

FÍSICA

REVISTA CUBANA DE FÍSICA

FÍSICA

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

VOL.34 No.1
JULIO, 2017

OLIMPIADAS UNIVERSITARIAS DE FÍSICA: DE CUBA HACIA LATINOAMÉRICA



Portada: Collage fotográfico realizado por A. Abelenda que ilustra la evolución de las Olimpiadas Latinoamericanas de Física.

EDITOR

E. ALTSHULER

Facultad de Física, Universidad de la Habana
ealtshuler@fisica.uh.cu

EDICIÓN ELECTRÓNICA

J. J. GONZÁLEZ, C. GANDARILLA, E. MARTÍNEZ
Facultad de Física, Universidad de la Habana
jjgonzalez@fisica.uh.cu, cgandarilla@fisica.uh.cu
emartinez@fisica.uh.cu

O. ALMORA

INAM, Universitat Jaume I, España
almora@uji.es

D. MIRAVET

Centro Atómico Bariloche & Instituto Balseiro
dmiravet@cab.cnea.gov.ar

EDITORES ASOCIADOS

A. J. BATISTA-LEYVA, O. DÍAZ-RIZO
INTEC, La Habana
abatista@intec.cu, odrizo@intec.cu

W. BIETENHOLZ

UNAM, México
wolbi@nucleares.unam.mx

G. DELGADO-BARRIO

IMAFF-CSIC, Madrid
Mgerardo@imaff.cfmac.csic.es

V. FAJER-ÁVILA

CEADEN, La Habana
vfajer@ceaden.cu

J. O. FOSSUM

NTNU, Noruega
Jon.fossum@ntnu.no

J. -P. GALAUP

Lab. A. Cotton (CNRS) & Univ. Paris-Sud
Jean-pierre.galaup@lac.u.-psud.fr

J. LLOVERA

CUJAE, La Habana
llovera@electronica.cujae.edu.cu

O. de MELO, R. MULET

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

P. MUNÉ

Facultad de Ciencias, Universidad de Oriente
mune@cnt.uo.edu.cu

T. PÖSCHEL

University Erlangen-Nuremberg
thorsten.poeschel@fau.de

T. SHINBROT

Rutgers University
shinbrot@soemail.rutgers.edu

C. A. ZEN-VASCONCELOS

Univ. Federal Rio Grande du Sul
cesarzen@cesarzen.com

Todos los artículos en formato -e:
www.revistacubanadefisica.org

COORDENADAS

- 2 **OLIMPIADAS UNIVERSITARIAS DE FÍSICA: DE CUBA HACIA LATINOAMÉRICA**
[UNIVERSITY PHYSICS OLYMPIADS: FROM CUBA, TO LATIN AMERICA]
M. Sánchez-Colina

ARTÍCULOS ORIGINALES

- 3 **PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA RECUBIERTAS CON ÁCIDO OLÉICO**
[MAGNETIC PROPERTIES AND SIZE DISTRIBUTION OF MAGNETITE NANOPARTICLES COVERED BY OLEIC ACID]
Y. Fernández-Afonso, A. Maury-Toledo, O. García-Zaldívar, M. A. Hernández-Landaverde, R. Ramírez-Bon, J. M. Yañez-Limón, S. Díaz-Castañón, Y. González-Alfaro y F. Calderón Piñar
- 9 **HILBERT CURVES IN TWO DIMENSIONS**
[CURVAS DE HILBERT EN DOS DIMENSIONES]
E. Estevez-Rams, D. Estévez-Moya, Y. Martínez-Camejo, D. Gómez-Gómez and B. Aragón-Fernández
- 19 **DENSITY FUNCTIONAL STUDY OF THE STRUCTURE OF PHOTOEXCITED LITHIUM-DOPED NEON CLUSTERS**
[ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DE CLUSTERS DOPADOS CON ÁTOMOS DE LITIO FOTOEXCITADOS UTILIZANDO LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD]
R. Pérez-Castillo, Ll. Uranga-Piña y A. Martínez-Mesa
- 23 **APPLICATION OF THE GAUSSIAN TIME-DEPENDENT HARTREE METHOD TO THE STUDY OF GROUND STATE OF NEON CLUSTERS**
[APLICACIÓN DEL MÉTODO DE HARTREE GAUSSIANO DEPENDIENTE DEL TIEMPO AL ESTUDIO DEL ESTADO BÁSICO DE CLUSTERS DE NEÓN]
A. R. Ramos-Ramos, Ll. Uranga-Piña y A. Martínez-Mesa
- 27 **LIMITACIONES DE LOS MODELOS DE MARKOV OCULTOS PARA LA OBTENCIÓN DE LA SECUENCIA DE APILADO EN ESTRUCTURAS COMPACTAS DE CAPAS**
[LIMITATIONS OF HIDDEN MARKOV MODELS FOR THE RECONSTRUCTION OF THE STACKING SEQUENCES IN CLOSED-PACKED STRUCTURES]
P. Serrano-Alfaro y E. Estevez-Rams
- COMUNICACIONES ORIGINALES**
- 32 **FUNDAMENTACIÓN Y CONSTRUCCIÓN DE UN SISTEMA DE EXPERIMENTOS BASADO EN LA UTILIZACIÓN DE UN PUNTERO DE DIODO LÁSER PARA LA ENSEÑANZA-APRENDIZAJE DE LA ÓPTICA EN CARRERAS DE INGENIERÍA**
[FOUNDATION AND CONSTRUCTION OF A SYSTEM OF EXPERIMENTS BASED ON THE USE OF A LASER DIODE POINTER FOR TEACHING- LEARNING OPTICS IN ENGINEERING CAREERS]
R. Serra y J. Lemus
- 35 **GLYCOPEPTIDE-CLAY NANOCOMPOSITE: CHEMICAL-PHYSICAL CHARACTERIZATION**
[NANOCOMPOSITO GLICOPÉPTIDO-ARCILLA: CARACTERIZACIÓN QUÍMICA-FÍSICA]
L. Valdés, S. A. Martín, D. Hernández, L. Lazo, L. C. de Ménorval and A. Rivera
- 38 **MODELO ESTADÍSTICO CUÁNTICO PARA EL ESTUDIO DE LAS REACCIONES ÁTOMO-DIÁTOMO**
[STATISTICAL-QUANTUM MODEL FOR ATOM-DIATOM REACIYON STUDIES]
R. García-Vázquez, L. Barrios, M. M. Márquez-Mijares y T. González-Lezama
- 41 **ESTUDIO CUASI-CLÁSICO DE LA DINÁMICA DE FOTODISOCIACIÓN DEL RADICAL METILO**
[QUASI-CLASSICAL STUDY OF THE PHOTODISSOCIATION DYNAMICS OF THE METHYL RADICAL]
A. Rodríguez-Fernández, M. Márquez-Mijares, J. Rubayo-Soneira, A. Zanchet y L. Bañares
- 44 **CHASING INSECTS: A SURVEY OF TRACKING ALGORITHMS**
[PERSIGUIENDO INSECTOS: ALGORITMOS DE TRACKNG]
S. Frayle-Pérez, A. Serrano-Muñoz, G. Viera-López and E. Altshuler

ARTÍCULOS DE REVISIÓN

- 48 **OPTICAL FEEDBACK INTERFEROMETRY: FROM BASICS TO APPLICATIONS OF LASER FLOWMETRY***
[INTERFEROMETRÍA DE RETROINYECCIÓN ÓPTICA: DESDE LOS FUNDAMENTOS HASTA LAS APLICACIONES DE LA FLUJOMETRÍA]
E. E. Ramírez-Miquet, J. Perchoux, R. da Costa-Moreira, Y. Zhao, A. Luna-Arriaga, C. Tronche and O. Sotolongo-Costa*
- 58 **PEROVSKITE SOLAR CELLS: A BRIEF INTRODUCTION AND SOME REMARKS**
[CELDAS SOLARES DE PEROVSKITAS: UNA BREVE INTRODUCCIÓN Y ALGUNAS CONSIDERACIONES]
O. Almora, L. Vaillant-Roca and G. Garcia-Belmonte

ERRATUM

- 69 **ERRATUM: ACTIVELY ROTATING GRANULAR PARTICLES MANUFACTURED BY RAPID PROTOTYPING**
[ERRATUM: PARTÍCULAS GRANULARES QUE ROTAN ACTIVAMENTE FABRICADAS MEDIANTE PROTOTIPADO RÁPIDO]
C. Scholz and T. Pöschel

- 70 **PARA FÍSICOS Y NO FÍSICOS**
OZONO, CONTAMINACIÓN AMBIENTAL Y LA MEDICINA BASADA EN EVIDENCIAS
[OZONE, ENVIRONMENTAL POLLUTION AND THE EVIDENCE-BASED MEDICINE]
A. González-Arias y F. A. Horta-Rangel

- 80 **PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN NANOESTRUCTURAS**
[MAGNETIC PROPERTIES IN NANOSTRUCTURES]
J. Mejía-López y A. Mejía-López

- 88 **NUESTRA FÍSICA EN NOTICIAS**

OBITUARIOS

- 95 **JOSÉ FOLGUERAS-MÉNDEZ (1940 – 2017)**
E. Vigil

*INVITED REVIEW

[ARTÍCULO DE REVISIÓN INVITADO]

OLIMPIADAS UNIVERSITARIAS DE FÍSICA: DE CUBA, HACIA LATINOAMÉRICA

UNIVERSITY PHYSICS OLYMPIADS: FROM CUBA, TO LATIN AMERICA

M. SÁNCHEZ-COLINA

Presidenta del Comité Organizador de la OLUF, Presidenta de la Sociedad Cubana de Física

En 1967, varios países europeos del entonces campo socialista organizaron la primera Olimpiada Internacional de Física, dirigida a estudiantes de enseñanza media. Exactamente medio siglo después, estas competencias no sólo se han mantenido –sobreviviendo a los avatares de la Guerra Fría– sino que han adquirido un carácter verdaderamente global. En 1991 se organizó Olimpiada Iberoamericana de Física en Bogotá, Colombia –trayendo a nuestra región geográfica los beneficios de un evento que propicia el desarrollo del talento temprano en el campo de la Física.

Sin embargo, son raras a nivel global las competencias similares a nivel universitario –aún más en la región de Latinoamérica y el Caribe. Esta fue la situación hasta que la Sociedad Cubana de Física y la Facultad de Física de la Universidad de La Habana lanzaron la convocatoria de la Olimpiada Nacional Universitaria de Física (ONUF) en el año 2013, dirigida a estudiantes de universidades cubanas. Sobre la base de la acogida mostrada en esa ocasión, en 2016 se invitó a participar a estudiantes de tres universidades foráneas: la Universidad Federal de Minas Gerais, UFMG (Brasil); la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM) y la Universidad de El Salvador. A partir de esta experiencia y del entusiasmo de los participantes, este año se decidió abrir la convocatoria a todos los países de Latinoamérica y el Caribe, iniciativa que contó con el apoyo del Centro latinoamericano de Física (CLAF) y de la UNESCO, instituciones a través de las que el evento gozó de una amplia divulgación. Dado su carácter definitivamente latinoamericano, se tornaba evidente la necesidad de un nuevo nombre: Olimpiada Latinoamericana Universitaria de Física, OLUF.

La olimpiada consiste en la realización de un examen con 5 problemas de Física general de nivel universitario elaborados por reconocidos profesores e investigadores cubanos, y en ella pueden participar estudiantes matriculados en cualquier carrera universitaria. El comité técnico encargado de elaborar y calificar los problemas en esta ocasión estuvo integrado por: Dr. Osvaldo de Melo Pereira, Dr. Alejandro Cabo Montes de Oca, Dr. Carlos Rodríguez Castellanos, Lic. Héctor Borroto Gutiérrez, M.C. Fermín Rodríguez Hernández, M.C Julio Cesar Drake Pérez y M.C. Juan José González Armesto.

El 7 de abril de 2017 se realizó en numerosas universidades

de América Latina, la Primera Olimpiada Latinoamericana y del Caribe Universitaria de Física, **OLUF 2017**.

El examen se envió por correo electrónico y se realizó de manera simultánea en las Universidades participantes. En la competencia participaron 108 estudiantes de 28 universidades de Argentina, Bolivia, Brasil, Colombia, Cuba, El Salvador, Guatemala, México y Perú. Resultaron premiados 36 estudiantes, 4 con medalla de oro, 9 con medalla de plata, 16 con bronce y 7 menciones honoríficas. Los resultados se dieron conocer en las universidades participantes y el acto de premiación oficial se realizó el 23 de junio de 2017 a las 2:00 PM en la Facultad de Física de la Universidad de la Habana. Las medallas de oro fueron para estudiantes de Brasil, Colombia y Cuba. Al final de la sesión de noticias de este número, ofrecemos el listado completo premios.



Figura 1. Estudiantes cubanos premiados en la primera Olimpiada Latinoamericana de Física **OLUF 2017** (Foto: M. Sánchez-Colina).

Fomentar el interés por la Física, el intercambio entre estudiantes, así como identificar estudiantes con habilidades especiales en el campo de la Física para estimularlos y apoyarlos en su preparación académica, son los objetivos de la OLUF. En buena medida este certamen da continuidad a la formación de aquellos estudiantes que han participado en representación de sus países en Olimpiadas de Física de nivel preuniversitario, mencionadas al principio de este artículo.

Con estos presupuestos anunciamos desde ahora la realización el próximo año de la segunda OLUF a la que invitamos a los profesores de los países participantes a colaborar en la preparación de los problemas.

PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA RECUBIERTAS CON ÁCIDO OLEICO

MAGNETIC PROPERTIES AND SIZE DISTRIBUTION OF MAGNETITE NANOPARTICLES COVERED BY OLEIC ACID

Y. FERNÁNDEZ-AFONSO^a, A. MAURY-TOLEDO^a, O. GARCÍA-ZALDÍVAR^{b,c}, M. A. HERNÁNDEZ-LANDAVERDE^c, R. RAMÍREZ-BON^c, J. M. YAÑEZ-LIMÓN^c, S. DÍAZ-CASTAÑÓN^d, Y. GONZÁLEZ-ÁLFARO^a, F. CALDERÓN-PIÑAR^{b,ct}

a) Centro de Estudios Avanzados de Cuba, Kilómetro 1 y 1/2, carretera San Antonio de los Baños, Valle Grande, La Lisa, Habana, 17100, Cuba

b) Facultad de Física - Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, San Lázaro y L, Vedado. La Habana, 10400, Cuba; calderon@imre.oc.uh.cu

c) CINVESTAV-Unidad Querétaro, Libramiento Norponiente No. 2000 Real de Juriquilla, Querétaro, Qro. 76230, México

d) División Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación Científica Tecnológica, San Luis Potosí, 78216, México

† autor para la correspondencia

Recibido 24/10/2016; Aceptado 12/12/2016

El tamaño medio y la distribución de tamaños de partículas son parámetros muy importantes para aplicaciones biomédicas, debido a que la capacidad de captura de las nanopartículas depende fuertemente de su tamaño. Las nanopartículas de magnetita recubiertas con ácido oleico, son obtenidas a partir de una síntesis por el método de coprecipitación. El tamaño medio y la distribución de tamaños de partículas, son estimados y comparados a través de diversas técnicas. El tamaño medio de cristalita obtenido a través de la Difracción de Rayos X (9.32 nm) y el tamaño medio de partícula calculado a partir de la Microscopía Electrónica de Transmisión (9.46 nm) son muy similares. Las mediciones de Microscopía de Fuerza Atómica revelan un diámetro medio de 10.30 nm, el cual es mayor a los estimados por otras técnicas, debido a la capa de ácido oleico que recubre las nanopartículas. El tamaño medio y la distribución de tamaños magnéticos de partículas fue también estimado a través de la respuesta magnética del sistema utilizando el modelo de Langevin (9.11 nm). Se obtuvo los parámetros de constante de anisotropía $K_a = 4.74 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ y temperatura de bloqueo $\langle T_B \rangle = 118 \text{ K}$ respectivamente.

The particle size and particle size distribution are very important to biomedical applications because the uptake of nanoparticles is strongly dependent on particle size. Oleic acid coated magnetite nanoparticles were synthesized by using chemical co-precipitation. The average particle size and particle size distribution measured by different techniques are compared. The crystallite sizes estimated by X-Ray Diffraction (9.32 nm) and the average particle size calculated by Transmission Electron Microscopy (9.46 nm) are very similar. Atomic Force Microscopy revealed an average diameter of 1030 nm, which is bigger than estimated by other techniques due to the oleic acid layer covering the nanoparticles. The distribution of magnetic sizes of nanoparticles was also estimated through the magnetic response of the system, using the Langevin model (9.11 nm). Anisotropy constant ($K_a = 4.74 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$) and blocking temperature ($\langle T_B \rangle = 118 \text{ K}$) were obtained.

PACS: Atomic force microscopes, 07.79.Lh; Transmission electron microscopy (TEM), 68.37.Lp; Magnetic properties and materials, 75; Nanopowders, 81.07.Wx.

I. INTRODUCCIÓN

Las partículas magnéticas de tamaño nanométrico han sido de atractivo interés durante las últimas décadas, debido a que sus propiedades difieren considerablemente de los materiales masivos [1, 2]. Estas diferencias se deben fundamentalmente a la influencia de los efectos de tamaño en las propiedades magnéticas y electrónicas, y el papel que juega el fenómeno de área superficial cuando el tamaño es reducido [1]. Una caracterización completa de las nanopartículas incluye medidas como tamaño medio, distribución de tamaño, forma geométrica y otras características morfológicas [3]. En la mayoría de los casos, las nanopartículas magnéticas pequeñas en las cuales su tamaño está limitado por un dominio magnético (alrededor de 20 nm) [4], exhiben un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente [1].

Los óxidos ferrosos y/o férricos son uno de los principales componentes de las partículas magnéticas, y son fundamentalmente las propiedades magnéticas las que posibilitan que estas partículas puedan ser utilizadas en numerosas aplicaciones biomédicas: agentes de contraste magnético, en hipertermia y para liberación de fármacos, entre otros [1, 5-9]. Las nanopartículas de magnetita son uno de los principales materiales utilizados para estas aplicaciones, debido a sus tamaños, propiedades magnéticas y biocompatibilidad [1, 10]. El tamaño medio y la distribución de tamaños de las partículas son muy importantes para estas aplicaciones. Esto se debe a que la capacidad de captura de las nanopartículas y sus propiedades magnéticas dependen fuertemente de su tamaño [1, 10] y el ancho de la distribución puede provocar propiedades farmacológicas heterogéneas [3]. Diversas técnicas son utilizadas en la

literatura para determinar el tamaño medio y la distribución de tamaño de partículas: Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) [11], Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) [12], Magnetometría de Muestra Vibrante [13,14], Dispersión Dinámica de la Luz [15], Superficie Específica (BET: Brunauer, Emmett, & Teller Method) [12], enfriado a campo cero (Zero Field Cooling ZFC) y enfriado con campo externo (Field Cooling FC) [13,14], entre otras.

