], where this term is non-zero, the bacteria concentration  $n(x, y)$  is almost constant along the  $y$  direction, *i.e.* independent of  $y$ . Then, we will approximate  $\left\langle \frac{\partial V_x(x, y)}{\partial x} n(x, y) \right\rangle_y$  by the product  $\left\langle \frac{\partial V_x(x, y)}{\partial x} \right\rangle_y \langle n(x, y) \rangle_y$ .

Now, we identify the mean of the component of the fluid velocity  $\langle V_x(x, y) \rangle_y = V(x)$ , expressed in equation (1). In this way, we obtain after the suppression of  $y$  in the notation:

$$-D \frac{d^2 n(x)}{dx^2} + \frac{d}{dx} [V(x) n(x)] = S(x). \quad (25)$$

The mean over the width of the channel of the *sink/source* term ( $S(x)$ ) is modeled then in equation (2).

- 
- [1] E. Altshuler, G. Miño, C. Pérez-Penichet, L. del Río, A. Lindner, A. Rousselet and E. Clément, *Soft Matter* **9**, 1864 (2013).
  - [2] J. P. Hernandez-Ortiz, C. G. Stoltz and M. D. Graham, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 204501 (2005).
  - [3] A. P. Berke, L. Turner, H. C. Berg and E. Lauga, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 038102 (2008).
  - [4] P. D. Frymier, R. M. Ford, H. C. Berg and P. T. Cummings, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **92**, 6195 (1995).
  - [5] J. Hill, O. Kalkanci, J. L. McMurphy and H. Koser, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 068101 (2007).
  - [6] H. C. Berg, *Phys. Today* **53**, 24 (2000).
  - [7] H. C. Berg, *E. coli in Motion* (Springer, New York, 2004).
  - [8] N. C. Darnton, L. Turner, S. Rojevsky and H. C. Berg, *Journal of Bacteriology* **189**, 1756 (2007).
  - [9] R. B. Bird, W. E. Stuart and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena* (John Wiley and Sons, Inc, 2002).

# FOTOSÍNTESIS ARTIFICIAL. COMPARACIÓN CON EL MECANISMO NATURAL

## ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS. COMPARISON WITH THE NATURAL MECHANISM

A. SOCORRO<sup>†</sup> Y R. CRISTOBAL

Instituto de Investigaciones Fundamentales en Agricultura Tropical "Alejandro de Humboldt" INIFAT, dpfisiologia@inifat.co.cu<sup>†</sup>

<sup>†</sup> autor para la correspondencia

(Recibido 21/1/2013; Aceptado 3/5/2013)

Se expone una metodología para simular el proceso de fotosíntesis de manera artificial. Se realizan cálculos de la cantidad de energía y dióxígeno que se obtiene a través de este proceso y se compara con los resultados que proporciona el fenómeno por vía natural. La comparación mostró una mayor producción de energía y dióxígeno a través de varios tipos de junturas semiconductoras con relación a los tres mecanismos fotosintéticos fundamentales del reino vegetal. Entre ellas la vía  $C_4$ , considerada una de las de mayor eficiencia, mostró similitudes al comportamiento por vía artificial. Ello permite establecer patrones comparativos en este tipo de estudio por ambas vías, a la hora de elaborar dispositivos más eficientes.

A methodology for simulating the photosynthesis process by artificial mechanisms is exposed. Mathematical calculus of energy and molecular oxygen are made and compared with results provided by the natural path. The comparison showed a higher energy and oxygen production, in different kinds of semiconductor bindings with respect to the three main photosynthetic mechanisms described in the plant kingdom. The  $C_4$  pathway, considered one of the most efficient mechanisms among plants, showed a similar behavior regarding artificial methods. This result allows the establishment of comparative patterns between both ways for elaborating high efficiency devices.

**PACS:** Chemical kinetics in biological systems, 82.39.-k; Biological effects of radiation, 87.50. Gi, Hi, Jk; Photoelectrochemical cells, 82.47.Jk.

### INTRODUCCIÓN

La fotosíntesis de carbohidratos es uno de los procesos más complejos que existe en la naturaleza, donde a partir de  $CO_2$  y agua, se forman estas moléculas orgánicas con el desprendimiento de dióxígeno. Las primeras cianobacterias fotosintetizadoras surgieron hace 3200-3500 millones de años y a partir de ahí todo el  $O_2$  que se encuentra presente en la atmósfera terrestre ha sido formado a partir de este proceso, [1].

La fotosíntesis en sí consta de varias etapas: En primer lugar el aparato fotosintético capta un fotón de determinada longitud de onda, el cual excita electrones dentro de las moléculas de clorofila. Posteriormente tiene lugar el proceso conocido como Fosforilación, el cual a su vez se subdivide en las siguientes fases: 1-Captura de energía en los complejos de oxidación luego de la transición cuántica que experimentan los electrones después de absorber un fotón; 2-El transporte de esta energía hasta el sitio de la fosforilación por medio de la cadena de transferencia electrónica y 3-La utilización de esta energía para formar adenosín trifosfato (ATP) y la coenzima nicotinamidadenin dinucleotido fosfato en forma reducida ( $NADPH_2$ ) [2].

Una vez que la planta obtiene las fuentes necesarias de  $NADPH_2$  y ATP, estas se utilizan para fijar el  $CO_2$ , el cual penetra a través de los estomas (pequeños orificios que se encuentran en la superficie de la hoja), hacia la formación de carbohidratos por

un mecanismo denominado ciclo de Calvin o ciclo  $C_3$ .

La mayoría de las plantas incorporan el  $CO_2$  directamente desde la cámara sub-estomática hacia el ciclo de Calvin por lo que son denominadas plantas  $C_3$ . Existe otro grupo de plantas llamadas  $C_4$ , donde el  $CO_2$  se almacena en las células del mesófilo de las hojas en forma de ácido málico (compuesto formado por 4 átomos de carbono), antes de incorporarse al ciclo de Calvin. Otro grupo de plantas posee un mecanismo de fijación similar al  $C_4$ , con la particularidad de que el ácido málico se produce solo en la noche cuando las plantas abren sus estomas y realizan el ciclo de Calvin durante el día cuando poseen los estomas cerrados. Este último grupo es denominado CAM (*Crassulacean Acid Metabolism*).

Casi toda la energía que se involucra durante el proceso es aprovechada por la planta. Algunos de los modelos más usados para la simulación de la fotosíntesis tiene en cuenta factores bioquímicos para el estudio del rendimiento del sistema, [3,4,5,6], tales como la actividad de la enzima Rubisco, bajo diferentes concentraciones de oxígeno molecular, [7].

El objetivo de este trabajo es proponer un modelo, que a modo de estimación de manera cuantitativa y con parámetros estandarizados, permita establecer una comparación entre los mecanismos de fotosíntesis artificial y natural. Estos parámetros están encaminados a cuantificar las cantidades de energía y dióxígeno (productos fundamentales del proceso), en función de la energía luminosa.

La figura 1 muestra dos placas (una semiconductor y otra metálica) dentro de una cubeta con agua pura. Ambas placas están conectadas por medio de un alambre conductor que facilita el flujo de electrones desde la placa semiconductor hacia la placa metálica, [8].

Cuando la luz incide en la placa semiconductor, en la interfase agua-semiconductor se crea un campo eléctrico ya que los electrones abandonan al semiconductor dejando los huecos (cargados positivamente) los cuales atraen iones hidroxilo (cargados negativamente) en el agua.

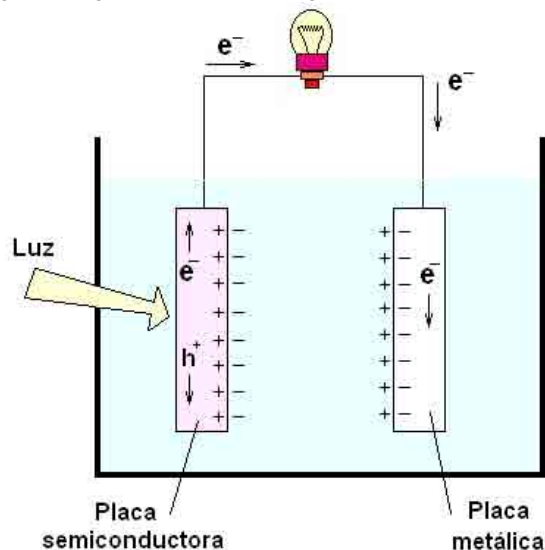


Figura 1. Esquema que representa una cubeta con agua en cuyo interior se muestran dos placas, una semiconductor (izquierda) y otra metálica (derecha), unidas por un hilo conductor que contiene una bombilla eléctrica, [8].

En la placa metálica ocurre el proceso contrario. Los electrones que llegan provocan un exceso de carga negativa en dicha placa que atrae iones hidronio del agua. La figura 2 muestra como tienen lugar las reacciones en ambas placas.

En la placa semiconductor, los huecos dejados pasan al agua y aumentan el grado de oxidación de esta, luego de interactuar con ella. Cuatro huecos reaccionan con dos moléculas de agua y se forma una molécula de oxígeno molecular y los restantes cuatro átomos de hidrógeno pierden sus respectivos electrones, ya que la ganancia de un cierto número de huecos implica pérdida de igual número de electrones. En la placa metálica los cuatro electrones que circularon a través del hilo conductor, provocan la reducción del agua. Cuatro moléculas de agua se reducen a cuatro iones hidroxilo, dando lugar a la formación de dos moléculas de hidrógeno molecular, [9].

Los cuatro iones hidroxilo y los cuatro iones hidronio, permanecen dentro de la cubeta, donde pueden formar nuevamente cuatro moléculas de agua. En la figura 2 se aprecia que en cada ciclo se consumen dos moléculas de agua, circulan cuatro electrones desde el semiconductor hacia la placa metálica, mientras que son desprendidos a la atmósfera una

molécula de oxígeno y dos de hidrógeno.

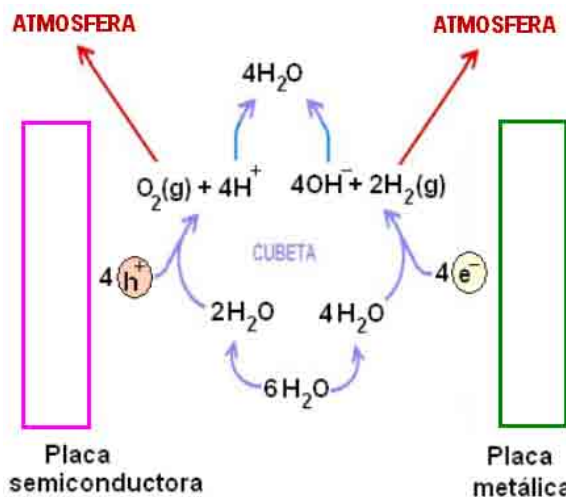


Figura 2. Ciclo de reacciones que tienen lugar en la cubeta mostrada en la figura 1.

## MÉTODO DE SIMULACIÓN

Para la simulación de la fotosíntesis artificial se emplearon los datos correspondientes a diferentes tipos de celdas: A-Triple junta de fósforo de indio y galio con arseniuro de galio y germanio, B-arseniuro de galio cristalino y C-silicio cristalino [10] (Tabla I).

| Clave | Tipo de junta                             | $\eta$ | $I_{cc}$ (mA) |
|-------|-------------------------------------------|--------|---------------|
| A     | InGaP <sub>2</sub> /GaAs <sub>2</sub> /Ge | 0.320  | 14.37         |
| B     | c-GaAs <sub>2</sub>                       | 0.261  | 29.70         |
| C     | c-Si                                      | 0.250  | 42.70         |

Evaluados para temperatura  $T = 298.15$  °K y densidad de potencia de la radiación incidente  $P_{LUZ} = 1$  kW·m<sup>-2</sup>

Donde  $\eta$  es el rendimiento que se define como la potencia eléctrica que produce la celda, dividida entre la potencia luminosa incidente, mientras que  $I_{cc}$  es la denominada corriente de corto-circuito (valor de  $I$  para  $V = 0$ ). Al iluminar la placa semiconductor y generarse los pares  $e^-h^+$ , consideramos en primera aproximación que la corriente  $I$  que se produce es

$$I = I_0 \left[ e^{eV/kT} - 1 \right] - I_f, \quad (1)$$

donde  $I_0$  es la corriente de saturación de polarización inversa,  $e$  es la carga del electrón,  $V$  la tensión de la junta,  $k$  la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura. Por otra parte  $I_f$  es la corriente foto-generada, la cual se puede igualar a  $I_{cc}$ . La máxima potencia eléctrica  $P_{MAX}$  que se obtiene, se calcula a partir del valor de la potencia de la radiación incidente y el rendimiento  $\eta$  [10,11].

$$P_{MAX}(t) = \eta S_p \delta_{LUZ}(t), \quad (2)$$

donde  $\delta_{LUZ}(t)$  es la densidad de potencia que varía en un ciclo circadiano respecto al tiempo  $t$  (de 0 a 24 horas) y  $S_p$  es la superficie del semiconductor que entra en contacto con la

radiación. En un día promedio se puede estimar una expresión Gausiana para  $\delta_{LUZ}$  de acuerdo con

$$\delta_{LUZ}(t) = \delta_M \text{Exp} \left[ - \left( \frac{t - t_M}{b} \right)^2 \right], \quad (3)$$

$\delta_{MAX}$  es la máxima densidad de radiación solar, que se alcanza en el instante de tiempo  $t_M = 12.5 \text{ h}$ , mientras que  $b$  es una constante que se obtiene del ajuste por medio de (3), a los valores conocidos de la densidad de potencia luminosa en un día promedio [12].

Para realizar el cálculo se igualaron los valores de las potencias obtenidas por (2)-(3), con la potencia resultante del producto  $I(V) \cdot V$  de la ecuación (1). Estos cálculos se procesaron por vía computarizada teniendo debido a la no linealidad de la relación  $I-V$ . Los datos correspondientes a las magnitudes utilizadas se muestran en las tablas I y II.

| Tabla II                                                                                      |            |                         |                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-------------------------|-----------------------|
| Valores de las magnitudes empleadas en la simulación de la fotosíntesis artificial [10,11,12] |            |                         |                       |
| magnitud                                                                                      | símbolo    | Valor                   | unidad                |
| Área de las placas                                                                            | $S_p$      | 1.0                     | $m^2$                 |
| Carga del electrón                                                                            | $e$        | $1.602 \times 10^{-19}$ | $C$                   |
| Temperatura                                                                                   | $T$        | 298.15                  | $K$                   |
| Corriente de Sat.                                                                             | $I_o$      | $0.7 \times 10^{-6}$    | $A$                   |
| Densidad Rad. Máx,                                                                            | $\delta_M$ | $10^3$                  | $Wm^{-2}$             |
| Constante                                                                                     | $b$        | 2.167                   | $h$                   |
| Masa molecular del $O_2$                                                                      | $M_o$      | $5.315 \times 10^{-26}$ | $kg$                  |
| Masa molar del $O_2$                                                                          | $M^*_o$    | $3.200 \times 10^{-2}$  | $kg \text{ mol}^{-1}$ |

Teniendo en cuenta que de acuerdo al modelo presentado [8], se forma una molécula de dióxigeno a partir de 4 electrones se puede establecer la relación:

$$m_{O_2}^{(ART)} = \frac{M_o}{4e} \int_0^{24h} I(t) dt, \quad (4)$$

donde  $m_{O_2}$  es la masa de oxígeno que se forma durante el ciclo de 24 horas,  $M_o$  es la masa molecular e  $I(t)$  es la intensidad de la corriente que se obtiene a partir de los cálculos vía computarizada, mientras que la integración se realizó por el método de diferencias finitas.

Para la simulación de la fotosíntesis natural se emplearon los datos experimentales correspondientes a las estimaciones de la fijación de  $CO_2$  correspondiente al ciclo circadiano donde tienen lugar las dos fases: luz y oscuridad, para plantas  $C_3$ , [13],  $C_4$  [14] y CAM [15] (Tabla III).

| Tabla III                                                                                            |                                 |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-----------|
| Plantas pertenecientes a distintos tipos de metabolismo $C_3$ , $C_4$ y CAM, utilizadas como modelo. |                                 |           |
|                                                                                                      | Nombre Científico               | Familia   |
| $C_3$                                                                                                | <i>Robinia pseudoacacia L.</i>  | Fabaceae  |
| $C_4$                                                                                                | <i>Saccharum officinarum L.</i> | Poaceae   |
| CAM                                                                                                  | <i>Agave deserti Engelm</i>     | Agavaceae |

El cálculo de la energía producida durante un día se obtiene a través de:

$$E^{(NAT)} = \frac{E_o S_h}{6} \int_0^{24h} f_{CO_2}(t) dt, \quad (5)$$

donde  $f_{CO_2}(t)$  es la tasa de fijación de  $CO_2$  en la planta ( $mol \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ),  $S_h$  es la superficie de la hoja, mientras que  $E_o$  es la energía metabólica que se almacena por cada molécula de hexosa (6 átomos de carbono), equivalente a  $2.88 \text{ MJ mol}^{-1}$  [16]. Por otra parte se empleó el método de las diferencias finitas en la integración. Para el caso de la producción de oxígeno por  $m^2$  por vía natural, se utilizó la expresión análoga a (5):

$$m_{O_2}^{(NAT)} = \int_0^{24h} M^*_o f_{O_2}(t) dt, \quad (6)$$

donde  $M^*_o$  es la masa molar del  $O_2$  mientras que  $f_{O_2}(t)$  es la cantidad de moles de  $O_2$  que se fijan por  $m^2$  durante un segundo.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 3 muestra la dependencia de la potencia por  $m^2$  que produce la cubeta y las plantas durante el período circadiano. Para el caso de la cubeta con los materiales semiconductores se apreciaron picos en la densidad de potencia mucho mayores con relación a los tres tipos de plantas, aunque para el caso de los primeros, la producción de energía a partir de la radiación, tuvo lugar en la fase diurna (de 7 a 19 horas), mientras que las plantas CAM presentan una significativa actividad fotosintética en la fase oscura.

Los datos utilizados para *R. pseudoacacia*, proporcionaron un pico de  $f_{CO_2}$  de  $8.9 \mu mol \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , aunque estos resultados dependen de forma significativa de las condiciones ambientales (temperatura, humedad, contenido de  $CO_2$  atmosférico, etc.). Para condiciones muy favorables, las plantas  $C_3$  llegan a alcanzar valores de  $f_{CO_2}$  de hasta  $18 \mu mol \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  en especies de pastos donde predomina el zacate picao (*Stipa clandestina*) [17].

De igual manera las plantas  $C_3$  son muy susceptibles a disminuir su tasa de asimilación de  $CO_2$  cuando las hojas cierran los estomas para evitar pérdidas de agua por transpiración, lo cual ocurre en condiciones de baja humedad y alta temperatura atmosférica o bajos contenidos de humedad en el suelo. En las plantas, para igual área, se obtienen menores valores de energía producida. Sin embargo las plantas utilizan las dos fases (luz y oscuridad) para tales fines. En el caso de las plantas  $C_3$  estas necesitan mantener sus estomas abiertos para la entrada del  $CO_2$  ya que en caso contrario el ciclo de Calvin se detiene. Por otra parte las plantas  $C_4$  pueden continuar produciendo carbohidratos con los estomas cerrados utilizando vías alternativas que implican almacenar el carbono en forma de ácido málico. Para el caso de las CAM estas cierran completamente sus estomas por el día y permiten la entrada de  $CO_2$  únicamente en la noche, logrando de esta

manera un aprovechamiento óptimo del agua con respecto a las  $C_3$ . Ello ocurre gracias a que el fosfoenolpiruvato fija el  $CO_2$  para producir malato, lo cual ocurre durante la noche cuando los estomas están abiertos. Durante el día cuando los estomas están cerrados, se libera cierta cantidad de  $CO_2$  (la curva de  $P(t)$  llega a valores negativos) y la Ribulosa-difosfato (RbDP) vuelve a fijarlo. Con el cierre estomático durante el día se consigue disminuir pérdidas de agua por transpiración.

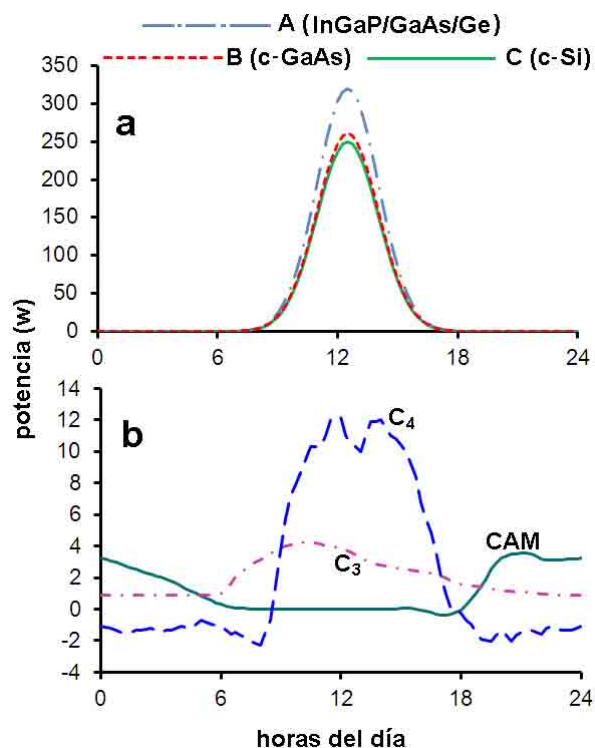


Figura 3. Valores de la potencia generada por  $1 m^2$  por dos vías. a: Vía artificial con tres tipos de juntura, b: vía natural en tres tipos de metabolismo  $C_3$  (*R. pseudoacacia*),  $C_4$  (*S. officinarum*) y CAM (*A. deserti*).

Bajo condiciones ideales las plantas CAM pueden llegar a obtener valores de  $f_{CO_2}$  superiores a los mostrados en la figura 3B, mientras que las plantas  $C_3$  bajo condiciones de estrés hídrico cierran sus estomas e interrumpen el proceso de fijación del carbono [18]. Es por ello que en numerosas ocasiones las áreas bajo la curva que describen las plantas CAM son mayores que las  $C_3$ .

Si se analiza la comparación entre las plantas con los dispositivos artificiales se observa que estos últimos generan una mayor potencia, aunque solamente operan en la fase luminosa. La eficiencia de los dispositivos formados por celdas solares se incrementa adicionando capacitores eléctricos que almacenen la carga para cuando cese la incidencia de las ondas luminosas.

Las plantas poseen una estructura compleja que le permite durante el día capturar fotones, para luego dar paso a la transferencia de electrones, formar ATP y  $NADPH_2$ , para ser utilizados en ausencia de luz para fijar el  $CO_2$ . En la tabla IV se muestran los valores de energía neta para un día en un área de  $1 m^2$ .

| Vía                                       | $E$ (kJ) | $m_{O_2}$ (g) |
|-------------------------------------------|----------|---------------|
| InGaP <sub>2</sub> /GaAs <sub>2</sub> /Ge | 4425     | 1030          |
| c-GaAs <sub>2</sub>                       | 3609     | 2128          |
| c-Si                                      | 3457     | 3060          |
| <i>Robinia pseudoacacia</i> , $C_3$       | 173      | 11.53         |
| <i>Saccharum officinarum</i> , $C_4$      | 204      | 13.62         |
| <i>Agave deserti</i> , CAM                | 98       | 6.55          |

Las cantidades de dióxigeno producido muestran resultados similares. Un panel de  $1 m^2$  formado por materiales de InGaP<sub>2</sub>/GaAs<sub>2</sub>/Ge genera en un día más energía que el diseñado con silicio cristalino, debido a que el rendimiento del primero es mayor. Sin embargo para el c-Si, la corriente de corto-circuito es superior, propiciando mayores valores de corriente, lo cual da como resultado una mayor velocidad de consumo del agua de la cubeta del modelo presentado y por tanto una mayor producción neta de dióxigeno.

En el trabajo solo se toma en cuenta las fuentes y los productos y no se analizan los mecanismos intermedios de transporte de electrones e iones  $H^+$  que participan en la producción de ATP y  $NADPH_2$  los cuales posteriormente juegan un rol significativo en el ciclo de Calvin. En el mecanismo natural no hay producción neta de  $H_2(g)$  tal y como se presentó en el modelo artificial, aunque para la formación de ATP existen mecanismos como la bomba de iones  $H^+$ , cuyo funcionamiento se explica a través de la hipótesis quimiosmótica de Mitchel [2].

La superioridad adaptativa de las plantas  $C_4$  (sobre las  $C_3$ ) se puede apreciar en la propia figura 3, donde se observa un comportamiento muy similar al caso artificial, con picos en la fase diurna, y la correspondiente acumulación de carbono en la fase nocturna.

Se debe tener en cuenta que los datos utilizados para el cálculo por vía natural se corresponden con evaluaciones de fijación neta de  $CO_2$ , lo que quiere decir que está implícito el proceso respiratorio donde se degradan los carbohidratos formados y se devuelve el  $CO_2$  a la atmósfera. Los modelos de simulación que actualmente se elaboran se realizan sobre la base de sofisticados programas que tienen en cuenta los factores bióticos y abióticos que inciden en la fotosíntesis [19]. Inclusive a nivel molecular algunos modelos tienen en cuenta los complejos Ca-Mn que participan en la fotólisis del agua [9]. Para lograr sistemas que permitan utilizar las ventajas de ambos métodos es necesario lograr materiales que posean un aprovechamiento de la fase oscura, combinada a la eficiencia de los materiales semiconductores.

## CONCLUSIONES

Los cálculos realizados aunque fueron propuestos sobre la base de aproximaciones, estimaciones y procesamiento de datos por ordenador, permitieron comparar cuantitativamente ambos mecanismos fotosintéticos. Con el empleo de parámetros

estandarizados se facilitó la estimación para dicha comparación en cuanto a la producción de energía y dióxígeno. Este tipo de comparación permite esclarecer criterios para el estudio de la gran gama de mecanismos de este tipo que se pueden utilizar, desde las vías naturales con valores relativamente bajos de E y O<sub>2</sub> y extrema complejidad evolutivo-adaptativa, hasta los dispositivos altamente eficientes creados por el hombre. Constituye además una herramienta para estimar el orden de magnitud de las cantidades de oxígeno que se pueden producir por ambas vías.

---

[1] R. E. Blankenship, *Plant Physiology* **154**, 434 (2010).  
 [2] J. Azcon-Bieto y M. Talón, *Fundamentos de Fisiología Vegetal*, (McGraw Hill Interamericana, Barcelona, 2000), pp 522.  
 [3] F. Gil y J. Iriarte, *Modelos de Fotosíntesis*, (KRONOS S.A., Sevilla, 1992), pp 238.  
 [4] G. D. Farquhar, S. Von Caemmerer y J. A. Berry, *Plant Physiology* **125**, 42 (2001).  
 [5] R. F. Grant, *Crop Science* **32**, 1313 (1992).  
 [6] R. F. Grant, *Crop Science* **32**, 1322 (1992).  
 [7] S. Von Caemmerer y J. R. Evans, *Plant Physiology* **154**, 589 (2010).  
 [8] N. S. Lewis, *American Scientist* **83**, 534 (1995).  
 [9] N. Mishra, P. M. Mohapatra, M. K. Raval, B. Biswal y U. C. Bsiwal, *Indian Journal of Biochemistry & Biophysics* **49**, 246 (2012).

[10] M. P. Barrera, "Simulación y caracterización de celdas solares multijuntura y de silicio cristalino para aplicaciones espaciales". Tesis de doctorado, Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, (2009).  
 [11] M. G. Martínez Bogado, "Diseño, elaboración, caracterización y ensayos de dispositivos fotovoltaicos para usos espaciales". Tesis de doctorado, Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, (2004).  
 [12] ICTP. Fuentes de Energía Alternativa para Telecomunicaciones Materiales de apoyo para instructores de redes inalámbricas. Tomado de [http://www.eslared.net/walcs/walc2011/material/track1/16-Energia alternativa-es-v3.5-notes.pdf](http://www.eslared.net/walcs/walc2011/material/track1/16-Energia%20alternativa-es-v3.5-notes.pdf). 30/Noviembre (2012).  
 [13] Y. Zheng, Z. Zhao, J. -J. Zhou y H. Zhou, *Pak. J. Bot.* **44**, 531 (2012).  
 [14] A. Zermeño, S. Villatoro, J. J. Cortés, M. Cadena, E. Catalán, M. Á. García, J. P. Munguía, *Agrociencia* **46**, 579 (2012).  
 [15] J. L. Andrade, E. De La Barrera, C. Reyes-García, M. F. Ricalde, G. Vargas-Soto y J. C. Cervera, *Bol. Soc. Bot. Mex* **81**, 37 (2007).  
 [16] M. Schopfer, *Respiratory Metabolism*, in: *Plant Physiology*, (Springer, Berlin 1995), pp 188-224.  
 [17] A. Zermeño, J. A. Ríos, J. A. Gil, M. Cadena y J. A. Villarreal, *Bioagro* **23**, 35 (2011).  
 [18] R. C. Leegood, *Carbon Dioxide Concentrating Mechanisms*, in: *Plant Biochemistry and Molecular Biology*, (John Wiley and Sons, Ltd. Chichester, U.K. 1993).  
 [19] S. H. Wu y P. E. Jansson, *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.* **9**, 6419 (2012).

# PHOTOINDUCED GEOMETRICAL REARRANGEMENT OF LITHIUM DOPED ARGON MATRICES

## REORDENAMIENTO GEOMÉTRICO FOTOINDUCIDO EN MATRICES DE ARGÓN DOPADAS CON LITIO

E. L. RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, L. URANGA-PIÑA<sup>†</sup>, A. MARTÍNEZ-MESA

Facultad de Física, Universidad de la Habana, San Lázaro y L, Vedado, Habana, Cuba. llinersy@fisica.uh.cu<sup>†</sup>

<sup>†</sup> corresponding author.

(Recibido 15/12/2012; Aceptado 13/5/2013)

The energetics of  $\text{Li}(2p \leftarrow 2s)$  photoexcitation in low-temperature ( $T = 4\text{ K}$ ) argon matrices is investigated via molecular dynamics simulations. Absorption and emission lineshapes are computed at the effective temperature of  $31\text{ K}$ , which mimics zero-point energy effects on crystal site oscillations. Interaction forces are derived from an approximation to the energy of the electronic states of the doped solid, based on first order perturbation theory. The absorption band exhibit a three-fold structure, as a consequence of dynamic Jahn-Teller effect, the splitting being in close correspondence with available experimental results for this system. The relationship between transition energies and the photoinduced configurational rearrangement of the solid is also addressed. Lattice reorganization is found to be sensitive to the shallow long-range tail of the interatomic potentials, pointing to the feasibility to employ many-body response of doped matrices upon photoexcitation as a tool to study the topology of the excited electronic states of alkali-rare gas systems.

Las propiedades energéticas de la fotoexcitación de átomos de litio,  $\text{Li}(2p \leftarrow 2s)$ , en matrices de argón a bajas temperaturas ( $T = 4\text{ K}$ ), es investigada a través de simulaciones con dinámica molecular. Los espectros de absorción y emisión son calculados a la temperatura efectiva de  $31\text{ K}$ , la cual reproduce los efectos de la energía de punto cero sobre las oscilaciones de la red. Las fuerzas de interacción se derivan a partir de una aproximación de la energía de los estados electrónicos del sólido dopado, basada en la teoría de perturbaciones de primer orden. La banda de absorción exhibe una estructura de tres picos, como consecuencia del efecto Jahn-Teller dinámico, cuyo desdoblamiento se corresponde con los resultados experimentales disponibles para este sistema. También se analiza la relación entre las energías de transición y el reordenamiento configuracional fotoinducido. Se encontró que la reorganización del cristal es sensible a las débiles contribuciones de largo alcance de los potenciales interatómicos, lo que indica la factibilidad de emplear la respuesta colectiva de las matrices dopadas a la fotoexcitación como herramienta para estudiar la topología de los estados electrónicos excitados de los sistemas metal alcalino-gas noble.

**PACS:** Femtosecond probes of molecules in solids and of molecular solids, 82.53.Xa; Ultrafast spectroscopy ( $<1\text{psec}$ ), 78.47.J-; Computer simulation of molecular and particle dynamics, 83.10.Rs; Quantum crystals, 67.80.-s.

### I. INTRODUCTION

Alkali-rare gas diatomic molecules constitute ideal model systems for the study of van der Waals (vdW) interactions. Owing to its relative simplicity, the ground and excited electronic states of these molecules are usual targets of electronic structure calculations, in order to assess the quality of modern *ab initio* and model potential calculation methods [1-16]. The experiments measuring the index of refraction of atomic matter waves passing through a dilute rare gas environment have also contributed to the renewed interest on the interaction between alkali metal atoms and rare gas atoms [17].

Alkali-rare gas diatomics usually exhibit very shallow potential energy curves in their ground electronic state, while excited states present much larger binding energies. From the experimental view point, accurate spectroscopic data may provide very valuable information about the bound part of the

interatomic potential. Nevertheless, many interesting features, such as the marked oscillations of interaction potentials for several excited states, appear to be out of reach for spectroscopic studies in the gas phase. On the other hand, condensed phase observables are expected to be sensitive enough to the form of the potential energy curves, as has been shown for the excitation of the first Rydberg state of lithium atoms embedded in argon matrices [18].

Likewise, rare gas matrices are especially suited for studying molecular spectroscopy. Optical absorption of doped rare gas solids enables retrieving information from both the impurity and the surrounding medium [19]. Since only acoustic phonons up to  $100\text{ meV}$  exist in the solid [20], the latter is transparent to ultraviolet electromagnetic radiation, thus allowing to investigate the electronic excitation of lithium atoms without matrix interference. Argon crystals possess additional advantages as hosts, namely a modest role played by quantum delocalization effects (compared to lighter rare

gas atoms like neon or helium), which makes it possible the molecular dynamics simulation of the solid, and a rather low polarizability (compared to krypton and xenon), which keeps impurity-rare gas interactions, as well as three-body forces, small.

The aim of this work is to investigate the absorption and emission spectra of lithium doped argon matrices, as well as the geometrical rearrangement of the solid taking place after the electronic ( $2p \leftarrow 2s$ ) excitation of the impurity. The relationship between transition energies, the photoinduced rearrangement of argon atoms around the impurity and the alkali-rare gas interatomic potentials is also addressed.

The organization of the paper is the following. In Section II, we briefly describe the main features of LiAr interaction potentials for the ground and excited states, together with the methodology applied to obtain the corresponding potential energy surfaces and to carry out the molecular dynamics simulations. In Section III, the results are presented and discussed. Finally, in Section IV some conclusions are drawn.

## II. METHODOLOGY

*Interatomic pair interactions.* In the present work, the interaction between lithium and argon atoms in the molecular  $\lambda = X, A$  and  $B$  electronic states was modelled through Morse functions

$$V_\lambda(r) = D_\lambda \left[ e^{-2\alpha_\lambda \{r - r_e^{(\lambda)}\}} - 2e^{-\alpha_\lambda \{r - r_e^{(\lambda)}\}} \right], \quad (1)$$

with state-dependent well depth  $D_\lambda$ , equilibrium bond length  $r_e^{(\lambda)}$  and anharmonicity parameter  $\alpha_\lambda$ . The potential parameters  $D_\lambda$  and  $r_e^{(\lambda)}$  were set equal to the values obtained in previous theoretical investigations employing the coupled cluster method [5]. The values of  $\alpha_\lambda$  were obtained from the least-squares fitting of the spectroscopic properties reported in Ref. [5], specifically the harmonic ( $\omega_e = (2D_\lambda \alpha_\lambda^2 / \mu_{\text{LiAr}})^{1/2}$ ) and anharmonic ( $\omega_e x_e = \hbar^2 \alpha_\lambda^2 / 2\mu_{\text{LiAr}}$ ) frequencies. In these expressions, which follow from the analytical solution of the time-independent Schrödinger equation for the Morse potential (1),  $\mu_{\text{LiAr}}$  represents the reduced mass of the diatomic molecule. The parameters of the interaction potentials, for the three electronic states considered, are summarized in Table I. In Figure 1, the corresponding potential energy curves are shown. It can be seen, that the LiAr interaction is almost purely repulsive in the ground electronic state.

| $\lambda$ | $D_\lambda$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] | $r_e^{(\lambda)}$ [ $\text{\AA}$ ] | $\alpha_\lambda$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ] |
|-----------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------|
| X         | 39.10                            | 4.940                              | 0.908                                  |
| A         | 889.02                           | 2.545                              | 1.979                                  |
| B         | 29.32                            | 6.280                              | 0.874                                  |

Excitation of the alkali atom to the Li(2p) state leads to two

molecular states of different symmetry, namely the  $A^2\Pi$  state, characterized by a relatively large well depth ( $D_A \approx 900 \text{ cm}^{-1}$ ), and the repulsive  $B^2\Sigma^+$  state. As a result of the different orientations of the rare gas atoms placed along the crystal axes, with respect to the symmetry axis of the valence orbital of the alkali metal, the electronic transition is expected to induce a lattice reorganization exhibiting a marked anisotropy.

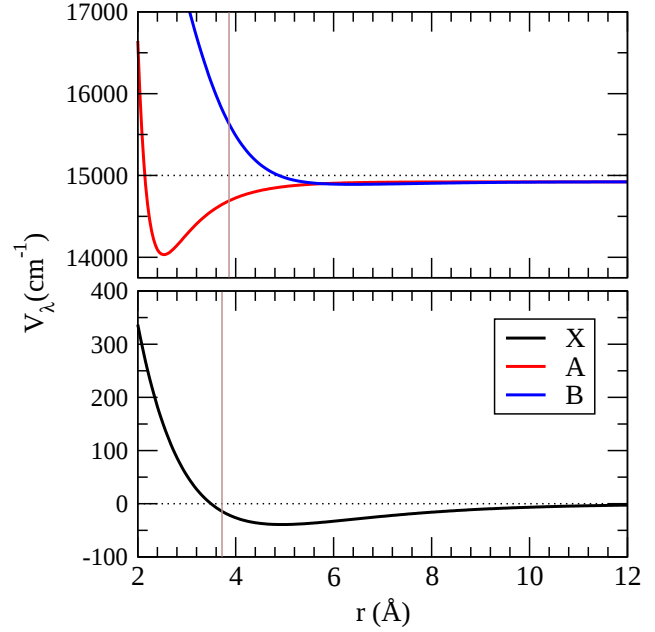


Figure 1. Potential energy curves corresponding to the X, A and B electronic states of the LiAr diatomic molecule. The vertical lines indicate the average nearest neighbor distance in argon crystals (bottom panel) and the average radius of the first shell around the impurity (upper panel), for the electronic ground state of the doped solid.

*Potential energy surface.* Owing to the closed shell electronic structure of the atoms, argon matrices interact only weakly with guest atoms or molecules. Since the atomic electron densities in the crystal are rather similar to the corresponding distributions in the gas phase, the potential energy surface of the system was represented as a superposition of interatomic pair potentials:

$$U_k(\mathbf{R}) = E_{\text{LiAr}}^{(k)}(\mathbf{R}) + \sum_{i < j}^N V_{\text{ArAr}}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|). \quad (2)$$

The vector  $\mathbf{R} = \{\mathbf{r}, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$  comprises the Cartesian coordinates of the impurity and the  $N$  argon atoms, respectively. The interaction  $V_{\text{ArAr}}$  between host atoms was modelled as a Lennard-Jones potential, whose parameters ( $\epsilon = 83.9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sigma = 3.405 \text{ \AA}$ ) were taken from the literature [21].

In the ground state, there is only one potential energy curve which asymptotically correlates to the Li(2s)+Ar fragments, so the impurity-rare gas interaction  $E_{\text{LiAr}}^{(0)}$  is given by the interatomic potential  $V_X$ . For the excited Li(2p) atom interacting with ground state argon atoms, the need to account for both  $\Sigma$  and  $\Pi$  diatomic interactions, enforces the use of a more elaborate approach. Therefore, the excited-state lithium-argon interaction is described within first-order perturbation

theory, following the method originally proposed Balling and Wright [22]. Within this approach, the interaction potential between the alkali atom and the rare-gas crystal is derived under the assumption that core electrons of the impurity remain unaffected by the matrix atoms. Hence, the Hamiltonian of the doped solid may be written in the atomic representation (which comprises the eigenstates of the valence electron of the lithium atom corresponding to the three different values of the magnetic quantum number:  $m = -1, 0, +1$ ), where the matrix elements are summed over all diatomic Li-Ar contributions. The term  $E_{LiAr}^{(k)}(\mathbf{R})$  ( $k = 1, 2, 3$ ) is given by the  $k$ th-eigenvalue of the matrix

$$\mathbb{E} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \left\{ [V_B(r_i) + 2V_A(r_i)] \mathbb{I} + \frac{1}{2} [V_B(r_i) - V_A(r_i)] \mathbb{W} \right\}, \quad (3)$$

$$\det |\mathbb{E} - E\mathbb{I}| = 0, \quad (4)$$

where  $r_i$  denotes the lithium-argon interatomic distances  $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|$ . Explicit expressions for the matrix elements of  $\mathbb{W}$  can be found in Ref. [23].

**Molecular Dynamics simulations.** We performed 50 ps molecular dynamics (MD) simulations of lithium doped argon matrices, using the velocity Verlet algorithm with a time step of 1 fs. Prior to the computation of averages, the system is allowed to equilibrate during 10 ps, in order to ensure that the calculated absorption and emission spectra and structural indicators (e.g., radial distribution functions) correspond to the desired effective temperature  $T_{eff} = 31$  K. The latter is the temperature at which the classical distribution of an oscillator, that collectively accounts for all crystal phonons, approaches the diagonal elements of the corresponding quantum density matrix [24] at the physical temperature  $T = 4$  K. The system is composed by one lithium atom and 863 rare gas atoms, confined inside a simulation cell with linear dimensions of 31.82 Å, in order to reproduce the experimental density of the argon solid. The impurity occupies a substitutional site in the face centred cubic lattice. Periodic boundary conditions were imposed to minimize surface effects and to simulate an infinite solid.

The absorption and emission spectra are calculated according to the Franck-Condon principle, i.e., the electronic transition is assumed to take place instantaneously. If the matrix element of the transition dipole moment operator is assumed to be constant, then the probability of the system to hop from state  $k$  to  $k'$ , as a consequence of the interaction with the external electromagnetic field, is given by

$$I_{kk'}(\omega) \propto \int \rho_k(\mathbf{R}) \delta(U_{k'}(\mathbf{R}) - U_k(\mathbf{R}) - \hbar\omega) d^3\mathbf{R}, \quad (5)$$

where  $\omega$  is the frequency of the photon inducing the electronic transition. The equilibrium distribution  $\rho_k(\mathbf{R})$ , in the nuclear configuration space, is sampled by the MD trajectories evolving on the  $k$ th-potential energy surface. Therefore, the absorption spectra are constructed by collecting the energy differences between the ground and the excited state manifold  $U_k(\mathbf{R})$ ,  $k = 1, 2, 3$ .

Based on previous semiclassical surface hopping studies on the dynamics of triplet states in argon matrices [25], the contributions to the emission spectra due to excited states, other than the lowest one  $U_1(\mathbf{R})$ , were neglected. This choice is justified by the fast depopulation of the two highest energy excited states, due to many crossings between the three potential energy surfaces. As a consequence, only the lowest excited surface is populated after a relaxation time of a few picoseconds.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

To the aim of analyzing the influence of the replacement of a rare gas atom by lithium, the radial distribution functions of solvent atoms around the impurity were calculated and compared to the corresponding pair distribution for the pure crystal. The latter was also generated via MD simulations. The results are shown in Figure 2. Since the potential energy surface can be decomposed in a sum of pair interactions, we included the relevant potential energy curves. Vertical dashed lines indicate the positions of the first two coordination shells around the atomic centre in the pure and the doped matrices. It can be seen, that the equilibrium positions of the nearest neighbor shell in the crystal (black dashed line) almost coincide with the bond length of the Ar-Ar interaction (3.8 Å). Upon substitution of one argon atom by the alkali metal, the rare gas atoms placed at nearest neighbor distance from the impurity centre experience a repulsive force. As indicated by the red dashed line, this first shell moves outwards by around 0.19 Å with respect to the pure solid. Further expansion of these atoms is prevented by the confinement imposed by the rest of the matrix.

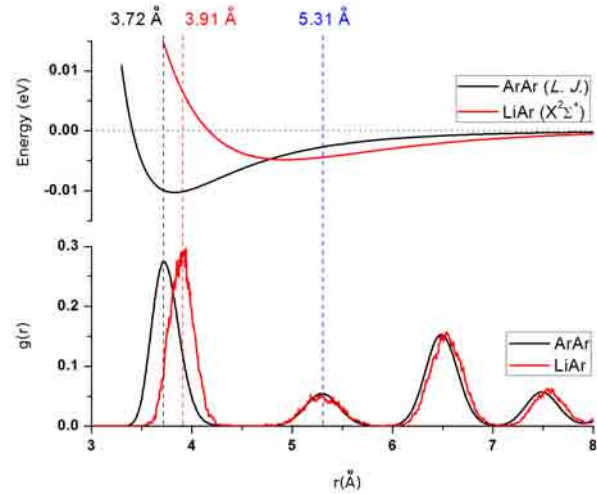


Figure 2. Upper panel: Potential energy curves corresponding to the interaction between Ar-Ar and Li-Ar pairs (in their electronic ground state). Lower panel: Radial distribution functions  $g(r)$  of argon atoms around an Ar (pure solid) or a Li (doped solid) atom. Vertical dashed lines indicate equilibrium radii of the first coordination shells from the atomic centre.

In Figure 2, it can also be noticed that the second neighbor shell is not affected by the presence of the impurity. Its average distance is essentially the same than for the pure solid (equal to the lattice constant, 5.3 Å). It follows from the Li-Ar and

the Ar-Ar potential energy curves, that the forces exerted on the rare gas atoms forming this shell atoms are very similar in both cases. Additionally, these atoms are not located on the crystallographic axis (110), defined by the lithium atom and its nearest neighbors, so no shifts are expected as a consequence of the change in the position of the radius of the first shell. The rare gas atoms in the first shell interact directly with those in the third and the fourth coordination shells, so their motion influence that of the latter. That causes the tiny displacement of the corresponding peaks depicted in Figure 2. It becomes apparent, that the insertion of the lithium atom at a lattice site cause only a small distortion of the surroundings, namely a small displacement of the nearest neighboring Ar atoms (the distance between these atoms and the impurity is about 5% larger than the corresponding separation in the pure crystal).

In Figure 3, we show the absorption and emission spectra corresponding to the transition between the electronic states 2s and 2p of the lithium atom embedded in an argon matrix. The absorption spectra clearly show the splitting of the triplet state of the alkali atom, due to the presence of matrix atoms, i.e., the perturbation originated by the atoms in the vicinity of the impurity removes the triple degeneracy, giving rise to three well defined absorption peaks centred at three different energies  $E_1 = 1.837 \text{ eV}$ ,  $E_2 = 1.871 \text{ eV}$  and  $E_3 = 1.903 \text{ eV}$ . These values nicely reproduce the Jahn-Teller splitting observed experimentally (Table 2), the deviations between experimental and theoretically computed values being of about 5%. Except for  $E_1$ , the remaining absorption energies are slightly blue shifted with respect to the transition energy for a free lithium atom (1.85 eV). On the other hand, the emission spectra exhibits a singlet structure, since the contributions from the transient populations of the excited states 2 and 3 has been neglected. As a consequence of the fast depopulation of these electronic states, we expect the emission from the lowest excited state 1, plotted in Figure 3, to be the only one present in spectra recorded in experiments carried out under equilibrium conditions. To our knowledge, there are not experimental reports on the luminescence of lithium doped argon matrices.

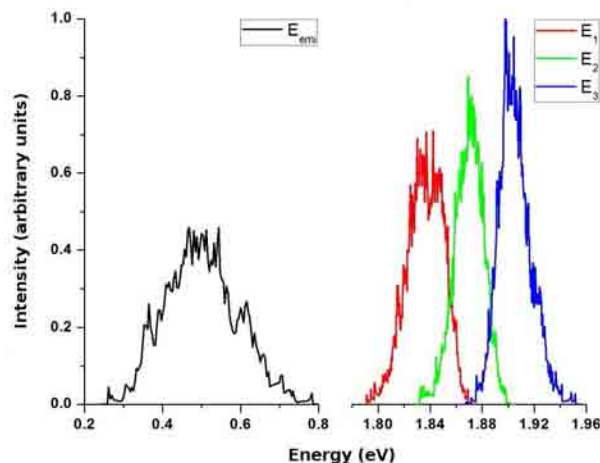


Figure 3. Absorption (blue, green and red curves) and emission (black curve) spectra of lithium doped argon matrices. The removing of the three-fold degeneracy of the 2p state of Li is clearly seen.

| Table II                                                                                                                                                 |       |                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|------------------|
| Energies of the maxima of absorption and emission spectra of Li doped Ar matrices. Experimental values were reported in Ref. [26]. All values are in eV. |       |                  |
|                                                                                                                                                          | MD    | Expt. (Ref [26]) |
| Absorption                                                                                                                                               |       |                  |
| $E_1$                                                                                                                                                    | 1.837 | 1.939            |
| $E_2$                                                                                                                                                    | 1.871 | 1.983            |
| $E_3$                                                                                                                                                    | 1.903 | 2.027            |
| Emission                                                                                                                                                 |       |                  |
| $E_{\text{ems}}$                                                                                                                                         | 0.495 | -                |
| Stokes shift                                                                                                                                             |       |                  |
| $E_1 - E_{\text{ems}}$                                                                                                                                   | 1.342 | -                |

Since the large Stokes shift,  $E_1 - E_{\text{ems}} = 1.342 \text{ eV}$ , is indicative of an extensive lattice rearrangement, we discuss the modification of the overall structure upon photoexcitation, in terms of the radial distribution functions. Since the optical excitation has local character, we focus on the pair correlation between the impurity and the nearby atoms, presented in Figure 4.

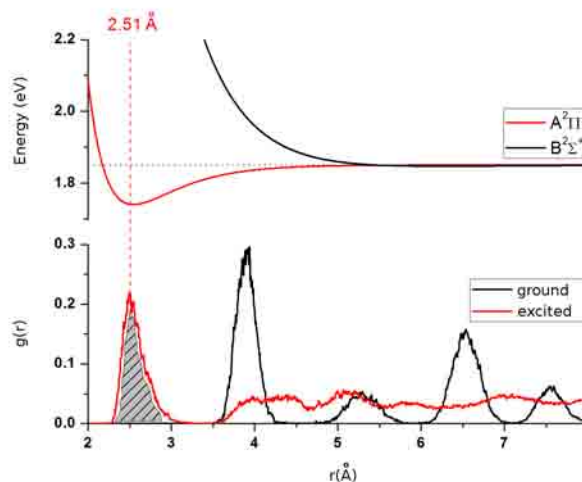


Figure 4. Upper panel: Potential energy curves corresponding to the A and B states of the LiAr diatom. Lower panel: Radial distribution functions  $g(r)$  of argon atoms around the impurity centre in the ground (black) and excited (red) electronic states of the system. The vertical line corresponds to the average position of the 4 argon atoms which get attracted to the Li(2p) atom.

The transition of the lithium atom to the 2p state causes a reorganization of the surrounding media to a new equilibrium configuration, while the system explores simultaneously the three potential energy surfaces  $U_1(\mathbf{R})$ ,  $U_2(\mathbf{R})$  and  $U_3(\mathbf{R})$ . After a few picoseconds, all the population is transferred to the lowest-lying electronic state,  $U_1(\mathbf{R})$ , within the triplet manifold. The distribution of solvent atoms around the impurity dramatically changes as a consequence of this process. As it can be seen, some argon atoms are attracted closer to the impurity centre. The integration of the first peak of the excited state radial distribution function (grey area) yields that four particles move toward this new equilibrium position (2.51 Å). It is important to notice, that the 12 nearest neighbors of the lithium are placed at different angles with respect to the p orbital of the metal. Therefore, a subset of the first shell experience attractive forces coming from the A state contribution, while the rest evolves under the influence of an interaction potential which resembles

that of the B state. Then, the interaction of the atomic impurity with the rare gas environment, in the excited electronic state, is strongly anisotropic and a splitting of the former first shell takes place.

In Figure 4, it becomes striking that the geometrical rearrangement of the solid occurs for a region which is wider than the characteristic length scale of the excited state interaction potential. Then, it is chiefly governed by the displacement of the nearest neighbors of the impurity instead of being consequence of the direct interaction with the latter. In particular, a clear identification of solvation shells is no longer possible. This is caused not only by the reorganization of the rare gas media but due to the displacement of the lithium atom itself.

#### IV. CONCLUSIONS

We have presented a MD study of the absorption and emission spectra associated with the  $\text{Li}(2p \leftarrow 2s)$  electronic transition in argon atoms. Matrix effects cause energy shifts from  $-13 \text{ meV}$  to  $53 \text{ meV}$  of the transition energy on absorption, compared to the gas phase, while the emission energies are strongly red shifted. The analysis of the radial distribution functions shows that a significant lattice reorganization takes place after the photoexcitation. In particular, a subset of four rare gas atoms get strongly attracted to the impurity, among those forming the nearest neighbor shell in the electronic ground state. The present study correlates the energetics of the optical absorption and the corresponding luminescence, as well as the leading aspects of lattice reorganization, to the main features of the  $\text{LiAr}$  potential energy surfaces, thereby confirming that matrix spectroscopy can reveal valuable information on alkali-rare gas interactions.

As an outlook, we aim to study the time evolution of the restructuring process, since a rich phenomenology is expected to arise as a consequence of the strongly anisotropic nature of excited state interactions and from the fact that the system evolves simultaneously on three potential energy surfaces. Because of the presence of many conical intersections, such investigation can not be carried out within the framework of purely classical mechanics, and molecular dynamics has to be complemented with algorithms (e.g., surface hopping) to account for the non-adiabatic quantum transitions. Extension of the present work along this route is under way.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledges the fruitful discussion with Dr. I. S. K. Kerkines and Prof. A. Mavridis, concerning their work on the excited states of  $\text{LiAr}$  diatomic molecules, and also for providing us the data from their calculations.

- [1] J. P. Gu, G. Hirsh, R. J. Buenker, I. D. Petsalakis, G. Theodorakopoulos, and M. B. Huang, *Chem. Phys. Lett.* **230**, 473 (1994).
- [2] J. Sadlej and W. D. Edwards, *Int. J. Quantum Chem.* **53**, 607 (1995).
- [3] S. J. Park, Y. S. Lee, and G. H. Jeung, *Chem. Phys. Lett.* **277**, 208 (1997).
- [4] J. Ahokas, T. Kiljunen, J. Eloranta, and H. Kunttu, *J. Chem. Phys.* **112**, 2420 (2000).
- [5] I. S. K. Kerkines and A. Mavridis, *J. Chem. Phys.* **116**, 9305 (2002).
- [6] W. Baylis, *J. Chem. Phys.* **51**, 2665 (1969).
- [7] J. Pascale and J. Vandeplanque, *J. Chem. Phys.* **60**, 2278 (1974).
- [8] R. Düren and G. Moritz, *J. Chem. Phys.* **73**, 5155 (1980).
- [9] R. Düren, E. Hasselbrink, and G. Moritz, *Z. Phys. A* **307**, 1 (1982).
- [10] E. Czuchaj and J. Zenkiewicz, *Z. Naturforsch. A* **34**, 694 (1979).
- [11] E. Czuchaj, F. Rebentrost, H. Stoll, and H. Preuss, *Chem. Phys.* **136**, 79 (1989).
- [12] M. B. El Hadj Rhouma, H. Berriche, Z. B. Lakhdar, F. Spiegelman, *J. Chem. Phys.* **116**, 1839 (2002).
- [13] V. V. Meshkov, E. A. Pazyuk, A. Zaitsevskii, A. V. Stolyarov, R. Brühl, and D. Zimmermann, *J. Chem. Phys.* **123**, 204307 (2005).
- [14] L. A. Blank, G. S. Kedziora, and D. E. Weeks, *Proc. SPIE* 7581, High Energy / Average Power Lasers and Intense Beam Applications IV, 75810I(); doi: 10.1117/12.845215 (2010).
- [15] F. B. Salem, M. B. El Hadj Rhouma, N. Khelifi, *J. Clust. Sci.* **23**, 115 (2012).
- [16] E. Jacquet, D. Zanuttini, J. Douady, E. Giglio, and B. Gervais, *J. Chem. Phys.* **135**, 174503 (2011).
- [17] J. Vigue, *Phys. Rev. A* **52**, 3973 (1995).
- [18] A. Martínez-Mesa, L. Uranga-Piña, G. Rojas-Lorenzo, J. Rubayo-Soneira, *Chem. Phys. Lett.* **426**, 318 (2006).
- [19] A. Martínez-Mesa, L. Uranga-Piña, *Rev. Cub. Fis.* **29**, 72 (2012).
- [20] M. L. Klein, V. A. Venables (Eds.), *Rare Gas Solids* (Academic Press, New York, 1977).
- [21] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, (Saunders, Philadelphia, 1976).
- [22] L. C. Balling and J. J. Wright, *J. Chem. Phys.* **79**, 2941 (1983).
- [23] J. A. Boatz and M. E. Fajardo, *J. Chem. Phys.* **101**, 3472 (1994).
- [24] L. Uranga-Piña, A. Martínez-Mesa, J. Rubayo-Soneira, G. Rojas-Lorenzo, *Chem. Phys. Lett.* **429**, 450 (2006).
- [25] G. Rojas-Lorenzo, J. Rubayo-Soneira, S. Fernandez Alberti, and M. Chergui, *J. Phys. Chem. A* **107**, 8225 (2003).
- [26] R. A. Corbin and M. E. Fajardo, *J. Chem. Phys.* **101**, 2678 (1994).

# PROPIEDADES DIELECTRICAS DE LA CERÁMICA $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95})\text{O}_3$ MODIFICADA CON La

## DIELECTRIC PROPERTIES OF LANTHANUM-DOPED $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95})\text{O}_3$ CERAMICS

O. VÁZQUEZ<sup>a†</sup>, A. FUNDORA<sup>a</sup>, J. M. SIQUEIROS<sup>b</sup>

a) Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, Zapata / G y Mazón, Vedado, La Habana, Cuba, CP: 10400. ovazquez@imre.oc.uh.cu<sup>†</sup>

b) Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM, Apartado Postal 2681, Ensenada, Baja California, 22800, México.

<sup>†</sup> autor para la correspondencia.

(Recibido 15/4/2013; Aceptado 6/6/2013)

Fue estudiado el comportamiento de las propiedades dieléctricas del sistema titanato de bario y circonio modificado con lantano,  $\text{Ba}_{1-3x/2}\text{La}_{x/2}(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$  obtenido por el método cerámico convencional. Las permitividades y pérdidas dieléctricas fueron medidas dinámicamente desde 77 hasta 500 K utilizando la técnica de Análisis Térmico (ATE), observándose que la fusión de los máximos de permitividad revela la posible existencia de una mezcla de fase. Utilizando porcentajes de impurificación con  $\text{La}^{3+}$  menores al 10 % en el sistema  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$ , podemos inducir un comportamiento relajador en el mismo, hecho poco estudiado en la literatura para cerámicas del tipo BZT. Los compuestos resultantes ( $0.001 \leq x \leq 0.010$ ) exhiben marcados decrecimientos en los valores de la temperatura de Curie así como aumentos en los valores de permitividad dieléctrica.