En el presente estudio se determina por diferentes métodos el tamaño medio y la distribución de tamaños de partículas magnéticas obtenidas por coprecipitación. También se realiza un análisis de las propiedades magnéticas del sistema evaluándose parámetros característicos.

II. DETALLES EXPERIMENTALES

Las nanopartículas de magnetita recubiertas con ácido oleico fueron obtenidas mediante una síntesis química por el método de coprecipitación [16].

El patrón de Difracción de Rayos X (DRX) de la muestra en estudio es obtenido en un difractor Dmax.2100 Rigaku, con una fuente de cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), en un intervalo 2θ de 10° a 80° y a intervalos de 0.02° .

La morfología, distancias entre planos cristalográficos y el tamaño de partícula fueron determinados a través de la Microscopia Electrónica de Transmisión, realizándose las mediciones en un microscopio JEOL JEM 2010, operando a 120 kV de voltaje de aceleración. Se tomaron como muestra 122 nanopartículas de un total de 9 imágenes de TEM. El tamaño de nanopartícula fue determinado a partir del programa DigitalMicrograph, asumiendo como tamaño de una partícula el valor medio de los diámetros de la misma medido en diferentes direcciones.

Para las mediciones de Microscopia de Fuerza Atómica, 0.01 mg de nanopartículas son dispersados en 1000 μl de n-heptano y la solución es agitada en baño ultrasónico durante varios minutos. Se depositaron 5 μl de esta solución sobre una mica recién exfoliada. Las mediciones fueron realizadas en un AFM Ntegra Spectra (NT-MDT), modo semi-contacto, cantiléver (NT-MDT, NSG30A, constante de fuerza $k = 30 \text{ N/m}$, radio de la punta $R = 10 \text{ nm}$, amplitud libre de oscilación $A_o = 10 \text{ nm}$, amplitud del punto de referencia (setpoint) $A_{sp} = 0.85A_o$). Se analizó un total de 153 nanopartículas de 3 imágenes de AFM tomadas en zonas diferentes de la mica.

La caracterización magnética fue realizada en un magnetómetro vibracional (Evercool Physical Properties Measurement System PPMS P525 Quantum Design). El campo magnético máximo en las mediciones de magnetización con campo es de 30 kOe a temperatura ambiente. Las mediciones de magnetización de ZFC se realizan enfriando la muestra hasta 2 K sin campo aplicado, posteriormente se aplica un campo de 50 Oe y se mide la magnetización con temperatura aumentando la misma hasta 300 K. Para las mediciones de FC se mide la magnetización con temperatura manteniendo el campo aplicado de 50 Oe y disminuyendo la temperatura desde 300 K hasta 2 K.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1. Tamaños de partículas

El patrón de Difracción de Rayos X que se muestra en la Figura 1 revela la naturaleza cristalina de la muestra. La posición y la intensidad relativa de los picos coinciden con los reportados en la literatura para los polvos de magnetita, indicando que la muestra es Fe_3O_4 (base de datos: JCPDS no 190629) [17]. Los parámetros de la celda unidad son determinados realizando un ajuste de perfil del patrón de difracción $a = (8.3759 \pm 0.0015) \text{ \AA}$, cuyo resultado coincide con los valores reportados en la literatura [18–20].

Del ancho y la forma de los picos se puede obtener el tamaño medio de cristalita [21, 22]. El tamaño de cristalita es una medida del tamaño de dominio de difracción coherente. El ancho del pico que contribuye al tamaño de cristalita es inversamente proporcional a este valor [23]. Williamson Hall es un método de análisis donde el ancho del pico inducido por la tensión y el tamaño de cristalita es deconvolucionado considerando el ancho del pico como una función de 2θ [24]. El tamaño de cristalita (DDR $X = 9.32 \text{ nm}$) calculado a través del método de Williamson Hall y las distancias entre planos cristalográficos obtenidas del ajuste del perfil de los picos, son mostrados en la Tabla 1.

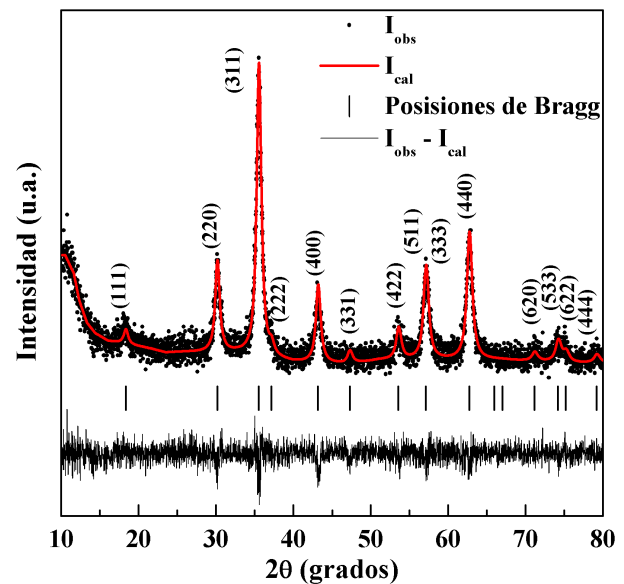


Figura 1. Patrón de difracción de Rayos X de las nanopartículas de Fe_3O_4 . I_{obs} son los datos experimentales, I_{cal} es la curva de ajuste de perfil, $I_{obs} - I_{cal}$ es la diferencia entre los datos experimentales y la curva de ajuste de perfil, Posiciones de Bragg es la posición de los planos cristalográficos que difractan ($K_{\alpha 1,2}$).

Las imágenes de TEM de las nanopartículas de magnetita recubiertas con ácido oleico (Ver Figura 2(a) B), muestran que las nanopartículas son cuasi-esféricas con un diámetro medio de 9.46 nm. Se determinaron las distancias entre algunos planos cristalográficos, a partir del patrón de difracción de electrones obtenido de estas imágenes (Figura. 2(a) A). Estas distancias entre planos cristalográficos coinciden con las obtenidas por DRX (Ver Tabla 1).

Tabla 1. Tamaño medio de cristalita o de partícula (D), desviación estándar (σ), desviación estándar aritmética (σ_D), planos cristalográficos (hkl), distancias entre planos cristalográficos (d).

	D (nm)	σ	σ_D	hkl	d (Å)
DRX	9.3(2)	-	-	(220)	2.962
				(311)	2.525
				(400)	2.090
				(511)	1.608
				(440)	1.478
TEM	9.46	0.43	5.49	(220) (311)	3.015 2.532
AFM	10.30	0.45	5.28	-	-
Magnético	9.11	0.20	1.84	-	-

En la Figura 2(d) se representa la distribución de tamaños de partículas, obtenida a partir del ajuste realizado a los datos experimentales de TEM.

Los sistemas de nanopartículas están descritos generalmente por una función de distribución log-normal [14, 25, 26], por lo que se utilizó la siguiente función de distribución de probabilidades $PDF(D)$:

$$PDF(D) = \frac{1}{\sigma D \sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-\ln^2\left(\frac{D}{D_m}\right)}{2\sigma^2}\right) \quad (1)$$

donde σ es la desviación estándar y D_m es la mediana de la función de distribución [12, 27]. Para una función de distribución log-normal, el diámetro medio de partícula

y la desviación estándar aritmética se definen como $\langle D \rangle = D_m \exp(\sigma^2/2)$ [27] y $\sigma_D = \langle D \rangle \sqrt{\exp \sigma^2 - 1}$ [18], respectivamente.

Los parámetros de esta distribución determinados para las mediciones experimentales de TEM, son reportados en la Tabla 1. El tamaño medio de cristalita calculado por DRX es muy similar al tamaño medio de nanopartícula obtenido por TEM (D_{TEM}), lo cual sugiere, que cada nanopartícula está formada por una sola cristalita.

La capacidad de un Microscopio de Fuerza Atómica de caracterizar objetos a nanoescala, lo convierte en una herramienta muy útil para la determinación del tamaño medio y la distribución de tamaños de partículas. La Figura 2(b) muestra una imagen de AFM de las nanopartículas en estudio. Las imágenes de AFM de partículas nanométricas depositadas sobre una superficie plana son complejas. Los pequeños tamaños son difíciles de leer con precisión directamente de la imagen, ya que el ancho y en cierta medida la altura, son ambas funciones de una mezcla no lineal de la forma de la sonda de medición en la imagen [28]. Este efecto no deseado dificulta la observación de detalles finos de la superficie de la muestra [6]. Por lo tanto, en este estudio la evaluación del tamaño de partícula se mide a través de la altura respecto al plano de la mica utilizada, para disminuir la contribución del efecto citado previamente.

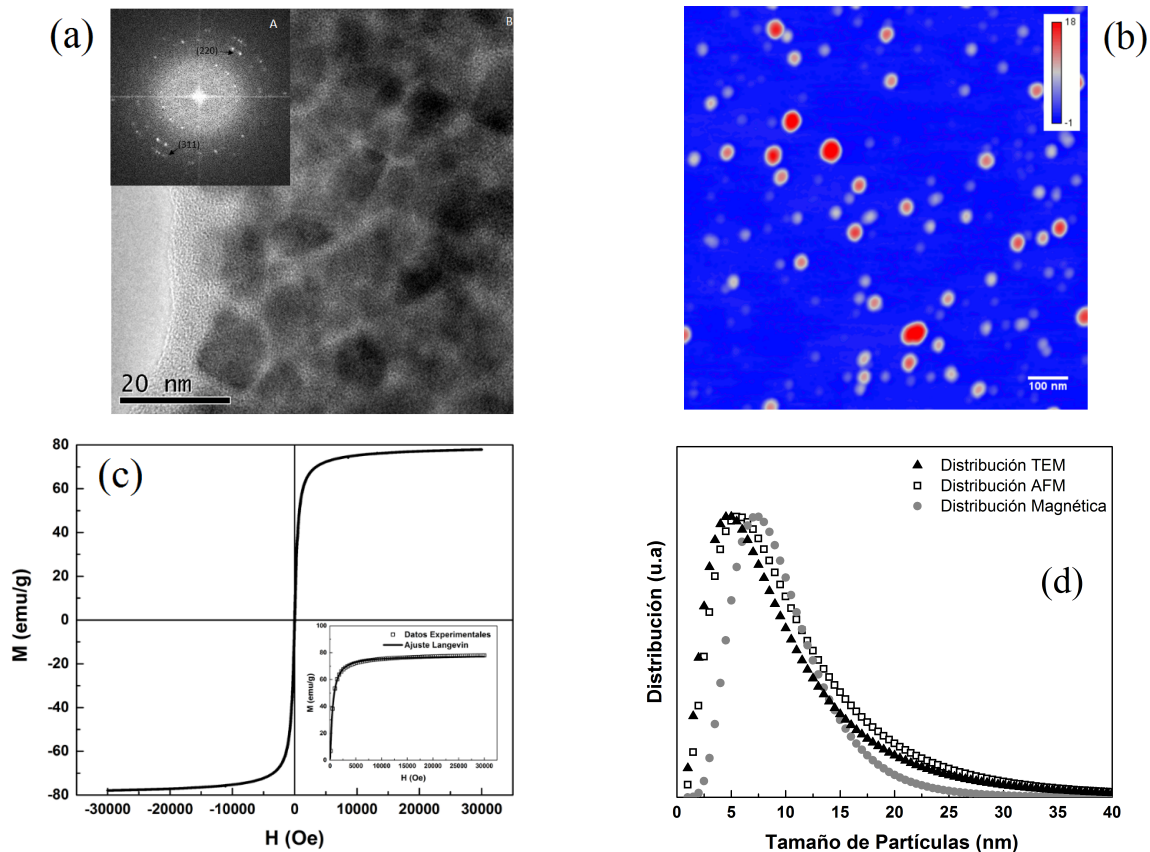


Figura 2. (a) A (esquina izquierda superior): Patrón de difracción de electrones de la magnetita, y B (esquina derecha): imagen TEM de las nanopartículas de magnetita recubiertas con ácido oleico. (b) Imagen AFM de las nanopartículas recubiertas con ácido oleico. (c) Comportamiento superparamagnético de las nanopartículas y curva de ajuste con la ecuación 2. (d) Distribución log-normal correspondiente a los ajustes realizados a las mediciones magnéticas, TEM y AFM.

Las imágenes experimentales de AFM muestran formas esféricas o cuasi- esféricas de las nanopartículas, con un diámetro medio de $D_{AFM} = 10.30$ nm. En la Figura 2(d) se muestra la distribución de tamaños de partículas obtenida del ajuste realizado a los datos experimentales de AFM, utilizando una función de distribución log-normal (ecuación 1). El tamaño medio de partícula (D_{AFM}), la desviación estándar y la desviación estándar aritmética se reportan en la Tabla 1. La diferencia entre D_{TEM} y D_{AFM} , es debido al procedimiento utilizado en cada una de las técnicas. En TEM se observan imágenes aumentadas de los tamaños de partículas en la pantalla fluorescente, mientras que en AFM se sobreestima la altura real de las nanopartículas, producto a la distancia entre la punta y la superficie real de las nanopartículas, debido a la capa de ácido oleico [28]. De modo que en este caso, por AFM es detectado el tamaño de las nanopartículas más la capa de ácido oleico que las recubre.

III.2. Diámetro magnético de nanopartícula

Diversas técnicas son utilizadas comúnmente en la literatura para estimar la distribución de tamaño magnético de partículas [13, 29]. En nuestro caso se utilizó la Magnetometría de Muestra Vibrante. Si consideramos un conjunto de nanopartículas no interactuantes, con una distribución de tamaños y una distribución aleatoria de ejes de fácil magnetización, entonces la respuesta magnética del sistema puede estar descrita por la ecuación de Langevin con una función de distribución [26]. Según este modelo, la respuesta magnética del sistema ante la aplicación de un campo magnético externo está descrita por la ecuación [7, 8]:

$$M(H, T) = M_s \int_0^{\infty} \left[\coth\left(\frac{\mu H}{k_b T}\right) - \frac{k_b T}{\mu H} \right] PDF(D) dD \quad (2)$$

donde T es la temperatura, k_B es la constante de Boltzmann, H es el campo magnético aplicado, M_s es la magnetización de saturación, $\mu = M_s V$ es el momento magnético de cada partícula y V es el volumen magnético de cada partícula considerando que las mismas son esféricas.

La Figura 2(c) muestra el comportamiento superparamagnético de las nanopartículas a temperatura ambiente. La magnetización del sistema se calculó dividiendo el momento magnético obtenido experimentalmente, entre la masa de magnetita presente en la muestra. La masa de magnetita fue calculada a través de las mediciones experimentales de Espectroscopía Óptica de Emisión con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES). El sistema presenta altos valores de magnetización de saturación ($M_s = 78$ emu/g), bajos valores de campo coercitivo ($H_c = 21$ Oe) y de magnetización remanente ($M_r = 2.2$ emu/g). La curva inicial de magnetización con campo magnético aplicado fue ajustada con el modelo de Langevin considerando una función de distribución log-normal (Figura 2c). La función de distribución correspondiente a los parámetros obtenidos mediante este ajuste, es representada en la Figura 2d. El

diámetro magnético medio (D_{mag}) calculado por este método (Tabla 1), es inferior al determinado por la microscopía electrónica de transmisión (DTEM), lo cual se debe a una capa no magnética que se forma en la superficie de la nanopartícula, que en este caso es aproximadamente 3.5 Å. El sistema estudiado presenta una interacción entre las partículas, aunque los núcleos de magnetita están separadas por una capa de ácido oleico. Estas interacciones pueden perturbar, en pequeña medida, la curva de Langevin y provocar una magnetización asociada a partículas más grandes [30, 31]. Generalmente, se manifiesta este efecto en la zona de campos magnéticos intermedia entre (1.5 – 2.5 kOe) [32]. En nuestro caso este comportamiento no ha sido observado.

III.3. Constante de Anisotropía y Temperatura de Bloqueo

El tamaño de partícula influye en la temperatura de bloqueo de estos materiales que es uno de sus parámetros característicos. Por encima de la temperatura de bloqueo las nanopartículas se encuentran en un estado superparamagnético y por debajo de esta en estado ferromagnético. Cada nanopartícula presenta una temperatura de bloqueo, lo cual implica que el sistema presenta una distribución de temperaturas de bloqueo [13]. La temperatura media y la función de distribución de temperaturas de bloqueo son determinadas a través de las mediciones experimentales de ZFC [18, 33] (Figura 3).

La curva de ZFC es sensible a la distribución de energías de activación ($25k_B T_B$), que puede ser fácilmente calculada considerando un sistema de partículas no interactuantes [34]. Para una partícula de volumen V , magnetización M y bajo un campo magnético pequeño H , la magnetización puede ser expresada como $M = M_s^2 VH/3k_B T$ en estado superparamagnético ($T > T_B$) y como $M = M_s^2 H/3K_A$ cuando las nanopartículas se encuentran bloqueadas ($T < T_B$). T es la temperatura del sistema, M_s es la magnetización de saturación, k_B es la constante de Boltzmann y K_A es la constante de anisotropía [34].

Si se utiliza la relación ($K_A V = 25k_B T$), la magnetización total del sistema de partículas no interactuantes con una distribución de temperaturas de bloqueo es [35]:

$$M_{ZFC} = \frac{M_s^2 H}{3K_a} \left[25 \int_0^{T_B} \frac{T_B}{T} PDF(T_B) dT_B + \int_{T_B}^{\infty} PDF(T_B) dT_B \right] \quad (3)$$

El primer término en esta ecuación describe la contribución de las partículas en estado superparamagnético y el segundo término describe la contribución de las partículas en estado bloqueado.

La Figura 3 muestra las curvas de FC-ZFC y el ajuste realizado a los datos experimentales de la curva ZFC, de donde se

obtuvo que $K_A = 4.74 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$, $\langle T_B \rangle = 118 \text{ K}$ y $\sigma_{T_B} = 1.60$.