The behavior of dielectric properties for the system  $\text{Ba}_{1-3x/2}\text{La}_{x/2}(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$  obtained by the conventional ceramic method was studied. The permittivity and dielectric losses were measured dynamically from 77 up to 500 K using the Thermoelectric Analysis (ATE), noticing that the fusion of the permittivity peaks reveals the possible existence of a phase mixture. Low lanthanum impurification percents can induce a relaxor behavior, a fact rarely approached by the literature on BZT ceramics. The resulting compounds ( $0.001 \leq x \leq 0.010$ ) exhibit marked decreases in the values of Curie temperature as well as increases of the dielectric constant.

**PACS:** Ferroelectric materials, 77.84.-s; Relaxor ferroelectrics, 77.80.Jk; Ferroelectric phase transitions, 77.80.B; Dielectric loss and relaxation, 77.22.Gm

### INTRODUCCIÓN

Las cerámicas basadas en el sistema  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (BZT) son materiales interesantes por su amplio uso como dieléctricos en capacitores dieléctricos comerciales. Presentan altos valores de permitividad dieléctrica, resistencia al alto voltaje, temperaturas de Curie dependientes de la composición y exhiben mejor estabilidad de la temperatura que el  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  en el estado paraeléctrico [1 - 4], ya que el ion  $\text{Zr}^{4+}$  (0.087 nm) es químicamente más estable que el  $\text{Ti}^{4+}$  (0.068 nm). Además, la conducción por salto electrónico entre el  $\text{Ti}^{4+}$  y el  $\text{Ti}^{3+}$  puede disminuirse por la sustitución del Ti con el Zr [5].

Las cerámicas ferroeléctricas nacieron a principio de los años 40 con el descubrimiento del fenómeno de la ferroelectricidad en el Titanato de Bario. Desde esa década han sido alma y corazón de varias industrias; cuyos productos van desde capacitores de alta permitividad dieléctrica hasta el desarrollo de transductores piezoeléctricos, dispositivos de coeficiente de temperatura positivos, y válvulas de luz electroópticas. En la actualidad tienen un amplio uso en la optoelectrónica, en la construcción de sensores infrarrojos y de memorias

ferroeléctricas no volátiles (FDRAM). Los materiales basados en dos sistemas composicionales, titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) y titanato de plomo modificado con circonio (PZT), han dominado este campo a lo largo de la historia [6].

En estos tiempos se ha comenzado a prestar una mayor atención al desarrollo de materiales libres de plomo, causa de que se retome al  $\text{BaTiO}_3$  para estos fines tratando de buscar mediante la incorporación o la modificación con cationes trivalentes o pentavalentes igualar o mejorar las propiedades dieléctricas del PZT [7]. En el presente trabajo estudiamos el comportamiento ferroeléctrico del sistema cerámico  $\text{Ba}_{1-3x/2}\text{La}_{x/2}(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$  y discutimos la tendencia que muestra hacia la relajación.

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras fueron obtenidas por el método cerámico convencional. Los óxidos y carbonatos utilizados para la obtención de las muestras fueron:  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  (ALFA AESAR 99,9% de pureza). Los mismos fueron pesados en una balanza digital monoplano de 0,0001 g de precisión. Se

mezclaron en un ambiente de alcohol isopropílico utilizando un molino rotatorio de circonio a una velocidad de 250 rpm y bolas de alúmina. Se molió en dos sentidos durante dos horas. Los polvos fueron secados utilizando un horno a 100 °C durante una hora y prensados en un troquel de 22 mm de diámetro a 0,066 T/cm<sup>2</sup> para su calcinación. Los pastillas fueron calcinadas sobre una lámina de alúmina a 800 °C durante dos horas a una régimen de 1 °C/min. Como criterio para determinar el fin de la reacción se tomó que las pérdidas de masa fueran iguales o superiores a las teóricas, estimadas según la ecuación de balance. Posteriormente las pastillas se trituraron y se realizó nuevamente el proceso de molienda con el mismo régimen. Luego a los polvos se le añadió alcohol de polivinil preparado al 10% a razón de una gota por gramo de material, para obtener una buena compactación de las pastillas en el proceso de prensado, criterio seguido en la literatura y utilizado en anteriores trabajos en el grupo. El prensado de los polvos en pastillas, para su posterior sinterización, se realizó a una presión de 1 T/cm<sup>2</sup>, y la sinterización se realizó en todos los casos a 1300 °C durante dos horas a razón de 1 °C/min. Las dimensiones de las pastillas fueron de 11 mm de diámetro aproximadamente. Finalmente, para poder realizar las mediciones dieléctricas de las cerámicas, se depositaron contactos de plata en ambas caras, utilizando para ello pintura de plata y sometiendo luego a un tratamiento térmico de 600 °C durante 10 min.

Las permitividades y las pérdidas dieléctricas fueron medidas dinámicamente desde 77 hasta 500 K a razón de 1.5 K por minuto con un medidor de precisión LCR HP4284A en el rango de frecuencias de 100 Hz a 1 MHz. Las mediciones se llevaron a cabo durante el calentamiento en el vacío mediante un Criostato Janis VPF 700 acoplado a un controlador de temperatura Lakeshore 331.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

**Análisis Termoeléctrico. Estudio de las transiciones de fase.** Los ferroeléctricos relajadores tales como Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (PMN) y Pb(Sc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> [8], muestran picos anchos para la permitividad donde la magnitud de la misma disminuye con el aumento de la frecuencia y el máximo se desplaza hacia temperaturas más altas [9]. No obstante este comportamiento relajador también se ha podido observar en sistemas como Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (BZT) [10] y Ba(Sn<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> [11] donde la fase paraeléctrica está embebida en una matriz ferroeléctrica o viceversa.

En la Fig. 1 se muestran las curvas de  $\epsilon$  vs  $T$  a 1 kHz del sistema Ba(Zr<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.95</sub>)O<sub>3</sub> (BZT005) modificado con La<sup>3+</sup>. El sistema Ba(Zr<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.95</sub>)O<sub>3</sub> puro presenta dos fases estructurales bien definidas dadas por el hombro izquierdo y el máximo de la curva de permitividad. Existen dos transiciones de fase bien definidas, una ferroeléctrica-ferroeléctrica (hombro) correspondiente a una transición estructural ortorrómbica-tetragonal y una ferroeléctrica-paraeléctrica (pico) perteneciente a una transición (tetragonal-cúbica). Ahora bien, al agregar un

1% de La<sup>3+</sup> al sistema BZT005 se observa una sola transición correspondiente a una mezcla de fases, tendencia mantenida hasta llegar al 10 % del dopante donde vemos la aparición de dos máximos de permitividad. Uno representa la transición ferroeléctrica-ferroeléctrica, que suponemos corresponda a la transición ortorrómbica-tetragonal, y el otro máximo que se encuentra por encima de la temperatura de transición (385 K) puede corresponder a una transición estructural tetragonal-cúbica. Este fenómeno, nos obliga a plantearnos la necesidad de realizar un estudio detallado de Difracción de Rayos X con temperatura y de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), para corroborar dichos planteamientos.

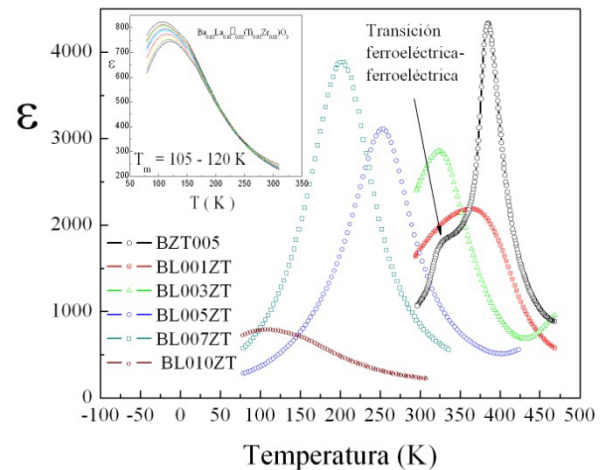


Figura 1. Gráficos de  $\epsilon$  vs  $T$  a 1 kHz del sistema BZT005 modificado con La<sup>3+</sup>.

La Tabla (I) muestra los valores de permitividad dieléctrica máxima  $\epsilon_{max}$ , temperatura a la cual se alcanza dicho máximo  $T_{\epsilon_{max}}$ , máximo de tangente de pérdidas dieléctricas  $\tan(\delta)$  y temperatura para la que ocurre el mismo  $T_{(\tan(\delta))}$  a la frecuencia de 1 KHz.

| Tabla I                                                                                                                              |                  |                          |                |                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------|----------------|--------------------------|
| Propiedades dieléctricas para el sistema Ba <sub>1-3x/2</sub> La <sub>x</sub> (Ti <sub>0.95</sub> Zr <sub>0.05</sub> )O <sub>3</sub> |                  |                          |                |                          |
| Composición                                                                                                                          | $\epsilon_{max}$ | $T_{\epsilon_{max}}$ (K) | $\tan(\delta)$ | $T_{(\tan(\delta))}$ (K) |
| BZT005                                                                                                                               | 4333             | 385.4                    | 0.033          | 311.2                    |
| BL001ZT                                                                                                                              | 2185             | 364.5                    | 0.021          | 296.7                    |
| BL003ZT                                                                                                                              | 2856             | 324.4                    | 0.014          | 295.2                    |
| BL005ZT                                                                                                                              | 3111             | 252.9                    | 0.064          | 147.9                    |
| BL007ZT                                                                                                                              | 3889             | 201.9                    | 0.063          | 124.2                    |
| BL010ZT                                                                                                                              | 806              | 107.7                    | 0.013          | 149.3                    |

Al analizar los gráficos de  $\epsilon$  vs  $T$  en la Fig. 1 y los valores recogidos en la Tabla I, vemos que existe un corrimiento de la temperatura de transición hacia las bajas temperaturas con el aumento del contenido de La<sup>3+</sup> en la muestra. La permitividad máxima  $\epsilon_{max}$  va creciendo con el aumento del contenido de La<sup>3+</sup> hasta un 7 %, valor a partir del cual decae abruptamente como se observa en el sistema BL010ZT donde este parámetro es mucho menor que en las muestras anteriores. Dicho

resultado nos puede estar indicando la presencia de un límite de solubilidad, hecho corroborado en trabajos recientes [3] donde la formación de la estructura perovskita sin impurezas para el sistema  $(\text{Ba}_{1-y}\text{La}_{2y/3})\text{Zr}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_3$  solo es posible para concentraciones de La por debajo del 10%. Si dichas impurezas fuesen fases no ferroeléctricas pudieran ser las causantes del decaimiento en los valores de la permitividad dieléctrica para el sistema BL010ZT.

La Fig. 2 (véase final) muestra las curvas de  $\epsilon$ ,  $\tan(\delta)$  vs  $T$  vs  $f$  del BZT005. Como se puede apreciar en dicha figura, el sistema  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  no presenta relajación dieléctrica al no existir un corrimiento de  $T_{\epsilon_{\max}}$  con respecto a la frecuencia. A pesar de que existe un desorden por la sustitución catiónica, este no es suficiente para romper el ordenamiento de largo alcance impuesto por el campo eléctrico [12]. Las regiones paraeléctricas que persisten a temperaturas menores que  $T_c$  (temperatura de Curie o de transición) producto del carácter complejo de la composición son inestables alcanzando rápidamente el estado ferroeléctrico. Este comportamiento ha sido reportado en la literatura para sistemas BZT con bajos porcentajes de circonio [13]. Se plantea que el  $\text{Zr}^{4+}$  en bajas concentraciones  $x < 15\%$  no cambia el carácter ferroeléctrico normal del  $\text{BaTiO}_3$  [14].

De la Fig. 3 a la 7 (véase final) se muestran las curvas de  $\epsilon$ ,  $\tan(\delta)$  vs  $T$  vs  $f$  de sistema BZT modificado con  $\text{La}^{3+}$ .

En la Fig. 3 observamos que con el 1% de  $\text{La}^{3+}$  las curvas de  $\epsilon$  vs  $T$  vs  $f$  se anchanan lo cual nos indica que estamos en presencia de un comportamiento ferroeléctrico relajador [15]. En los ferroeléctricos normales la transición desde el estado ferroeléctrico hacia el paraeléctrico se caracteriza por presentar máximos de permitividad bien definidos con la temperatura, observándose un pico estrecho en dichas curvas (ver sistema BZT005 Fig. 1), no siendo así para los sistemas relajadores donde la temperatura para la cual se obtiene el máximo de permitividad dieléctrica real no se define claramente, mostrando picos anchos en este comportamiento, razón por la cual se les llamó en un inicio sistemas con transición de fase difusa (TFD) [16]. Este es un resultado interesante porque vemos que un bajo nivel de impurificación con  $\text{La}^{3+}$  es capaz de introducir un cambio tal en la estructura del  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  que se produce una dispersión con la frecuencia. Este fenómeno de relajación está asociado a la formación de nanorregiones polares con un momento dipolar distribuido aleatoriamente [17]. Por tanto podemos inferir que a medida que el  $\text{La}^{3+}$  se introduce en la estructura del BZT005 el mismo contribuye a la formación de nanorregiones polares. Además, existe una fusión de los máximos asociados a las transiciones de fase ortorrómbica-tetragonal y tetragonal-cúbica, con un corrimiento del pico hacia las altas temperaturas a medida que aumenta la frecuencia, comportamiento típico en los sistemas relajadores [4, 5, 18-24].

Ahora bien, las Fig. 4, 5, 6 y 7 muestran que con el incremento del contenido de  $\text{La}^{3+}$  existe una tendencia a la disminución en

el ancho de los picos de permitividad dieléctrica y un aumento del fenómeno de la relajación. La Tabla II expone los resultados obtenidos para las temperaturas pertenecientes a los máximos de permitividad a las frecuencias de 100 Hz y 1 MHz para todos los sistemas así como la diferencia entre las mismas.

Esto nos hace pensar que el aumento de  $\text{La}^{3+}$  favorece el carácter relajador del sistema, o sea se favorece formación de nanoregiones polares responsables de este fenómeno. Dicho resultado se encuentra en completa concordancia con la literatura donde se plantea que al impurificar sistemas cerámicos como el  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8-x/4}\text{O}_3$  donde (Ln = La, Sm, Eu, Dy, Y) pertenecientes a las tierras raras, estas pueden inducir la ocurrencia del comportamiento ferroeléctrico relajador [24].

| Composición | $T_{\epsilon_{\max}}$ (K) 100 Hz | $T_{\epsilon_{\max}}$ (K) 1 MHz | $\Delta T$ (1 MHz–100 Hz) |
|-------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| BZT005      | 385.4                            | 385.4                           | 0                         |
| BL001ZT     | 364.5                            | 369.3                           | 5.2                       |
| BL003ZT     | 324.4                            | 326.2                           | 3.0                       |
| BL005ZT     | 252.9                            | 257.0                           | 4.5                       |
| BL007ZT     | 201.9                            | 207.6                           | 6.3                       |
| BL010ZT     | 107.7                            | 120.4                           | 15.2                      |

También es conocido que cerámicas de  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  con  $x > 20\%$  presentan este carácter relajador donde con el incremento de la frecuencia la permitividad dieléctrica  $\epsilon$  disminuye y la temperatura ( $T_m$ ) correspondiente al máximo de permitividad dieléctrica se desplaza hacia las altas temperaturas mientras que la temperatura de los máximos de pérdidas dieléctricas incrementa al igual que los picos de pérdidas aumentan con la frecuencia [17, 23, 24].

Como planteamos anteriormente de las Figs. 3 - 7 se puede observar una leve dispersión con la frecuencia, este efecto se hace más notable para el sistema BL010ZT asemejándose al comportamiento de un ferroeléctrico relajador típico [14]. No obstante, se ha podido ver que la incorporación de  $\text{La}^{3+}$  ha favorecido el aumento de los valores de permitividad dieléctrica hasta llegar al 10% de  $\text{La}^{3+}$  para el cual decae la permitividad. Esto nos hace pensar que el impurificante puede contribuir de manera constructiva al aumento en la permitividad hasta un determinado por ciento, mientras que por encima del mismo la incorporación es destructiva por lo que decaen dichos valores. Como señalamos anteriormente, el  $\text{La}^{3+}$  pudiera presentar un límite de solubilidad, hecho que imposibilitaría su total inclusión en la estructura para una concentración por encima del 10 %, pues pudieran formarse fases no ferroeléctricas que deprimieran la permitividad dieléctrica del material. Esta problemática es estudiada actualmente y en próximo trabajo serán presentados los resultados del análisis.

Los valores obtenidos para las pérdidas dieléctricas son bajos para todo el rango de composición estudiado. Esta característica es deseable en aplicaciones tales como el

desarrollo de capacitores o memorias (DRAM).

## CONCLUSIONES

Se logró obtener por el método cerámico convencional muestras policristalinas del sistema  $\text{Ba}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{(Zr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{)}\text{O}_3$ . La fusión de los máximos de permitividad para los sistemas modificados con lantano revela la posible existencia de una mezcla de fases. El Análisis Termoelectrico como técnica de caracterización dieléctrica reveló la presencia de transiciones de fase estructurales y la tendencia hacia un comportamiento relajador inducido por la impurificación con  $\text{La}^{3+}$ . Se observó que el sistema BZT pudiera presentar un límite de solubilidad para la inclusión del  $\text{La}^{3+}$  al 10% en la estructura perovskita, hecho atribuible al decaimiento en las propiedades dieléctricas del sistema. Suponemos que hasta el 7% en concentración, el La se incluya en la estructura del BZT contribuyendo de manera constructiva al aumento de la permitividad dieléctrica del sistema. Una vez superado este límite y alcanzado el 10 %, el La pudiera segregarse como una fase no ferroeléctrica que deprime la permitividad dieléctrica del material, de aquí que disminuyan sus valores. En próximo trabajo expondremos los resultados del análisis por DRX de los sistemas estudiados.

El uso de modificantes como las tierras raras permite obtener valores de permitividad dieléctrica cercanos a los del sistema puro, pudiendo emplear dichos compuestos para desarrollar capacitores cerámicos de altas prestaciones y dispositivos de almacenamientos de datos.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración del Dr. Harvey Amorín por el apoyo brindado para la realización de las mediciones termoelectricas.

- 
- [1] Zhi Yu Ruyan Guo, and A. S. Bhalla, J. Appl. Phys. **88**, 1 (2000).  
[2] Chou et al., J. Appl. Phys. **102**, 084106 (2007).  
[3] C. Ostos et al., Solid State Sciences **11**, 1016 (2009).

- [4] X.G. Tang et al., Solid State Communications **136**, 89 (2005).  
[5] Q. X. Liu X.G.Tang, Y.P. Jiang, et al., J. Appl. Phys. **100**, 114105 (2006).  
[6] G. H. Haertling, J. Am. Ceram. Soc. **82**, 797 (1999).  
[7] T. Takenaka, H. Nagata, Journal of the European Ceramic Society **25**, 2693 (2005).  
[8] Shanming Ke, Huiqing Fan, Haitao Huang, Helen L. W. Chan, and Shuhui Yu, J. Appl. Phys. **104**, 034108 (2008).  
[9] Ph. Sciau, G. Calvarin, J. Ravez, Solid State Commun. **113**, 7782 (2000).  
[10] Z. Yu, A. Chen, R. Guo, and A. S. Bhalla, J. Appl. Phys. **92**, 2655 (2002).  
[11] V. V. Shvartsman, W. Kleemann, J. Dec, Z. K. Xu, and S. G. Ku, J. Appl. Phys. **99**, 124111 (2006).  
[12] L. A. Correo, "Síntesis y caracterización de la cerámica ferroeléctrica PST50/50 dopada con La y Nd", Tesis de Maestría, Guadalajara, México, (2007).  
[13] Z. Yu, C. A. R. G and S. Bhalla, J. Appl. Phys. **92**, 3 (2002).  
[14] A. Simon, J. Ravez and M. Maglione, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 963 (2004).  
[15] V. Bovtun, J. Petzelt, V. Porokhonskyy, S. Kamba and Y. Yakimenko, Journal of the European Ceramic Society **21** 1307 (2001).  
[16] O. García Zaldívar, "Estudio de las propiedades relajadoras de sistemas PLZT", Tesis para optar por el grado de Doctor en Ciencias Físicas, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE-UH), La Habana, Cuba, 2012.  
[17] A. S. Bhalla, A. Dixit, S. B. Majumder, R. S. Katiyar, Journal of Materials Science **41**, 8796 (2006).  
[18] X. L. Dong R. H. Liang, Y. Chen, et al., Ceram. Int. **33**, 957 (2007).  
[19] L. N. Gao J. W. Zhai, X. Yao, et al., Mater. Lett. **62**, 3198 (2008).  
[20] B. Jaffe W. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* (Academic, London, 1971).  
[21] A. Simon et al., J. Phys.: Condens. Matter **16**, 963 (2004).  
[22] T. Maiti, R. Guo, and A. S. Bhalla, J. Appl. Phys. **100**, 114109, (2006).  
[23] X. Chou, J. Zhai and Xi Yao, J. Am. Ceram. Soc. **90**, 27992801 (2007).  
[24] A. Quintana, "Influencias de la adición de  $\text{Mg}^{2+}$  en las propiedades ferroeléctricas del sistema BZT", Tesis de Maestría, Ciudad de La Habana, Cuba, (2009).

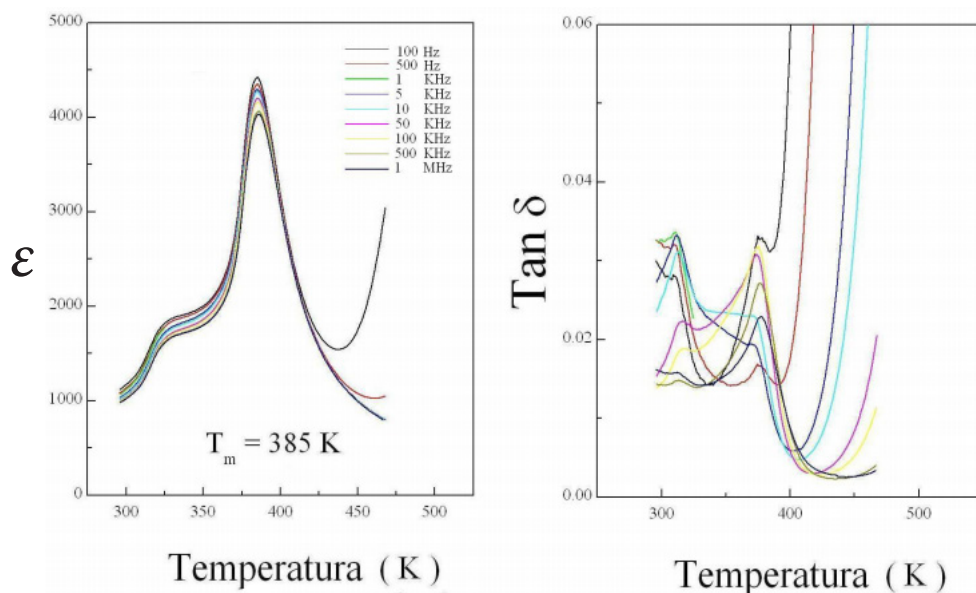


Figura 2. Gráfico de  $\epsilon$  y  $\tan(\delta)$  vs  $T$  para el sistema BZT005. Las frecuencias de mediciones fueron en todos los casos 0.1 kHz, 0.5 kHz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 50 kHz, 100 kHz, 500 kHz y 1 MHz.

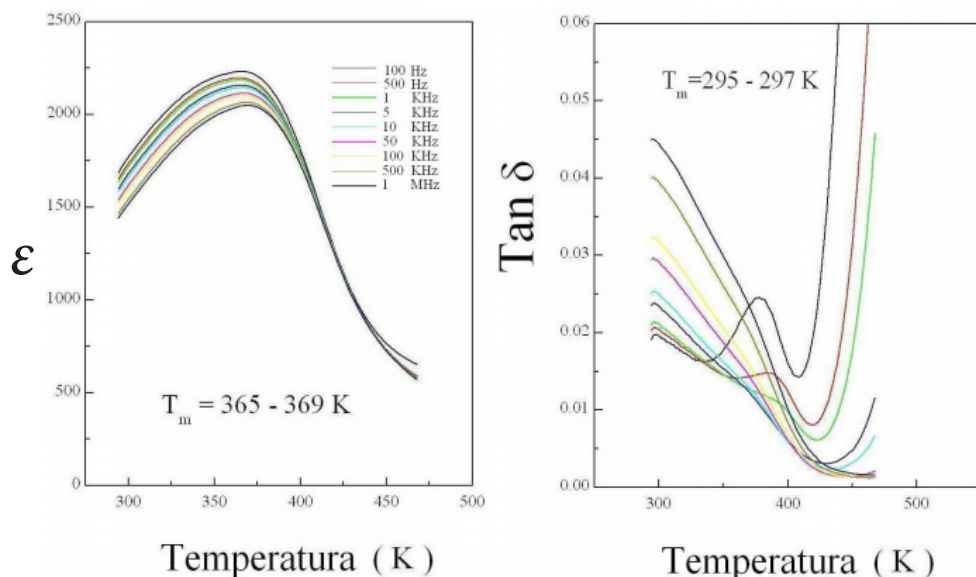
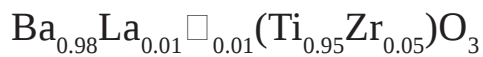


Figura 3. Gráfico de  $\epsilon$  y  $\tan(\delta)$  vs  $T$  para el sistema BL001ZT. Las frecuencias de mediciones fueron en todos los casos 0.1 kHz, 0.5 kHz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 50 kHz, 100 kHz, 500 kHz y 1 MHz.

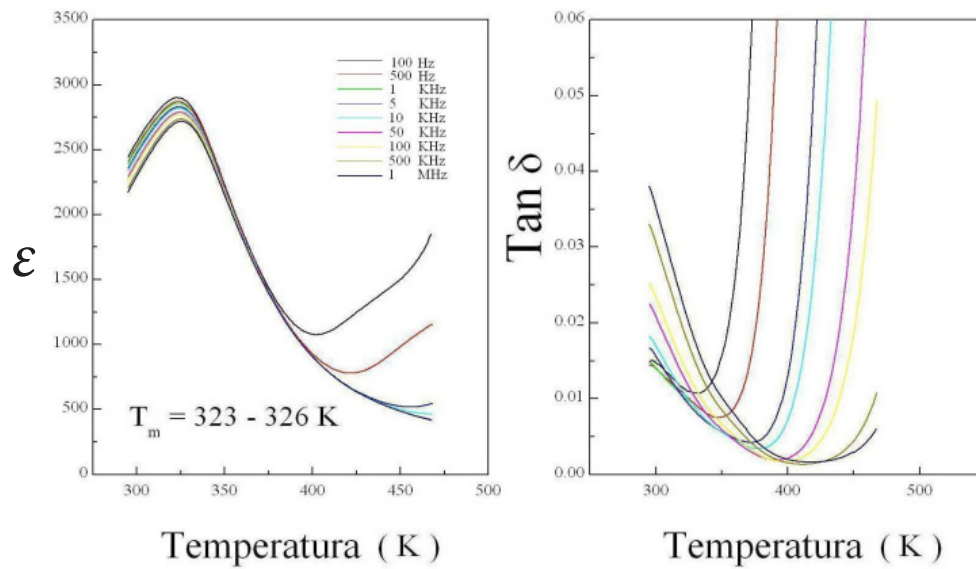
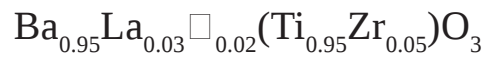


Figura 4. Gráfico de  $\epsilon$  y  $\text{Tan } (\delta)$  vs  $T$  para el sistema BL003ZT. Las frecuencias de mediciones fueron en todos los casos 0.1 kHz, 0.5 kHz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 50 kHz, 100 kHz, 500 kHz y 1 MHz.

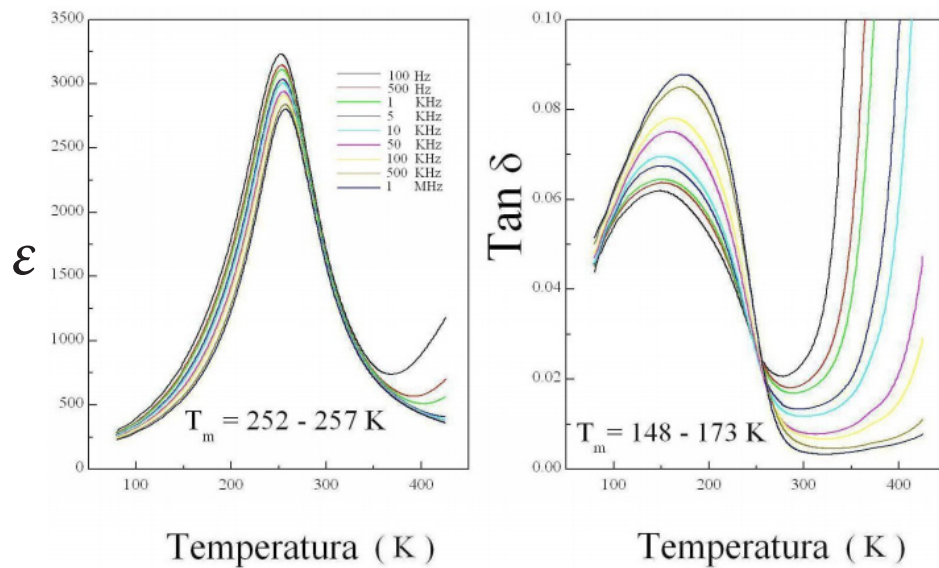
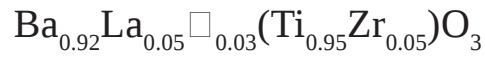


Figura 5. Gráfico de  $\epsilon$  y  $\text{Tan } (\delta)$  vs  $T$  para el sistema BL003ZT. Las frecuencias de mediciones fueron en todos los casos 0.1 kHz, 0.5 kHz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 50 kHz, 100 kHz, 500 kHz y 1 MHz.