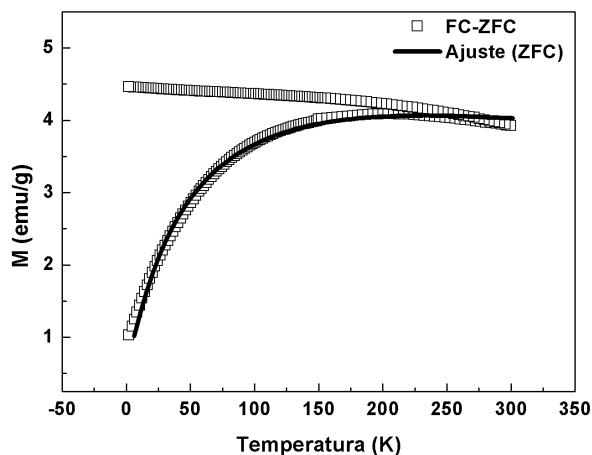


Figura 3. Curvas de FC-ZFC. La línea sólida corresponde al ajuste realizado a los datos experimentales de ZFC con la ecuación 3.

Como se puede observar en la Figura 3, este modelo describe correctamente el comportamiento del sistema. No obstante la saturación de la curva de FC a bajas temperaturas, por debajo de $\langle T_B \rangle$, indica que existe interacción entre los núcleos de magnetita. Por otra parte, el valor calculado para K_A está acorde con los valores reportados en la literatura para nanopartículas de magnetita [?, 34]. Estas nanopartículas pueden ser utilizadas en aplicaciones biomédicas.

IV. CONCLUSIONES

Se han sintetizado nanopartículas de magnetita de forma satisfactoria. El tamaño medio de cristalita calculado por DRX y el tamaño medio de nanopartícula obtenido por TEM son muy similares. La diferencia entre D_{TEM} y D_{AFM} se debe a que en las mediciones de TEM se midió el núcleo de las nanopartículas, mientras que en AFM se detecta el tamaño de las nanopartículas más la capa de ácido oleico que las recubre.

El diámetro magnético estimado a través de la ecuación de Langevin es inferior a las dimensiones geométricas. El ajuste realizado a la curva de ZFC es adecuado y el valor del parámetro K_A está en correspondencia con el reportado en la literatura. La saturación de la curva de FC a temperaturas inferiores a $\langle T_B \rangle$ sugiere que existe una interacción entre las nanopartículas. Esta interacción no influye notablemente en el ajuste de la curva de histéresis inicial.

V. AGRADECIMIENTOS

Los autores quisieran agradecer al ICTP por el soporte financiero de la RED Latinoamericana de Materiales Ferroeléctricos (NET-43). También quisieran agradecer al CINVESTAV, Unidad Querétaro, por la infraestructura facilitada. El Dr. Osmany García y el Dr. Francisco Calderón agradecen al CONACYT por el financiamiento de los proyectos 262041 y 262126, respectivamente. Yilian

Fernández, agradece al Dr. Diego Muraca de UNICAMPS por las mediciones magnéticas a bajas temperaturas y a la Sociedad Mexicana de Física por el soporte financiero en el "Programa México, Centroamérica y el Caribe".

REFERENCES

- [1] M. Colombo, S. Carregal-Romero, M. F. Casula, L. Gutierrez, M. P. Morales, I. B. Bohm, J. T. Heverhagen, D. Prospero y W. J. Parak, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 4306–4334, (2012).
- [2] J. S Weinstein, C. G Varallyay, E. Dosa, S. Gahramanov, B. Hamilton, W. D Rooney, L. L Muldoon y E. A Neuwelt, *J. of Cerebral Blood Flow & Metab.*, 30, 15–35, (2010).
- [3] K. W. Powers, S. C. Brown, V. B. Krishna, S. C. Wasdo, B. M. Moudgil y S. M. Roberts, *Toxicol. Sci.*, 90, 296–303, (2006).
- [4] V. V. Mody, A. Singh y B. Wesley, *Eur. J. Nanomed*, 11, 5, (2013).
- [5] Y. González-Alfaro, P. Aranda, F. M. Fernandes, B. Wicklein, M. Darder y E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater*, 23, 5224, (2011).
- [6] A. Kumar Gupta y M. Gupta, *Biomaterials*, 26, 3995, (2005).
- [7] S. Sundar, R. Mariappan y S. Piraman, *Powder Tech*, 266, 321, (2014).
- [8] *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*, (London: The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, 2004).
- [9] A. Ruiz, Y. Hernández, C. Cabal, E. González, S. Veintemillas-Verdaguer, E. Martínez y M. P. Morales, *Nanoscale*, 23, 11400, (2013).
- [10] F. H Chen, Q. Gao y J. Z Ni, *Nanotechnology*, 19, 165103 (9p), (2008).
- [11] D. Chicea, E. Indrea y C. M. Cretu, *J. of Optoe. and Adv. Mat.*, 14, 460, (2012).
- [12] S. J. Iyengar, M. Joy, C. Kumar Ghosh, S. Dey, R. K. Kotnala y S. Ghosh, *RSC Adv*, 4, 64919, (2014).
- [13] M. Knobel, L. Socolovsky y J. Vargas, *Rev. Mexicana de Física*, 50, 8, (2004).
- [14] A. Tamion, M. Hillenkamp, F. Tournus, E. Bonet y V. Dupuis, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 062503, (2009).
- [15] S. Ayyappan, G. Panneerselvam, M. P. Antony, N. V. Rama Rao, N. Thirumurugan, A. Bharathi y J. Philip, *J. of Appl. Phys.*, 109, 084303, (2011).
- [16] E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda y Y. González-Alfaro. Spanish Patent 201030333, 2010; PCT ES2011/070145, (2011).
- [17] N. Habibi, *Spectrochimica Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 131, 55, (2014).
- [18] R. Frison, G. Cernuto, A. Cervellino, O. Zaharko, G. M. Colonna, A. Guagliardi y N. Masciocchi, *Chem. Mater*, 25, 4820–4827, (2013).
- [19] T. J. Daou, G. Pourroy, S. Bgin-Colin, J. M. Grenche, C. Ulhaq-Bouillet, P. Legar, P. Bernhardt, C. Leuvrey y G. Rogez, *Chem. Mater.*, 18, 4399, (2006).

- [20] J. Murbe, A. Rechtenbach y J. Topfer, *Mat. Chem. and Phys.*, 110, 426, (2008).
- [21] M. Faraldos y C. Goberna, *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, (Segunda Edición ed., España: CSIC, 2011).
- [22] B. D. Cullity, *Elementes of X-Ray Diffraction*, Massachusetts, (United States of America: Addison-Wesley Publishing Company, 1956).
- [23] V. K. Pecharsky y P. Y. Zavalij, (*Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, New York: Springer, 2009).
- [24] A. Khorsand Zak, W. Abd. Majid, M. Abrishami y R. Yousefi, *Sol. State Sci.*, 13, 251, (2011).
- [25] N. Rescignano, Y. González-Alfaro, E. Fantechi, M. Mannini, C. Innocenti, E. Ruiz-Hitzky, J. Kenny y I. Armentano, *Eur. Polym. Sci.*, 62, 145, (2015).
- [26] S. Yoon, *J. Magnetism*, 4, 368, (2011).
- [27] R. W. Chantrell, J. Popplewell y S. W. Charles, *IEEE Trans. Magnetism*, 14, 975, (1978).
- [28] V. J. Gracia, L. Martínez, J. M. Briceño-Valero y C. H. Schilling, *Probe Microscopy*, 1, 107, (1997).
- [29] E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva y M. Knobel, *Phys. Rev. B*, 56, 6086, (1997).
- [30] C. Pascal, J. L. Pascal y F. Favier, *Chem. Mater.*, 11, 141, (1999).
- [31] N. Moumen y M. P. Pileni, *Chem. Mater.*, 8, 1128, (1996).
- [32] M. El-Hilo, J. Saei y R. W. Chantrell, *IEEE Trans. Magnetism*, 47, 3362, (2011).
- [33] T. Bitoh, K. Ohba, M. Takamatsu, T. Shirane y S. Chikazawa, *J. Phys. Soc. Japan*, 64, 1305, (1995).
- [34] J. M. Vargas, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, M. Knobel y D. Zanchet, *Phys. Rev. B*, 72, 184428, (2005).
- [35] J. C. Denardin, A. L. Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A. B. Pakhomov, H. Liu y X. X. Zhang, *Phys. Rev. B*, 65, 064422, (2002).

HILBERT CURVES IN TWO DIMENSIONS

CURVAS DE HILBERT EN DOS DIMENSIONES

E. ESTEVEZ-RAMS^{a†}, D. ESTEVEZ-MOYA^b, Y. MARTÍNEZ-CAMEJO^c, D. GÓMEZ-GÓMEZ^b AND BEATRIZ ARAGÓN-FERNÁNDEZ^d

a) Facultad de Física-IMRE, Universidad de La Habana, Cuba; estevez@imre.uh.cu[†]

b) Facultad de Matemática, University of Havana, San Lazaro y L. CP 10400, La Habana, Cuba

c) Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 38408-100, Uberlândia-MG, Brasil

d) Universidad de Ciencias Informáticas, Carretera a San Antonio, La Habana, Cuba

[†] corresponding author

Recibido 4/2/2017; Aceptado 4/5/2017

The complete set of Hilbert curves in two dimensions is presented, comprising up to forty curves: 12 homogeneous and 28 inhomogeneous. The analytical expressions for all the homogeneous curves are derived, which are easily extendable to all forty curves. A tag system, that allows the construction of all curves, is also described.

El conjunto completo de curvas de Hilbert en dos dimensiones es presentado, comprendiendo cuarenta curvas: 12 homogéneas y 28 inhomogéneas. Las expresiones analíticas para todas las curvas inhomogéneas son deducidas, lo cual es fácilmente extensible a todas las curvas. Un sistema de tortuga, que permite la construcción de todas las curvas también es descrito.

PACS: Other topics in mathematical methods in physics, 02.90.+p; Computational techniques, simulations, 02.70.-c; Linear algebra, 02.10.Ud

I. INTRODUCTION

There is an important number of applications that involves or benefits from mapping points from a multidimensional space into a single dimension and viceversa. Locality preservation measures how points close together in the multidimensional space remain close when mapped to the one dimensional space. In data base applications, for example, it is often needed to map elements from a multidimensional attribute space onto a linear range of block addresses on the storage media. In such case, access speed could improve if points close together in the multi-dimensional attribute space are also close together in the one-dimensional space [1, 2], a property often related to clustering [3]. A similar need arises in image representation and storage, when a single numeric index is used to address each point in a multidimensional image space. Here, close regions in the multidimensional image space should correspond to consecutive values in the numerical index in such a way, that partial storage and retrieval could be optimized, as well as compression over the one dimensional sequence [4–6]. Another application is the visualization of massive one dimensional data as a two dimensional image that allows a global view of the data while the local features are not lost [7–9]. Other applications include bandwidth reduction [10], sub-optimal solution of the traveling salesman problem [11, 12].

Space filling curves allow a surjective mapping between the one dimensional space and the d -dimensional one: $\mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^d$. In the two-dimensional case, the most studied space filling curve has been the Hilbert curve [13]. Iterative curve-generating algorithms are already well established, and allow to construct an onto, but not one-to-one, mapping between the unit segment $I = \{t|0 \leq t \leq 1\}$ and the unit square $Q = \{(x, y)|0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1\}$ [14]. This mapping, as any other space filling curve mapping, is not a bijective one.

Nevertheless, its n^{th} -order iteration, or approximation, may indeed be seen as a bijective mapping between subsegments of I and subsquares of Q to a 4^n -resolution [15]. This, together with the good locality preservation through all the iterations, is what has opened a wealth of applications of the Hilbert curve in computer sciences [1, 2]; image processing [5, 16]; data visualization [8, 9]; antenna design [17, 18]; computer aided design [19]; pattern recognition [20]; passive radio frequency tag [21]; among others. Effective algorithms for the generation of Hilbert curves have been reported [22, 23].

Hilbert curves are based on the iterative application of affine transformations to a starting mapping [14]. In the starting mapping the unit interval is partitioned into four disjoint, equal length, subintervals, and put into correspondence with a four disjoint, equal area, subsquares partition of the unit square. At each step, each subinterval and corresponding subsquare, are considered as an original interval and square, respectively, and the affine transformation is then applied over them. The affine transformation must be so, that continuity is preserved, and also that two adjacent subintervals are mapped into two adjacent subsquares. The curve is uniquely defined (up to a rotation or reflection) by fixing the mapping of the initial and final subintervals.

After Hilbert original curve Moore [24] introduced a new curve that now bears his name. Liu [25] described four new curves, introducing a new approach for constructing other mappings. The affine transformations involved to obtain a n -order curve, involves only one iteration over the $(n - 1)$ -order Hilbert curve.

Pérez-Davidenko et al. [26] have further developed the idea by introducing the concept of homogeneous Hilbert curves (HHC) in two dimensions. HHC can be proper or improper. Homogeneity implies that only one set of rules is applied to the n^{th} -order Hilbert curve in order to

generate the $(n + 1)$ -order curve. The development is based on the idea that n -order space filling curves can be also built from $(n - 1)$ -order Liu curves, if the latter shows the correct quadrant connectivity. It was found that only the fourth Liu curve can be used for such purposes, and six additional curves can be added to complete twelve HHC in two dimensions [26].

If the homogeneity condition is dropped and it is allowed to build $n + 1$ -order curves by mixing Hilbert curves of different type at different quadrants, the set of Hilbert type curves can be further extended. Such curves will be named inhomogeneous and they expand the number of Hilbert curves in two dimensions up to forty.

The importance of finding new space filling curves is due to the fact that some of the above cited applications can improve their performance if a broader set, from where candidate solutions can be drawn, is available.

Analytical expressions for space filling curves was pioneered by Sagan [14]. The availability of closed expressions has several advantages, both practical and theoretical. It can be used as a starting point for generating algorithms, and it can be used to prove theorems involving the curves itself.

Séebold has showed that the original Hilbert curve could be seen as the realization of certain tag system, consisting in the application of a morphism to an infinite word [27]. The tag-system offers a simple and intuitive procedure to build the space filling curve of any order.

The aim of this contribution is to present, in a single paper, several results involving two dimensional Hilbert curves. The analytical expressions for all homogeneous curves are deduced and reported, this includes the proper and improper curves. We report how to extend the number of curves to include the inhomogeneous ones. A construction algorithm for all reported curves based on a tag system is also reported.

II. HILBERT CURVES CONSTRUCTION ALGORITHM

For the purpose of this paper, a 2D space filling curve is a surjective mapping of the unit interval I onto the unit square $Q, I \rightarrow Q$.

Remark II.1 An ordered tern (x,y) of rationals is called a point. A one-to-one mapping, whose domain is a finite ordered set $\{I\}$ of R rationals ($r \in \{I\}, 0 \leq r < 1$) and whose image is a set $\{Q\}$ of R points ($\zeta = (x,y) \in \{Q\}, 0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1$), is called a curve mapping. If a point $\zeta \in \{Q\}$ is the image of a rational $r \in \{I\}$ under the mapping $f^{(k)} (r \xrightarrow{f^{(k)}} \zeta)$, then ζ is denoted by $f^{(k)}(r)$. In particular, if r_0 is the minimum (first) value in the ordered set $\{I\}$ ($r_0 < r \forall r \in \{I\}; r \neq r_0$) then $f^{(k)}(r_0)$ is called the entry point, and if r_{R-1} is the maximum (last) value in the ordered set $\{I\}$ ($r_{R-1} > r \forall r \in \{I\}; r \neq r_{R-1}$) then $f^{(k)}(r_{R-1})$ is called the exit point. In what follows, the set $\{I\}$ will consist of $R = 4^k$ rational values $n/4^k$, where $0 \leq n < 4^k - 1$, the entry point and exit points will be $f^{(k)}(0)$ and $f^{(k)}(1 - 1/4^k)$, respectively. Such set will be denoted by $I^{(k)}$. The corresponding set of 4^k points will be denoted by $Q^{(k)}$. The

mapping $f^{(k)}$ is called the k -order curve mapping. When $k \rightarrow \infty$ the superscript k will be dropped.

Remark II.2 We will say that a rational number $r \in [0, 1)$ has a quaternary representation (quaternary decomposition) denoted by $r = 0.q_1q_2q_3 \dots q_k$ ($0 \leq q_i < 4$) if

$$r = \frac{q_1}{4} + \frac{q_2}{4^2} + \frac{q_3}{4^3} + \dots + \frac{q_k}{4^k} \quad (0 \leq q_i < 4). \quad (1)$$

A rational number has a quaternary decomposition of order k if $q_i = 0 \forall i > k$.

Remark II.3 For the purpose of this paper it will be called a R -partition of the unit interval I an ordered sequence of R non-overlapping segments I_i of equal length ($= 1/R$) such that $\bigcup_{i=1}^R I_i = I$. A quaternary partition of order k of the unit interval is a 4^k -partition of the unit interval. A recursive partition of an interval I is a partition of the unit interval such that, in each recursive step, each subsegment of the previous step is taken as a new interval to be partitioned. The partition segments are numbered from left to right. If the set $I^{(k)}$ is built by rational numbers r with quaternary decomposition of at most order k , then to each $r = 0.q_1q_2q_3 \dots q_k \in I^{(k)}$ will correspond the segment $\sum_{i=1}^k q_i 4^{k-i}$ in the recursive quaternary partition of order k of the unit interval which will be denoted by $I_{0.q_1q_2q_3 \dots q_k}$.

Remark II.4 For the purpose of this paper it will be called a R -partition of the unit square Q a set of R non-overlapping subsquares Q_j of equal area, such that $\bigcup_{j=1}^R Q_j = Q$. A quaternary partition of order k of the unit square is a 4^k -partition of the unit square. A recursive partition of the unit square Q is a partition such that, in each recursive step, each subsquare of the previous step is taken as a new square to be partitioned. In a quaternary recursive partition of a square Q_i each subsquare will be labeled in clockwise manner starting from the lower left (Figure 1). If $0.q_1q_2q_3 \dots q_k$ is the quaternary decomposition of some rational number r , then $Q_{0.q_1q_2q_3 \dots q_k}$ is the subsquare determined by the following recursive procedure: (i) Choose the unit square, make $i = 1$; (ii) Make a quaternary partition of the chosen square and choose the q_i subsquare, make $i = i + 1$; (iii) if $i < k$ return to step (ii), stop otherwise, $Q_{0.q_1q_2q_3 \dots q_k}$ is the last chosen subsquare. To each subsquare in the 4^k -partition of the unit square, a representative point can be assigned belonging to the subsquare, thus effectively building a $Q^{(k)}$ set of points. In this way, $f^{(k)}(r)$ will also denote a mapping between the partition of order k of the unit interval and the partition of the same order of the unit square.