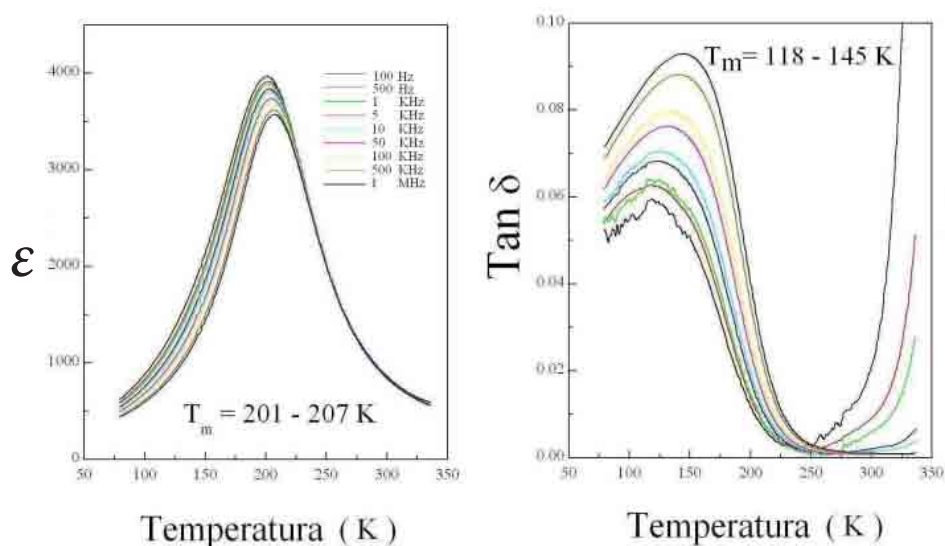
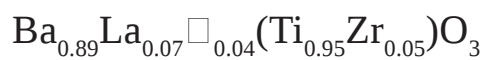


Figura 6. Gráfico de  $\varepsilon$  y  $\text{Tan } \delta$  vs  $T$  para el sistema BL007ZT. Las frecuencias de mediciones fueron en todos los casos 0.1 kHz, 0.5 kHz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 50 kHz, 100 kHz, 500 kHz y 1 MHz.

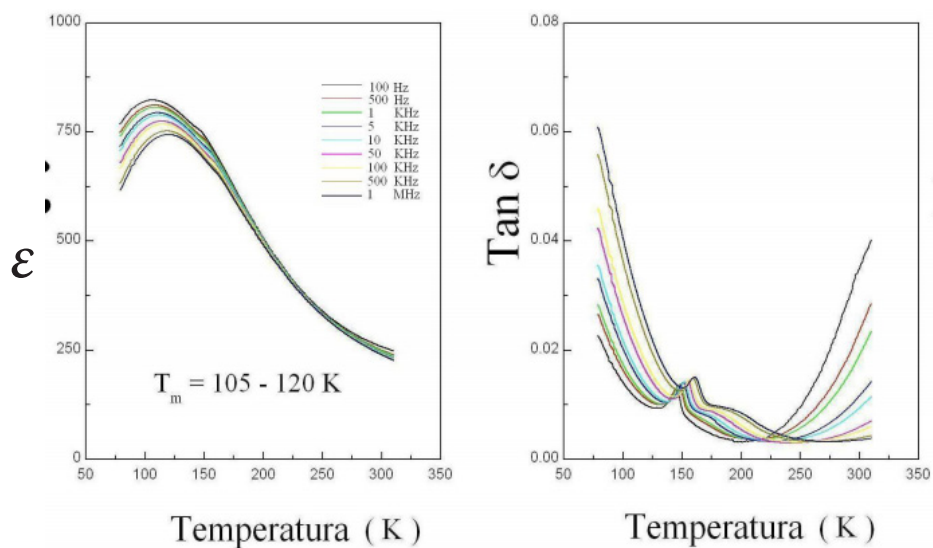
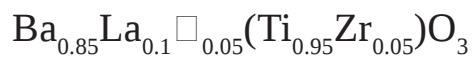


Figura 7. Gráfico de  $\varepsilon$  y  $\text{Tan } \delta$  vs  $T$  para el sistema BL010ZT. Las frecuencias de mediciones fueron en todos los casos 0.1 kHz, 0.5 kHz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 50 kHz, 100 kHz, 500 kHz y 1 MHz.

# ORIGEN FRACTAL DE LA ECUACIÓN DE GOMPERTZ

## FRACTAL ORIGIN OF THE GOMPERTZ EQUATION

E. IZQUIERDO-KULICH<sup>†</sup>, O. REGALADO Y J. M. NIETO-VILLAR

Departamento de Química-Física, Cátedra Química M.V. Lomonosov, Facultad de Química y Grupo de Sistemas Complejos H. Poincaré, Facultad de Física, Universidad de La Habana, La Habana 10400 Cuba. elenaik@fq.uh.cu<sup>†</sup>

<sup>†</sup> autor para la correspondencia.

(Recibido 30/1/2013; Aceptado 30/4/2013)

**PACS:** Cell theory and modeling of, 87.17.Aa; Cancer, 87.19.xj; Fractals nonlinear dynamics, 05.45.Df; Stochastic models in biological physics, 87.10.Mn.

La ecuación de Gompertz ha sido paradigmática para describir el crecimiento tumoral y el empleo de terapias [1,2]. Las constantes de dicha ecuación son ajustadas empíricamente de acuerdo al tipo de tumor que se describe, pero aún sigue siendo una incógnita el sentido físico de las mismas. Trabajos recientes han postulado la existencia de un carácter dual, fractal y estocástico, de la ecuación de Gompertz [3,4].

El objetivo de esta comunicación es mostrar que las constantes de la ecuación de Gompertz están relacionadas con la morfología de los tumores, específicamente con el carácter fractal de los mismos.

Para obtener el modelo se establecen las siguientes consideraciones *a priori*: (1) el patrón celular del tumor se visualiza en 2D (Fig. 1), con una morfología aproximadamente circular y un contorno rugoso, donde el interior de este patrón se describe a través de la dimensión fractal  $D_f$ , y las irregularidades del contorno mediante la dimensión fractal  $d_f$ , donde  $D_f$  y  $d_f$  son invariantes en el tiempo y  $D_f > d_f$ ; (2) el número total de células  $n$  del tumor se incrementa con el tiempo a medida que, simultáneamente, se incrementa su tamaño. Sin embargo, en el interior del tumor y lejos de la interfase con el hospedero, debido a la competencia por el espacio, el número promedio de células permanece constante, de tal forma que el incremento en el número total de células se debe a la proliferación de las células que se encuentran en el contorno; (3) la velocidad  $v_m$  asociada al incremento en  $n$  se supone proporcional al número de células  $m$  en la interface,  $v_m = u_1 m$ , donde  $u_1$  es la constante de velocidad de mitosis, y (4) la velocidad  $v_a$  de disminución de  $n$  debido a la apoptosis se supone  $v_a = u_2 n$ , donde  $u_2$  es la constante de velocidad de apoptosis. A partir de estas consideraciones, el comportamiento de  $n$  en el tiempo se describe a través de la ecuación diferencial *ad hoc*:

$$\frac{dn}{dt} = u_1 m - u_2 n \quad (1)$$

$$n(0) = n_0$$

El número  $m$  de células en la interface es proporcional a la longitud total del contorno, el cual tiene un carácter fractal, de tal manera que  $m = k_1 r^{d_f}$ , mientras que el número de células  $n$  depende de la dimensión fractal del patrón celular a través de la relación  $n = k_2 r^{D_f}$ , donde  $k_1$  y  $k_2$  son constantes morfológicas relacionadas con la magnificación de la imagen;  $r$  es el radio promedio del tumor. Por lo tanto, es posible escribir la formula (1) de la forma:

$$\frac{dn}{dt} = U_1 n^\theta - u_2 n, \quad (2)$$

$$n(0) = n_0$$

donde  $U_1 = u_1 k_1 / k_2^\theta$  y  $\theta = d_f / D_f$ . La ecuación diferencial (2) describe el comportamiento temporal de  $n$  en función del parámetro morfológico  $\theta$  y las constantes de velocidad de mitosis  $u_1$  y de apoptosis  $u_2$  en la interface del tumor.

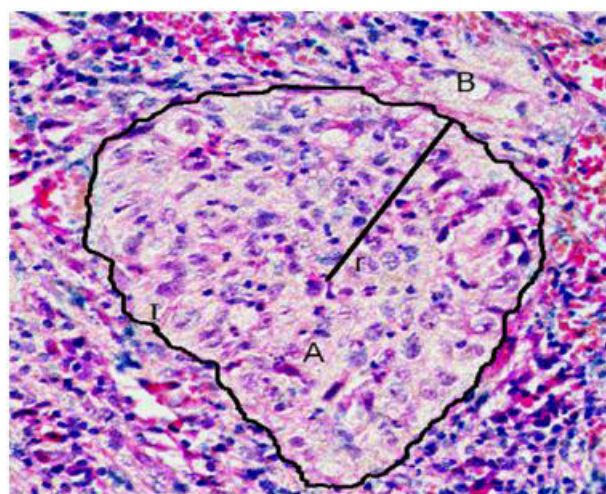


Figura 1. Imagen histopatológica del tumor: A patrón celular, B contorno rugoso,  $r$  radio promedio.

En un trabajo anterior [5] hemos demostrado que el carácter fractal del contorno puede ser explicado como una manifestación de las fluctuaciones internas, resultado del

carácter estocástico de los procesos de mitosis y apoptosis que ocurren a nivel de las células individuales, de tal forma que al aplicar el formalismo estocástico basado en la ecuación maestra, se obtuvo que existe una relación entre  $d_f$  y el cociente dinámico  $k_c = U_1/u_2$ , tal que:

$$d_f = 1.5 \frac{k_c - 1}{1.5k_c - 1}. \quad (3)$$

La ecuación diferencial (2) puede ser reescrita de la forma:

$$\frac{d \ln n}{dt} = u_2 \left[ \left( \frac{n_{ss}}{n} \right)^{1-\theta} - 1 \right], \quad (4)$$

donde  $n_{ss}$  es el valor en el estado estacionario, tal que,  $n_{ss} = (u_2/U_1)^{1/\theta-1}$ . Si se toma en cuenta la propiedad de los logaritmos:

$$\ln x = \lim_{s \rightarrow \infty} s \left( x^{\frac{1}{s}} - 1 \right) \approx s \left( x^{\frac{1}{s}} - 1 \right). \quad (5)$$

Si tenemos en cuenta que  $1/s = 1 - \theta$ , cuando  $s \rightarrow \infty$ , entonces  $\theta \rightarrow 1$ , lo que implica que la ecuación (5) es válida cuando  $\theta$  está próximo a la unidad, lo cual resulta razonable, ya que experimentalmente se sabe que  $d_f < D_f$  por lo cual, la ecuación (4) se puede escribir como:

$$\frac{d \ln n}{dt} = u_2 (\theta - 1) \ln \left( \frac{n}{n_{ss}} \right), \quad (6)$$

$$\ln(n)_{t=0} = 0 \quad n(0) = 1$$

La ecuación (6) tiene como ventaja que permite obtener a partir de esta una solución analítica aproximada de la ecuación (4), donde los errores disminuyen en la medida que  $n \rightarrow n_{ss}$  y  $\theta \rightarrow 1$ .

La solución exacta de la ecuación (6), considerando que para tiempo igual a cero el número de células totales es igual a 1 es:

$$n = \exp \left( \frac{b}{a} (1 - \exp(-at)) \right), \quad (7)$$

donde  $a$  y  $b$  son las constantes de la ecuación de Gompertz. De (7) se observa como las constantes empíricas  $a$  y  $b$  están relacionadas con la morfología del tumor,  $D_f$  y  $d_f$  respectivamente, tal que:

$$a = u_2 (1 - \theta) = u_2 \left( 1 - \frac{d_f}{D_f} \right), \quad (8)$$

$$b = u_2 \ln \left( \frac{U_1}{u_2} \right) = u_2 \ln \left( \frac{\frac{3}{2} d_f - 1}{d_f - 1} \right);$$

A partir de la ecuaciones (8), (7), (3) y (2), y teniendo en cuenta valores empíricos de las constantes  $a$  y  $b$  reportadas en

la literatura [3] para diferentes tipos de tumores, fue posible estimar  $D_f$ ,  $d_f$ ,  $u_2$  y  $U_1$ , según se muestra en la tabla I.

| Tabla I<br>Dimensión fractal $d_f$ del contorno, dimensión fractal $D_f$ del patrón celular, y constantes dinámicas calculadas a partir de los parámetros de Gompertz reportados para diferentes tumores |                    |                    |       |       |                |              |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|-------|-------|----------------|--------------|
| Tumor                                                                                                                                                                                                    | $a [d^{-1}]^{(c)}$ | $b [d^{-1}]^{(c)}$ | $d_f$ | $D_f$ | $U_1 [d^{-1}]$ | $a [d^{-1}]$ |
| ratones                                                                                                                                                                                                  |                    |                    |       |       |                |              |
| MC1M                                                                                                                                                                                                     | 0,352              | 2,85               | 1,26  | 1,30  | 13,02          | 10,08        |
| Ehrlich                                                                                                                                                                                                  | 0,216              | 1,872              | 1,26  | 1,30  | 8,4            | 6,47         |
| Krebs                                                                                                                                                                                                    | 0,41               | 5,25               | 1,25  | 1,27  | 22,07          | 16,64        |
| E14-low                                                                                                                                                                                                  | 0,455              | 4,957              | 1,25  | 1,28  | 21,28          | 16,16        |
| E14-high                                                                                                                                                                                                 | 0,551              | 4,12               | 1,26  | 1,30  | 18,11          | 13,95        |
| DBA                                                                                                                                                                                                      | 0,572              | 6,633              | 1,24  | 1,28  | 27,43          | 20,57        |
| E0771                                                                                                                                                                                                    | 0,063              | 0,666              | 1,25  | 1,28  | 2,84           | 2,15         |
| osteosar                                                                                                                                                                                                 | 0,023              | 0,147              | 1,37  | 1,39  | 1,43           | 1,28         |
| 6c3HEDL                                                                                                                                                                                                  | 0,277              | 1,495              | 1,26  | 1,31  | 6,73           | 5,19         |
| 6c3HEDH                                                                                                                                                                                                  | 0,29               | 0,959              | 1,26  | 1,37  | 4,35           | 3,36         |
| ratas                                                                                                                                                                                                    |                    |                    |       |       |                |              |
| R3a7                                                                                                                                                                                                     | 0,124              | 1,28               | 1,26  | 1,29  | 5,77           | 4,45         |
| W12a7                                                                                                                                                                                                    | 0,02               | 0,342              | 1,25  | 1,27  | 1,44           | 1,08         |
| W10a6                                                                                                                                                                                                    | 0,039              | 0,362              | 1,25  | 1,28  | 1,61           | 1,23         |
| R4C4                                                                                                                                                                                                     | 0,078              | 0,54               | 1,27  | 1,31  | 2,58           | 2,02         |
| a7R3                                                                                                                                                                                                     | 0,063              | 0,737              | 1,27  | 1,29  | 3,52           | 2,76         |
| Flex.-job.                                                                                                                                                                                               | 0,048              | 0,394              | 1,26  | 1,30  | 1,78           | 1,38         |
| W26b1                                                                                                                                                                                                    | 0,022              | 0,22               | 1,34  | 1,36  | 1,67           | 1,45         |
| (c) Referencia [3]                                                                                                                                                                                       |                    |                    |       |       |                |              |

El formalismo desarrollado permite conociendo las constantes de la ecuación de Gompertz estimar los parámetros morfológicos de un tumor,  $D_f$  y  $d_f$ , o conociendo estos últimos estimar estas constantes. Se recomienda que en trabajos futuros se comparen los resultados morfológicos predichos por el formalismo desarrollado con los experimentales, que para los casos tratados en este trabajo no se encontraban reportados.

Estos resultados constituyen un punto de partida de cara a perfeccionar las terapias, así como el diagnóstico.

Agradecemos a la Dra. Margarita Amigó de Quesada y el MSc. Oscar Casanella Sinclair del INOR. El trabajo fue parcialmente financiado por el MICS y Geo Estratos S.A. de México. A los árbitros anónimos por su esfuerzo, dedicación y las recomendaciones emitidas.

- [1] A. K. Laird, Br. J. of Cancer **18**, 490 (1964).
- [2] L. Norton, Oncologist **10**, 370 (2005).
- [3] P. Waliszewski y J. Konarski, Chaos, Solitons and Fractals **16**, 665 (2003).
- [4] E. Izquierdo-Kulich y J. M. Nieto-Villar, Mathematical Biosciences and Engineering **5**, 299 (2008).
- [5] E. Izquierdo-Kulich, M. Amigó de Quesada, C. M. Pérez-Amor, M. López Texeira y J. M. Nieto-Villar, Mathematical Biosciences and Engineering **6**, 547 (2009).

# RESONANCIA MAGNÉTICA UNILATERAL

## UNILATERAL MAGNETIC RESONANCE

J. C. GARCÍA

Centro de Biofísica Médica, Universidad de Oriente, Cuba. [juan.garcia@cbiomed.cu](mailto:juan.garcia@cbiomed.cu)

(Recibido 20/2/2013; Aceptado 20/3/2013)

En solo unas décadas la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se ha convertido en una herramienta importante en casi todas las áreas del desarrollo humano. En este contexto, la Resonancia Magnética Unilateral (RMU) ha emergido en años recientes como una técnica novedosa para explorar muestras de tamaño arbitrario. En RMU el experimento tiene lugar en un lado del imán, lo cual implica campos magnéticos inhomogéneos. Varias aplicaciones han sido desarrolladas en campos como la exploración petrolera, caracterización de productos alimenticios, biomedicina, análisis de materiales, preservación de obras de arte e investigaciones de suelos y plantas. Sin embargo, debido a las ventajas y posibilidades del método, nuevas aplicaciones continúan desarrollándose. El presente trabajo introduce las particularidades de la RMN en campos inhomogéneos y hace una revisión de los trabajos más importantes realizados hasta el momento en RMU. Se describen las propuestas de imanes presentadas y algunas de las aplicaciones desarrolladas.

In just a few decades Nuclear Magnetic Resonance (NMR) has become an important tool in almost all areas of human development. In this context, Unilateral Magnetic Resonance (UMR) has emerged in recent years as a powerful technique to explore samples of arbitrary size. In UMR the desired magnetic field is generated in a remote volume outside the magnet, which means inhomogeneous magnetic field. New magnet designs have been developed and applied in diverse fields such as down-hole oil well logging, characterization of food products, medical applications, material analysis, artwork preservation and investigation of plants and soils. Nevertheless, because of the advantages and capabilities of this method, new applications are continually being developed. This work introduces the particularities of NMR in inhomogeneous fields and makes a review of the most important works developed in UMR. Magnet approaches and new applications are discussed.

**PACS:** Generation of magnetic field, 07.55.Dd; Magnetostatic devices, 85.70.Ec; Instrumentation for Magnetic Resonance Imaging, 87.61.Ff.

### INTRODUCCIÓN

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) como fenómeno físico ha sido tratada con amplitud en muchos textos [1, 2]. Para los propósitos de este trabajo debe recordarse que solo aquellos núcleos con momento magnético no nulo pueden emplearse para el experimento de RMN. Existe una gran cantidad de elementos químicos con isótopos que poseen esta propiedad. En lo adelante, todos los análisis serán referidos al hidrógeno ( $^1\text{H}$ ) por ser, debido a su abundancia en la naturaleza y su elevada razón giromagnética ( $\gamma = 2.675 \times 10^8 \text{ rad/s/T}$ ), el más empleado.

En presencia de un campo magnético externo, los momentos magnéticos de los núcleos se orientan de forma paralela o antiparalela con respecto a la orientación del campo magnético. El hecho de que los núcleos posean también momento angular impide un perfecto alineamiento. En lugar de esto, ocurre un movimiento de precesión alrededor de la dirección del campo estático a una frecuencia  $\omega_0$  conocida como frecuencia de Larmor.

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (1)$$

Para el hidrógeno la resultante de la combinación de los momentos magnéticos de las poblaciones paralelas y antiparalelas se conoce como momento magnético neto o magnetización. El experimento básico de RMN consiste en desplazar esta magnetización un ángulo determinado a partir

de su posición de equilibrio (como referencia siempre en el eje  $z$ ) empleando campos de radiofrecuencia (RF) de frecuencia igual a la frecuencia de Larmor y observar, con una antena situada en el plano transversal ( $xy$ ), la señal liberada por la muestra durante el retorno de la magnetización a su posición de equilibrio. Dicha señal puede aparecer en forma de una señal de inducción libre (SIL), después de un pulso de RF, o un eco cuando más de un pulso es aplicado.

El retorno de la magnetización a su posición de equilibrio está caracterizado por el tiempo de relajación longitudinal ( $T_1$ ) que está determinado por las interacciones espín-retículo dentro de la muestra. La pérdida de coherencia irreversible en el plano transversal está caracterizado por el tiempo de relajación  $T_2$  determinado por las interacciones espín-espín. El tiempo de relajación  $T_2^*$ , además de la pérdida de coherencia debido a  $T_2$ , incluye los efectos de las inhomogeneidades del campo magnético estático  $B_0$  que en general pueden ser revertidos.

Normalmente el experimento de RMN requiere de campos magnéticos de alta homogeneidad. De ahí que generalmente los experimentos se realicen en imanes cerrados o semicerrados, donde las condiciones de simetría permiten obtener las altas homogeneidades requeridas. Sin embargo, estas condiciones imponen restricciones que limitan el empleo de la tecnología en algunos casos. Por ejemplo, el hecho de que los imanes sean cerrados limita en tamaño de la muestra que puede ser estudiada. De forma general los imanes son de gran tamaño y

requieren condiciones específicas que garanticen la estabilidad temporal de los mismos, ello implica una muy baja portabilidad de estos equipos. Finalmente, el costo de los imanes empleados en sistemas con campos homogéneos es alto y en general determina el alto precio de los equipos.

La RMN de campos homogéneos tiene además limitaciones tecnológicas que la afectan en el estudio de sólidos. Los cortos tiempos de relajación  $T_2$  en este tipo de muestras limitan el tiempo de adquisición y por tanto imponen la necesidad de grandes intensidades de gradientes de campo magnético para mantener resoluciones aceptables en las imágenes. Estos gradientes de campo deben ser, además, conmutados en tiempos muy cortos, lo cual resulta una exigencia muy alta para los generadores.

Solucionar muchas de las limitaciones anteriores implica renunciar a las bondades de los imanes cerrados y desarrollar el experimento empleando campos magnéticos inhomogéneos.

### RMN EN CAMPOS INHOMOGÉNEOS

Para analizar las particularidades de la RMN en campos inhomogéneos es necesario analizar el comportamiento de la magnetización durante la excitación de RF. La Fig. 1 muestra un diagrama descriptivo de este proceso en un sistema de coordenadas rotatorio con frecuencia de rotación igual a la de excitación. En este caso, los espines con frecuencia de precesión  $\omega_x$  continuarían rotando, aún en el sistema rotatorio, a una frecuencia  $\Delta\omega_0 = \omega_x - \omega_0$  que puede ser interpretada como la presencia de un campo estático  $\Delta B_0$ .

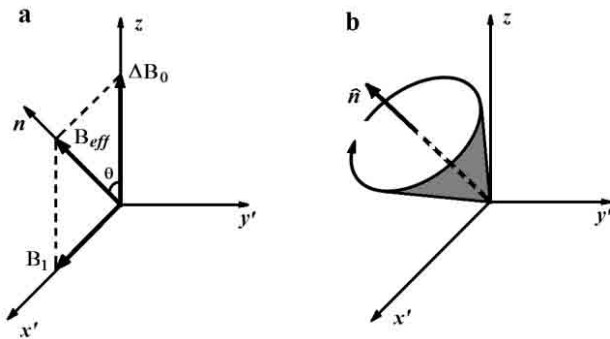


Figura 1: Comportamiento de la magnetización durante una excitación fuera de resonancia.

Durante la excitación, la presencia de los campos  $B_1$  de RF y  $\Delta B_0$  producen un campo magnético  $B_{eff}$  en la dirección del vector normalizado  $\hat{n}$ . Por lo tanto, la magnetización rotará alrededor de  $\hat{n}$  en lugar de hacerlo alrededor del eje  $x'$  como sucede en campos homogéneos ( $\Delta B_0 = 0$ ). La frecuencia de rotación en este caso está dada por la ecuación (2) y el ángulo de inclinación  $\theta$  por la ecuación (3).

$$\omega_{eff} = \sqrt{\Delta\omega_0^2 + \omega_1^2} \quad (2)$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{\omega_1}{\Delta\omega_0}\right) \quad (3)$$

Las primeras consecuencias de este comportamiento están relacionadas, precisamente, con la excitación. Resulta difícil establecer con precisión los valores óptimos de la potencia de RF para obtener, por ejemplo, un ángulo de inclinación de la magnetización de  $90^\circ$ . El criterio de maximizar la señal, aplicado en campos homogéneos, no resulta útil en este caso pues la máxima señal no necesariamente se obtiene para  $90^\circ$  [3]. Para solucionar esta dificultad Bain y Randall [4] propusieron una idea basada en el patrón de oscilación de los ecos al inicio de la caída exponencial en una secuencia multipulso.

Debe también tenerse en cuenta que, debido a las inhomogeneidades de  $B_0$ , todo pulso de RF aplicado es selectivo pues solo una parte de la muestra es excitada. El volumen a excitar depende del ancho del pulso empleado. Esto complica el proceso de ajuste de la potencia aplicada si la misma se realiza variando el ancho de los pulsos, cosa que ocurre comúnmente pues de forma general se sitúa la potencia en su valor máximo para minimizar los anchos de pulso. Igualmente se hace más complicado el proceso de optimización de las antenas de RF pues no resulta obvia la elección del factor de calidad (Q) de las mismas. Factores de calidad altos, como los empleados en campos homogéneos, implican una reducción del volumen a estudiar. En otras palabras, resulta difícil encontrar el equilibrio entre ganancia de señal por incremento de Q y pérdida por disminución del volumen efectivo bajo estudio.

Otra consecuencia importante aparece en secuencias multipulsos, como CPMG [5], utilizadas para la medición de los tiempos de relajación  $T_2$ . En este caso, aparece una oscilación en los primeros ecos que luego tiende a una exponencial decreciente con constante de caída  $1/T_{2eff}$  en lugar de  $1/T_2$  como ocurre en campos homogéneos. Esto, así como la obtención de la Ec. (4) ha sido bien explicado por Hurliman en [6].

$$\frac{1}{T_{2eff}} = \frac{1}{T_2} + \langle n_z^2 \rangle \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4)$$

Lo anterior significa que aun sin considerar los efectos de la difusión, que son importantes dada la inhomogeneidad del campo estático  $B_0$ , el  $T_2$  medido posee una contribución de  $T_1$ . La magnitud de dicha contribución depende de cuan diferentes son los  $T_1$  y  $T_2$  de la muestra y del factor  $\langle n_z^2 \rangle$  que no es más que el promedio de los cuadrados de las componentes  $z$  de los ejes de rotación  $\hat{n}$ , lo cual depende de la inhomogeneidad del campo estático a través de las Ec. (2) y (3).

En las mediciones de difusión debe tenerse en cuenta que la excitación fuera de resonancia provoca la aparición de múltiples vías de coherencia del sistema de espines y por tanto contribuciones de muchos ecos a la señal obtenida. Hurliman [7] ha dado una buena descripción de este proceso mostrando que los ecos resultantes de cada vía de coherencia poseen diferentes sensibilidades a los efectos de la difusión. Esto complica el análisis de la señal resultante y la determinación de los coeficientes de difusión. Hurliman también ha sugerido el empleo de los ciclos de fase para seleccionar vías de coherencia específicas como

forma de superar esta dificultad, en especial uno de 16 pasos que permite aislar solamente las contribuciones de los ecos estimulados. Esta propuesta no permite la medición directa de los coeficientes de difusión al eliminar el eco directo y por tanto la referencia necesaria para la determinación del mismo. Sin embargo, García *et al.* [8] han demostrado que, aún en este caso, la misma puede ser empleada con solo pequeños cambios en las expresiones matemáticas y la metodología de medición.

En general, todas las dificultades propias del trabajo en campos inhomogéneos han sido explicadas y superadas. Ello ha permitido la realización de estudios de relajación, difusión, imágenes e incluso espectroscopia en diferentes aplicaciones, aunque en general los estudios de relajación y difusión son los más empleados. En este sentido se han desarrollado nuevos algoritmos para el cálculo de funciones de distribución de  $T_{2\text{eff}}$  que han facilitado la implementación de funciones bidimensionales  $T_{2\text{eff}}$  - Difusión,  $T_1$  -  $T_{2\text{eff}}$  y  $T_1$  - Difusión, las cuales aportan mucha más información sobre la muestra bajo estudio.