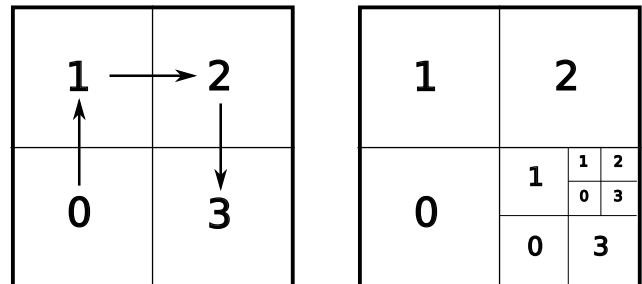


Figure 1. Recursive partition of the unit square.

The rationale behind Hilbert recursive construction of a space filling curves can be described by the following algorithm (Fig. 2):

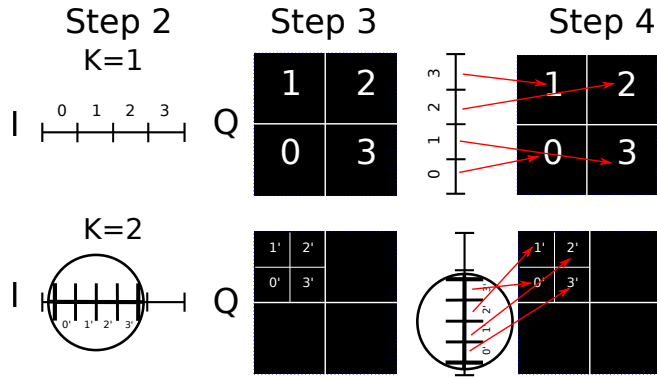


Figure 2. Hilbert construction.

1. $I_0 = \{r | 0 \leq r \leq 1\}$ and $Q_0 = \{(x, y) | 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1\}$, $k = 0$.

2. Perform a quaternary partition of each interval

$$I_{0,q_1 \dots q_k} \rightarrow I_{0,q_1 \dots q_k 0} \cup I_{0,q_1 \dots q_k 1} \cup I_{0,q_1 \dots q_k 2} \cup I_{0,q_1 \dots q_k 3}. \quad (2)$$

3. Perform a quaternary partition of each subsquare

$$Q_{0,m_1 \dots m_k} \rightarrow Q_{0,m_1 \dots m_k 0} \cup Q_{0,m_1 \dots m_k 1} \cup Q_{0,m_1 \dots m_k 2} \cup Q_{0,m_1 \dots m_k 3}. \quad (3)$$

4. Make the correspondence $I_{0,q_1 \dots q_k q_{k+1}} \rightarrow Q_{0,m_1 \dots m_k m_{k+1}}$ such that two consecutive segments in $I^{(k+1)}$ corresponds to two adjacent subsquares in $Q^{(k+1)}$ (adjacency condition), while preserving the continuity between the entry and exit point of each subsquare in the previous partition (continuity condition).

5. $k=k+1$

6. go to step 2.

The curve obtained at the k iteration is known as the Hilbert curve of order k , and will correspond to the partition of the unit interval and the unit square into 4^k subintervals and subsquares, respectively. The algorithm described above does not determine uniquely the curve mapping, in order to do so, boundary condition must be given. That is, for all k , fix the entry and exit point, i.e. the mapping of the initial and final segment to the corresponding subsquares in the quaternary partition of Q . Hilbert curves are usually referred to the infinite limit $k \rightarrow \infty$, where the mapping becomes surjective.

Hilbert original curve results from mapping at any order k , the entry point as the lower left subsquare ($I_{0,000\dots 0} \rightarrow Q_{0,000\dots 0}$); and the exit point to the lower right subsquare ($I_{0,333\dots 3} \rightarrow Q_{0,333\dots 3}$).

III. HOMOGENEOUS HILBERT CURVES

Definition III.1 An homogeneous Hilbert curve (HHC) of order k is a Hilbert curve of order k built recursively from one and only one Hilbert curve of order $k - 1$.

By assigning different initial and final mappings, five additional curves, besides the original Hilbert curve, can be constructed. These curves have been called by Davidenko et al. proper Hilbert curves [26]. The boundary conditions for the complete set of proper Hilbert curve can be seen in Table III and Figure 3.

Table 1. The boundary conditions for the set of Hilbert proper curves.

ν	Curve	Boundary conditions
0	Hilbert	$I_{0,000\dots 0} \rightarrow Q_{0,000\dots 0}$ $I_{0,333\dots 3} \rightarrow Q_{0,333\dots 3}$
1	Moore	$I_{0,000\dots 0} \rightarrow Q_{0,033\dots 3}$ $I_{0,333\dots 3} \rightarrow Q_{0,300\dots 0}$
2	Liu 1	$I_{0,000\dots 0} \rightarrow Q_{0,022\dots 2}$ $I_{0,333\dots 3} \rightarrow Q_{0,311\dots 1}$
3	Liu 2	$I_{0,000\dots 0} \rightarrow Q_{0,011\dots 1}$ $I_{0,333\dots 3} \rightarrow Q_{0,322\dots 2}$
4	Liu 3	$I_{0,000\dots 0} \rightarrow Q_{0,000\dots 0}$ $I_{0,333\dots 3} \rightarrow Q_{0,311\dots 1}$
5	Liu 4	$I_{0,000\dots 0} \rightarrow Q_{0,011\dots 1}$ $I_{0,333\dots 3} \rightarrow Q_{0,300\dots 0}$

Remark III.2 The proper Hilbert curve of order k is given the symbol ${}_{\nu}H_k$, with $\nu = 0, 1, 2 \dots 5$, where ${}_0H_k$ and ${}_1H_k$ are Hilbert's original curve and the Moore's curve [24], respectively. For $\nu = 2, 3, 4, 5$ the symbols correspond to the additional proper curves introduced by Liu [25].

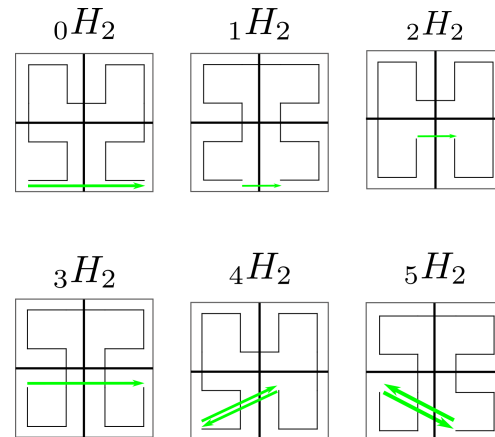


Figure 3. Boundary vectors (shown in green) of all six proper homogeneous Hilbert curves. ${}_4H$ and ${}_5H$ are not mirror symmetric, which results in two boundary vectors related by the reversion operation. Boundary vector for Hilbert curve ${}_2H$ can not be used for building improper Hilbert curves as it is the only boundary vector that starts and ends at interior points of the Hilbert curve.

Consider an additional operation called reversion. Reversion swaps the entry and exit point of a curve mapping (Figure 4). If the reversion operation is introduced, six additional curves called improper in [26] can be constructed. The boundary conditions for the complete set of improper Hilbert curve of order $k > 2$ can be seen in Table III.

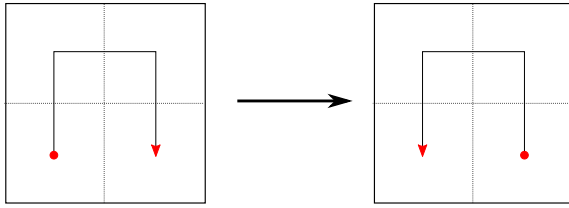


Figure 4. Reversion operation.

Table 2. The boundary conditions for the set of Hilbert improper curves with order larger than 3.

ν	Curve	Boundary conditions
6	I1	$I_{0.000...0} \rightarrow Q_{0.023...3}$ $I_{0.333...3} \rightarrow Q_{0.310...0}$
7	I2	$I_{0.000...0} \rightarrow Q_{0.023...3}$ $I_{0.333...3} \rightarrow Q_{0.332...2}$
8	I3	$I_{0.000...0} \rightarrow Q_{0.001...1}$ $I_{0.333...3} \rightarrow Q_{0.332...2}$
9	I4	$I_{0.000...0} \rightarrow Q_{0.032...2}$ $I_{0.333...3} \rightarrow Q_{0.301...1}$
10	I5	$I_{0.000...0} \rightarrow Q_{0.010...0}$ $I_{0.333...3} \rightarrow Q_{0.323...3}$
11	I6	$I_{0.000...0} \rightarrow Q_{0.010...0}$ $I_{0.333...3} \rightarrow Q_{0.301...1}$

Table 3. Geometric properties of HHC.

Curve	Symm.	Entry-Exit points	Closed
${}_0H$ (Hilbert)	m	corner-corner	
${}_1H$ (Moore)	m	edge-edge shared	X
${}_2H$ (Liu1)	m	interior-interior	X
${}_3H$ (Liu2)	m	edge-edge opposed	
${}_4H$ (Liu3)	1	corner-interior	
${}_5H$ (Liu4)	1	edge-edge adjacent	
${}_6H$ (I1)	m	interior-interior	X
${}_7H$ (I2)	1	interior-edge	
${}_8H$ (I3)	m	edge-edge opposed	
${}_9H$ (I4)	m	interior-interior	X
${}_{10}H$ (I5)	m	edge-edge opposed	
${}_{11}H$ (I6)	1	edge-interior	

Proper curves of order k are constructed from a specific mapping, different for each curve type, over the ${}_0H_{k-1}$ curve. Improper curves, on the other hand, are constructed from a specific mapping, different for each curve type, over the ${}_5H_{k-1}$ (Liu 4) curve.

Figure 5 shows the twelve possible HHC of order 4.

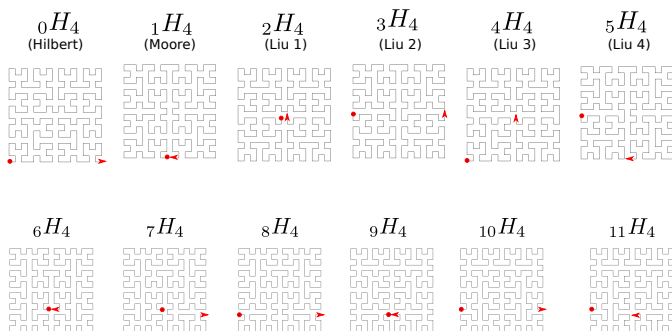


Figure 5. The homogeneous Hilbert curves of order 4. The circle signals the entry point, and the arrow the exit point.

From a geometric point of view HHC can be classified by their symmetry: some curves possess a vertical symmetry line at the middle of the unit square (m symmetry); they can also be classified according to the nature of the entry and exit points, which can lie at a corner, edge or interior subsquare; finally HHC can be closed if the entry and exit point lies at adjacent subsquares (Table III).

IV. ARITHMETIC REPRESENTATION OF HHC

The HHC can also be described as generated iteratively by the application of certain sets of affine transformations ${}_v p_i$ to points $\zeta = (x, y)$ belonging to the unit square. The affine transformation operator has the general form

$$p \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \mathbf{U} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \mathbf{t} = [U, t]_{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, \quad (4)$$

where \mathbf{U} is a rotation, given by a 2×2 orthogonal matrix, and \mathbf{t} is a two dimensional translation vector. Each ${}_v H_k$ is constructed by using a set of four ${}_v P = \{p_i\}$ ($i = 0, 1, 2, 3$) transformations, one for each quadrant, that act (\otimes) over the coordinates of the $k - 1$ -order curve. For the proper curves, the operation can be formally represented as

$${}_v H_n = {}_v P \otimes {}_0 H_{n-1}, \quad (5)$$

while for the improper curves

$${}_v H_n = {}_v P \otimes {}_5 H_{n-1}. \quad (6)$$

Table 4 gives the sets of affine transformations.

Table 4. Affine transformations $p = [U, t]_{\frac{1}{2}}$ for the HHC. (The $\frac{1}{2}$ subscript is dropped for succinctness. The over-bar means reversion operation, see [26] for details).

Curve	q_0	q_1	q_2	q_3
${}_0H$ (Hilbert)	$[U_R, t_0]$	$[U_I, t_1]$	$[U_I, t_3]$	$[-U_R, t_4]$
${}_1H$ (Moore)	$[U_V, t_2]$	$[U_V, t_3]$	$[-U_V, t_5]$	$[-U_V, t_3]$
${}_2H$ (Liu 1)	$[-U_I, t_3]$	$[U_I, t_1]$	$[U_I, t_3]$	$[-U_I, t_4]$
${}_3H$ (Liu 2)	$[U_H, t_1]$	$[U_V, t_3]$	$[-U_V, t_5]$	$[U_H, t_3]$
${}_4H$ (Liu 3)	$[U_R, t_0]$	$[U_I, t_1]$	$[U_I, t_3]$	$[-U_I, t_4]$
${}_5H$ (Liu 4)	$[U_H, t_1]$	$[U_V, t_3]$	$[-U_V, t_5]$	$[-U_V, t_3]$
${}_6H$ (I1)	$[-U_I, t_3]$	$[-U_H, t_3]$	$[U_I, t_3]$	$[U_H, t_3]$
${}_7H$ (I2)	$[-U_I, t_3]$	$[-U_H, t_3]$	$[U_I, t_3]$	$[-U_R, t_4]$
${}_8H$ (I3)	$[-U_V, t_1]$	$[-U_H, t_3]$	$[U_I, t_3]$	$[-U_R, t_4]$
${}_9H$ (I4)	$[-U_R, t_3]$	$[U_V, t_3]$	$[U_R, t_3]$	$[-U_V, t_3]$
${}_{10}H$ (I5)	$[U_H, t_1]$	$[U_V, t_3]$	$[U_R, t_3]$	$[-U_I, t_4]$
${}_{11}H$ (I6)	$[U_H, t_1]$	$[U_V, t_3]$	$[U_R, t_3]$	$[-U_V, t_3]$

$$U_I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad U_R = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$U_V = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad U_H = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$t_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad t_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad t_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$t_3 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad t_4 = \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix} \quad t_5 = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix}$$

The rotation matrices of the affine transformations form a group. The multiplication table is shown in Table 5.

The group is isomorphic with the planar point group 4mm [28] with generators $\{U_R, U_H\}$. The group structure exhibits three subgroups of order 4: $\{U_I, -U_I, U_R, -U_R\}$ and $\{U_I, -U_I, U_H, -U_H\}$ isomorphic to 2mm, $\{U_I, -U_I, U_V, -U_V\}$ isomorphic to the planar point group 4; five cyclic subgroups of order two: $\{U_I, U_R\}$, $\{U_I, -U_R\}$, $\{U_I, -U_I\}$, $\{U_I, U_H\}$, $\{U_I, -U_H\}$.

Table 5. The multiplication table for the rotation parts of the affine transformations. The rotation operations are defined in Table 4.

	U_I	U_R	$-U_I$	$-U_R$	U_V	U_H	$-U_V$	$-U_H$
U_I	U_I	U_R	$-U_I$	$-U_R$	U_V	U_H	$-U_V$	$-U_H$
U_R	U_R	U_I	$-U_R$	$-U_I$	U_H	U_V	$-U_H$	$-U_V$
$-U_I$	$-U_I$	$-U_R$	U_I	U_R	$-U_V$	$-U_H$	U_V	U_H
$-U_R$	$-U_R$	$-U_I$	U_R	U_I	$-U_H$	$-U_V$	U_H	U_V
U_V	U_V	$-U_H$	$-U_V$	U_H	$-U_I$	U_R	U_I	$-U_R$
U_H	U_H	$-U_V$	$-U_H$	U_V	$-U_R$	U_I	U_R	$-U_I$
$-U_V$	$-U_V$	U_H	U_V	$-U_H$	U_I	$-U_R$	$-U_I$	U_R
$-U_H$	$-U_H$	U_V	U_H	$-U_V$	U_R	$-U_I$	$-U_R$	U_I

We now generalize the procedure for an analytic representation of the original Hilbert curve ${}_0H$ given by Sagan [14] to include all HHC.

Theorem IV.1 Consider a rational number $r \in I^{(k)}$ with quaternary representation of order k given by equation (1). The curve mapping $f_v^{(k)}$ of the proper ${}_vH_k$ Hilbert curve ($v \leq 5$) will be given by

$$f_v^{(k)}(r) = \left(\frac{1}{2^k}\right) {}_vU_{q_1} {}_0U_{q_2} \dots {}_0U_{q_k} \Omega + \sum_{j=2}^k \left(\frac{1}{2^j}\right) {}_vU_{q_1} {}_0U_{q_2} \dots {}_0U_{q_{j-1}} {}_0t_{q_j} + \frac{1}{2} {}_v t_{q_1}, \quad (7)$$

where Ω is the set $Q^{(0)}$ with a representative point for the unit square.

Proof. According to equation (5),

$$\begin{aligned} {}_vH_n &= {}_vP \otimes {}_0H_{n-1} = {}_vP \otimes {}_0P \otimes {}_0H_{n-2} = \\ &= {}_vP \otimes {}_0P \otimes {}_0P \otimes {}_0H_{n-3} = \\ &\dots \\ &= {}_vP \otimes \underbrace{{}_0P \otimes {}_0P \otimes \dots \otimes {}_0P}_k \otimes {}_0H_0 \end{aligned} \quad (8)$$

each ${}_vP$ in the above expression is a set of four affine transformations that defines the curve mapping. If we consider I_r with $r = 0.q_1q_2\dots q_k$ then expression (8) determines by construction the curve mapping:

$$f_v^{(k)}(r) = {}_v p_{q_1} {}_0 p_{q_2} {}_0 p_{q_3} \dots {}_0 p_{q_k} \Omega \quad (9)$$

where Ω , without loss of generality, will be taken as $\Omega =$

$\{(1/2, 1/2)\}$. From equation (4)

$$\begin{aligned} f_v^{(k)}(r) &= \\ &{}_v p_{q_1} {}_0 p_{q_2} {}_0 p_{q_3} \dots {}_0 p_{q_{k-1}} \left[\frac{1}{2} {}_0 U_{q_k} \Omega + \frac{1}{2} {}_0 t_{q_k} \right] = \\ &= {}_v p_{q_1} {}_0 p_{q_2} {}_0 p_{q_3} \dots {}_0 p_{q_{k-2}} \\ &\left[\frac{1}{2} {}_0 U_{q_{k-1}} \left[\frac{1}{2} {}_0 U_{q_k} \Omega + \frac{1}{2} {}_0 t_{q_k} \right] + \frac{1}{2} {}_0 t_{q_{k-1}} \right] = \dots, \\ &= {}_v p_{q_1} {}_0 p_{q_2} {}_0 p_{q_3} \dots {}_0 p_{q_{k-2}} \\ &\left[\frac{1}{2} {}_0 U_{q_{k-1}} {}_0 U_{q_k} \Omega + \frac{1}{2^2} {}_0 U_{q_{k-1}} {}_0 t_{q_k} + \frac{1}{2} {}_0 t_{q_{k-1}} \right] = \\ &= \dots \end{aligned}$$

and expanding for all operators we arrive at equation (7). \square

Equation (7) gives the arithmetic representation of a Hilbert curve of order k : ${}_vH_k$.

Corollary IV.2 In the limit $k \rightarrow \infty$,

$$f_v(r) = \sum_{j=2}^{\infty} \left(\frac{1}{2^j}\right) {}_vU_{q_1} {}_0U_{q_2} \dots {}_0U_{q_{j-1}} {}_0t_{q_j} + \frac{1}{2} {}_v t_{q_1}. \quad (10)$$

Proof. It follows directly from equation (7), taking $k \rightarrow \infty$ makes the first term tend to zero. \square

From the multiplication table (Table 5), $-U_I = -U_R \cdot U_R$, where U_I is the identity matrix, which simplifies equation (7) to

$$\begin{aligned} f_v^{(k)}(r) &= \left(\frac{1}{2^k}\right) (-1)^{\#_3(2,k)} {}_vU_{q_1} \times \Omega + \sum_{j=2}^k \left(\frac{1}{2^j}\right) (-1)^{\#_3(2,j-1)} {}_vU_{q_1} \times \\ &\times U_R^{\#_{03}(2,j-1)} {}_0t_{q_j} + \frac{1}{2} {}_v t_{q_1}, \end{aligned}$$

use have been made of the fact that $U_R \Omega = \Omega$. $\#_3(s, p)$ is the number of 3s, from q_s to q_p , in the quaternary expansion of r ; correspondingly, $\#_{03}(s, p)$ is the number of 0s and 3s, from q_s to q_p , in the quaternary expansion of r :

$$\begin{aligned} \#_3(s, p) &= \frac{1}{6} \sum_{m=s}^p q_m (q_m - 2) (q_m - 1) \\ \#_{03}(s, p) &= p + \frac{1}{2} \sum_{m=s}^p q_m (q_m - 3) \end{aligned}$$

If $\#_{03}(s, p)$ is even, then $U_R^{\#_{03}(s,p)} = U_I$ the identity operator, otherwise, $U_R^{\#_{03}(s,p)} = U_R$.

Theorem IV.3 Consider a rational number $r \in I^{(k)}$ with quaternary representation of order k given by equation (1). If $f_v^{(k)}(r)$ is the image point of r for the ${}_vH_k$ proper curve, and $f_v^{(k)}(r)$ is the image point of r for the ${}_vH_k$ proper curve, then

$$f_v^{(k)}(r) = {}_v p_{q_1} {}_v p_{q_1}^{-1} f_v^{(k)}(r) \quad (11)$$

Proof. According to equation (9),

$$\begin{aligned} f_0^{(k)}(r) &= {}_0 p_{q_1} {}_0 p_{q_2} {}_0 p_{q_3} \dots {}_0 p_{q_k} \Omega \\ &\text{from where} \\ {}_0 p_{q_1}^{-1} f_0^{(k)}(r) &= {}_0 p_{q_2} {}_0 p_{q_3} \dots {}_0 p_{q_k} \Omega, \end{aligned} \quad (12)$$

comparing equation (12) with equation (9), results in

$$f_v^{(k)}(r) = {}_v p_{q_1} {}_0 p_{q_1}^{-1} f_0^{(k)}(r).$$

From this last equation, for two Hilbert curves ${}_v H_k$ and ${}_{v'} H_k$

$$\begin{aligned} f_0^{(k)}(r) &= {}_0 p_{q_1} {}_v p_{q_1}^{-1} f_v^{(k)}(r) \\ f_0^{(k)}(r) &= {}_0 p_{q_1} {}_{v'} p_{q_1}^{-1} f_{v'}^{(k)}(r), \end{aligned}$$

equation (11) follows immediately. \square

Expression (11) maps one-to-one a point in the proper Hilbert curve ${}_v H_k$ with its corresponding (in the sense of belonging to the same value $r \in I^{(k)}$) point in another proper Hilbert curve ${}_{v'} H_k$.

From equation (11), two points lying in the same quadrant preserve their distance when changing from one Hilbert curve to another. Indeed, if two points r and r_1 are mapped to the same quadrant, then in their quaternary decomposition, the share the same q_1 value, and

$$\begin{aligned} &|f_v^{(k)}(r) - f_v^{(k)}(r_1)| = \\ &|{}_v p_{q_1} {}_{v'} p_{q_1}^{-1} f_{v'}^{(k)}(r) - {}_v p_{q_1} {}_{v'} p_{q_1}^{-1} f_{v'}^{(k)}(r_1)| \\ &= |{}_v U_{q_1} {}_{v'} U_{q_1}^{-1} [f_{v'}^{(k)}(r) - f_{v'}^{(k)}(r_1)]| \\ &= |{}_v U_{q_1}| |{}_{v'} U_{q_1}^{-1}| |f_{v'}^{(k)}(r) - f_{v'}^{(k)}(r_1)| \\ &= |f_{v'}^{(k)}(r) - f_{v'}^{(k)}(r_1)| \end{aligned}$$

where in the last step, use have been of the orthogonality of the ${}_v U$ in the affine transformations.

IV.1. Improper HHC

Theorem IV.4 Consider $r \in [0, 1]$ with k order quaternary decomposition, then given the one-to-one mapping $r \rightarrow r'$ given by Table 6, let the quaternary expansion of r' be given by equation (1). The curve mapping $f_v^{(k)}(r)$ of the improper ${}_v H_k$ Hilbert curve ($v \geq 6$) will be given by

$$\begin{aligned} f_v^{(k)}(r) &= \left(\frac{1}{2^k}\right) {}_v U_{q_1} {}_5 U_{q_2} {}_0 U_{q_3} \dots {}_0 U_{q_k} \Omega + \\ &+ \sum_{j=3}^k \left(\frac{1}{2^j}\right) {}_v U_{q_1} {}_5 U_{q_2} {}_0 U_{q_3} \dots {}_0 U_{q_{k-1}} {}_0 t_{q_j} + \\ &+ \frac{1}{4} {}_v U_{q_1} {}_5 t_{q_2} + \frac{1}{2} {}_v t_{q_1}. \end{aligned} \quad (13)$$

Table 6. Transformation of value r ($r \rightarrow r'$) for the improper ${}_v H_k$, before using equation (13).

$\lfloor 4r \rfloor$	0	1	2	3
${}_6 H$ (I1)	r	$3/4 - 1/4^k - r$	r	$7/4 - 1/4^k - r$
${}_7 H$ (I2)	r	$3/4 - 1/4^k - r$	r	r
${}_8 H$ (I3)	$1/4 - 1/4^k - r$	$3/4 - 1/4^k - r$	r	r
${}_9 H$ (I4)	$1/4 - 1/4^k - r$	r	$5/4 - 1/4^k - r$	r
${}_{10} H$ (I5)	r	r	$5/4 - 1/4^k - r$	$7/4 - 1/4^k - r$
${}_{11} H$ (I6)	r	r	$5/4 - 1/4^k - r$	r

Proof. For the improper curve mapping, following expression (6),

$$\begin{aligned} f_v^{(k)}(r) &= {}_v p_{q_1} {}_5 p_{q_2} {}_0 p_{q_3} \dots {}_0 p_{q_k} \Omega \\ &= {}_v p_{q_1} f_5^{(k-1)}(0.q_2 q_3 \dots q_k) \end{aligned} \quad (14)$$

expression (13) follows from (14) by the same reasoning used for the proper Hilbert curve mapping. In the case of improper curves, reversion operation must be taken care of. The integer part of $4r$ ($\lfloor 4r \rfloor$) determines to which quadrant in the quaternary partition of the unit square r will be mapped to. Table 4 shows which quadrant implies reversion and Table 6 follows directly. \square

Note that the quaternary expansion used in (13) is that of r' .

Corollary IV.5 In the limit $k \rightarrow \infty$ equation (13) reduces to

$$\begin{aligned} f_v(r) &= \\ &\sum_{j=3}^{\infty} \left(\frac{1}{2^j}\right) {}_v U_{q_1} {}_5 U_{q_2} {}_0 U_{q_3} \dots {}_0 U_{q_{k-1}} {}_0 t_{q_j} + \\ &\frac{1}{4} {}_v U_{q_1} {}_5 t_{q_2} + \frac{1}{2} {}_v t_{q_1}. \end{aligned} \quad (15)$$

Theorem IV.6 If $f_v^{(k)}(r)$ is the image point of r for the ${}_v H_k$ improper curve and, $f_{v'}^{(k)}(r)$ is the image point of r for the ${}_{v'} H_k$ improper curve, then

$$f_v^{(k)}(r) = {}_v p_{q_1} {}_{v'} p_{q_1}^{-1} f_{v'}^{(k)}(r) \quad (16)$$

Proof. Similar to the demonstration of corollary IV.3 \square

V. BUILDING HHC BASED ON A TAG SYSTEM

Consider the finite alphabet Σ , whose elements are called letters, and let Σ^* be the free monoid generated by Σ whose elements are called words (Σ^* is the set of all finite length words formed by the concatenation of letters drawn from Σ). The empty word ε is considered to be a member of Σ^* . The concatenation of two words p and s is written as ps . The length of a word p is denoted by $|p|$

Remark V.1 For the purposes of this article, a morphisms on Σ , is a map $\varphi : \Sigma^* \rightarrow \Sigma^*$, such that $\varphi(ps) = \varphi(p)\varphi(s)$ for all $p, s \in \Sigma^*$. A literal morphism is a morphism that preserves length, that is $|\varphi(p)| = |p|$. A non-erasing morphism is a morphism ϕ such that $\phi(a) \neq \varepsilon$ for all $a \in \Sigma$.

Remark V.2 In what follows, a tag system will be understood as a quintuple $T = (\Sigma, p, \phi, \varphi, \Sigma)$, where Σ is an alphabet; $p \in \Sigma^*$, $|p| > 0$; ϕ is a non-erasing morphism and φ a literal morphisms, both from Σ^* to Σ^* . If $\phi^n(p)$ ($n \in \mathbb{N}$) denotes the n -th application of the non-erasing morphism ϕ over the word p , then $\varphi(\phi^n(p))$ generates a word h of length $|h| \geq |p|$.

Let us consider the alphabet $\Sigma = \{u, d, l, r\}$, where u (d) stands for up (down), and l (r) stands for left (right). From a geometrical point of view, each letter from left to right in a word $p \in \Sigma$ can be seen as a pencil stroke of a unit length in the direction given by the letter. Then every Hilbert curve of any order can be described by a corresponding word in Σ^* (e.g. ${}_0 H_2$ in figure 3 will be described by the word $ruluurdrurddlrd$).

Define the morphism:

$$\begin{aligned} \delta_o(u) &= r & \delta_o(r) &= u & \delta_o(d) &= l & \delta_o(l) &= d \\ \delta_a(u) &= l & \delta_a(r) &= d & \delta_a(d) &= r & \delta_a(l) &= u, \end{aligned}$$

then the ${}_0H_{n+1}$ Hilbert curve can be constructed from the ${}_0H_n$ curve by the tag system given by ${}_0h_{n+1} = \delta_o({}_0h_n) u {}_0h_n r {}_0h_n d \delta_a({}_0h_n)$.

In a similar fashion the tag system for the remaining homogeneous Hilbert curves was given in [26] and repeated here for completeness. For the proper curves:

$$\begin{aligned} 1h_{n+1} &= \delta_g({}_0h_n) u \delta_g({}_0h_n) r \delta_x({}_0h_n) d \delta_x({}_0h_n) \\ 2h_{n+1} &= \delta_f({}_0h_n) u {}_0h_n r {}_0h_n d \delta_f({}_0h_n) \\ 3h_{n+1} &= \delta_m({}_0h_n) u \delta_g({}_0h_n) r \delta_x({}_0h_n) d \delta_m({}_0h_n) \\ 4h_{n+1} &= \delta_o({}_0h_n) u {}_0h_n r {}_0h_n d \delta_f({}_0h_n) \\ 5h_{n+1} &= \delta_m({}_0h_n) u \delta_g({}_0h_n) r \delta_x({}_0h_n) d \delta_x({}_0h_n). \end{aligned}$$

Considering \bar{p} as the reversion operation over the word p , given by reversing the order of the word and swapping left and right ($l \rightleftharpoons r$), as well as up and down ($u \rightleftharpoons d$) (e.g. $ruluurdrurdldr = luruuldldr$), the tag system for the improper curves will be:

$$\begin{aligned} 6h_{n+1} &= \delta_f(5h_n) u \overline{\delta_y(5h_n)} r 5h_n d \overline{\delta_a(5h_n)} \\ 7h_{n+1} &= \delta_f(5h_n) u \overline{\delta_y(5h_n)} r 5h_n d \delta_a(5h_n) \\ 8h_{n+1} &= \overline{\delta_x(5h_n)} u \delta_y(5h_n) r 5h_n d \delta_a(5h_n) \\ 9h_{n+1} &= \delta_a(5h_n) u \delta_g(5h_n) r \overline{\delta_o(5h_n)} d \delta_x(5h_n) \\ 10h_{n+1} &= \delta_m(5h_n) u \delta_g(5h_n) r \overline{\delta_o(5h_n)} d \delta_f(5h_n) \\ 11h_{n+1} &= \delta_a(5h_n) u \delta_g(5h_n) r \overline{\delta_o(5h_n)} d \delta_x(5h_n). \end{aligned}$$

The morphism used above are defined as:

$$\begin{aligned} \delta_g(u) &= l & \delta_g(r) &= u & \delta_g(d) &= r & \delta_g(l) &= d \\ \delta_x(u) &= r & \delta_x(r) &= d & \delta_x(d) &= l & \delta_x(l) &= u \\ \delta_f(u) &= d & \delta_f(r) &= l & \delta_f(d) &= u & \delta_f(l) &= r \\ \delta_m(u) &= d & \delta_m(r) &= r & \delta_m(d) &= u & \delta_m(l) &= l \\ \delta_y(u) &= u & \delta_y(r) &= l & \delta_y(d) &= d & \delta_y(l) &= r \end{aligned}$$

VI. INHOMOGENEOUS HILBERT CURVES

If the homogeneity condition is dropped and it is allowed to build $k+1$ -order curves by mixing Hilbert curves of different type at different quadrants, the set of Hilbert type curves can be further extended. The following then takes relevance:

Definition VI.1 An inhomogeneous Hilbert curve (IHHC) of order k , is a Hilbert curve of order k built recursively from at least two different type Hilbert curve of order $k-1$.

The following theorem will be proved:

Theorem VI.2 There are forty different (up to a rotation, reflection or reversion) Hilbert curves in two dimensions: twelve homogeneous and twenty eight inhomogeneous.

Proof. A constructive geometric proof will be made based on boundary vectors similar to the one given in [26]. We already showed the twelve homogeneous Hilbert curve. These curves have exhausted all homogeneous possibilities as proved in [26]

Hilbert curves are uniquely determined by their boundary vectors which are preserved for any order [14,24]. All Hilbert curves can be explored by considering at each quadrant, the boundary vector. The set of all possible Hilbert curves in two dimensions can be exhausted, regardless of the curve order, by combining all possible boundary vectors at each quadrant in such a way that connected quadrants must have connected boundary vectors.

Except for Hilbert curve ${}_2H$ (both entry and exit point are interior, excluding the possibility of quadrant connectivity), all the other curves can serve as building blocks.

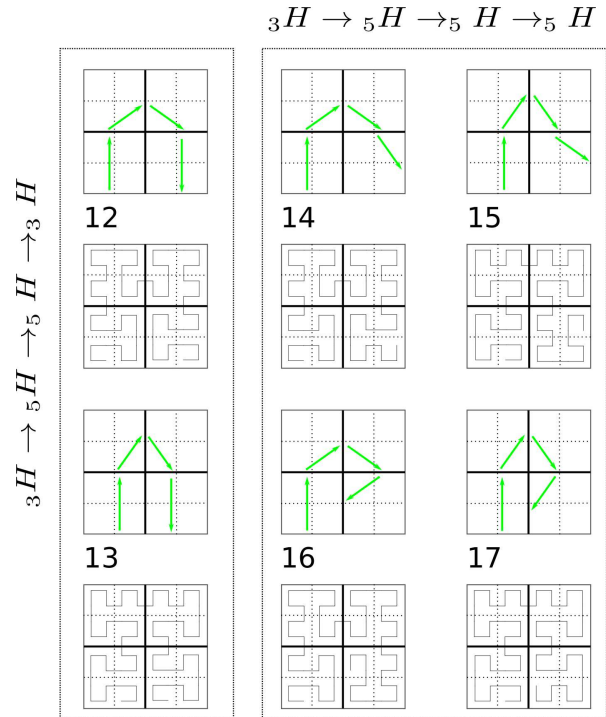


Figure 6. Inhomogeneous Hilbert curve built from the combination of ${}_3H$ and ${}_5H$ curves. Boundary vector diagrams and order 3 approximations.

For building the inhomogeneous Hilbert curve it must be first observed that, as already known, the boundary vector for ${}_0H_n$ and ${}_5H_n$ can be used at any quadrant. The boundary vector for the ${}_3H_n$ curve connects opposite edges (Figure 3) and, according to the connectivity diagram between quadrants shown in Figure 1a, it can only appear in the first and last quadrant. For the boundary vector of the ${}_4H_n$ curve, one end is an interior point and therefore, useless for quadrant connectivity. This constrains the use of such curve also to the first and last quadrants where connectivity are not required at one end. Finally, the boundary vector for the ${}_1H_n$ curve starts and ends at the same edge making it only useful at the first and last quadrants.