El desarrollo de las técnicas de RMN de campos inhomogéneos ha estado muy ligado a las aplicaciones en las que se han enfocado. En general todas son técnicas de Resonancia Magnética Unilateral (RMU) pues desarrollan el experimento de RMN en el campo magnético producido en un lado de un imán. Para su estudio, dos grupos pueden ser claramente establecidos. El primero incluye aquellas aplicaciones desarrolladas en un lado de un imán de los comúnmente empleados en estudios de campos homogéneos. Los altos gradientes de campos magnéticos presentes en esta zona, en el orden de decenas de  $T/m$ , permiten desarrollar experimentos en sólidos con muy alta resolución. En general se asocian con la técnica conocida como STRAFI (Stray Field Imaging) [9] en la cual se selecciona un plano, generalmente bien fino, y se desplaza la muestra empleando dispositivos mecánicos hasta obtener la imagen deseada.

El segundo grupo de estudio incluye aquellos experimentos donde la medición se realiza empleando imanes portables, generalmente permanentes, que pueden ser trasladados hasta la muestra, eliminando así cualquier restricción de tamaño, peso o ubicación de la misma. Es este tipo de medición lo que más se conoce como RMU.

## RESONANCIA MAGNÉTICA UNILATERAL

Los trabajos más importantes en el desarrollo tecnológico de la RMU han estado dirigidos al diseño de imanes que soporten las nuevas aplicaciones que se desean desarrollar. Tres ideas de diseño pueden ser claramente diferenciadas. La primera utiliza campos inhomogéneos tanto de  $B_0$  como de RF, en el segundo caso se producen volúmenes relativamente homogéneos y la tercera trata de generar gradientes constantes de campo magnéticos.

*Trabajando con  $B_0$  y  $B_1$  inhomogéneos.* En esta variante

de diseño el campo inhomogéneo producido por un imán se combina con el campo de RF, también inhomogéneo, produciendo un volumen de medición en la zona donde ambos son perpendiculares entre sí (Fig. 2).

Esta configuración puede producir campos magnéticos intensos pero los volúmenes de medición son en general pequeños, además en algunas aplicaciones se ve muy afectada por el efecto de la difusión debido a las inhomogeneidades del campo. El mejor ejemplo de esta propuesta es el MOUSE (Mobile Universal Surface Explorer) [10] propuesto por Blumich *et al.* en 1996. Como puede verse en Fig. 2 el MOUSE combina el campo producido por dos imanes unidos por un material ferromagnético. Como antena de RF se emplea un solenoide ubicado en el espacio entre los imanes.

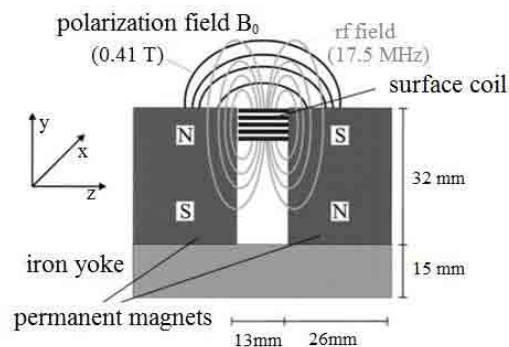


Figura 2: Diagrama descriptivo del MOUSE reproducido de [11]. El volumen de medición se forma donde  $B_0$  y  $B_1$  son perpendiculares.

En 2006 Chang *et al.* [12] propusieron una idea similar empleando el campo de fuga de un imán Halbach [13] construido con ocho imanes cilíndricos de NdFeB. Como antena de RF se empleó una bobina superficial doble cara en espiral.

También basado en esta variante de diseño, en 2007 Marble *et al.* [14] concibieron un pequeño imán basado en dos discos magnéticos y una bobina superficial tipo doble D (Fig. 3) para ser empotrado en muestras de concreto [15].

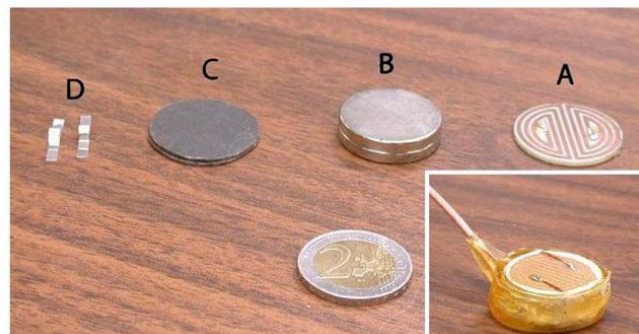


Figura 3: Sensor de RMU para ser empotrado en muestras de concreto. Reproducido de [15].

*Volúmenes homogéneos.* Este grupo basa la idea de diseño en crear un volumen donde el campo es relativamente homogéneo. Para ello se trata de crear cancelaciones de campo magnético empleando combinaciones de imanes. Debe quedar

claro que las homogeneidades logradas (variaciones en orden de %) aún dista mucho de las obtenidas para los imanes cerrados (variaciones en el orden de ppm). Estas propuestas son más apropiadas para estudio de líquidos debido a la reducción del efecto de la difusión en comparación con las otras variantes.

En este sentido, en 1980 Jackson *et al.* [16] propusieron combinar el campo magnético producido por dos imanes cilíndricos para lograr una región toroidal de campo magnético homogéneo (Fig. 4). Un solenoide situado entre los imanes fue utilizado como antena.

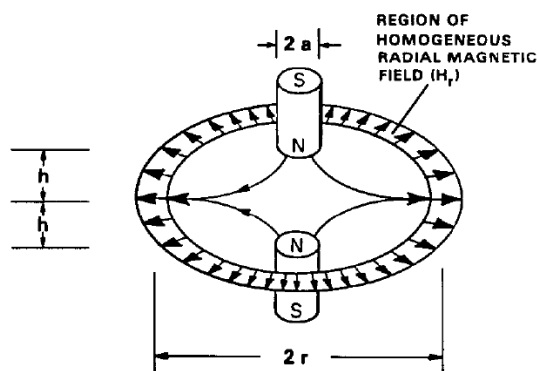


Figura 4: Diseño propuesto por Jackson *et al.* [16]. La antena de RF es colocada entre los polos de los dos imanes cilíndricos.

En 1992, Kleinberg *et al.* [17] combinaron el campo magnético producido por tres imanes para crear el volumen homogéneo deseado (Fig. 5). El hecho de que el campo magnético obtenido es perpendicular a la superficie del arreglo, dificulta el diseño de la antena de RF. En este caso se empleó una antena semi-coaxial cargada con ferrita.

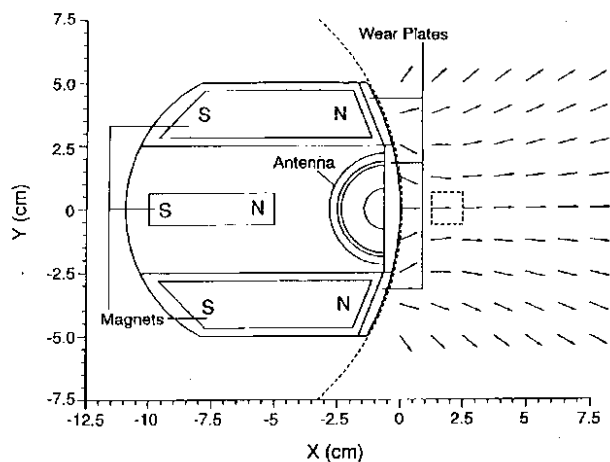


Figura 5: Diseño propuesto por Kleinberg *et al.* en [17]. El imán, y por tanto el tamaño del volumen de medición (marcado con líneas discontinuas), son alargados a lo largo del eje z.

En 2002, Fukushima y Jackson [18] propusieron una variante más acabada al rotar 180° el diseño propuesto por Kleinberg *et al.* El diseño final resultó en un imán cilíndrico dentro de otro imán tubular. De esta forma se logró un volumen con mejor homogeneidad y más alto campo magnético. Al igual que en la propuesta de Kleinberg *et al.* el campo magnético es perpendicular a la superficie lo cual impone el empleo de antenas menos sensibles.

Una idea diferente fue propuesta por Marble *et al.* [19, 20] en 2005. En este caso un casquete ferromagnético ubicado sobre un arreglo de imanes (Fig. 6a) o un imán simple (Fig. 6b) produce el campo magnético deseado. El contorno del casquete ferromagnético se determina mediante una expresión analítica obtenida empleando potenciales escalares. El campo magnético perpendicular a la superficie impone también en este caso el empleo de antenas menos sensibles.

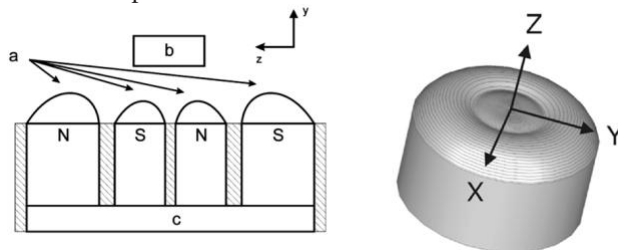


Figura 6: Diseño propuesto por Marble *et al.* para un arreglo de imanes [19] y un imán cilíndrico [20].

En 2006 Manz *et al.* [21], basados en la propuesta de Fukushima y Jackson, emplearon un arreglo de nueve imanes (Fig. 7) para crear el volumen homogéneo. El campo  $B_0$  es perpendicular la superficie. Como antena de RF se empleó una bobina (figura 8) multivuelta. Esta propuesta resulta más complicada desde el punto de vista constructivo que las anteriores.

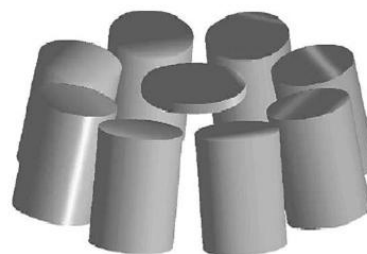


Figure 7: Distribución de los imanes en el arreglo propuesto por Manz *et al.* en [21].

Marble *et al.* [22] propusieron en 2007 un arreglo de tres imanes para generar un volumen homogéneo. En este diseño, reproducido en Fig. 8, los imanes son ubicados de forma que el campo producido es paralelo a la superficie, lo cual permite emplear bobinas más sensibles. Debido a que todos los imanes tienen el campo magnético orientado en la misma dirección, el diseño es muy seguro y compacto.

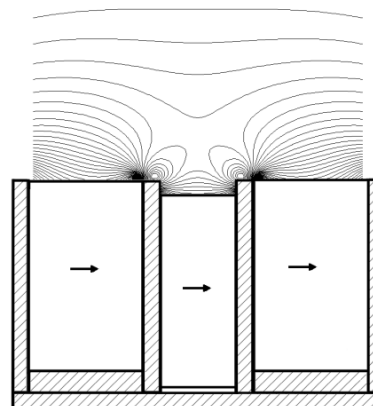


Figura 8: Dibujo reproducido de [23] del arreglo de tres imanes propuesto por Marble *et al.*

Un diseño más complejo fue propuesto, también en 2007, por Perlo *et al.* [24] basado en la idea original del MOUSE. En este caso un gran número de imanes son combinados para lograr la homogeneidad deseada. Este diseño (Fig. 9) puede producir volúmenes con altas homogeneidades que permiten hacer incluso experimentos de espectroscopia de RMN. Sin embargo, la gran cantidad de elementos, que además son sensibles a la variación con temperatura, hacen la propuesta difícil de emplear y de reproducir.

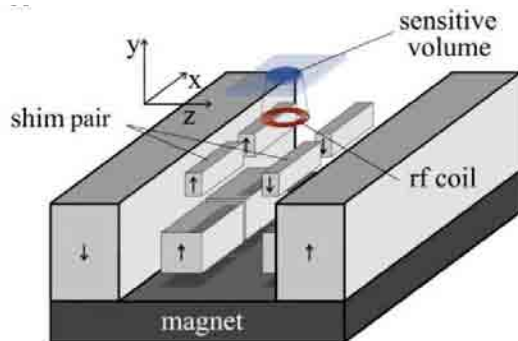


Figura 9: Figura reproducida de [24] donde se muestra la distribución de imanes de la propuesta de Perlo *et al.* La cantidad de elemento lo hace poco útil en aplicaciones prácticas.

Más recientemente, en 2011, Chang *et al.* [25] propusieron una nueva idea basada en un imán principal y un pequeño imán corrector en oposición como se muestra en Fig. 10. El campo magnético generado en este caso es también paralelo a la superficie.

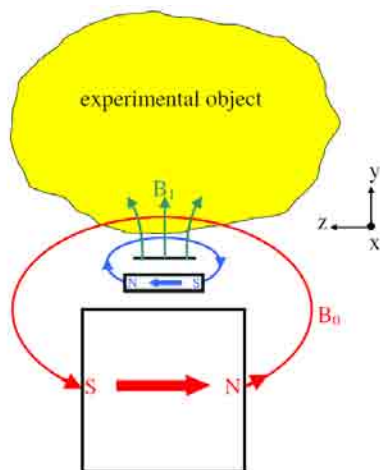


Figura 10: Esquema del diseño de Chang *et al.* extraído de [25].

**Gradientes constantes de campo magnético.** En este tipo de imanes se trata de controlar la inhomogeneidad del campo magnético generado para que varíe linealmente con la distancia. Esto permite obtener imágenes unidimensionales (perfiles) con alta resolución y la realización de estudios de difusión.

En tal dirección Prado *et al.* [26] presentaron una propuesta en 2000, empleando un pequeño imán acompañado de unas bobinas generadoras de gradiente de campo magnético pulsante. Esta propuesta permite la obtención de imágenes, empleado métodos de codificación pura de fase [27]. En 2002,

Blumich *et al.* [28] propusieron una variación del MOUSE empleando un imán simple que permite obtener un gradiente de  $2000 \text{ G/cm}$  en su parte central. Esta versión es muy simple pero la región de gradiente constante es de solo unos  $4 \text{ mm}$ . En 2003, Casanova y Blumich [29] y en 2004 Perlo *et al.* [30] desarrollaron la propuesta de Prado *et al.* y con un imán mejorado (Fig. 11) lograron obtener imágenes en 2D y 3D. Sin embargo estas propuestas, al igual que la idea original, necesitan de fuentes de gradientes para alimentar las bobinas adicionales para la codificación espacial.

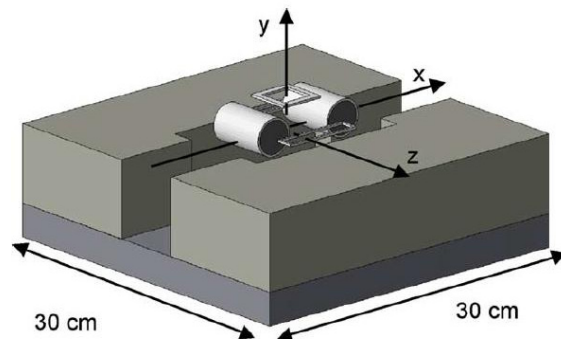


Figura 11: Imán unilateral, propuesto por Perlo *et al.* en [30], con posibilidades de producir imágenes 3D.

En 2005 Rahmatallah *et al.* [31] propusieron un cilindro tubular para generar gradientes constantes. Esta propuesta es similar a la de Blumich *et al.* en [28] pero con mejor homogeneidad en los planos horizontales.

En 2005, Perlo *et al.* [32] introdujeron una nueva propuesta de imán con un gradiente de  $2000 \text{ G/cm}$  perpendicular a la superficie del imán. En este caso el imán fue optimizado para producir un gradiente constante solo en una pequeña región del espacio pero con una buena homogeneidad en los planos horizontales. Ello fue posible dividiendo a la mitad el diseño original del MOUSE en Fig. 2 y separando ambas partes hasta lograr la distribución de campo deseada en la zona de medición. De esta forma, aplicando técnicas del tipo STRAFI, se pueden obtener perfiles de alta resolución. A diferencia de las técnicas STRAFI convencionales en este caso es el imán el que es desplazado con respecto a la muestra, explotando así la portabilidad del mismo.

En 2008 Marble *et al.* [33], en una propuesta similar a la desarrollada para volúmenes homogéneos, utilizaron casquetes ferromagnéticos para generar gradientes de campo magnético entre  $30$  y  $250 \text{ G/cm}$ , sobre una distancia de unos  $5 \text{ mm}$ .

Más recientemente, en 2010, García *et al.* [8] presentaron una variante del arreglo de tres imanes, similar al mostrado en Fig. 9, que permite obtener gradientes de campo magnético constante extendidos. En este caso la zona de gradiente constante abarca entre  $2.5 \text{ cm}$  y  $4 \text{ cm}$  dependiendo del diseño (Fig. 12). Esto permite obtener perfiles a diferentes profundidades debido a lo extendido de la zona de gradiente constante. No obstante, su completa explotación requiere del desarrollo de bobinas de RF y esquemas de excitación más eficientes. García *et al.* demostraron también que para algunas aplicaciones el

solenoides en combinación con un gradiente extendido permite explorar zonas profundas de la muestra bajo estudio.

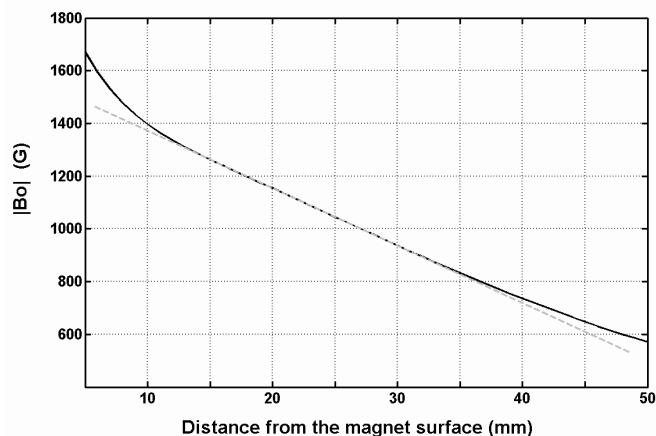


Figura 12: Distribución de campo magnético generada por un arreglo de tres imanes optimizado para generar gradientes constantes extendidos [8].

## APLICACIONES

Conjuntamente con el desarrollo tecnológico de la RMU, han ido apareciendo una gran cantidad de aplicaciones donde ésta ha probado ser una herramienta importante. No es intención de este trabajo hacer un análisis de todas, sino comentar algunas de ellas en el intento de mostrar la aplicabilidad de la técnica.

La exploración petrolera es el área donde la RMU ha encontrado una de sus más importantes aplicaciones [15, 16, 34, 35, 36, 37]. Su empleo permite realizar el experimento de RMN sin alterar las condiciones de presión y temperatura a la que se encuentran las rocas a estudiar. Las características de las mismas pueden ser extraídas a partir de las distribuciones de  $T_{2\text{eff}}$  obtenidas a partir de un tren de ecos. Las paredes de los poros, provocan una disminución de los tiempos de relajación del agua en comparación con el agua libre. Esta disminución depende de la relaxitividad de las paredes y de la relación superficie – volumen del poro. Debido a esto, la función de distribución de  $T_{2\text{eff}}$  es un reflejo claro de la distribución de poros dentro de la roca. De esta forma puede extraerse información de porosidad, tamaño de los poros, tortuosidad, etc. lo cual unido a las características de los fluidos en ellas, son muy importantes en el análisis de los pozos. La Fig. 13, extraída de [15], muestra un diagrama típico de una instalación empleada en la prospección petrolera.

Dispositivos similares han sido reportados también en exploraciones hidrológicas [38, 39]

Un gran número de trabajos ha sido reportado en el área de estudio de materiales, tanto en el estudio de elastómeros y otros sólidos [40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47] como de estudios de procesos de fraguado [14, 22]. La Fig. 3 muestra un sensor de RMU de pequeño tamaño para estudios de fraguado de concreto. Este dispositivo puede ser insertado durante el proceso constructivo, permitiendo luego el monitoreo del proceso de fraguado en las capas más profundas de las

estructuras de concreto. La amplitud de curva de caída de un tren de ecos en una secuencia multipulso como CPMG, extrapolada para tiempo igual cero, permite monitorear la disminución del contenido de agua durante el fraguado. Igualmente, los  $T_{2\text{eff}}$  medidos a partir de estas curvas revelan información de los cambios estructurales dentro de la muestra.

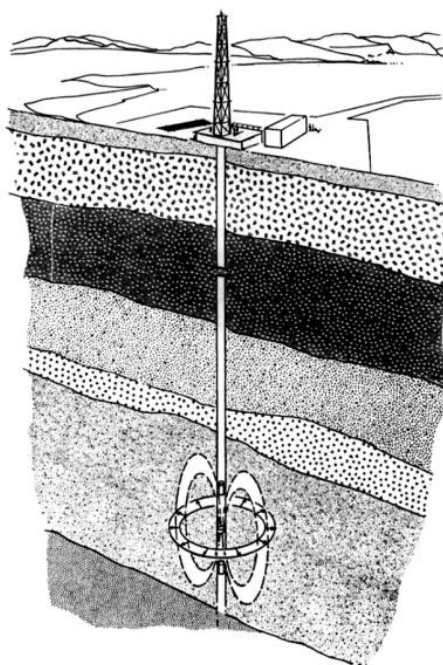


Figura 13. Instalación para el estudio de pozos de petróleo empleando RMU.

La biomedicina ha sido otra área de aplicación de la RMU [48, 49, 50, 51]. Sin embargo, no se han reportados muchos trabajos. Una de las razones para ellos pudiera ser el dominio de la Resonancia Magnética de Imágenes (RMI) en esta área. En los estudios para la conservación de obras de arte [52, 53, 54, 55] y la caracterización de productos alimenticios [56, 57, 58, 59, 60, 61] la portabilidad de la RMU ha sido también de gran utilidad.

Nuevas aplicaciones continúan apareciendo en la literatura científica, al igual que nuevos métodos de análisis [62] que refuerzan los trabajos en campos inhomogéneos y amplían las posibilidades de la misma al proponer incluso la realización de experimentos de espectroscopía de RMN. Igualmente nuevos laboratorios comienzan a realizar trabajos en este campo, hoy restringido a un reducido número de laboratorios en el mundo, lo cual debe contribuir al desarrollo de la técnica.

## CONCLUSIONES

La RMU es una técnica novedosa en pleno desarrollo, que debido a su portabilidad y a sus posibilidades para explorar muestras de tamaño arbitrario, ha sacado el experimento de RMN del laboratorio creando así nuevos retos y nuevas oportunidades. El diseño de nuevos imanes y la aparición de nuevas aplicaciones han sido elementos importantes de este proceso. No obstante, los diseños propuestos han estado basados más en la intuición que en cálculos que permitan la

obtención de resultados óptimos. De todas formas, el desarrollo alcanzado hasta el momento permite avizorar el surgimiento de nuevos métodos para el trabajo en campos inhomogéneos y de nuevas aplicaciones. El conocimiento acumulado en esta nueva rama de la RMN, hoy restringido a un pequeño grupo de laboratorios en el mundo, debe extenderse en los próximos años sobre la base de sus resultados, su portabilidad y su bajo costo en comparación con la RMN clásica. El desarrollo de sistemas electrónicos optimizados para aplicaciones específicas debe formar parte de este proceso. Ello contribuirá sin duda alguna a la generación de nuevo conocimiento que acelere el afianzamiento de la RMU como técnica viable en muchas aplicaciones.

[1] E. M. Haacke, R. W. Brown, M. R. Thompson, and R. Venkatesan, *Magnetic Resonance Imaging, Physical Principles and Sequence Design*. (New York: John Wiley and Sons, 1999).  
 [2] Z. P. Liang, P. C. Lauterbur, *Principles of magnetic resonance imaging*. (New York: IEEE Press, 2000).  
 [3] T. B. Benson and P. J. McDonald, *J. Magn. Res. A* **112**, 17 (1995).  
 [4] A. D. Bain and E. W. Randall, *J. Magn. Res. A* **123**, 49 (1996).  
 [5] S. Meiboom, D. Gill, *Rev. Sci. Instrum.* **29**, 688 (1958).  
 [6] M. D. Hurlimann, D. D. Griffin, *J. Magn. Reson.* **143**, 120 (2000).  
 [7] M. D. Hurlimann, *J. Mag. Res.* **148**, 367 (2001).  
 [8] J. C. García-Naranjo, I. V. Mastikhin, B. G. Colpitts, B. J. Balcom, *J. Magn. Reson.* **207**, 337 (2010).  
 [9] P. J. McDonald, B. Newling, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1441 (1998).  
 [10] G. Eidmann, R. Savelsberg, P. Blumler, B. Blümich, *J. Magn. Reson. A* **122**, 104 (1996).  
 [11] B. Blümich, P. Blumler, G. Eidmann, A. Guthausen, R. Haken, U. Schmitz, K. Saito, G. Zimmer, *Magn. Reson. Imaging*, **16**, 479 (1998).  
 [12] W. H. Chang, J. H. Chen, L. P. Hwang, *Magn. Reson. Imaging* **24**, 1095 (2006).  
 [13] K. Halbach, *Nucl Instrum Methods* **169**, 1 (1980).  
 [14] A. E. Marble, J. J. Young, I. V. Mastikhin, B. G. Colpitts, B. J. Balcom, in *Eighth International Bologna Conference on Magnetic Resonance in Porous Media*, *Magnetic Resonance Imaging* **25**, 572, (2007).  
 [15] P. F. de J. Cano-Barrita, A. E. Marble, B. J. Balcom, J. C. García, I. V. Mastikhin, M. D. A. Thomas, T. W. Bremner, *Cem. Concr. Res.* **39**, 324 (2009).  
 [16] J. A. Jackson, L. J. Burnett, J. F. Harmon, *J. Magn. Reson.* **41**, 411 (1980).  
 [17] R. L. Kleinberg, A. Sezginer, D. D. Griffin, M. Fukuhara, *J. Magn. Reson.* **97**, 466 (1992).  
 [18] E. Fukushima, J. A. Jackson, US Patent 6489872 (2002).

[19] A. E. Marble, I. V. Mastikhin, B. G. Colpitts, B. J. Balcom, *J. Magn. Reson.* **174**, 78 (2005).  
 [20] A. E. Marble, I. V. Mastikhin, B. G. Colpitts, B. J. Balcom, *IEEE Trans. Magn.* **43**, 1903 (2007).  
 [21] B. Manz, A. Coy, R. Dykstra, C. D. Eccles, M. W. Hunter, B. J. Parkinson, P. T. Callaghan, *J. Magn. Reson.* **183**, 25 (2006).  
 [22] A. E. Marble, I. V. Mastikhin, B. G. Colpitts, B. J. Balcom, *J. Magn. Reson.* **186**, 100, (2007).  
 [23] G. LaPlante, J. C. García-Naranjo, B. J. Balcom, *NDT&E International* **44**, 329 (2011).  
 [24] J. Perlo, F. Casanova, B. Blümich, *Science*, **315**, 1110 (2007).  
 [25] W. H. Chang, C. Y. Chung, J. H. Chen, D. W. Hwang, C. H. Hsu, C. Yao, L. P. Hwang, *Mag. Reson. Imaging* **29**, 869 (2011).  
 [26] P. J. Prado, *J. Magn. Reson.* **144**, 200 (2000).  
 [27] S. Gravina, D. G. Cory, *J. Magn. Reson. B* **104**, 53 (1994).  
 [28] B. Blümich, V. Anferov, S. Anferova, M. Klein, R. Fechte, M. Adams, F. Casanova, *Conc. Magn. Reson. B* **15**, 255 (2002).  
 [29] F. Casanova, B. Blümich, *J. Magn. Res.* **163**, 38 (2003).  
 [30] J. Perlo, F. Casanova, B. Blümich, *J. Magn. Reson.* **166**, 228 (2004).  
 [31] S. Rahmatallah, Y. Li, H. C. Seton, I. S. Mackenzie, J. S. Gregory, R. M. Aspdén, *J. Magn. Reson.* **173**, 23 (2005).  
 [32] J. Perlo, F. Casanova, B. Blümich, *J. Magn. Reson.* **176**, 64 (2005).  
 [33] A. E. Marble, I. V. Mastikhin, B. G. Colpitts, B. J. Balcom, *J. Magn. Reson.* **183**, 228 (2006).  
 [34] G. Maddinelli, E. Peron, *Appl. Magn. Reson.* **29**, 549 (2005).  
 [35] C. G. Masi, M. N. Miller, U.S. Patent 4717876, (1988).  
 [36] R. L. Kleinberg, *Conc. Magn. Reson* **13**, 404 (2001).  
 [37] R. Freedman, *J. Petrol. Tech.* Jan, 60 (2006).  
 [38] B. Blümich, J. Mauler, A. Haber, J. Perlo, E. Danieli, F. Casanova, *Pet.Sci.* **6**, 1 (2009).  
 [39] O. Sucre, A. Pohlmeier, A. Minière, B. Blümich, *J Hydrol.* **406**, 30 (2011).  
 [40] V. Herrmann, K. Unseld, H. B. Fuchs, B. Blümich, *Colloid Polym. Sci.* **280**, 758 (2002).  
 [41] S. Anferova, V. Anferov, M. Adams, R. Fechte, G. Schroeder, B. Blümich, *Appl Magn Reson* **27**, 361 (2004).  
 [42] N. O. Goga, D. E. Demco, J. Kolz, R. Ferencz, A. Haber, F. Casanova, B. Blümich, *J Magn Reson* **192**, 1 (2008).  
 [43] B. Blümich, F. Casanova, J. Perlo, S. Anferova, V. Anferov, K. Kremer, N. Goga, K. Kupferschläger, M. Adams, *Magn Reson Imaging* **23**, 197 (2005).  
 [44] B. Blümich, F. Casanova, A. Buda, K. Kremer, T. Wegener, *Acta Physica Polonica A* **108**, 13 (2005).  
 [45] G. Zimmer, A. Guthausen, U. Schmitz, K. Saito, and B. Blümich, *Wethering Adv. Mater.* **9**, 12 (1997).  
 [46] A. Guthausen, G. Zimmer, P. Blümier, and B. Blümich, *J Magn Reson* **130**, 1 (1998).  
 [47] R.I. Chelcea, R. Fechte, E. Culea, D. E. Demco, B. Blümich, *J. Magn. Reson.* **196**, 178 (2009).  
 [48] G. Laicher, D. C. Ailion, A. G. Cutillo, *J. Magn. Reson. Series B* **111**, 243 (1996).  
 [49] A. Blank, G. Alexandrowicz, L. Muchnik, G. Tidhar,

- J. Schneiderman, R. Virmani, E. Golan, *Mag Reson in Med.* **54**, 105 (2005).
- [50] N. O. Gogaa, A. Pirnau, L. Szabo, R. Smeets, D. Riediger, O. Cozar, B. Blumich, **8**, 1430 (2006).
- [51] R. Haken, B. Blumich, *J. Magn. Reson.* **144**, 195 (2000).
- [52] B. Blümich, S. Anferova, S. Sharma, A. Segre, C. Federici, *J Magn Reson* **161**, 204 (2003).
- [53] C. Casieri, S. Bubici, I. Viola, F. De Luca, *Solid State Nucl Magn Reson* **26**, 65 (2004).
- [54] F. Presciutti *et al*, *Appl Phys Lett* **93**, 033505 (2008).
- [55] N. Proietti, D. Capitani, R. Lamanna, F. Presciutti, E. Rossi, A. L. Segre, *J Magn Reson* **177**, 111 (2005).
- [56] S. Rahmatallah, Y. Li, H. C. Seton, I. S. Gregory, R. M. Aspden, *Eur. Food Res. Technol.* **222**, 298 (2006).
- [57] R. M. Pearson, L. R. Ream, C. Job, J. Adams, *Cereal Foods World* **32**, 822 (1987).
- [58] R. M. Pearson, *Cereal Foods World* **32**, 658 (1987).
- [59] A. Metais, F. Mariette, *J. Magn. Reson.* **165**, 265 (2003).
- [60] A. M. Haiduc, J. van Duynhoven, *Magn. Reson. Imaging* **23**, 343 (2005).
- [61] E. Veliyulin, C. van der Zwaag, W. Burk, U. Erikson, *J. Sci. Food Agric.* **85**, 1299 (2005).
- [62] Z. Zhang, H. Chen, C. Wu, R. Wu, S. Cai, Z. Chen, *J. Magn. Reson.* **227**, 39 (2013).