All possible combinations are then:

1. ${}_3H+{}_0H$: The boundary vectors of the ${}_3H$ and ${}_0H$ can only

connect quadrants: $0 \rightarrow 1$ or $2 \rightarrow 3$, as the boundary vector for the ${}_0H$ starts and ends at corners, while that of ${}_3H$ start and ends at the middle of edges.

- ${}_3H + {}_5H$: The possible quadrants combinations of the boundary vectors will be: (a) ${}_3H \rightarrow {}_5H \rightarrow {}_5H \rightarrow {}_3H$. Another possibility is an ${}_3H$ in the first quadrant and three ${}_5H$ in the remaining quadrants: (b) ${}_3H \rightarrow {}_5H \rightarrow \overline{{}_5H} \rightarrow \overline{{}_5H}$. Taking into account rotation at quadrants 1 and 2, (a) and (b) results in a total of six new curves shown in Figure 6.

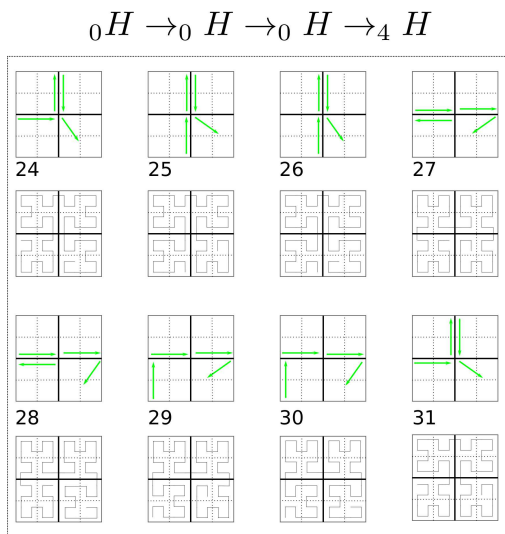
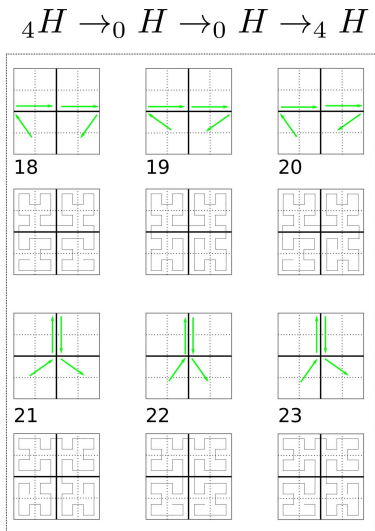


Figure 7. Inhomogeneous Hilbert curve made of a combination of ${}_0H$ and ${}_4H$ curves. Boundary vector diagrams and order 3 approximations.

- ${}_4H + {}_0H$: The possible combinations of two boundary vectors of each type in this case will be: (a) ${}_4H \rightarrow {}_0H \rightarrow {}_0H \rightarrow {}_4H$. Another possibility is a ${}_0H$ in the first three quadrants and ${}_4H$ in the last quadrant: (b) ${}_0H \rightarrow {}_0H \rightarrow {}_0H \rightarrow {}_4H$. For (a) rotations in the 0 and 3 quadrants or in the 1 and 2 quadrants results in six new curves; while for (b) all possible rotations in each quadrant while preserving connectivity results in 8 new

curves, making a total of 14 inhomogeneous curves shown in Figure 7.

- ${}_4H + {}_5H$: The boundary vectors of the ${}_4H$ and ${}_5H$ can not connect between any quadrant (possibilities are $0 \rightarrow 1$ or $2 \rightarrow 3$) as the connecting extreme of the boundary vector for the ${}_4H$ starts or ends at a corner, while that of ${}_5H$ start and ends at the middle of edges. Consequently this two curves can not combine at any quadrant.
- ${}_1H + {}_0H$: The boundary vectors of the ${}_1H$ and ${}_0H$ can not connect between any quadrant (possibilities are $0 \rightarrow 1$ or $2 \rightarrow 3$) as the connecting extreme of the boundary vector for the ${}_0H$ starts or ends at a corner, while that of ${}_1H$ start and ends at the middle of the same edge. Consequently this two curves can not combine at any quadrant.
- ${}_1H + {}_5H$: The possible combinations of two boundary vectors of each type in this case will be: (a) ${}_1H \rightarrow {}_5H \rightarrow {}_5H \rightarrow {}_1H$. Another possibility is a ${}_5H$ in the first three quadrants and ${}_1H$ in the last quadrant: (b) ${}_5H \rightarrow {}_5H \rightarrow \overline{{}_5H} \rightarrow {}_4H$. Taking into account rotation at quadrant 1 and 2, (a) and (b) result in a total of six new curves shown in Figure 8.

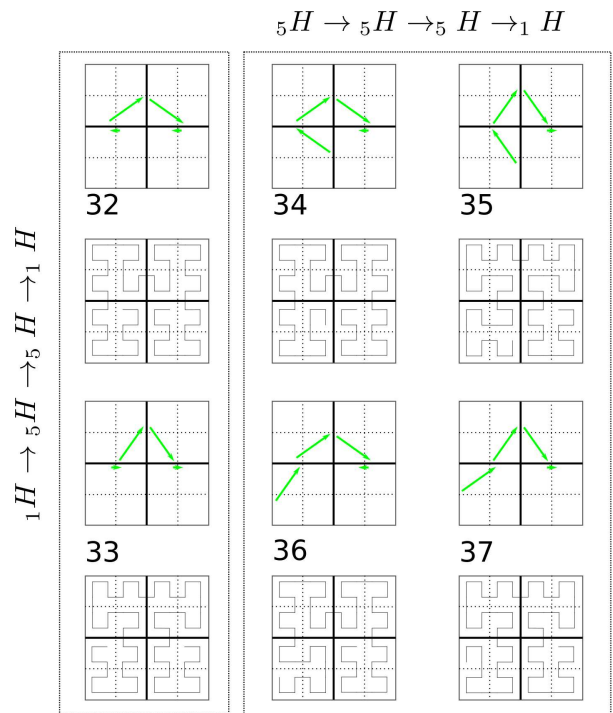


Figure 8. Inhomogeneous Hilbert curve made of a combination of ${}_5H$ and ${}_1H$ curves. Boundary vector diagrams and order 3 approximations.

- triplets containing ${}_0H$** : Combinations of three different curves with ${}_0H$ at quadrants 1 and 2 are not compatible with the boundary vectors, as ${}_0H$ only connects to ${}_0H$.
- ${}_1H + {}_5H + {}_3H$: The possibility will be ${}_5H$ at quadrants 1 and 2 with ${}_1H$ and ${}_3H$, one at each remaining quadrants: (a) ${}_3H \rightarrow {}_5H \rightarrow {}_5H \rightarrow {}_1H$. Taking into account rotation at quadrants 1 and 2 results in two curves shown in Figure 9.

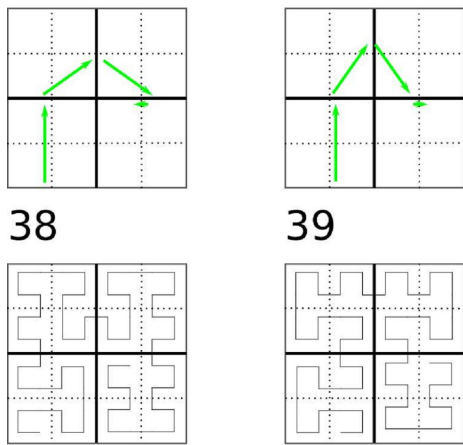


Figure 9. Inhomogeneous Hilbert curve made of a combination of $1H$, $3H$ and $5H$ curves. Boundary vector diagrams and order 3 approximations.

The sum of the inhomogeneous Hilbert curves from combinations 2), 3), 6) and 8) result in 28 possible Hilbert curves completing the proof. \square

The analytical representation of the IHHC follows the same reasoning that lead to equation (13) and will not be repeated here.

VII. BUILDING IHHC BASED ON A TAG SYSTEM

For the 28 IHHC in two dimensions the tag systems are given by:

$$\begin{aligned} 12h_{n+1} &= \delta_o(3h_n) u \overline{\delta_y(5h_n)} r 5h_n d \delta_a(3h_n) \\ 13h_{n+1} &= \delta_g(3h_n) u \delta_g(5h_n) r \overline{\delta_o(5h_n)} d \delta_x(3h_n) \end{aligned} \prime$$

for the combination of two $3H$ and two $5H$ (Figure 6).

$$\begin{aligned} 14h_{n+1} &= \delta_o(3h_n) u \overline{\delta_y(5h_n)} r 5h_n d \delta_a(5h_n) \\ 15h_{n+1} &= \delta_g(3h_n) u \overline{\delta_g(5h_n)} r \overline{\delta_o(5h_n)} d \delta_f(5h_n) \\ 16h_{n+1} &= \delta_o(3h_n) u \overline{\delta_y(5h_n)} r 5h_n d \delta_m(5h_n) \\ 17h_{n+1} &= \delta_g(3h_n) u \delta_g(5h_n) r \overline{\delta_o(5h_n)} d \delta_x(5h_n) \end{aligned} \prime$$

for the combination of one $3H$ and three $5H$ (Figure 6).

$$\begin{aligned} 18h_{n+1} &= \overline{\delta_x(4h_n)} u 0h_n r 0h_n d \delta_a(4h_n) \\ 19h_{n+1} &= \overline{\delta_m(4h_n)} u 0h_n r 0h_n d \delta_f(4h_n) \\ 20h_{n+1} &= \overline{\delta_x(4h_n)} u 0h_n r 0h_n d \delta_f(4h_n) \\ 21h_{n+1} &= \overline{\delta_f(4h_n)} u \delta_g(0h_n) r \delta_x(0h_n) d \delta_m(4h_n) \prime \\ 22h_{n+1} &= \overline{\delta_a(4h_n)} u \delta_g(0h_n) r \delta_x(0h_n) d \delta_x(4h_n) \\ 23h_{n+1} &= \overline{\delta_a(4h_n)} u \delta_g(0h_n) r \delta_x(0h_n) d \delta_m(4h_n) \end{aligned}$$

for the combination of two $0H$ and two $4H$ (Figure 7).

$$\begin{aligned} 24h_{n+1} &= \delta_m(0h_n) u \delta_g(0h_n) r \delta_x(0h_n) d \delta_x(4h_n) \\ 25h_{n+1} &= \delta_g(0h_n) u \delta_g(0h_n) r \delta_x(0h_n) d \delta_m(4h_n) \\ 26h_{n+1} &= \delta_g(0h_n) u \delta_g(0h_n) r \delta_x(0h_n) d \delta_x(4h_n) \\ 27h_{n+1} &= \delta_f(0h_n) u 0h_n r 0h_n d \delta_f(4h_n) \\ 28h_{n+1} &= \delta_f(0h_n) u 0h_n r 0h_n d \delta_a(4h_n) \prime \\ 29h_{n+1} &= \delta_o(0h_n) u 0h_n r 0h_n d \delta_f(4h_n) \\ 30h_{n+1} &= \delta_o(0h_n) u 0h_n r 0h_n d \delta_a(4h_n) \\ 31h_{n+1} &= \delta_m(0h_n) u \delta_g(0h_n) r \delta_x(0h_n) d \delta_m(4h_n) \end{aligned}$$

for the combination of three $0H$ and one $4H$ (Figure 7).

$$\begin{aligned} 32h_{n+1} &= \delta_f(1h_n) u \overline{\delta_y(5h_n)} r 5h_n d \delta_f(1h_n) \\ 33h_{n+1} &= \delta_m(1h_n) u \delta_g(5h_n) r \overline{\delta_o(5h_n)} d \delta_m(1h_n) \prime \end{aligned}$$

for the combination of two $1H$ and two $5H$ (Figure 8).

$$\begin{aligned} 34h_{n+1} &= \delta_f(5h_n) u \overline{\delta_y(5h_n)} r 5h_n d \delta_f(1h_n) \\ 35h_{n+1} &= \overline{\delta_a(5h_n)} u \delta_g(5h_n) r \overline{\delta_o(5h_n)} d \delta_m(1h_n) \prime \\ 36h_{n+1} &= \delta_x(5h_n) u \overline{\delta_y(5h_n)} r 5h_n d \delta_f(1h_n) \\ 37h_{n+1} &= \delta_m(5h_n) u \delta_g(5h_n) r \overline{\delta_o(5h_n)} d \delta_m(1h_n) \end{aligned}$$

for the combination of one $1H$ and three $5H$ (Figure 8).

Finally,

$$\begin{aligned} 38h_{n+1} &= \delta_o(3h_n) u \overline{\delta_y(5h_n)} r 5h_n d \delta_f(1h_n) \\ 39h_{n+1} &= \delta_g(3h_n) u \delta_g(5h_n) r \overline{\delta_o(5h_n)} d \delta_m(1h_n) \prime \end{aligned}$$

for the combination of one $1H$, one $3H$ and two $5H$ (Figure 9).

VIII. CONCLUDING REMARKS

Hilbert curves have found applications in a diverse number of subjects. Literature has almost exclusively dealt with Hilbert original construction, yet, some of this applications can benefit from the availability of several curves to choose from. It has been proven that in two dimensions up to forty different Hilbert curves can be constructed. The additional twenty eight curves described in this contribution are named inhomogeneous, to point out that the $n + 1$ order curve is constructed from n order Hilbert curves of different types.

To set a sound base for the use of Hilbert curves, they need to be well understood geometrically and analytically. It is also important to know the relation between the different Hilbert curves. We have reported close analytical expressions for all HHC and IHHC, which allow to implement all mappings effectively. Also, a simple and intuitive construction procedure for all curves, based on tag system, has been reported, which gives an alternative procedure for building any of the Hilbert curve to a given finite order.

Open questions still remain, for example, numerical calculation up to high orders seems to suggest that all HHC have the same dilation factor in the infinite iterative limit, which for the original Hilbert curve was proven to be 6 [15], yet a proof of such conjecture still has not been reported. The tools developed here, could be useful in such a proof.

Computer code, developed by the authors, with the implementation of the tag system allowing the construction of all two dimensional Hilbert curves of any order can be requested (estevez@imre.uh.cu).

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially financed by FAPEMIG under the project BPV-00047-13. EER which to thank PVE/CAPES for financial support under the grant 1149-14-8. Infrastructure support was given under project FAPEMIG APQ-02256-12.

REFERENCES

- [1] H.-L. Chen and Y.-I. Chang, *Inf. Syst.* 30, 205 (2005).
- [2] H.-L. Chen and Y.-I. Chang, *Expert Syst. with Appl.* 38, 7462 (2011).
- [3] B. Moon, H. V. Jagadish and C. Faloutsos, *IEEE Trans. Knowl. Data Eng.* 13, 124 (2001).
- [4] Z. Songa and N. Roussopoulosb, *Inform. Syst.* 27, 523 (2002).
- [5] J.-Y. Liang, C.-S. Chen, C.-H. Huang and L. Liu, *Comp. Med. Img. and Graph.* 32, 174 (2008).
- [6] J. Zhang and S.-I. Kamata, *J. Vis. Commun. Image. R.* 23, 418 (2012).
- [7] D. A. Keim, *J. of Comp. and Graph. Stat.* 5, 58 (1996).
- [8] S. Anders, *Bioinformatics* 25, 1231 (2009).
- [9] E. Estevez-Rams, C. Perez-Davidenko, B. A. Fernandez and R. Lora-Serrano, *Comp. Phy. Comm.* 15, 118 (2015).
- [10] T. Bially, *IEEE Trans. Inf. Th.* IT-15, 658 (1969).
- [11] J. Gao and J. M. Steele, *J. Complex.* 10, 230 (1994).
- [12] J. J. Bartholdi and L. K. Platzman, *Oper. Res. Lett.* 1, 121 (1982).
- [13] D. Hilbert, *Mathematische Ann.* 38, 459 (1891).
- [14] H. Sagan, *Space-filling curves* (Springer Verlag, New York, 1994).
- [15] K. E. Bauman, *Math Notes* 80, 609 (2006).
- [16] K.-L. Chung, Y.-H. Tsai and F.-C. Hu", *IEEE Trans. Image Processing* 9, 2109 (2000).
- [17] K. Vinoy, K. Jose, V. Varadan and V. Varadan, *Microwave Symposium Digest, 2001 IEEE MTT-S International*, volume 1, 381–384 vol.1 (2001), ISSN 0149-645X.
- [18] J. Romeu and S. Blanch, *Antennas and Propagation Society International Symposium*, 2002. IEEE, volume 4, 550–553 vol.4 (2002).
- [19] J. J. Cox, Y. Takezaki, H. R. P. Ferguson, K. E. Kohkonen and E. L. Mulkay, *Computer-Aided Design* 26, 215 (1994).
- [20] E. "Skubalska-Rafajlowicz, *IEEE Trans. Inf. Th.* 47, 1915 (2001).
- [21] J. McVay, A. Hoorfar and N. Engheta, *Radio and Wireless Symposium*, 2006 IEEE, 199–202 (2006).
- [22] A. R. Butz, *IEEE Trans. Comput.* 20, 424 (1971).
- [23] S.-I. Kamata, R. O. Eason and Y. Bandou, *IEEE TransImg. Proc.* 8, 964 (1999).
- [24] E. H. Moore, *Trans. Am. Math. Soc.* 1, 72 (1900).
- [25] L. X, *Appl. Math. Comp.* 147, 741 (2004).
- [26] C. Perez-Demidenko, I. Brito-Reyez, B. Aragon-Fernandez and E. Estevez-Rams, *Appl Math and Comp* 234, 531 (2014).
- [27] P. Séébold, *Discrete Math. and Th. Comp. Sci.* 9, 213 (2007).
- [28] T. Hahn and H. Klapper, *International Table for Crystallography. Vol. A* (Kluwer Academic, 2006).