# A DECADE OF CUBAN PRESENCE IN SYNCHROTRON LIGHT SOURCE FACILITIES

## UNA DÉCADA DE PRESENCIA CUBANA EN INSTALACIONES DE FUENTES DE LUZ SINCROTRÓN

A. PENTÓN-MADRIGAL<sup>a†</sup>, E. ESTEVEZ-RAMS<sup>b</sup>, E. REGUERA<sup>b</sup>, J. RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ<sup>b</sup>, B. CONCEPCIÓN-ROSABAL<sup>b</sup>, Y. GARCÍA-BASABE<sup>b</sup>, R. GARCÍA-FERNÁNDEZ<sup>c</sup>, A. TALAVERA<sup>d</sup>, E. MORENO<sup>d</sup>

a) Facultad de Física & Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, La Habana 10400, Cuba. arbelio@fisica.uh.cu<sup>†</sup>

b) Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, La Habana 10400, Cuba.

c) Centro de Estudios de Proteínas, Facultad de Biología, Universidad de La Habana, La Habana 10400, Cuba.

d) Centro de Inmunología Molecular, La Habana, Cuba.

<sup>†</sup> corresponding author.

In this contribution, a simple description of a synchrotron light laboratory is offered, highlighting the basic elements comprising it. The fundamental features of the emission spectrum, that distinguishes it from other conventional sources, are described. We also describe the types of experiments that can be performed at such facilities. Finally, we review the most important pieces of research performed by various groups of Cuban scientists using Synchrotron Light Source facilities, in particular at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS).

Se ofrece una descripción sencilla de un laboratorio de luz sincrotrón, destacándose los elementos básicos que lo conforman y las características fundamentales del espectro de emisión que lo distingue de otras fuentes de radiación convencionales. Se hace también referencia a los tipos de experimentos que pueden ser realizados en este tipo de facilidades. Finalmente, se hace un recuento de las investigaciones más importantes hechas por varios grupos de trabajo de científicos cubanos en instalaciones de fuentes de luz sincrotrón, en particular en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en Brasil.

**PACS:** Synchrotron radiation Instrumentation, 07.85.Qe; History of science, 01.65.+g; Science and government (funding, politics, etc.), 01.78.+p.

### INTRODUCTION

The first time a group of Cuban researchers performed experiments at a synchrotron laboratory was in 2000. That marked the beginning of a long series of experiments made at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), as well as other sources around the world. The LNLS, for more than 10 years, has become a focal point for Cuban researches working in areas as diverse as physics, chemistry, materials science and biotechnology, among others. With this report, we deservedly acknowledge the LNLS for all its support over the past decade. We would also like that this article contributes to catalyze the use of synchrotron sources by Cuban researchers.

### A LIGHT FACTORY

The use of electromagnetic radiation has been an essential tool for understanding the world around us albeit of being essential in improving our living standards. Usually, we are accustomed to dealing with equipment or processes that generate electromagnetic radiation in a narrow range of the spectrum. Thus, a source of radio or television signals generates electromagnetic waves with relatively small frequencies allowing communication, a laser emits coherent radiation mainly in the range of the visible spectrum, and we use X-ray radiation in several applications.

A synchrotron light source, unlike the former examples, is a machine able to produce electromagnetic radiation in a wide range of energies, from the infrared to the X - rays. It can be said that *it is like a light factory*. Such facilities have their origins in particle accelerators, dedicated primarily to the study of high energy phenomena and interaction between particles. It was not until the 60's of the last century, when scientists realized how useful would be to dedicate a particle accelerator only with the goal to produce electromagnetic radiation. Several material characterization techniques could then be employed using a single radiation source, a breakthrough idea.

The first generation synchrotrons sources were built in the 60's, and were dedicated basically to X-ray diffraction experiments. In the 80's, with the construction of second generation light sources, they began to gain popularity among the international scientific community: in fact, they are now an indispensable tool for scientific research. In the last decade, the so-called third generation synchrotrons have been constructed, whose essential characteristic is that the intensity of the emitted radiation exceeds approximately in 10 orders of magnitude the intensity of conventional X-ray tubes. Today there are more than 40 synchrotron light facilities around the world, mostly concentrated in the U.S., Europe and Asia. By contrast, the LNLS is located in Sao Paulo, Brazil.

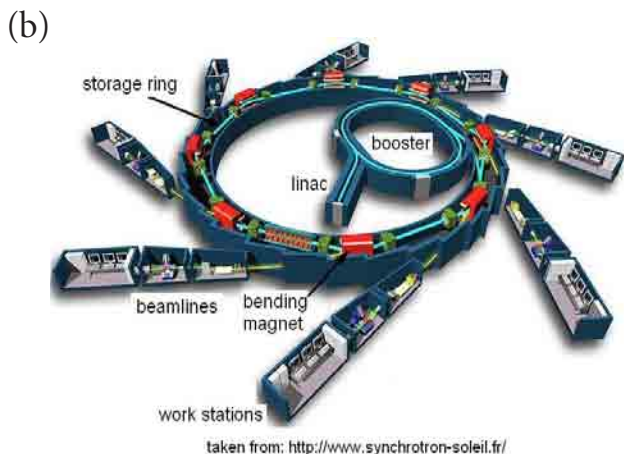


Figure 1. (a) General view of the LNLS (taken from [www.lnls.br](http://www.lnls.br)). (b) Simplified schematic representation of a synchrotron light source (taken from [www.synchrotron-soleil.fr/](http://www.synchrotron-soleil.fr/)).

## WHY WE NEED A SYNCHROTRON LIGHT SOURCE?

The inherent properties of any material, organic or inorganic, depend on its crystal structure, i.e., how atoms are distributed spatially; what kind of atoms and what kind of chemical bonds exist between them. For example, once the 3D crystal structure of a protein molecule is known, it allows us to identify their active part, so we can inhibit or potentiate its action. The former is fundamental in the design of new drugs. The possibility to make changes at the atomic level, in order to develop new materials requires special tools: synchrotron light facilities perhaps stand at the top of the list.

The synchrotron is a large plant producing electromagnetic radiation in a wide range of energies. Figure 1 shows a simplified schematic representation of a synchrotron light source. It shows three main parts: the linear accelerator (linac), the injector (booster) and the storage ring. The linear accelerator is where electrons are accelerated initially before being transferred into the injector. Once the electrons reach their maximum acceleration using radio frequency (RF) cavities, they are transferred to the storage ring, where they travel at relativistic velocities.

In the storage ring (with a diameter of several meters depending on the synchrotron machine), with curved and straight

sections, the electrons remain in orbit for a large period of time (up to 12 hours) thanks to an array of permanent magnets, RF cavities and a high vacuum ( $10^{-9}$  torr). After this time electrons are injected again in the storage ring, and in some cases the injection process occurs continuously. Permanent magnets or bending magnets are placed on the curved sections of the ring (Fig. 1).

These make it possible to maintain the electrons on their orbit while they emit electromagnetic radiation along the tangent to the curve. In the second generation synchrotrons new insertion devices are located in the straight sections of the storage ring. These elements are called wiggler and undulators [1]. Both are magnetic dipoles arrangements with the goal of changing the properties of the emitted radiation compared to that emitted from the bending magnets. At the bending magnets, beamlines are placed. At the end of the beamlines, the work stations are installed (Fig. 1).

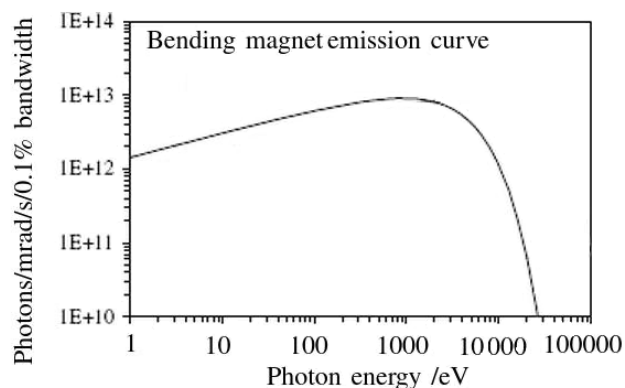


Figure 2. Emission spectrum of the electromagnetic radiation emerging from a bending magnet.

## CHARACTERISTICS OF THE EMITTED SPECTRUM

If we were able to “see” the electromagnetic radiation that emerges along the tangent of the storage ring (at the bending magnets) and along the beamlines, we would view it as a flash or a periodic series of flashes. This temporary structure, short pulses separated by intervals, is due to the packaging structure of the electrons (bunches) orbiting in the storage ring [1]. This time structure allows us to “tune” the emitted radiation at the desired time scale, in which the phenomena to study occur.

The time scales range from  $s$  to  $ps$ . As the light pulses are very short timed and inversely proportional to the cube of the electron energy (of the order of  $GeV$ ) [1], it results in a continuous distribution of the emitted electromagnetic energy, as shown in Figure 2.

Hence, the main feature of a synchrotron is its continuum spectrum extending from the infrared to the X-rays. As suggested before, its *high intensity* (brightness) is a central feature that distinguishes it from conventional X-rays sources. It is also a *highly collimated* beam of *polarized* electromagnetic radiation.

## BEAMLINES AND WORK STATIONS

The beamlines are located at the exit of the bending magnets (or wigglers and undulators). Along the beamlines, complex optical systems (including monochromator arrangements), guarantee the energy (or the energy range) required for performing specific experiments, which take place at the work stations (experimental hutch).

## WHAT KIND OF EXPERIMENTS CAN BE CONDUCTED AT A SYNCHROTRON?

In general, different kinds of diffraction and spectroscopy experiments can be performed at a synchrotron. These experiments can be used to characterize single crystals, polycrystalline, or amorphous materials with high space and time resolution, and with a signal/background ratio much better than in conventional equipments (for example, tabletop X-ray diffractometers). For example, using 3<sup>rd</sup> generation synchrotrons, X-ray diffraction experiments at a nanometer scale can be performed while scanning the sample surface with a resolution of about 50  $nm$ .

## HOW TO APPLY FOR BEAMTIME AT A SYNCHROTRON?

In general, there are two proposal application calls per year, in first and second semester. When you write a proposal the following items should be included: background, motivation for the proposal, experimental plan, explain why this work calls for access to a synchrotron facility and some references should be given in order to help the reviewer to understand what you want to do. The next step is the proposal evaluation: the access to a synchrotron facility is provided to scientists on the basis of the proposal scientific merit. To this purpose, the synchrotrons usually have independent, external proposal review panels to receive advice about the scientific value of the proposals and about the viability of the experiment to be executed at a specified beamline. Once your proposal has been accepted for execution, beamtime is located for a specific date. Financial support from specific programs or agreements between institutions are possible in order to cover partial or total reimbursement of travel and living expenses during your stay at a synchrotron.

## USING SYNCHROTRON LIGHT SOURCES BY CUBAN SCIENTISTS

For more than 10 years, several groups of Cuban scientists have been making use of this type of facilities. Figure 3 shows an estimation of the number of projects that have been executed by different Cuban groups at the LNLS.

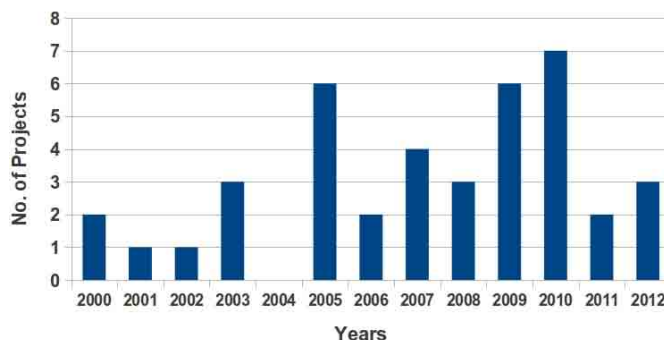


Figure 3. Number of synchrotron projects per year executed by Cuban scientists during the last decade at the LNLS (Brazil).

The projects reported in Fig. 3 have been linked to specific research topics, which in turn has resulted in an important number of publications. Fig. 4 shows the number of publications per year related to measurements made at synchrotrons by Cuban scientists. There is also an important number of Master and PhD degrees which have been supported by synchrotron experimental data.

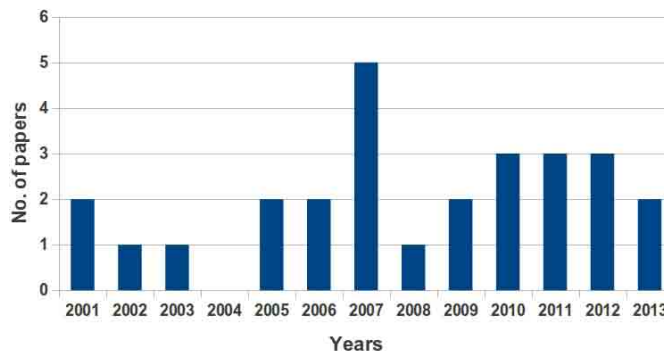


Figure 4. Number of scientific papers per year authored by Cuban scientists based on data taken at synchrotron sources (mostly from the LNLS (Brazil)) during the last years.

## EXAMPLES OF CUBAN RESEARCH PROJECTS INVOLVING SYNCHROTRON SOURCES

**1. Study of order-disorder phase transitions.** The study of “real structures” by X-ray diffraction has become an important research field in X-ray diffraction. Real crystals do not exhibit perfect periodic ordering of the atoms but instead several kinds of defects can be found which lead to a departure from the ideal case. During the last years, it has been one of the main research topics by Cuban synchrotron users. This topic has two essential venues: on one hand a theoretical model for the analysis of crystal defects, in particular stacking faults, have been elaborated; on the other, experimental diffraction data in order to test the proposed model have been collected using synchrotron facilities.

Order-disorder phase transitions in crystalline layer structures are a good example of loss of perfect periodic ordering due to the occurrence of stacking faults. Understanding these structural transformations sheds light on the relationship between structure and properties.

A direct approach to find a solution to the quantitative characterization of layer ordering from the diffraction pattern of a layered structure, has been developed and tested [2-4]. The model known as *direct solution* of the diffraction pattern from a crystal structure with planar faulting, has been used to quantify layer disorder in  $\text{RE}_2\text{Co}_{17}$  (RE rare earth) alloys as function of RE [5,6]. In the framework of the proposed model, the probability correlation function  $P_0(\Delta)$  [2-4] of the staking arrangement in layer structures (like in  $\text{RE}_2\text{Co}_{17}$ ) has been directly determined from high resolution powder X-ray diffraction patterns measured at the LNLS (Fig.5). The probability correlation function is essential in describing the disorder – order transition in layer structures.

The use of the term “direct solution” must be understood in the sense that quantitative information on layer ordering is derived directly from the kinematical equations of diffraction, avoiding the need of any prior assumption about the kind of stacking disorder occurring in the crystal, and making no use of particular models of faulting with associated faulting probabilities. In this sense the formalism is of general use for any layer structure as long as it is considered that the planar faulting does not alter the interlayer distance.

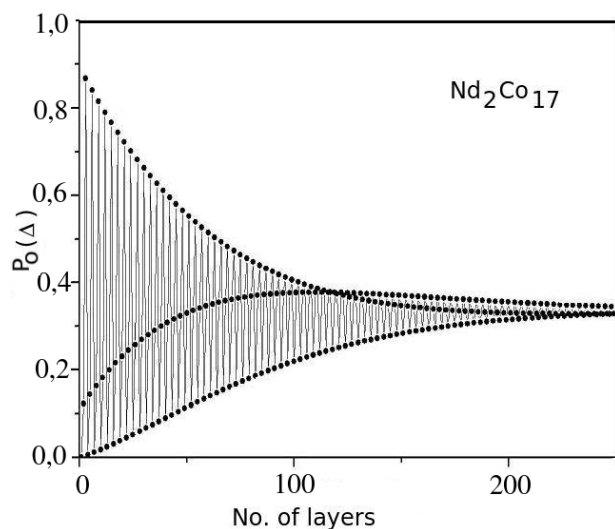


Figure 5. Probability correlation function of  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$  calculated directly from the experimental diffraction pattern. Data taken at LNLS.

## 2. Location of extra-framework cations in natural modified clinoptilolite.

Natural zeolites, in particular clinoptilolite, have emerged as promising materials for several applications such as environmental ones. That work has focused on the detailed structural characterization of the natural and modified clinoptilolite by ion exchange processes and dealumination. The influence of these modifications on the carbon dioxide adsorption properties of the clinoptilolite has been investigated.

The increase of the effectiveness of zeolites in adsorption applications can be improved on the basis of the detailed knowledge of the structural features associated to the extra-framework cations. The combination of computational assisted structural approaches and synchrotron characterization techniques, like high resolution X-ray diffraction experiments and X-ray absorption spectroscopy experiments (XANES and EXAFS executed at Elettra synchrotron, Italy) allows us overcoming difficulties arising from the limitations of obtaining zeolite single crystals and due to the strong peak overlap in zeolites powder diffraction patterns.

As result of this investigation it is possible to determine the positions of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  cations within the modified clinoptilolite channels with potential application in catalysis and gas adsorption [7]. The geometrical features of the clinoptilolite framework and the small ionic radii of these cations rule out any direct coordination of the metals to the framework, and thus only octahedral coordination to water molecules was observed. The metals are located in two different extraframework sites, in the center of channels A and in the window of the B channel. Figure. 6 shows the case of  $\text{Ni}^{2+}$  within the channels of the modified clinoptilolite [7].

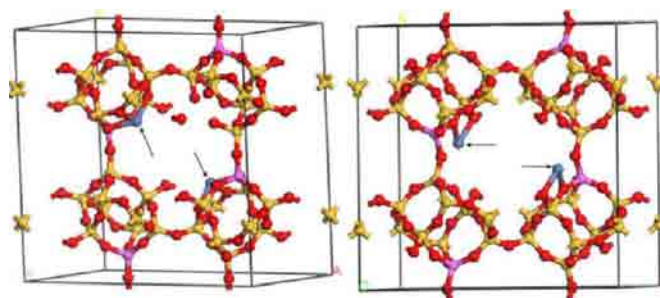


Figure 6. Sections of the structure of the natural Cuban zeolite clinoptilolite. Extra-framework  $\text{Ni}^{2+}$  positions marked with arrows. Their precise localization (established with the help of synchrotron radiation experiments) allows explaining catalytic and gas adsorption properties of clinoptilolite.

## 3. Materials for Hydrogen Storage: Cation Mobility in Zeolite-Like Zinc Hexacyanometallates.

The hydrogen molecule can be adsorbed through electrostatic interactions, van der Waals type forces and by formation of a coordination bond to transition metal sites. The electrostatic interactions are related to the permanent quadrupole moment of the hydrogen molecule and to the polarization of its electron cloud by the presence of a charge center. From this fact, the hydrogen storage in porous solids can be enhanced by the presence of extra-framework ions within cavities. Such possibility has been considered for  $\text{H}_2$  storage in zeolites. However, in zeolites the ion polarizing power is partially shielded by the framework oxygen atoms electron cloud, behaviour not expected for zeolite-like zinc hexacyanometallates [8]. This last family of coordination polymers has been considered for  $\text{H}_2$  storage.

HR-XRD patterns using synchrotron radiation (LNLS) were recorded for  $\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  for different amount (x) of water molecules accompanying the metal K within the

cavity. The occurrence of a structural change on the crystal water removal is evident. The patterns for the hydrated and anhydrous samples are quite different [8]. The anhydrous phase crystallizes with a monoclinic unit cell (P2/c space group) (Figure 7). This structure contains six positions for the metal, within different occupation factor and with K-K average distances of 5.75, 6.01 and 6.13 Å, which are different from the distance in the hydrated phase (5.23 Å). Figure 7 (Right) shows the cavity corresponding to the monoclinic phase. It is slightly deformed and with a significant reduction for the unit cell volume per formula unit, from 732 to 672 Å<sup>3</sup>. On cooling the original structure is restored, even for the anhydrous samples.

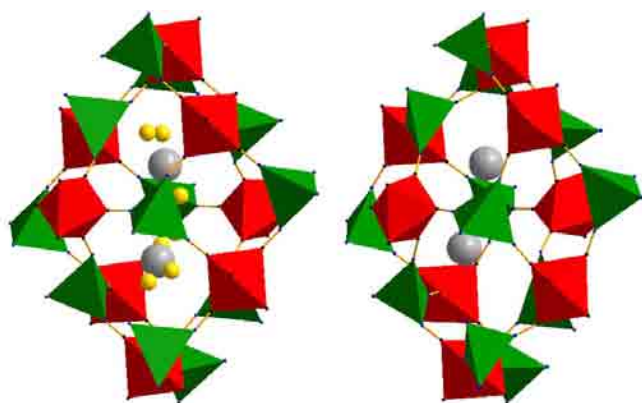


Figure 7. Porous framework for  $\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  as hydrated (left) and anhydrous under vacuum (right) samples determined using synchrotron radiation experiments. Indicated are the potassium atom positions including the water of coordination for the hydrated phase.

**4. Study of the protease-inhibitor interactions: a contribution to structural knowledge of proteins from marine invertebrates.** X-ray crystallography is currently the most favored technique for structure determination of biological macromolecules, such as proteins. Among them, serine proteases and their natural protein inhibitors are one of the most intensively studied, mainly due to their importance in several physiological and pathological processes [9]. High-resolution crystal structures, accessible through synchrotron-based diffraction experiments, are indispensable for elucidating the structural principles of such protein-protein interaction.

The related research performed by Cuban scientists has focused on the structural characterization of the interaction between ShPI-1, a protease inhibitor from the sea anemone *Stichodactyla helianthus* and the serine proteases trypsin [10] and chymotrypsin, as well as between a mutant of ShPI-1 with leucine at the reactive site (P1 site) and pancreatic elastase (PDB codes: 3M7Q, 3T62 and 3UOU, respectively). As assessed by the crystal structures, the overall folds of the three complexes are highly similar to homologous complexes with mammalian inhibitors [11]. The inhibitor P3-P3' sites (amino acids Arg11- Phe16) adopt the canonical conformation and most of the atomic interactions previously observed in homologous inhibitors are conserved. Thus, these structures represent an interesting case of how a particular inhibitory function is conserved throughout evolution.

Analyzing the molecular contacts by comparison with trypsin complexes of mammalian homologous (BPTI-Kunitz type) inhibitors indicated a prominent role not only for Lys13 at a reactive site, but also for Arg11 at P3 site of ShPI-1 in the stabilization of this complex that was so far not described. The Arg11 side chain, in contrast to equivalent amino acid (Pro13) of bovine pancreatic trypsin inhibitor (BPTI) points directly into a enzyme pocket and forms new H-bonds and several other contacts (Fig. 8a). These interactions have been proposed to partially compensate the absence of important contacts at other sites within ShPI-1 binding loops [10].

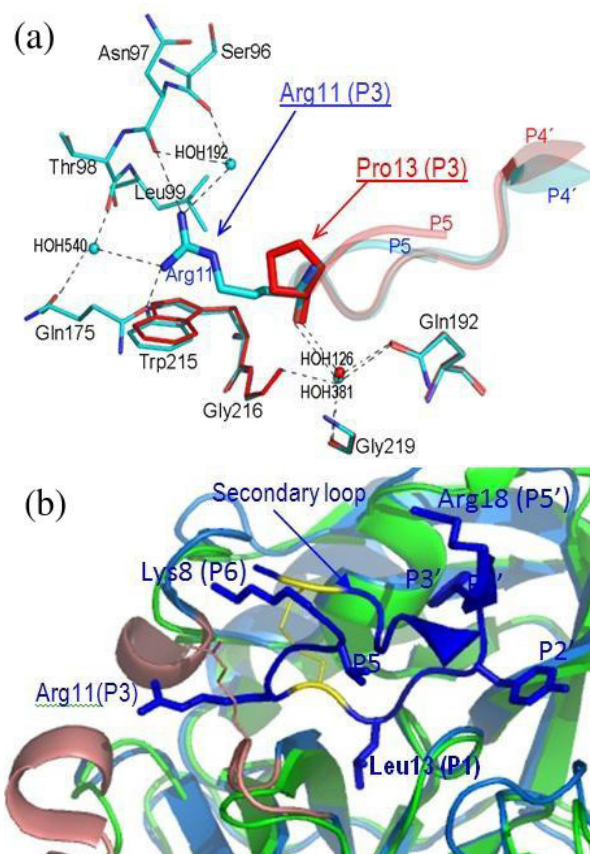


Figure 8. (a) Close view of the interactions between trypsin and amino acids at position P3 of the ShPI-1 (blue) and BPTI (red). The side chain of Arg11 in ShPI-1 is involved in several direct and water-mediated contacts that are not established by Pro13 of BPTI. (b) Interface between pancreatic elastase (green) and primary (amino acids Lys8-Arg18) and secondary binding loops of rShPI-1/K13L (blue), which are linked by a disulphide bridge (yellow). As observed, the enzyme loops near Arg11 at P3 site of the inhibitor are different from those of neutrophil elastase (light red) in complex with another inhibitor (elafin, PDB: 1FLE). This feature suggests that P3 site could contribute to differences in selectivity towards these enzymes.

The details of the interaction between the mutant ShPI-1/K13L and pancreatic elastase (PPE) were also obtained. The crystal structure revealed that besides P1 site, amino acid at P3 site could be important in increasing the selectivity towards elastase-like enzymes, such as human neutrophil elastase (HNE), which has strong implications in chronic inflammatory lung diseases [12]. A remarkable difference was found around the PPE pocket that interacts with Arg11 at P3 site of

ShPI-1/K13L (Fig 8b), compared to a similar pocket of HNE in reported complexes with other inhibitors following a similar mechanism. This information supports previous functional reports [13] and could contribute to further mutagenesis experiments of ShPI-1 in order to obtain a more selective molecule.

*5. Structure of the Fab fragment of the anti-murine EGFR antibody 7A7 and exploration of its receptor binding site.* The Epidermic Grow Factor (EGF) receptor is an important target of cancer immunotherapies. The 7A7 monoclonal antibody has been raised against the murine EGFR, but it cross-reacts with the human receptor. As result, experiments using immune-competent mice can be extrapolated to the corresponding scenario in humans. The crystal structure of the 7A7 Fab at an effective resolution of 1.4 Å has been resolved using synchrotron radiation [14]. The antibody binding site comprises a deep pocket, located at the interface between the light and heavy chains, with major contributions from CDR loops H1, H2, H3 and L1. As shown in binding experiments, the 7A7 recognizes a site on the EGFR extracellular domain that is not accessible in its most stable conformations, but that becomes exposed upon treatment with a tyrosine kinase inhibitor. It exhibits a recognition mechanism similar to that proposed for mAb 806 [14].

## CONCLUSIONS

After ten years we believe that the number of Cuban researchers that make use of synchrotron facilities is still limited to a very small number, namely, those coming from the University of Havana and the Center for Molecular Immunology. From this experience, it is necessary to focus our efforts in increasing the number of scientists in our country that potentially could make use of these tools in their research. People working in our country in other research areas such as alternative energy, archeology, paleontology, petroleum, construction materials, etc., may be potential users of synchrotron light facilities with the goal of solving specific problems.

## ACKNOWLEDGMENTS

Our thanks to the Latin American Center for Physics (CLAF), and the LNLS, Brazil for the support of the conducted experiments over the years. The authors also thank Elettra synchrotron in Italy.

- [1] T. A Ezquerra et al. (Eds.), *Applications of Synchrotron Light to Scattering and Diffraction in Materials and Life Sciences*, Lect. Notes Phys. 776 (Springer, Berlin Heidelberg 2009).
- [2] E. Estevez-Rams, J. Martinez-Garcia, A. Penton-Madrigal and R. Lora-Serrano, *Phys. Rev B* **63**, 054109 (2001).
- [3] E. Estevez-Rams, A. Penton-Madrigal, R. Lora-Serrano and J. Martinez-Garcia, *J. Appl. Cryst.* **34**, 730 (2001).
- [4] E. Estevez-Rams, B. Aragon-Fernandez, H. Fuess and A. Penton-Madrigal, *Phys. Rev B* **68**, 064111 (2003).
- [5] R. Lora-Serrano, E. Estevez-Rams, A. Penton-Madrigal, R. Groessinger, J. Fidler, J. C. Tellez, *Solid State Commun.* **122**, 105 (2002)
- [6] E. Estevez-Rams, A. Penton-Madrigal, J. Martinez-Garcia and H. Fuess, *Cryst. Res. Technol.* **40**, 166 (2005).
- [7] Y. García-Basabe, A. Gomez, I. Rodríguez-Iznaga, A. Montero, G. Vlaic, A. Lausi, A. R. Ruiz-Salvador, *J. Phys. Chem. C* **114**, 5964 (2010).
- [8] M. Avila, J. Rodríguez-Hernández, A. Lemus, E. Reguera, *J. Phys. Chem. Solids* **72**, 988 (2011).
- [9] A. J. Barrett, *Annals New York Acad. Sc.* **674**, 1 (1992).
- [10] R. García-Fernández, T. Pons, M. Perbandt, P. A. Valiente, A. Talavera, Y. González, D. Rehders, M. A. Chávez, Ch. Betzel and L. Redecke, *J. Struct. Biol.* **180**, 271 (2012).
- [11] A. J. Scheidig, T. R. Hynes, L. A. Pelletier, J. A. Wells and A. A. Kossiakoff, *Protein Sci.* **6**, 1806 (1997).
- [12] C. Delacourt, S. Hérigault, C. Delclaux, A. Poncin, M. Levame, A. Harf, F. Saudubray and C. Lafuma, *Am. J. Respir. Cell Mol. Biol.* **26**, 290 (2003).
- [13] J. A. E. Kraunsoe, T. D. W. Claridge and G. Lowe, *Biochemistry* **350**, 9090 (1996).
- [14] A. Talavera, J. Mackenzie, R. Friemann, A. López-Requena, G. Garrido, E. Moreno, U. Krengel, *Mol. Immunol.* **48**, 1578 (2011).

# NOBEL PRIZE IN PHYSICS 2012: BUILDING AND CONTROLLING SCHRÖDINGER'S CAT

EL PREMIO NOBEL DE FÍSICA 2012: OBTENCIÓN Y CONTROL DEL GATO DE SCHRÖDINGER

A. MARTÍNEZ MESA<sup>†</sup> AND L. URANGA PIÑA<sup>†</sup>

Faculty of Physics, University of Havana, 10400 Havana, Cuba. aliezer@fisica.uh.cu<sup>†</sup>, llinersy@fisica.uh.cu<sup>†</sup>

<sup>†</sup> corresponding author.

The Nobel prize in physics 2012 was awarded to Serge Haroche and David J. Wineland for having independently designed and performed groundbreaking experiments on individual quantum systems without destroying their quantum state. These measurements explore the foundations of quantum mechanics and they make real the thought experiments conceived, during the first half of the 20th century, by the founding fathers of quantum theory.

El premio Nobel de Física 2012 fue otorgado a los científicos Serge Haroche y David J. Wineland por haber diseñado y llevado a cabo, de manera independiente, experimentos revolucionarios sobre sistemas cuánticos individuales sin destruir su estado cuántico. Estas mediciones exploran los fundamentos de la mecánica cuántica y hacen realidad los experimentos mentales concebidos, durante la primera mitad del siglo XX, por los padres fundadores de la teoría cuántica.

**PACS:** Quantum optics, 42.50.-p; Quantum optics, phase coherence, 42.50.Gy; Cavity quantum electrodynamics, 42.50.Pq; Ion traps, 37.10.Ty; Quantum computation, 03.67.Lx.

*"There was a time when the newspapers said that only twelve men understood the theory of relativity. I do not believe there ever was such a time. There might have been a time when only one man did, because he was the only guy who caught on, before he wrote his paper. But after people read the paper, a lot of people understood the theory of relativity in some way or other, certainly more than twelve. On the other hand, I think I can safely say that nobody understands quantum mechanics."*

Richard P. Feynman, *The Character of Physical Law*

On October 9th, 2012, the Royal Swedish Academy of Sciences announced that the Nobel prize in physics had been awarded to Serge Haroche (Collège de France and École Normale Supérieure, Paris, France) and David Jeffrey Wineland (National Institute of Standards and Technology and University of Colorado, Boulder, U.S.A.) for their "ground-breaking experimental methods that enable measuring and manipulation of individual quantum systems" [1]. The laureates (see Figure 1) represent a research field known as *quantum optics*, which embraces the study of light-matter interaction at a fundamental level. This is the second time that this field was present in the award ceremony at Stockholm, after the American physicist Roy J. Glauber shared the prize in 2005 for his contribution to the theory of optical coherence.

During the last decades, Serge Haroche and David Wineland have led their own research groups, which have independently designed and implemented new experimental techniques that enable the measurement and control of individual quantum systems with high precision. Unravelling the scientific careers of both Nobel laureates reveals many illustrious names of the history of physics. Professor Serge Haroche, for example, completed his Ph.D. on optical pumping experiments and dressed atom formalism under the supervision of Claude Cohen-Tannoudji (Nobel prize, 1997) and spent a year as a



Figure 1: Top panel: Prof. Serge Haroche, Collège de France and École Normale Supérieure. Bottom panel: Dr. David Wineland, National Institute of Standards and Technology and University of Colorado. Copyright © The Nobel Foundation 2012 [2]; Artist: Lena Cronström; Calligrapher: Annika Rücker; Book binder: Ingemar Dackéus; Photo reproduction: Lovisa Engblom.

visiting post-doc within the team directed by Arthur Leonard Schawlow (Nobel prize, 1981), working in quantum beats excited by dye lasers and studying the time evolution of states superposition. On the other hand, Dr. David Wineland did his Ph.D. under the supervision of Norman Foster Ramsey Jr.

(Nobel laureate, 1989) at Harvard University. His Ph.D. thesis was devoted to the atomic deuterium maser and how to control the environment in a very precise way in order to achieve long-lived superposition of hyperfine states. He then moved to Hans Dehmelt's (Nobel laureate, 1989) group at the University of Colorado at Boulder, where he experimented with trapped electrons and ions.

The work of last year's laureates addresses the foundations of quantum physics, the theory developed in the 1920s to describe the microscopic constituents of matter (light, atoms, nuclei and elementary particles), which has proven itself to be extremely successful in explaining atomic-scale phenomena. But quantum theory poses a tremendous challenge to the common sense based on our everyday experience, since its conclusions are often counter-intuitive. One of the founders of quantum mechanics, the Danish scientist Niels Bohr, said: "For those who are not shocked when they first come across quantum theory cannot possibly have understood it" [3]. Our intuition, for example, is that objects can only directly affect other bodies that are right next to them. If an object influences another which is not in its vicinity, then such effect must be indirect (it has to be transmitted by means of a chain of events, each of them involving only interactions between neighboring entities). This locality persists in the case of interactions between macroscopic distant objects, which provide examples of the above mentioned sequential spanning of the distance between the interacting bodies (they are mediated by the propagation of electric currents, electromagnetic waves, etc.), and it is expressed mathematically in the theory of fields. Quantum mechanics, oppositely, comprises a non-local vision of correlated behavior of separated entities with no intermediary via a property called *entanglement*. Since the laws of quantum physics have also to account for our everyday experience, the manifestation of phenomena such as non-locality and the transition between the quantum and the classical worlds, are among the central questions to be addressed by the theory.

The boundaries between quantum and classical mechanics have been investigated by many physicists since the early 1930s. This work gave rise to many famous paradoxes such as the Photon box, the Schrödinger's cat or the Einstein-Podolsky-Rosen, designed to explore the limits of the quantum theory by means of the so-called *thought experiments*, which reached its highest expression in the debates between Niels Bohr and Albert Einstein on the basic postulates of the quantum theory. The Schrödinger's cat paradox [4] is illustrated in Figure 2: a cat in a sealed box, whose life or death depend on the state of a subatomic particle. Inside the box, there are two possible scenarios: either

- i) the atom has not yet decayed and the cat remains alive or
- ii) it has already decayed causing the death of the cat.

Hence, without opening the box, the entire system formed by

the cat and the atom is found to be in a superposition of states where the cat is at the same time death and alive.

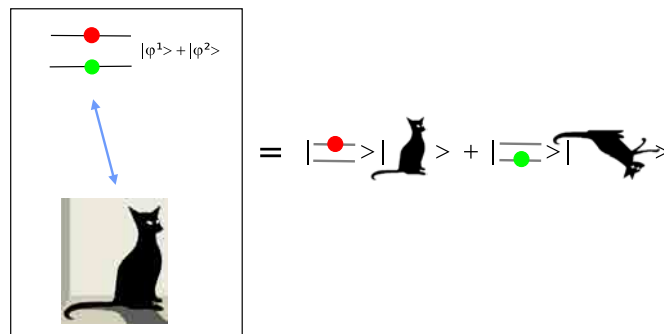


Figure 2: Illustration of the Schrödinger's cat paradox: an atom, a bottle containing a deadly poison and a cat are placed inside a sealed box. The quantum system (atom) is in a superposition of states  $|\phi_1\rangle + |\phi_2\rangle$ . When the box is opened (act of measurement), the state of the atom collapses in one of the two states  $|\phi_1\rangle$  or  $|\phi_2\rangle$  with equal probability. If the atom undergoes a transition from the state  $|\phi_1\rangle$  to the state  $|\phi_2\rangle$ , a mechanism that opens the bottle is activated leading to the death of the cat. Otherwise, the cat remains alive. Therefore, without opening the box, the entire system is in a superposition of states where the cat (macroscopic system) is, with equal probability, death and alive.

In quantum mechanics, the system is described by a wavefunction which is a superposition of the two possible states of its constituents. The common goal of the thought experiments conceived during the early years of quantum mechanics was to anticipate the consequences of some of the hypothesis of the quantum theory, rather than actually perform the experiments. Nevertheless, the experimental methods devised by the research groups led by Haroche and Wineland allow the observation of several phenomena resembling those considered in the cornerstone thought experiments [5, 6].

As was pointed out during the Award Ceremony, in the Presentation Speech delivered by the Chairman of the Nobel Committee for physics, and also by the Nobel laureates themselves, their approaches were complementary to each other. A schematic representation of the basic experimental set-ups is shown in Figure 3:

1. David Wineland's workgroup used electrostatic traps to capture individual ions. The trapped particles were cooled, measured and controlled using light photons. As for the cat inside the box, the system can be put in a superposition of states, corresponding to two distinct values of the energy of oscillation.
2. The researchers in the team led by Serge Haroche captured single photons between two perfectly reflecting mirrors. The photons are kept in the cavity long enough to be measured, employing highly excited atoms which travel across the trap.

One of the most exciting features of these experiments is that they accomplish the long-standing dream of individually addressing quantum systems. The investigation of quantum properties of matter has been coined as "post-mortem physics", since traditional ways to perform a measurement on a quantum object will lead to the destruction of the state.

The remarkable experiences conducted by both Haroche and Wineland overcome the vanishing of the quantum behavior upon observation, something previously thought to be impossible. Erwin Schrödinger, the author of the most popular formulation of quantum mechanics, expressed: “We never experiment with just one electron or atom or (small) molecule. In thought experiments we sometimes assume that we do; this invariably entails ridiculous consequences. (...) In the first place it is fair to state that we are not experimenting with single particles, any more than we can raise Ichthyosauria in the zoo. We are scrutinising records of events long after they have happened”. The kind of experiments awarded with the Nobel Prize 2012 are known as *quantum non demolition measurements*. Although the theory of the quantum non demolition measurements was grasped already from the very beginning of quantum physics, it was not until the 1990s that they have been implemented [7].

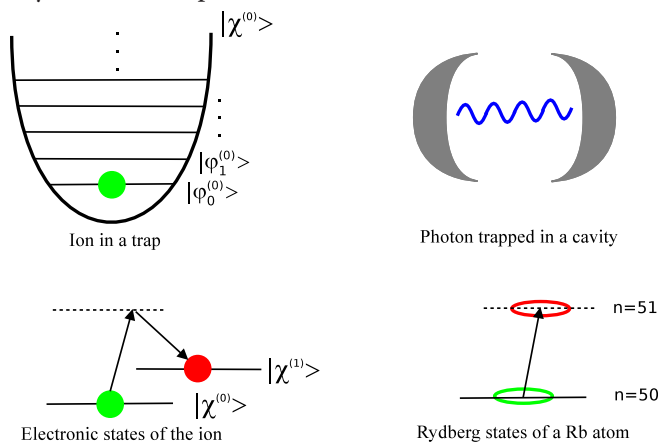


Figure 3: Illustration of the two kinds of experiments performed by D. Wineland (left) and S. Haroche (right). On the left, an ion is captured in a harmonic electrostatic trap. Its quantum state (both the electronic state and the vibrational motion) is controlled using light photons. On the right, a single photon (or a few photons) is (are) trapped inside a microwave cavity long enough to perform several measurements on it (them). The state of the field is measured and controlled by the interaction with highly excited rubidium (Rb) atoms.

To give an idea of how far it is acting on a single photon for hundreds of milliseconds, from our everyday experience, let's say that during this interval of time, on average, approximately  $2.8 \times 10^{20}$  photons reach every square meter on Earth's surface on a clear day. In other words, if photons would strike the surface of the Earth individually, separated by 100 milliseconds, it will take more than 600 times the age of the universe for such amount of photons to hit the surface. The processes we witness in our daily life involve huge numbers of microscopic entities. Under such conditions, the predictions of quantum theory can be shown to reduce to that of classical physics. This feature eliminates the possibility to encounter macroscopic objects in a state superposition, thereby ruling out the occurrence of paradoxical experiences such as a cat which can be simultaneously dead and alive.

The non-demolition measurements carried out by Serge Haroche use an extremely sensitive probe: an atom whose

outermost electron is placed in a combination of two highly excited Rydberg states. The electron in this specific superposition of states can be roughly imagined as spinning around the atomic nucleus, giving rise to an average density distribution which is asymmetrical along the orbit. This distribution is characterized by a dipole moment which governs the interaction with the microwave field inside the cavity. The size of the Rydberg atom is about  $125 \text{ nm}$  ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ), nearly one thousand times larger than typical atoms in their ground state. Since the transition frequency between the two adjacent Rydberg states is not resonant with that of the electromagnetic field, the atom traverses the cavity without absorbing the photon, their interaction merely shift the electron distribution. Indeed, the atom initially settled at the excited state  $e$  in absence of the field (i.e., in presence of “0” photons), described by the wavefunction  $|e,0\rangle$ , evolves into a superposition of states when passing through the cavity:

$$|e,0\rangle \rightarrow \cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right)|e,0\rangle + \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right)|g,1\rangle, \quad (1)$$

where  $\Omega$  represents the resonant Rabi frequency [8]. Equation (1) means that, at the exit of the cavity, the particle can be found in the initial state or in the ground state  $g$  after interacting with one photon (the latter is described by the wavefunction  $|g,1\rangle$ ).

The phase shift of the dipole moment

$$\Delta\Phi(N) = N\phi_0 = N\frac{\Omega^2 t}{2\delta} \quad (2)$$

emerges as a consequence of the differences in the interaction between the photon and the Rydberg electron in each of the excited states.  $\delta$  is the Stark shift between the two adjacent Rydberg states, provoked by the interaction with the field, and  $\phi_0$  is the phase shift per photon accumulated during time  $t$ . The shift  $\Delta\Phi$  is proportional to the photon number  $N$ . In this way, measuring  $\Delta\Phi$  allows to non-destructively count the number of photons inside the cavity [9].

One of the most fascinating spin-offs of this work, has been the assessment of the validity of the quantum description of the phenomena underlying the Schrödinger's cat paradox: a large system (in this case, a coherent superposition of field states) coupled to a single atom evolves into a situation consistent with our expectations (a classical mixture of dead and alive states) [10, 11]. The lifetime of the cat state is extremely short: for an electromagnetic field comprising a small number of photons, it takes a few tens of milliseconds for the interaction with the environment to annihilate the initial superposition of states [10]. Since decoherence can be demonstrated to operate much faster as the size of the system increases, there is again no point in looking for such superposition for truly macroscopic objects.

Wineland and coworkers have also developed experimental techniques to transfer a quantum superposition of electronic states to a quantum superposition of vibrational modes of the

ion in the trap [12]. The procedure is illustrated in Figure 4. The method involves the electronic excitation of the trapped particle from the lowest energy level within the vibrational manifold corresponding to the ground electronic state (step 1) followed by the de-excitation by a red-shifted laser pulse (step 2). The corresponding superposition of vibrational states can be further transferred to other ions inside the trap, which share the same vibrational energy levels. Hence, a Schrödinger's cat-like superposition of states can be transferred to the vibrational modes of a relatively small number of charged atoms without destroying it, and this is the basis of quantum gates based on trapped ions.

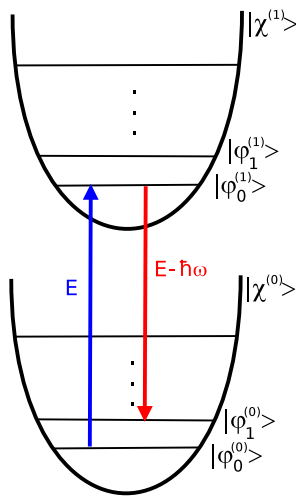


Figure 4: Step 1: Creating the electronic superposition of states (blue arrow). As a result, the system occupies simultaneously the vibrational ground states  $|\varphi_0^{(0)}\rangle$  and  $|\varphi_0^{(1)}\rangle$  corresponding, respectively, to the electronic states 0 and 1. As in the case of the Schrödinger's cat paradox, the superposition of states reads  $|\Psi\rangle = |\chi^{(0)}\rangle|\varphi_0^{(0)}\rangle + |\chi^{(1)}\rangle|\varphi_0^{(1)}\rangle$ .  $E$  is the energy of the excitation laser. Step 2: Transferring the superposition to the vibrational degree of freedom (red arrow). The total wavefunction is now  $|\Psi\rangle = |\chi^{(0)}\rangle|\varphi_0^{(0)}\rangle + |\chi^{(0)}\rangle|\varphi_1^{(0)}\rangle$ .  $\hbar$  is the Dirac constant while  $\omega$  denotes the oscillation frequency of the trapped ions.

One of the most recurring inquiries about Haroche's and Wineland's works is that of the potential applications of their discoveries. The manipulation of individual quantum systems is considered as a milestone for the manufacturing of quantum computers [13, 14], a new generation of devices which is expected to dramatically speed up the handling of data operations with respect to classical machines. Albeit futurist, such predictions are encouraged by the nowadays standard application of quantum mechanical principles into the assembling of nanoscale devices and also by experimental success in executing basic computational operations on a very small number of quantum bits [12, 15].

On the other hand, the importance of the findings in fundamental science can not be judged only in terms of promising applications. They can be found useful in domains for which their relevance was not immediately evident. Laser technology, for example, is ubiquitous in modern life: it is used in equipment such as DVD players, printers, scanners, as well as in surgery, industrial cutting and welding, etc. Such variety of uses could hardly be envisaged at the time when its theoretical foundations were established. During the lecture

given by Professor Serge Haroche on April 25th, 2013, as part of the programme of the official opening of the Dresden Center for Nanoanalysis, he made the following example: even when Edward Purcell (Nobel Prize in physics, 1952) discovered the Nuclear Magnetic Resonance and he was a leading expert on this field, it would be extremely difficult for him to foresee the application of this phenomenon in medicine, and even more to imagine that it would be routinely used as a tool in medical imaging.

Nonetheless, there are already technological applications which benefit from the precision standards set by the quantum measurements carried out in the facilities of the National Institute of Standards and Technology in Boulder. They have build atomic clocks which are a hundred times more accurate than the current standard ones, i.e., they are able to measure time with an uncertainty of less than one part in  $10^{17}$  [16, 17]. This means that these new atomic clocks would get delayed or advanced by one second in about 140 millions of years. Widespread technologies such as the Global Positioning System, already requires time intervals to be determined within an accuracy of nanoseconds ( $1\text{ ns} = 10^{-9}\text{ s}$ ). On the other hand, the spherical mirrors constructed by the Paris group, made of a very reflecting superconducting material cooled down to very low temperatures, are currently the best mirrors of the world allowing the photons to bounce back and forth nearly one million times. They may also find interesting applications in the near future.

In the meantime, the research results accumulated during the last decades by the workgroups of Serge Haroche and David Wineland and the advances they made on experimental techniques, have opened the door for the direct examination of the scientific principles underlying the behavior of isolated photons and atoms. As a consequence, some of the analysis regarding fundamental concepts of quantum mechanics, that were considered once as having only theoretical or philosophical interest, are now amenable for testing and direct observation. Their endeavours represent a major contribution to modern physics and are expected to remain among the most influential ones in the years to come.

[1] "The Nobel Prize in Physics 2012". Nobelprize.org. 14 May 2013. <http://www.nobelprize.org/nobel-prizes/physics/laureates/2012/>

[2] MLA style: "David J. Wineland - Facts". Nobelprize.org. NobelMedia AB 2013. Web. 15 Jul 2013. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2012/wineland-facts.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2012/wineland-facts.html).

MLA style: "Serge Haroche - Facts". Nobelprize.org. NobelMedia AB 2013. Web. 15 Jul 2013. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2012/haroche-facts.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2012/haroche-facts.html).

MLA style: "David J. Wineland - Nobel Diploma". Nobelprize.org. 14 May 2013. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2012/wineland-diploma.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2012/wineland-diploma.html).

MLA style: "Serge Haroche - Nobel Diploma". Nobelprize.org. 14 May 2013. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2012/haroche-diploma.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2012/haroche-diploma.html).

[3] Niels Bohr, quoted in W. Heisenberg, "Physics and Beyond", New York: Harper and Row (1971), pp. 206

[4] E. Schrödinger, "Die gegenwärtige Situation in der Quantenmechanik", *Naturwissenschaften* 23, 807, 823, 844 (1935)

[5] S. Haroche, *Phys. Today* **51**, 36 (1998)

[6] C. J. Myatt, B. E. King, Q. A. Turchette, C. A. Sackett, D. Kielpinski, W. H. Itano, C. Monroe and D. J. Wineland, *Nature* **403**, 269 (2000)

[7] M. Brune, S. Haroche, V. Lefevre, J.M. Raimond and N. Zagury, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 976 (1990)

[8] M. Brune, E. Hagley, J. Dreyer, X. Maître, A. Maali, C. Wunderlich, J. M. Raimond and S. Haroche, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4887 (1996)

[9] S. Gleyzes, S. Kuhr, C. Guerlin, J. Bernu, S. Deléglise, U. Busk Hoff, M. Brune, J. M. Raimond and S. Haroche, *Nature* **446**, 297 (2007)

[10] S. Deléglise, I. Dotsenko, C. Sayrin, J. Bernu, M. Brune,

J. M. Raimond and S. Haroche, *Nature* **455**, 510 (2008)

[11] C. Sayrin, I. Dotsenko, X. Zhou, P. Peaudecerf, T. Rybarczyk, S. Gleyzes, P. Rouchon, M. Mirrahimi, H. Amini, M. Brune, J. M. Raimond and S. Haroche, *Nature* **477**, 73 (2011)

[12] C. Monroe, D. M. Meekhof, B. E. King, W. M. Itano and D. J. Wineland, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4714 (1995)

[13] R. Blatt and D. Wineland, *Nature* **453**, 1008 (2008)

[14] J. McKeever, A. Boca, A. D. Boozer, R. Miller, J. R. Buck, A. Kuzmich and H. J. Kimble, *Science* **303**, 1992 (2004)

[15] F. Schmidt-Kaler, H. Häffner, M. Riebe, S. Gulde, G. P. T. Lancaster, T. Deuschle, C. Becher, C. F. Roos, J. Eschner and R. Blatt, *Nature* **422**, 408 (2003)

[16] T. Rosenband, D. B. Hume, P. O. Schmidt, C. W. Chou, A. Brusch, L. Loirin, W. H. Oskay, R. E. Drullinger, T. M. Fortier, J. E. Stalnaker, S. A. Diddams, W. C. Swann, N. R. Newbury, W. M. Itano, D. J. Wineland and J. C. Bergquist, *Science* **319**, 1808 (2008)

[17] C. W. Chou, D. B. Hume, J. C. J. Koelemeij, D. J. Wineland and T. Rosenband, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 070802 (2010)

## NUEVOS DOCTORES AL FILO DEL 2013

El 18 de diciembre de 2012, el profesor de la Facultad de Física de la Universidad de La Habana Reynaldo Antonio Font Fernández defendió exitosamente la tesis de doctorado “Estudio de la multiferroicidad en cerámicas del compuesto ferromagnético  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ”, bajo la tutoría de Jorge Portelles (Facultad de Física, Universidad de La Habana) y los profesores Oscar Raymond Herrera y Jesús M. Siqueiros (Centro de la Materia Condensada, Ensenada, México).

En el mismo mes, pero el día 20, realizó su defensa otro profesor de la Facultad de Física de la Universidad de La Habana. Esta vez fue Saúl Larramendi Valdés, con la tesis “Transporte de vapor y crecimiento en la vaporización isotérmica a corta distancia”, dirigida por los profesores Osvaldo de Melo (Facultad de Física, Universidad de La Habana) y Manuel Hernández Vélez (Universidad Autónoma de Madrid, España).



Momentos del acto de defensa del grado de Doctor en Ciencias Físicas de Saúl Larramendi, el día 20 de diciembre de 2012. (Foto: E. Altshuler)

Mientras que las tesis de doctorado defendidas a fines del 2012 versaron sobre temas relacionados con la Ciencia de Materiales, el 2013 tendría un carácter mucho más ecléctico.

El 8 de enero de 2013 Ricardo Franklin Mergarejo (Instec) defendía con éxito la tesis “Fotoabsorción y Dispersión Raman en complejos de dihalógenos con agua. Relación con experimentos en agua líquida, hielo y clatratos”, dirigida entre Nadine Helberstadt (Francia) y Jesús Rubayo-Soneira (Instec, Cuba).

Poco después se discutiría un trabajo de corte aún más “teórico”: “Campos elásticos y cuánticos en espacio-tiempo de agujeros negros”, defendida por Owen Pavel Fernández (Universidad de Cienfuegos) el día 24 de enero de 2013. La tesis fue dirigida por los doctores Alejandro Cabo Montes de Oca (ICIMAF, Cuba) y Elcio Abdalla (Universidad de São Paulo, Brasil).

En el momento en que el abajo firmante escribía estas líneas, el 3 de julio de 2013, Amaya Ofelia Casanova Díaz (Instec) se encontraba celebrando la exitosa defensa de su tesis, titulada “Identificación de partículas con el detector EMCAL del experimento ALICE”. Los tutores fueron El Dr. Gustavo Cones Balbestre (CERN, Ginebra) y César García Trápaga (Instec, Cuba).

E. Altshuler

NUESTRA FÍSICA EN NOTICIAS

## EL ICTP Y LA TWAS IMPULSAN LA MICROELECTRÓNICA EN CUBA

Del 19 de Noviembre al 7 de Diciembre de 2012 se realizó exitosamente en el CEADEN de conjunto con el Centro Internacional de Física Teórica “Abdus Salam” (ICTP), La Academia de Ciencias del Mundo en Desarrollo (TWAS), la Universidad de las Ciencias Informáticas (UCI) y el Ministerio de la Informática y las Comunicaciones (MIC) el curso internacional regional “*Joint ICTP-TWAS Latin-American Advanced Course on FPGA Design for Scientific Instrumentation*”.

El curso, de corte avanzado, estuvo orientado hacia una actividad de entrenamiento en Microelectrónica para investigadores en el campo de la física, la ingeniería y la computación.

Los participantes ganaron habilidades para el diseño de prototipos de sistemas completos en el campo de la Instrumentación científica utilizando las tecnologías FPGA (*Field Programmable Gate Array*). Se brindó un panorama

general del uso de las FPGAs en la adquisición de datos, el procesamiento digital de señales y su transmisión. Se mostró como las FPGAs son empleadas en aplicaciones de laboratorio y como son alternativas flexibles y de bajo costo a los sistemas comerciales, desde pequeños sistemas de un solo chip hasta aplicaciones de gran escala en el mundo real. Se mostraron también ejemplos de aplicaciones en física de altas energías e Instrumentación Virtual Reconfigurable (RVI) utilizando la plataforma RVI desarrollada en el ICTP.

La actividad se propuso estimular una comunidad de colaboración latinoamericana para la producción de software y propiedad intelectual relacionada con las FPGA con lo que mejorará la disponibilidad de recursos técnicos de dominio público, especialmente para la investigación y educación en los países en desarrollo.

Contribuyeron a su financiamiento el ICTP, la TWAS y el

Ministerio de la Informática y las Comunicaciones y sirvieron de sedes conjuntas el Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear (CEADEN) y la Universidad de las Ciencias Informáticas (UCI).

Participaron en el curso cerca de 60 profesionales de numerosas instituciones cubanas pertenecientes a los Ministerios de Ciencia y Tecnología (CITMA), Educación Superior (MES) y de la Informática y las Comunicaciones (MIC) así como de países del área como Argentina, México, Colombia, Panamá, Costa Rica, Guatemala, Perú y Brasil.

Se recibió también el apoyo de la UNESCO, tanto de su Oficina Regional de Cultura para América Latina y el Caribe como de la Comisión Nacional Cubana, y de la Sociedad Cubana de Física.