DENSITY-FUNCTIONAL STUDY OF THE STRUCTURE OF PHOTOEXCITED LITHIUM-DOPED NEON CLUSTERS

ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DE CLUSTERS DE NEÓN DOPADOS CON ÁTOMOS DE LITIO FOTOEXCITADOS UTILIZANDO LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

R. PÉREZ-CASTILLO^a, L. URANGA-PIÑA^{a†} Y A. MARTÍNEZ-MESA^a

DynAMoS (Dynamical processes in Atomic and Molecular Systems), Faculty of Physics, University of Havana, Cuba; llinersy@fisica.uh.cu[†]

[†] corresponding author

Recibido 20/3/2017; Aceptado 24/5/2017

We study the rearrangement of a cluster of neon atoms as a consequence of the photoexcitation of an impurity (a lithium atom) to its first state of Rydberg, Li ($3s \leftarrow 2s$). The distribution of neon particles is calculated using the density functional theory for quantum liquids, while introducing a description of the correlation effects based on the London formula for quantum rigid particles. An algorithm was implemented to solve the Schrödinger equation in a self-consistent way, using a damped iteration scheme. The possibility of formation of the structure known as *scolium* in this system is discussed.

Estudiamos el reordenamiento de un cluster de átomos de neón como consecuencia de la fotoexcitación de una impureza (un átomo de litio) a su primer estado de Rydberg, Li ($3s \leftarrow 2s$). La distribución de partículas de neón se calcula utilizando la teoría del funcional de la densidad para líquidos cuánticos, a la vez que se introduce una descripción de los efectos de correlación basados en la fórmula de London para esferas rígidas cuánticas. Se implementó un algoritmo para resolver la ecuación de Schrödinger de forma autoconsistente, empleando un esquema de iteraciones amortiguadas. Se discute la posibilidad de formación de la estructura conocida como *scolium* en este sistema.

PACS: Density-functional theory, 31.15.E-; Molecular dynamics and other numerical methods, 31.15.xv; Rydberg states, 32.80.Ee; Interatomic potentials and forces, 34.20.Cf; Atomic and molecular clusters, 36.40.-c

I. INTRODUCTION

In recent years, a large number of theoretical and experimental investigations have been devoted to the study of noble gas clusters. In particular, the rearrangement of aggregates of He atoms due to the implantation of ions inside the cluster has been studied extensively, motivated by the possibility to tune the properties of the superfluid state by modifying the impurity-helium interaction [1]. As a consequence of electrostriction, a strong increase of the He density occurs in the vicinity of the impurity ion, affecting the overall cluster structure. Strongly attractive ions tend to form a solid-like structure known as *snowball*, which is characterized by an inhomogeneous, tightly-bound density of He atoms in the vicinity of the impurity. Due to the presence of strongly attractive impurity-solvent interactions, compared to the He-He interaction, the portion of the helium liquid around the impurity exhibits the inner structure typical of a solid.

The appearance of the so-called *scolium* constitutes an interesting phenomenon closely linked to the snowball formation described above, which has been theorized to occur as a result of the interaction forces between an impurity alkali metal atom and the surrounding He atoms. It is based on the excitation of the dopant atom to one of its Rydberg states. The orbit of the Rydberg electron is spatially distant from the impurity nucleus, and in some cases it may reach the surface of the helium nanodroplet. Since the electron density corresponding to the Rydberg state is spherically symmetric, the short-range impurity-solvent interaction is dominated by

the electrostatic attraction between the positively charged ionic core and the He atoms around it. In this way, the helium density is increased locally up to the typical values of solid helium. Alkali atoms constitute ideal candidates to achieve the formation of the *scolium*, since the unpaired electron can be readily photoexcited to one of its Rydberg states. The electron that surrounds the nanodroplet exerts an additional electrostatic pressure that increases the local density of He around the impurity. Theoretical calculations based on density functional theory predict that small clusters of liquid He can solidify via this mechanism [1].

Up to our knowledge, no theoretical predictions have been reported on the feasibility of *scolium* formation in neon clusters. The aim of this work is to study the rearrangement of a Ne cluster as a consequence of the photoexcitation of a Li atom to its first Rydberg state, thus discussing the possibility of *scolium* formation in aggregates of neon atoms. The investigation is carried out within the framework of the density functional theory for quantum fluids [2], to account for the non-negligible quantum delocalization of the noble gas particles.

The paper is structured as follows. The details of the Density Functional Theory (DFT) calculations are presented in the next section. The structural properties of the cluster in its ground electronic state and in the Rydberg state are described in the Results and Discussion section. Finally, some remarks concerning the structural modification of the cluster upon photoexcitation are presented in the Conclusions section.

II. METHODOLOGY

The use of density functional theory allows to reduce the dimensionality of the problem from $3N-6$ internal degrees of freedom to 3 degrees of freedom [3, 4]. The solution of the time-independent Schrödinger equation for the effective three dimensional system allows to calculate the distribution of the Ne particles around the Li atom. The spherical symmetry of the alkali metal-neon interaction potential enables further reduction to a one-dimensional problem, with the radius as the dynamical variable and the origin of the coordinate system set at the impurity center.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi + v_{eff}[\rho(r)]\phi = E_0\phi \quad (1)$$

Here, $\phi(r)$ is the radial wave function of the reference fluid and m is the mass of the solvent atoms. Equation (1) exploits the fact that, at zero temperature, non-interacting bosons condense in the ground state E_0 . The effective potential

$$v_{eff} = v_{Li-Ne}(r) + v_{xc}[\rho(r)] \quad (2)$$

is obtained by adding the Li-Ne interaction potential v_{Li-Ne} and the exchange-correlation contribution v_{xc} . The latter is the functional derivative of the exchange-correlation free energy F_{xc} :

$$v_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta F_{xc}}{\delta \rho(r)}, \quad (3)$$

Within the local density approximation (LDA), the exchange-correlation contribution F_{xc} is expressed as:

$$F_{xc} = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)]d^3\vec{r}, \quad (4)$$

where the exchange-correlation energy density ε_{xc} is a function of the local density $\rho(r)$, and it accounts for the interaction energy between a neon atom and its surroundings. The LDA provides an adequate framework for the approximate evaluation of structural and thermophysical properties of rare gas systems, which are dominated by excluded volume effects due to short-range interactions. Combining equations (4) and (3), the following expression is obtained for the exchange-correlation potential:

$$v_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r)\frac{\delta\varepsilon_{xc}}{\delta\rho(r)}. \quad (5)$$

To evaluate the effective potential v_{eff} , an explicit expression for the exchange-correlation energy density is required. Taking into account the aforementioned dominance of short-range repulsion forces and the influence of quantum delocalization on the structure of neon clusters [6, 7], we choose to evaluate this contribution using the London formula for the energy of a homogeneous system of quantum hard spheres [5]:

$$\varepsilon_{xc} = \frac{E}{N} = \frac{2\pi\hbar^2 d}{m} \frac{\rho_0}{[(\frac{\rho_0}{\rho})^{1/3} - 1]^2 [(\frac{\rho_0}{\rho})^{1/3} + b]}, \quad (6)$$

which reproduces correctly the low- and high-density limits. In equation (6), $b = \frac{2^{5/2}}{\pi-1}$ and $\rho_0 = \sqrt{2}/d^3$ represents the high-density limit, while d denotes the hard sphere diameter. The latter was computed using the Barker-Henderson prescription [6]:

$$d = \int_0^{r_e} [1 - e^{-\beta v_0(r)}] d^3\vec{r}, \quad (7)$$

where $\beta = 1/k_B T$ is the inverse temperature, r_e is the position of the Ne-Ne interatomic potential minimum, and v_0 stands for the repulsive component of interaction potential between Ne atoms according to the Weeks-Chandler-Andersen (WCA) perturbative scheme [6].

The Li-Ne interaction potential correlating to the ground electronic state of the metal is taken as a Lennard-Jones potential:

$$v_{Li-Ne}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (8)$$

with parameters $\varepsilon = 9.340 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma = 4.386 \text{ \AA}$, whereas a Morse function

$$v_{Ne-Ne}(r) = D \left[e^{-2\alpha(r-r_e)} - 2e^{-\alpha(r-r_e)} \right] \quad (9)$$

with parameters $D = 29.036 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha = 2.088 \text{ \AA}^{-1}$ and $r_e = 3.091 \text{ \AA}$ was used for the Ne-Ne interaction potential. In the WCA separation, the short-range repulsive part v_0 of the interaction potential is defined as follows:

$$v_0(r) = \begin{cases} v_{Ne-Ne}(r) + D & , r < r_e \\ 0 & , r \geq r_e \end{cases}$$

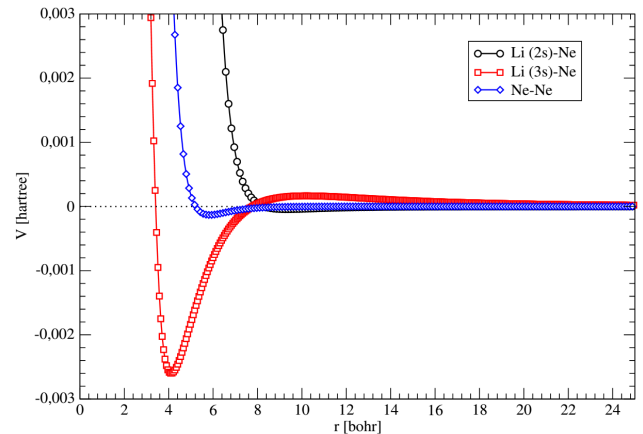


Figure 1. Potential energy curves corresponding to the Ne-Ne (diamonds), Li(2s)-Ne (circles) and Li(3s)-Ne (squares) interactions.

The Li-Ne potential energy curve on the excited electronic state was modeled as a power expansion, as described in Ref. [8]. These interaction potentials are shown in Figure 1.

The time-independent Schrödinger equation was solved self-consistently, using the following damped iterations scheme:

$$\rho_{in}^{i+1}(r) = \alpha \rho_{out}^i(r) + (1 - \alpha) \rho_{in}^i(r). \quad (10)$$

At the beginning of the i th iteration, the density profile $\rho_{in}^i(r)$ is used to evaluate the effective potential $v_{eff}(r)$, and the solution of equation (1) results in a new distribution $\rho_{out}^i(r) = |\phi(r)|^2$. The damped density is constructed from these two fields, and it is used to start the next iteration. The damping coefficient employed in the calculations was $\alpha = 0.1$.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The rate of convergence of the self-consistent method is illustrated in Figure 2, for the electronic ground state of a lithium-doped cluster containing $N=64$ neon atoms.

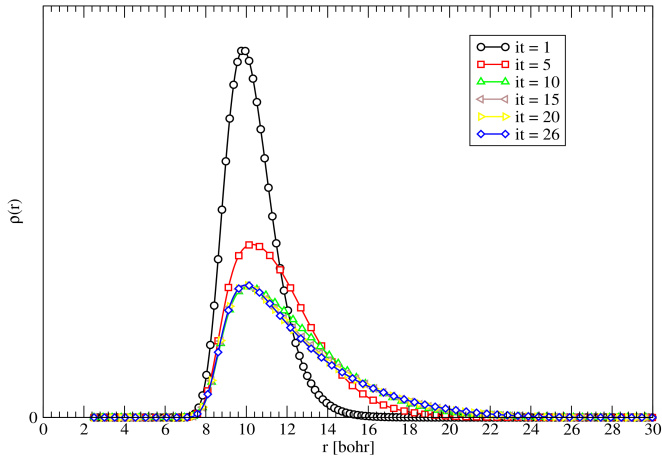


Figure 2. Damped density iterations corresponding to the ground state of a $\text{Li}(2s)\text{-Ne}_{64}$ cluster.

It can be seen, that the algorithm approaches the stationary probability density in a few iterations (starting from the much more strongly peaked initial distribution). The slowly falling tail of the asymptotic probability distribution also points to the capability of the density-functional calculations to describe the ground vibrational state of the fluid in strongly anharmonic external potentials.

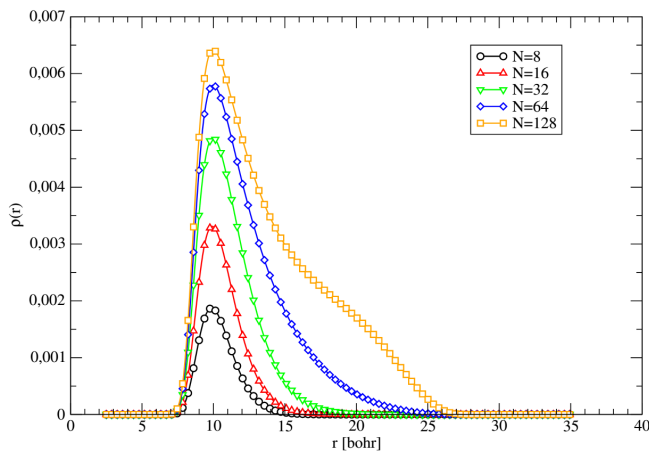


Figure 3. Dependence of the radial density distribution on the number of neon atoms in the cluster.

In Figure 3, we show the evolution of the structure of the cluster in its ground electronic state, as a function of the

number of particles in the aggregates. For the smaller clusters, there is a well defined peak in the radial density, centered at about 10 bohr, which is far enough from the impurity center to accommodate up to 64 neon atoms in this first solvation layer. However, for larger cluster sizes additional Ne atoms have to place themselves at larger distances, in order to minimize the interatomic repulsion. The incipient formation of the second layer of rare gas atoms is observed in Figure 3 for the cluster containing 128 particles.

The structural modification of the cluster upon photoexcitation from the ground electronic state to the first Rydberg state is illustrated in Figure 4, for two specific particle numbers ($N=8$ and $N=16$). It can be noticed, that the promotion to the Rydberg state causes a major redistribution of the neon atoms surrounding the impurity.

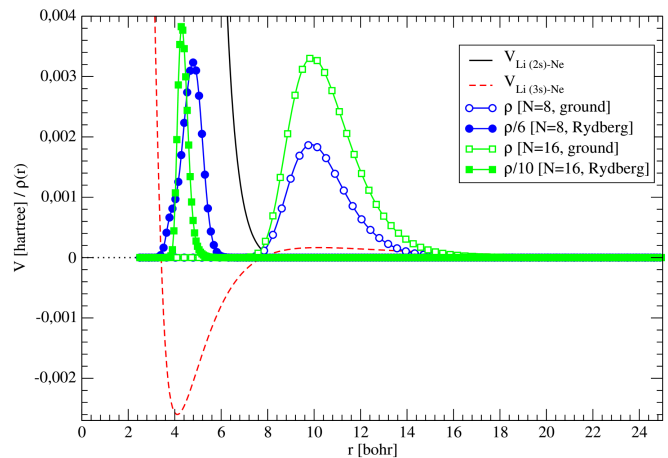


Figure 4. Structural modification of lithium doped clusters upon photoexcitation of the impurity to its first Rydberg state. To facilitate the comparison, the excited state densities have been rescaled.

It is also striking, that this reorganization is chiefly driven by the large differences in the lithium-neon interactions in the ground and the excited states. In the one hand, the ground electronic state is characterized by a predominantly repulsive Li-Ne interaction potential, with a very shallow well located at approximately 9 bohr from the center of mass of the metal atom. As a consequence, the neon atoms tend to pile up at this distance from the origin. On the other hand, the promotion of the alkali atom onto its first Rydberg state is accompanied by a change in the electron density of the metal. The main peak of the radial distribution of the Rydberg electron (whose position is indicated by the outer energy barrier in the $\text{Li}(3s)\text{-Ne}$ potential energy curve) overlaps with the maxima of the ground-state neon density depicted in Figure 4. Therefore, the equilibrium distribution of the solvent particles in the excited cluster is shifted inwards, to the region where the influence of the spherical density of the Rydberg electron can be neglected, and the positively charged ionic core exerts a strong attraction on the neon atoms.

For the two clusters shown in Figure 4, the picture resulting from the DFT calculations is consistent with the formation of a *scolium*. In the excited clusters, the narrow density peaks indicate that Ne atoms are located in well-defined

positions around the Li center, compared to the much wider distributions of their distances to the impurity in the ground state. Moreover, the maximum of the local density for the aggregate containing $N=16$ neon atoms (0.038 \AA^{-3}) amounts to 83% of the average density of the neon solid. The *scolium* formation for this cluster needs to be confirmed by fully three-dimensional calculations employing more elaborate density functionals (e.g., the use of non-local exchange-correlation functionals causes the breakdown of the spherical symmetry), and incorporating the weak, long-range attractive tail of the Ne-Ne interaction.

In the $\text{Li}(3s)\text{-Ne}_8$ complex, the radial distribution density of Ne atoms is broader and the maximum local density is smaller than for the $\text{Li}(3s)\text{-Ne}_{16}$. These differences originate from the fact that 8 neon atoms are not enough to fill completely the first solvation shell, so their motion is less constrained than for the larger cluster.

IV. CONCLUSIONS

We presented a density-functional study of the structural reorganization of a neon cluster as a consequence of the photoexcitation of an impurity (Li) atom to its first Rydberg state, within the LDA and exploiting the spherical symmetry of the resulting DFT equations. We implemented an algorithm to solve the time-independent Schrödinger equation in a self-consistent way, using a damped iteration scheme. The efficiency of the method is evidenced by its rapid convergence to the stationary density distribution. The methodology was employed to investigate the structure of the doped cluster in the ground and the

excited electronic states, and the relationship between the structural modification and the topology of the lithium-neon interaction potentials.

The photoexcitation of the alkali atom to its first Rydberg state provokes the formation of well-localized peaks in the radial distribution of Ne atoms around the impurity, and for some clusters (e.g., $\text{Li}(3s)\text{-Ne}_{16}$) it produces local densities which are close to the typical values of the neon solid. These localized peaks suggest the possibility to observe the formation of the structure known as *scolium* for lithium doped neon clusters, which needs to be confirmed by more elaborate DFT calculations (for example, within the weighted-density or the modified weighted-density approximations [6]).

REFERENCES

- [1] F. Ancilotto, M. Barranco, F. Caupin, R. Mayol and M. Pi, Phys. Rev. B 72, 214522 (2005).
- [2] A. Martínez-Mesa, Ph.D. thesis, University of Havana (2012).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [4] N. D. Mermin, Phys. Rev. 137, A1441 (1965).
- [5] M. A. Solis, M. del Llano and R. Guardiola, Phys. Rev. B, 49, 13201 (1994).
- [6] J. P. Hansen, I. R. McDonald, Theory of simple liquids (Academic Press, 1986).
- [7] L. Uranga-Piña, A. Martínez-Mesa, J. Rubayo-Soneira and G. Rojas-Lorenzo, Chem. Phys. Lett. 429, 450 (2006).
- [8] C.J. Lee and M. D. Havey, Phys. Rev. A, 43, 6066 (1991).