Como directores y organizadores principales del curso participaron el Dr. Andrés Cicuttín (ICTP) y el M.Sc. Lorenzo Hernández Tabares (CEADEN) quien, además, preside la Sección de Instrumentación de la Sociedad Cubana de Física.



Un curso "con las manos en la masa". Al centro el profesor Carlos F. Sosa Páez (Univ. Nacional de San Luis, Argentina) durante una práctica de laboratorio. A su izquierda Vladimir Rodríguez (Univ. de Camagüey, Cuba) y mejor estudiante del curso. A la Derecha, Matías E. Baldó (Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina). Foto tomada por Harold Daniel Moreno Urbina, (Escuela de Ingeniería Eléctrica de la Universidad de Costa Rica).

MSc. Lorenzo Hernández-Tabares  
CEADEN

NUESTRA FÍSICA EN NOTICIAS

## CUBA FOTOVOLTAICA: CELÉBRASE EL SEGUNDO TALLER

El 2do TALLER CUBA FV se realizó el lunes 26 de noviembre 2012 en el marco de la 16 Conferencia Científica de Ingeniería y Arquitectura (16 CCIA) de la CUJAE, en el Palacio de las Convenciones. Una vez más, sirvió como marco para discutir el presente y futuro de la energía

fotovoltaica en Cuba y en el mundo.

Dr. Daniel Stolik  
Facultad de Física, Universidad de La Habana

NUESTRA FÍSICA EN NOTICIAS

## OTORGADO EL SELLO "50 ANIVERSARIO DE LA CARRERA DE FÍSICA"

El 12 de diciembre de 2012 se entregó el sello "50 Aniversario de la Carrera de Física en la Universidad de La Habana" a decenas de profesores con una presencia de 20 años o más en el claustro de la Facultad de Física de la Universidad de La Habana. Entre los homenajeados estaban 57 profesores o exprofesores de la Facultad de Física de la Universidad de La Habana, 12 colaboradores del Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), perteneciente a la misma institución, y 4 fundadores de la carrera: Hugo Pérez Rojas, Luis Cimino Quiñones, Orlando Durán Castillo, y Ruth Daisy Henríquez Rodríguez.



Entrega de sellos "50 Aniversario de la Carrera de Física en la Universidad de La Habana", que tuvo lugar en el Aula Magna el día 12 de diciembre de 2012. (Foto: M. Sánchez-Colina)

Dra. María Sánchez-Colina  
Facultad de Física. Universidad de La Habana

## FÍSICA NUCLEAR PARA LA PAZ: WONP-NURT 2013

El XIV *Workshop on Nuclear Physics* y el VIII *International Symposium on Nuclear & Related Techniques* (WONP-NURT 2013) tuvo lugar, del 5 al 8 de febrero del 2013 en el Museo de Bellas Artes, La Habana, Cuba. En él se trataron temas como la Física de las Radiaciones, Física Médica, Altas Energías, Técnicas Analíticas Nucleares y Sistemas Exóticos. En el evento, organizado por el Dr. César E. García Trápaga (Instec,

Cuba), participaron unos 40 científicos cubanos y más de 20 extranjeros. El Centro Latinoamericano de Física (CLAF) ofreció la mayor parte del financiamiento.

E. Altshuler

## DEL SPAGUETTI AL GRAFENO: PRIMERA OLIMPIÁDA NACIONAL UNIVERSITARIA DE FÍSICA (ONUF'13)

Tras varios contratiempos en el 2012 –entre ellos, el paso por Cuba del huracán “Sandy”– se celebró finalmente el 8 de marzo de 2013, la Primera Olimpiáda Nacional Universitaria de Física. Los problemas propuestos abarcaron una amplia gama de escenarios. El primero, versaba sobre cómo detectar un submarino mediante un sonar. El segundo, era un problema de dinámica de la rotación maquiavélicamente complejizado al cargarse eléctricamente el cuerpo que rota. El tercero, consistía en analizar el movimiento de un electrón en un material tan novedoso como el *grafeno*. El cuarto, proponía el análisis de un diagrama P-V...donde se desconocía la ubicación del eje del volumen. El último problema pretendía que el estudiante demostrara por qué un spagueti, al flexarse, tiende a fracturarse en tres trozos.

El comité técnico de la competencia estuvo integrado por el Dr. Carlos Rodríguez Castellanos (UH), el Dr. Alejandro Cabo Montes de Oca (ICIMAF), el Dr. Alejandro Lage Castellanos (UH), el Lic. Héctor Borroto (UH), el Lic. Fermín Rodríguez Hernández (UH), el Lic. Eduardo Domínguez Vázquez (UH) y el Lic. Alejandro Borroto Ramírez (UH) –actuó como secretaria Odalys González-Cruz (UH).

De entre un total de 41 participantes provenientes de todo el país, el comité técnico confirió el Primer Lugar Absoluto y medalla de oro a Luis Felipe Ponce (5to año de licenciatura en Física, Universidad de La Habana). También mereció metal dorado Eduardo Quintana Miranda (5to año de licenciatura en Física Nuclear, Instec).

Los medallistas de plata fueron Danyer Pérez Adán (2do año de licenciatura en Física Nuclear, Instec), Alfredo González Lezcano (4to año de licenciatura en Física, Universidad de La Habana) y Rubert G. Martín Pardo (3er año de licenciatura en Física, Universidad de La Habana).

Los medallistas de bronce, fueron: Miguel Ángel Carvajal y Arturo Collado Rosell (2do año de licenciatura en Física, Universidad de La Habana), Denys Yen Arrebato Villar (4to año de licenciatura en Física Nuclear, Instec), William Gabriel Carreras Oropesa (1er año de licenciatura en Física, UCLV), Yaumel Calixto Arias Sosa (4to año, licenciatura en Física, Universidad de Oriente) y Ariel Chang Alcover (1er año de licenciatura en Física, Universidad de La Habana).

E. Altshuler



*Poniendo a prueba las sinapsis.* Así se veían los competidores, el 8 de marzo de 2013, en una de las tres aulas del edificio “Varona”, de la Universidad de La Habana –una de las sedes de la Primera Olimpiáda Nacional Universitaria de Física. Atrás, al centro, el estudiante Luis Felipe Ponce, Primer Lugar Absoluto (Foto: E. Altshuler).

## COSMOLOGÍA, GRAVITACIÓN...Y MUCHO MÁS

Entre el 4 y el 10 de Mayo del 2013 se celebraron en Cuba el Segundo Simposio Caribeño de Cosmología, Física Nuclear y Astropartículas –STAR’13 (4-6 mayo) y el Tercer Simposio Internacional de Campos Electromagnéticos Intensos y Estrellas de Neutrones –SMFNS’2013 (7-10 mayo) en los hoteles Habana Libre (Habana) y Allegro (Varadero), respectivamente.

Los eventos estuvieron organizados por La Sociedad Cubana de Física y el ICIMAF, y reunieron a 42 participantes extranjeros y 10 cubanos. STARS estuvo dedicado a abordar temas generales de cosmología, gravitación y Física Nuclear y el SMFNS abordó los estudios de los efectos de campos magnéticos en la materia nuclear, modelos fenomenológicos en presencia de campos magnéticos, y las consecuencias a escala Astrofísica: las llamadas *magnetars*. Hubo presentaciones observacionales que complementaron los trabajos teóricos y enriquecieron el debate.

Los congresos tuvieron una participación amplísima de destacados físicos de todo el orbe que representaron prestigiosas

instituciones. Vale destacar la presencia del profesor Felix Mirabel, *Doctor Honoris Causa* de la Universidad de Barcelona perteneciente al Commissariat a l’Energie Atomique (CEA), Saclay (Francia), Peter Hess, profesor del ICN UNAM, Premio a la Investigación Científica de la Sociedad Mexicana de Física, el profesor Shuan-Nan Zhang, director del Center for Particle Astrophysics (RPC), Dany Page del Instituto de Astronomía de la UNAM (México), Jorg Aichelin, de la Universidad de Nantes (Francia), Elena Bratkovskaya, del ITP- FIAS Frankfurt (Alemania), Marcus Bleicher, del FIAS Frankfurt (Alemania), Tomas Boller, del Instituto Max Planck (Alemania), y Martin Roth del Leibniz Institute for Astrophysics, Postdam (Alemania), entre otros muchos.

Aurora Pérez  
ICIMAF

NUESTRA FÍSICA EN NOTICIAS

## LA CÁTEDRA DE SISTEMAS COMPLEJOS “HENRI POINCARÉ” SE SUMA A INICIATIVA INTERNACIONAL

Una importante iniciativa proveniente de la Sociedad de Sistemas Complejos ([www.complexsociety.eu](http://www.complexsociety.eu)) fue recibida en la Cátedra de Sistemas Complejos “Henri Poincaré” de la Universidad de La Habana. A continuación un fragmento del mensaje electrónico enviado por el prestigioso físico Constantino Tsallis, quien centra la iniciativa: “...we discussed about launching a working group on FOUNDATIONS OF COMPLEX SYSTEMS SCIENCE. We decided that I would contact you (and our community in general) with a few lines about this idea, which I am doing now. Interested people are

very welcome to make comments, criticisms, suggestions! ...”

La respuesta de nuestro grupo fue de unánime adhesión a la idea. Los lectores interesados en colaborar están invitados a contactar con el profesor Tsallis ([tsallis@cbpf.br](mailto:tsallis@cbpf.br))

O. Sotolongo  
Facultad de Física, Universidad de La Habana

NUESTRA FÍSICA EN NOTICIAS

## EL CENTRO LATINOAMERICANO DE FÍSICA (CLAF) FIRMA CONVENIO CON EL INSTITUTO MAX PLANCK PARA LA FÍSICA DE LOS SISTEMAS COMPLEJOS

En mayo de 2013, el Centro Latinoamericano de Física (CLAF) y el Max Planck Institute for the Physics of Complex Systems (MPIPKS), firmaron un convenio con el fin de promover la formación e investigación doctoral en Física en temas tales como “Sistemas Complejos”, “Sistemas Finitos”, “Sistemas Biológicos” y “Dinámica de las células”.

El acuerdo contempla dos modalidades de colaboración: becas de doctorado, para las cuales el CLAF seleccionará anualmente tres estudiantes que realizarán sus estudios en el MPIPKS, en Dresden; e intercambio académico, modalidad dirigida a

estudiantes que realizan sus estudios de doctorado en América Latina, que podrán visitar el MPIPKS. Dichas visitas requieren previo acuerdo conjunto entre el tutor latinoamericano y el grupo de investigación del MPIPKS. Las mismas cuentan con un máximo de 12 meses dentro del tiempo del doctorado.

Carlos Trallero  
Presidente  
CLAF

## LA UNIVERSIDAD DE LA HABANA MIRA DE NUEVO HACIA EL CIELO

Si bien los físicos defienden la idea de que la azotea de su edificio es el punto más alto del campus universitario, hay buenas razones para pensar que quien merece este puesto es la cúpula del Observatorio Astronómico de la Universidad de La Habana, que fue reinaugurado, tras decenios de olvido, el pasado 3 de julio.

La iniciativa del rescate surge en el seno de la Cátedra de Cultura Científica *Félix Varela* de la Universidad de La Habana, en el año 2008, con la idea de convertir al Observatorio en un espacio para el trabajo de extensión universitaria y divulgación de la ciencia con niños y jóvenes fundamentalmente... aunque hoy se gestan planes para organizar asignaturas lectivas y optativas vinculadas al lugar. El proyecto encontró apoyo inmediato de la Facultad de Física, que en esos momentos lo utilizaba para albergar uno de sus laboratorios docentes (posteriormente trasladado hacia otro recinto para iniciar la ejecución de los trabajos), la dirección de la Universidad y muy especialmente del IMRE, específicamente entre los integrantes del Laboratorio de

Tecnología Láser, quienes asumieron la mano de obra y el apoyo material de la restauración. De forma natural, también contamos con el apoyo de la Facultad de Matemática y Computación (que comparte con el observatorio el edificio *Felipe Poey*), de la Dirección de Patrimonio Cultural de la UH, y del Instituto de Geofísica y Astronomía del CITMA.

Entre los muchos trabajos realizados estuvieron la reconstrucción parcial de la cúpula del Observatorio (incluyendo la recuperación del motor original que la hace rotar), la escalera de acceso, el mantenimiento y restauración de todo el mobiliario original, además de piezas “museables” como maquetas, esferas celestes, instrumentos registradores y diapositivas de vidrio. Además, se ejecutó la limpieza y puesta en marcha de varios relojes de tiempo medio y tiempo sideral, que se encuentran actualmente funcionando con sus maquinarias originales. También gracias a este esfuerzo, hoy se oyen en el campus universitario las campanadas del gran reloj del edificio, silenciadas durante décadas. Pero la labor de recuperación aún continúa.



*El punto más alto.* A la izquierda: cúpula del Observatorio Astronómico de la Universidad de La Habana (al fondo, cerca del centro de la foto) visto desde la Avenida de Rancho Boyeros. Al centro: la cúpula rotatoria, en pleno proceso de restauración. A la derecha: Telescopio principal, un refractor *Perkin-Elmer* de 142 mm de diámetro y una distancia focal de 2372 mm de su lente objetiva, con montura ecuatorial. (Foto: M. de la Guardia)

Hoy el Observatorio cuenta con siete telescopios, de los cuales cuatro se encuentran en condiciones de ser utilizados: el telescopio principal (un refractor *Perkin-Elmer* de 142 mm de diámetro y una distancia focal de 2372 mm de su lente objetiva, con montura ecuatorial y seguimiento electrónico); un telescopio pequeño de la casa francesa *Bardou* (refractor,  $\varnothing = 52 \text{ mm}$  y  $F = 864 \text{ mm}$ ); y dos telescopios fabricados y donados por el Instituto Nacional de Astronomía Óptica y Electrónica (INAOE) de México (ambos reflectores). Los restantes tres telescopios se encuentran en diferentes momentos de su restauración.

En general, los instrumentos y objetos de inicios del siglo XX que se encuentran en el Observatorio, son de procedencia norteamericana. Los del siglo XIX son, sin embargo, europeos –fundamentalmente franceses.

Si bien casi todos estos instrumentos fueron hallados en la locación actual del Observatorio, que data de 1939 (fecha de inauguración del edificio *Felipe Poey*, donde está enclavado),

desconocemos si todos estos instrumentos datan del primer Observatorio astronómico (erigido en La Colina en 1914 a un costado de la actual escalinata y posteriormente demolido), o si su número se fue ampliando con el tiempo. Salvo algunos datos aislados, desconocemos también la mayor parte de la historia del Observatorio, los profesores que hicieron uso de él, o los trabajos que se realizaban con sus instrumentos. Agradeceríamos extraordinariamente cualquier dato que el lector pueda brindar al respecto, para arrojar luz sobre esta parte hoy misteriosa de la historia de la Universidad de La Habana.

Mónica de La Guardia  
Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE)

Ernesto Altshuler  
Facultad de Física

## CONVOCATORIA AL PREMIO NACIONAL DE FÍSICA “MANUEL F. GRAN” 2013

En cumplimiento del acuerdo tomado en el IX Congreso de la Sociedad Cubana de Física, la Junta Directiva de la Sociedad en sesión ordinaria realizada el día 3 de Noviembre de 2009 acordó establecer el “Premio Nacional de Física Manuel F. Gran”, con frecuencia anual, en reconocimiento a la labor desarrollada por un físico en el campo de la Física. En consecuencia la

Sociedad Cubana de Física convoca al Premio Nacional de Física, edición 2013, que se entregará el 28 de octubre de ese año en ocasión del natalicio de Gran.

A. González  
Presidente, Sociedad Cubana de Física

# A FEW WORDS ABOUT COMPLEXITY AND THE NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY FOR COMPLEX SYSTEMS OF BRAZIL<sup>1</sup>

CONSTANINO TSALLIS

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

*In dynamic systems, the next state is defined according to some rule applied to the current one. Normally, this rule is modeled by some differential equation, in general a stochastic one which also takes into account diverse random ingredients influencing the system under study such as noise, etc. For the sake of reasoning, instead of the continuous version we will consider here the discrete time evolution, in principle the extension to the continuous case is straightforward. Besides the internal functioning mechanism of the system itself, the dynamic rule includes also the influence of the environment. The paradigmatic example is the evolution of a population through heredity.*

*Also, we will consider a system with many individual components, say  $N$ , for which the universe of conceivable states is enormous, i.e. the size of this universe exponentially grows for increasing  $N$ . Given some current state, this whole universe is not reachable in the next time step, only a subset of it would be compatible with the current state. Therefore, if one follows the historic path, the effectively available states for the next time step generally corresponds only to a tiny subset of the quoted universe, from which one particular state is chosen to be the next one, and so on. In other words, the potential universe of states is always drastically shrunk, if one considers only the next time step, a feature we will call here shrinking availability. Within an evolving population, for example, not all possible conceivable genes can be present in the next generation, only those already present in the current generation (except for extremely rare innovative random mutations).*

*On the other hand, for the long-term evolution, two cases are conceivable. First, in spite of the short term shrinking availability, eventually the whole universe may be effectively visited, for any initial state (except, perhaps, a null-measure set of the whole universe), within a "finite" time  $T$ . The quotes mean that  $T$  may even grow with increasing  $N$ , provided this growing behavior is*

*sub-exponential. In this case the system under study is said to be ergodic. Within the second conceivable, non-ergodic case, the whole universe of states is "never" completely covered. The quotes here mean that  $T$  grows at least exponentially with increasing  $N$ . The system becomes "forever" (quotes in the same sense) confined into small sub-sets of the whole universe of possible states.*

*Complex systems are those falling into this second case. They are dynamic systems whose long term behavior depends on the historic path effectively followed. If one is able to repeat the evolution starting from the same initial state, the long term result may be completely different from one realization to the other. In particular, minor contingencies occurred during this historic path eternally leave its own mark on the future evolution of the system, a long term memory behavior.*

*The well established classical Boltzmann-Gibbs Statistical Mechanics theory is based on the assumption that the system under study falls into the first case, i.e. it is ergodic, the so-called chaotic hypothesis adopted by Boltzmann. By the way, complexity should not be confounded with chaos, the long or short term memory is the main difference between these two cases, respectively. This difference can be quantitatively established by the so-called Lyapunov exponent, characteristic of the system's dynamic behavior: it is strictly positive for chaotic systems and exactly null for complex ones. The transient time necessary to reach equilibrium is the inverse of this exponent. Thus, complex systems evolve in eternal transients, "never" reaching the thermodynamic equilibrium described by the Boltzmann-Gibbs theory.*

*Therefore, in principle the Boltzmann-Gibbs theory is applicable only to ergodic systems. An equivalent theory for complex systems is not available. Besides quantitative observations or experiments and the statistical analysis of the corresponding time series, the main instrument we have to study such systems is computer modeling simulation. In particular, the so-called agents- based models in which the behavior of each component of the systems is followed step by step as (computer) time goes by. To model means to impose some dynamic rule for the behavior of each component according to the current state of the others, also according to the influence of the environment and to the contingencies implemented through the use of (pseudo) random*

<sup>1</sup> Este documento, que forma parte de un mensaje electrónico enviado a la Cátedra de Sistemas Complejos "Henri Poincaré" de la Universidad de La Habana, forma parte de una convocatoria para crear el grupo de trabajo "Foundations of Complex Systems Science", y ha sido reproducido con el permiso de Constantino Tsallis (Nota de O. Sotolongo, Presidente de la cátedra en cuestión).

numbers generators. To simulate means to program these rules on a computer, following the resulting dynamic evolution.

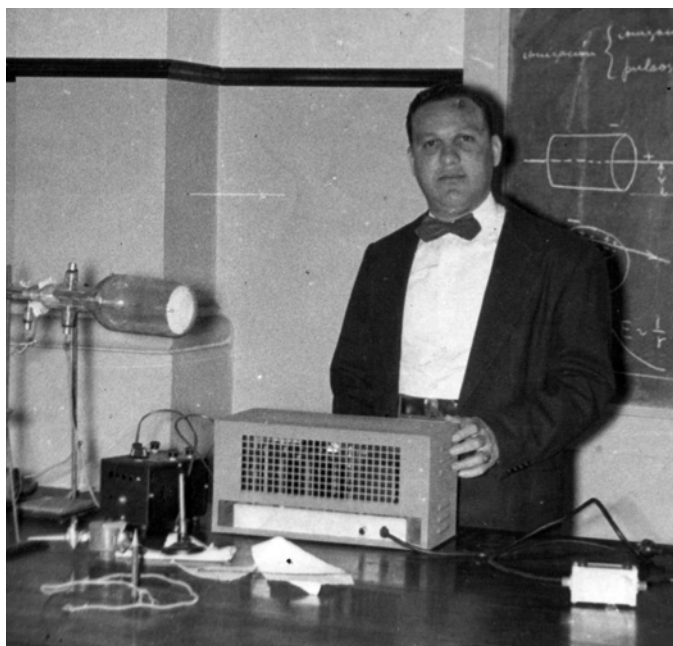
Computer modeling simulation is a feasible approach due to a crucial detail described in the next paragraph. Usually, long term memory (in time) implies long range correlation (in space). It occurs even when each component directly interacts only with some neighboring others, not with the whole system (the so-called short range interactions, not the same concept as short or long range correlations). An important quantity is the correlation length  $\xi$ , measuring how far from the position of some particular component a modification performed on its current state is felt by the others. If  $\xi$  is much larger than the typical distance between neighboring components, approaching the linear size  $L$  of the system itself, the whole set of components are correlated to each other. Such a system is called critical. It behaves as a whole not as a simple superposition of its components. Each component is not free to occupy any of its individual states, but only those compatible with the others' current states, a space related feature similar to the shrinking availability already commented within the time evolution. Criticality enhances even more the shrinking availability of states. This behavior poses an extra difficulty in order to treat such a system, because it cannot be divided into smaller blocks, the so-called reductionist approach. Strategies where a small piece of the macroscopic system is first studied in isolation, and then the influence of the remainder parts is included as perturbation simply do not work for critical systems. Neither for complex systems, which present long term memory besides long range correlations.

However, this same characteristic makes the particular short range interaction between neighboring components unimportant for the global behavior. In other words, a critical (or complex) system global behavior is defined by its large scale properties, and not by the specific short range interaction between its neighboring components. Systems which are completely different in what concerns their microscopic properties may present the same global dynamic behavior. In this case, they belong to the same universality class. The researcher's task is to invent some artificial dynamic rule retaining only the essential ingredients governing the global behavior. In other words, the task is to invent a computer model which belongs to the same universality class as the real system of interest.

In short, a complex system evolves in time visiting only tiny fractions of the universe of possible states, and this fraction depends on the historical path effectively realized. The probability distribution for this restricted set of states, therefore, is not the same one would find in the case where the whole universe of states can be freely visited, as in the Boltzmann-Gibbs theory. One of the goals is just to propose alternative distribution probabilities adequate for each case.

The National Institute of Science and Technology for Complex Systems (INCT-SC) is a virtual research group sponsored and financially supported by the Brazilian government (CNPq, FAPERJ and CAPES). Its 36 members have been selected from various universities and research centers, their primary workplaces. Details can be seen in [www.cbpf.br/inct-sc](http://www.cbpf.br/inct-sc).

# SE NOS FUE EL INGENIERO



Orlando Durán Castillo (1926 – 2013)

En la noche del jueves 3 de enero de 2013, falleció el entrañable Ingeniero Orlando Durán Castillo, a la edad de 86 años, víctima de una insuficiencia cardíaca.

Descendiente de una familia humilde radicada en Santiago de Cuba, fue el segundo de tres hijos. Sus primeros estudios los hizo en el Colegio La Salle de la urbe santiaguera. Concluido el grado de bachiller, llega a La Habana donde ya estaba radicado su hermano mayor. La Física atrapó para siempre a quien se convertiría -a la postre-, en figura emblemática y querida de nuestra institución.

Egresado de Ingeniería Eléctrica, era el académico de más larga trayectoria en el campo de la Física en la Universidad de La Habana, y único graduado de antes del primero de enero de 1959, activo en nuestro claustro.

Los vínculos con nuestra Casa de Altos Estudios, fueron forjándose desde fechas tempranas. Según la propia versión del ingeniero Durán, durante sus primeros años de trabajo ocurrían cambios importantes en la Universidad, se levantaban voces, que desde el Consejo Universitario, cuestionaban la necesidad de algunas especialidades. "... ¿A quién le hace falta la Física?..." fue una pregunta de fines del 60, o albores del 61 para esas voces, y la bisoña Carrera de Física, parecía estar en peligro. Existían argumentos tales como que la nuestra es una ciencia burguesa y elitista, y además no había profesores. Había que cambiar todos los planes de estudio, pero ¿quién lo iba a hacer? Se necesitaba de personas que supiesen cortar con letras afiladas, valor acerado y conocimientos exquisitos, la manigua entorpecedora que

se levantaba. La tarea fue asumida por el primer director de la escuela de Física, Rubén Martí, que contó con la contribución de un puñado de entusiastas, entre los que estaba, naturalmente, el ingeniero Durán. Los planes de estudio fueron aprobados como útiles y revolucionarios por el Consejo Universitario de la época. El incesante bregar de los días que corren, donde toda una aguerrida tropa con nuestra decana al frente, lucha por recuperar nuestro inmueble, detener acciones recientes que desvirtúan el proyecto original y preservar las esencias que nos identifican, tuvo en sus orígenes un precursor, Durán.

Durán, vivió los procesos revolucionarios, desde y a través de la universidad. Así, por ejemplo en momentos álgidos como la Invasión de Girón y la Crisis de Octubre, insistió en mantener abierta la facultad. En Girón, no pudo, pero en la Crisis, sí. Hay quienes le recuerdan en Camagüey, durante la Zafra del 70, brindando el concurso de su esfuerzo y entrega, por cumplir las normas. Participó en la Reforma Universitaria de 1962 y fue fundador de la Escuela de Física, la que después pasaría a ser Facultad de Física. En ella, tuvo múltiples responsabilidades y desde las cuales -junto a su trabajo docente fundamentalmente en los laboratorios-, ayudó a configurar la historia de la actual Facultad de Física de la Universidad de La Habana. Marcó activa y exitosamente, la formación de varias generaciones de graduados, entre las que se encuentra una buena parte del actual claustro de nuestra facultad.

Poseedor de una vasta cultura universal y experimental -atesorada por lo múltiples instrumentos y libros bajo su custodia-, fue referencia obligada para muchos físicos. Su envidiable memoria, sus análisis y métodos de trabajo en la experimentación, trascendieron. Era un fenómeno recurrente, acudir a él para recabar información de los más disímiles temas, las particularidades de un instrumento o los detalles de alguna práctica de laboratorio, esos que como norma no engrosan los folletos.

A algunos los cautivó con la fotografía, otros aprendieron a medir bien bajo su manto, hay quienes confiesan haber aprendido el arte de la relojería, siguiendo sus buenos oficios. A propósito de esto último: "Delio Carreras -fallecido recientemente-, encumbrado Historiador de la Universidad de La Habana (y amigo personal del Ingeniero), rememorando la antigua Universidad Pontificia, se entera por las crónicas, que en su patio había un reloj solar, mediante el cual se regían las actividades académicas". Le propuso entonces a Durán que diseñara uno. El Ingeniero confeccionó una maqueta de casi un metro cuadrado de superficie. Hizo un ensayo y era aceptable su diseño. Para independizar la calibración de la posición solar, misma que varía con las estaciones del año, elaboró un boceto del reloj utilizando Geometría Descriptiva, lo cual constituyo

un paso audaz y original. Sugirió que el material debía ser mármol, granito o piedras de Jaimanitas, pero de color blanco para que se destaque la sombra. El proyecto fue aprobado y está pendiente su construcción y posterior instalación en el centro de la Plaza Ignacio Agramonte.<sup>1</sup>

Alcanzó la categoría docente principal de Profesor Auxiliar y le fueron otorgadas la categoría de Profesor Consultante, la Medalla Conmemorativa 280 Aniversario de la Universidad de La Habana y muy recientemente el Sello 50 Aniversario de la Carrera de Física. Obtuvo numerosas condecoraciones y distinciones, por su trayectoria laboral, social y política. El Ingeniero Durán, laboró para la Facultad de Física de la Universidad de La Habana -durante más de cinco décadas-, hasta sus últimos días. Recorrió en su largo quehacer, la formación de estudiantes de una decena de carreras universitarias, que en una u otra época se han impartido en la Universidad de La Habana. Durán constituye un paradigma de nuestra institución, que demostró a estudiantes y colegas, con su titánica presencia diaria, la verdadera dimensión del amor al trabajo y a la Universidad de La Habana, en franco desafío a su avanzada edad y marcado deterioro de sus facultades físicas. Al momento de su deceso, se encontraba internado en el

<sup>1</sup> Fragmento de una entrevista suya publicada por Manuel Iglesias en un boletín de la Facultad de Física en el año 1989.

Hogar de Ancianos “Enrique Gómez Gendra”, como colofón de ingentes y sucesivos trámites en aras de que los años postreros de su vida, estuviesen cobijados de dignidad, decoro, atención médica, contexto social y humanitario, en correspondencia a su investidura. Después de las primeras semanas en el lugar, había concitado sentimientos de admiración y respeto, por sus vastos conocimientos, su indeclinable sentido de pertenencia a la Universidad de La Habana -a la Facultad de Física en particular-, y por supuesto, por su proverbial carácter recio y tenacidad.

Hoy sus restos reposan a su natal Santiago de Cuba. Sin embargo, su espíritu académico, sus lecciones vívidas de patriotismo y el mítico misterio de sus amores y esperanzas por la universidad, a la que se entregó en vida con vocación casi monástica, deambularán *per secula* en estos aposentos.

Dr. Leo Diago Cisneros  
Facultad de Física. Universidad de La Habana.

Dr. Arbelio Pentón Madrigal  
Facultad de Física. Universidad de La Habana.