APPLICATION OF THE GAUSSIAN TIME-DEPENDENT HARTREE METHOD TO THE STUDY OF THE GROUND STATE OF NEON CLUSTERS

APLICACIÓN DEL MÉTODO DE HARTREE GAUSSIANO DEPENDIENTE DEL TIEMPO AL ESTUDIO DEL ESTADO BÁSICO DE CLUSTERS DE NEÓN

A. R. RAMOS-RAMOS^{a†}, L. URANGA-PIÑA^a Y A. MARTÍNEZ-MESA^a

DynAMoS (Dynamical processes in Atomic and Molecular Systems), Faculty of Physics, University of Havana, Cuba. arramos@fisica.uh.cu

† corresponding author

Recibido 20/3/2016; Aceptado 24/5/2017

The ground state properties of neon clusters are studied through the Gaussian Time-Dependent Hartree (G-TDH) method. The presence of significant quantum effects in these systems poses a significant challenge to its theoretical investigation, because it drastically reduces the number of atoms that can be simulated in a computer. The application of the G-TDH method alleviates this difficulty, and it allows to study the ground state properties as a function of cluster size without neglecting the quantum effects. The method is based on the construction of an approximate wavefunction for the whole system, consisting in a Hartree product of normalized single-particle wavepackets of Gaussian shape. These Gaussian functions are characterized by their widths, and their centroids in position and momentum spaces. Using the Dirac-Frenkel-McLachlan variational principle and the imaginary-time propagation technique, we obtain the equations of motion that describe how these parameters approach the values that better describe the ground state of the system, and they enable to synthesize the system wavefunction of the system and to compute the structural and energetic properties of the cluster in the ground state.

Se estudian las propiedades del estado básico de *clusters* de neón mediante la aplicación del método de Hartree dependiente del tiempo utilizando paquetes de onda gaussianos (G-TDH, por sus siglas en inglés). La presencia de efectos cuánticos significativos en estos sistemas representa un importante desafío para las investigaciones teóricas, debido a que reduce drásticamente el número de átomos que pueden ser simulados en una computadora. La aplicación del método G-TDH permite reducir el costo computacional y estudiar las propiedades del estado básico como función del tamaño del cluster sin desprestigiar los efectos cuánticos. El método se basa en la construcción de una función de onda aproximada para el sistema, que consiste en un producto de Hartree de paquetes de onda uniparticulares con forma gaussiana. Estas funciones gaussianas se caracterizan por sus anchos y por sus centroides en los espacios de las coordenadas y de los momentos. Utilizando el principio variacional de Dirac-Frenkel-McLachlan y la técnica de propagación en tiempo imaginario, se obtienen las ecuaciones de movimiento que describen cómo estos parámetros se aproximan a los valores que describen el estado básico del sistema. Estos permiten obtener la función de onda del sistema y calcular las propiedades estructurales y energéticas del cluster en el estado básico.

PACS: Atomic and molecular clusters, 36.40.-c; Stability and fragmentation of clusters, 36.40.Qv; Structure of clusters, 61.46.Bc; Semiclassical methods, 31.15.xg

I. INTRODUCTION

The theoretical description of many-body quantum dynamics is a challenging task, and a key ingredient for the interpretation of experimental data on the dynamics of polyatomic molecules and condensed phase systems. Rare gas solids constitute model systems in which we can study the influence of quantum effects on the energetics and the structure of many-particle molecular systems as a function of the mass of the constituents. When dealing with lighter species, such as liquid helium or hydrogen, fully quantum-mechanical treatments (e.g., Path Integral Monte Carlo or wavepacket propagation techniques) are needed to account for the physical properties. In this case, the structural properties of the ground state can be computed via the relaxation method, involving imaginary-time propagation [1,2]. Due to the elevated computational cost associated with purely quantum dynamical methods, the number of atoms

that can be simulated explicitly is rather small.

The Dirac-Frenkel-McLachlan variational principle [3, 4] often provides a suitable alternative to account for quantum effects on the nuclear motion. In this method, the time dependence of the wavefunction is mapped into the time-evolution of a set of parameters. Although imaginary-time-propagation of unconstrained state vectors approaches the ground state wavefunction for sufficiently long times for arbitrary initial conditions, a dependence of the computed ground state on the initial wavefunction is introduced via the wavefunction *ansatz*, since the propagation explores a reduced region of the Hilbert space.

The purpose of this work is the application of a highly efficient method to explore the energetics and the structure of the ground state of neon clusters of varying size, with emphasis on the assessment of the dependence of these properties on the initial conditions.

To this aim, we apply The Gaussian Time-Dependent Hartree (G-TDH) approach [4, 5]. Within this method, the many-particle wavefunction is written as a Hartree product of single-particle Gaussian wave-packets with time-dependent widths in position and momentum spaces. The application of the variational principle yields equations of motion for the wavefunction parameters, which are subsequently propagated in imaginary-time for neon clusters composed by up to 70 atoms. Although the G-TDH methodology has been used extensively to model the dynamics of polyatomic systems [6–9], a detailed analysis of the sensitivity of the results of this scheme on the initial conditions (i.e., the initial distribution of Gaussian wavepackets and their widths) is still lacking.

The paper is organized as follows. In section Methodology, the theoretical methods applied in this work are reviewed, including the Dirac-Frenkel-McLachlan variational method and the imaginary-time propagation. The computed structural and energetics properties, for neon clusters of varying size, are presented and discussed in section Results. The main conclusions and perspectives of this work are presented in the last section.

II. METHODOLOGY

II.1. Hamiltonian of the system

In the following, we consider a cluster composed by N neon atoms. The Hamiltonian of this system takes the form:

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + U(\mathbf{R}), \quad (1)$$

where m is the mass of neon atoms, while $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ denotes the complete set of atomic positions. $U(\mathbf{R})$ is the total potential energy of the system, which is written as a superposition of Lennard-Jones pairwise interactions:

$$V_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2)$$

The values of the energy ($\varepsilon = 1.34135 \cdot 10^{-4} E_h$) and length ($\sigma = 5.20242 a_0$) parameters of the interatomic potential energy curve (2) where taken from the literature [10].

Following Refs. [5] and [11], in order to obtain analytical expressions for the mean-field potentials and forces along each degree of freedom and to gain numerical efficiency, the Lennard-Jones potential is approximated as the sum of three Gaussian functions:

$$V_{LJ}(r) \approx \sum_{p=1}^3 g_p e^{-b_p r^2}, \quad (3)$$

where $\{g_p\} = \{1849, -1.48, -23.2\} \cdot \varepsilon$, and $\{b_p\} = \{6.65, 0.79, 2.6\} \cdot \sigma^{-2}$. Although this approximate form will deviate from the original potential $V_{LJ}(r)$ for small interatomic separations, short-range repulsion forces prevent particles to get close enough for these differences to become noticeable.

II.2. Imaginary time dependent Schrödinger equation and the Dirac-Frenkel-McLachlan variational method

We are particularly interested in the properties of the quantum-mechanical ground state of the system. To compute the total wavefunction of the lowest energy state, an initial wavefunction $\Psi(\mathbf{R}, 0)$ is propagated according to the imaginary-time dependent Schrödinger equation (hereafter, atomic units are used):

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} \Psi(\mathbf{R}, \tau) = \hat{H} \Psi(\mathbf{R}, \tau). \quad (4)$$

The latter is obtained upon the substitution $t \rightarrow -i\tau$ in the Schrödinger equation. The imaginary-time dependent wavefunction $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ approaches the N -particle ground state in the limit $\tau \rightarrow \infty$ (up to a normalization constant). This approach to the ground state of quantum mechanical system is known as the relaxation method [1,2].

In this work, equation (4) is solved by applying the Dirac-Frenkel-McLachlan variational principle

$$\left\langle \delta \Psi \left| \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} + \hat{H}' \Psi \right. \right\rangle = 0 \quad (5)$$

to a suitable wavefunction *ansatz* $\Psi(\mathbf{R}; \mathbf{z}(\tau))$, depending on the set of parameters $\mathbf{z} = (z_1, z_2, \dots, z_n)$. In equation (5), \hat{H}' stands for the Hamiltonian of the system in the center-of-mass reference frame.

Inserting the wavefunction $\Psi(\mathbf{R}; \mathbf{z}(\tau))$ in expression (5) yields a set of equations of motion for the parameters.

II.3. Gaussian Time-Dependent Hartree Method

To obtain the parameters that describe the variational ground state of the system, an explicit form for the many-body wavefunction $\Psi(\mathbf{R}; \mathbf{z}(\tau))$ is needed. Within the Gaussian Time-Dependent Hartree (G-TDH) method, the state vector is written as a Hartree product of normalized single-particle wavefunctions of Gaussian shape:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{z}(\tau)) = a(\tau) \prod_{i=1}^N \left(\frac{2\alpha_i(\tau)}{\pi} \right)^{3/4} \times \exp \left[-\gamma_i(\tau) (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0^{(i)}(\tau))^2 + i\mathbf{p}_0^{(i)}(\tau) (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0^{(i)}(\tau)) \right]. \quad (6)$$

The wavefunction (6) depends on imaginary-time via the set of $3N + 1$ parameters: the overall phase $a(\tau)$, the centers $\mathbf{r}_0^{(i)}(\tau)$ and $\mathbf{p}_0^{(i)}(\tau)$ of the i th-single-particle wavepacket in position and momentum spaces, respectively, and the width parameter $\gamma_i(\tau) = \alpha_i(\tau) + i\beta_i(\tau)$. The application of the variational principle (5) yields the following system of coupled first-order differential equations for the parameters

[5]:

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{r}}_0^{(i)} &= \frac{\beta_i}{m\alpha_i} \left(\mathbf{p}_0^{(i)} - \frac{\mathbf{P}}{N} \right) - \frac{1}{2\alpha_i} \nabla_{\mathbf{r}_0^{(i)}} V, \\
\dot{\mathbf{p}}_0^{(i)} &= -2 \frac{|\gamma_i|^2}{m\alpha_i} \left(\mathbf{p}_0^{(i)} - \frac{\mathbf{P}}{N} \right) - \frac{\beta_i}{\alpha_i} \nabla_{\mathbf{r}_0^{(i)}} V, \\
\dot{\alpha}_i &= -2 \frac{(\alpha_i^2 - \beta_i^2)}{m} \left(1 - \frac{1}{N} \right) - \frac{8}{3} \alpha_i^2 V^{(\alpha_i)}, \\
\dot{\beta}_i &= -4 \frac{\alpha_i \beta_i}{m} \left(1 - \frac{1}{N} \right),
\end{aligned} \tag{7}$$

where \mathbf{P} is the total linear momentum of the cluster.

The centroids $\mathbf{r}_0^{(i)}(\tau)$ and $\mathbf{p}_0^{(i)}(\tau)$ obey classical-like equations of motions on the effective multidimensional potential energy surface $V = \langle \Psi | U(\mathbf{R}) | \Psi \rangle$, while the parameters α_i and β_i bring quantum delocalization effects into the formulation. Analytical expressions for the mean-field potential V and its derivatives $V^{(\alpha_i)} = \langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_i} | U(\mathbf{R}) | \Psi \rangle$ in terms of the wavefunction parameters can be found elsewhere [12].

Once the parameters that define the shape of the many-body wavefunction $\Psi_0 = \Psi(\mathbf{R}, \tau \rightarrow \infty)$ have been computed, the centroids of the single-particle wavepackets $\mathbf{r}_0^{(i)}(\tau \rightarrow \infty)$ indicate the geometry of the cluster in its ground state. Likewise, the energy of the ground state can be calculated as the expectation value of the Hamiltonian in this limit:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | U(\mathbf{r}_1^{\vec{s}}, \mathbf{r}_2^{\vec{s}}, \dots, \mathbf{r}_N^{\vec{s}}) | \Psi_0 \rangle = \sum_{(s,t)} \sum_{p=1}^3 g_p A_{stp}^{\frac{3}{2}} e^{-A_{stp} b_p R_{st}^2}, \tag{8}$$

where

$$A_{stp} = \frac{2\alpha_s \alpha_t}{2\alpha_s \alpha_t + b_p (\alpha_s + \alpha_t)} \text{ and } R_{st}^2 = \left(\mathbf{r}_0^{(s)} - \mathbf{r}_0^{(t)} \right)^2.$$

The integration of the system of equations (7) has a much lower computational cost compared to the numerical solution of the original time-dependent Schrödinger equation, thereby allowing to investigate the structural properties of much larger systems, although the search for the ground state is restricted to the region of Hilbert space spanned by the wavefunction *ansatz*.

III. RESULTS

In this section, we discuss the main results obtained by applying the G-TDH method to investigate the ground state structure of neon clusters. Specifically, we show how the initial conditions affect the energy of the optimized cluster structures obtained via imaginary-time propagation. Since the amount of local minima in the potential energy surface grows exponentially as the number of atoms increases, the initial conditions (from which the system of equations (7) is propagated) play an important roll in finding the global minimum, i.e., the asymptotically stable values of the parameters may correspond to the system being trapped in a local minimum.

In Figure (1), we show the ground state energies obtained for clusters with a number of atoms ranging from 2 to 70, using as initial condition the atoms placed in a b.c.c. crystal structure. Circles represent the results of calculations starting with narrow Gaussians ($\lambda = 0.15 d_{min}$), whereas squares represent the values computed starting with broad Gaussians ($\lambda = 0.30 d_{min}$), where d_{min} represents the nearest neighbor separation in the corresponding lattice and $\lambda = \frac{1}{\sqrt{4\alpha}}$ stands for the width of the gaussian wavepackets.

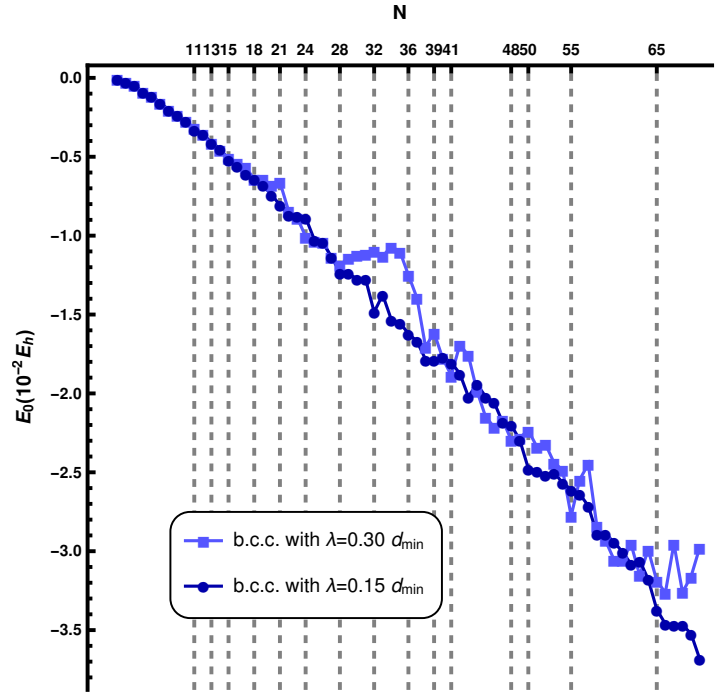


Figure 1. Ground state energy E_0 of neon clusters as a function of the number of atoms in the aggregate using a b.c.c. crystal structure as initial condition.

In Figure (2), we plot the dependence on the cluster size of the total energy of the aggregates. Their optimized structures were generated propagating equations of motion in imaginary-time and starting from different lattice structures, namely the simple cubic (s.c.), body-centered cubic (b.c.c.) and face-centered cubic (f.c.c.) lattices. Rare gas systems crystallize in the f.c.c. structure, so this configuration is expected to dominate the ground state geometry of clusters in the thermodynamic limit. However, it can be seen that other distributions may constitute more suitable starting points to find the ground state of the smaller clusters.

The sensitivity of the G-TDH to the initial placement of the atoms shown in Figure (2), points to the necessity to perform several simulations starting from different configuration arrangements, in order to obtain a reliable description of the ground state of the system. This increases the computational cost of the overall procedure. Nevertheless, since the imaginary-time evolution is local in the parameter space, the computational cost scales linearly with the number of atoms. Therefore, the present methodology continues to be advantageous for the investigation of large clusters, with respect to the direct solution of the multidimensional

Schrödinger equation (for the later, the effort required increases exponentially with the system size).

It can be noticed, that the initial localization of the particles have a non-negligible effect on the computed ground state energy. As expected, initial conditions have a more pronounced influence on the optimized geometry of larger clusters because of the increasing amount of local minima on the potential energy surface. This effect is more pronounced in the b.c.c. case. Interestingly, the initial placement of the atoms has only a mild influence on the energy of asymptotic structures obtained using s.c. and f.c.c. crystal sites as initial condition for the parameters $\vec{r}_0^{(i)}$.

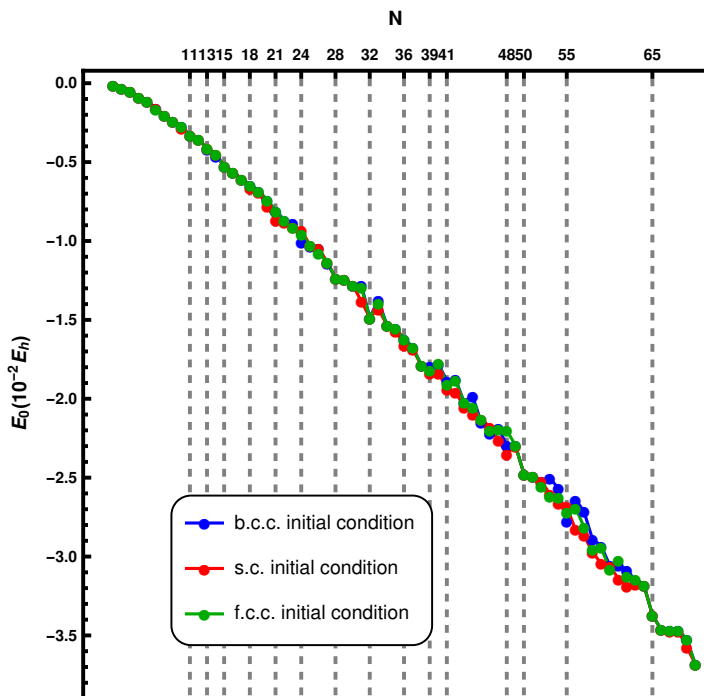


Figure 2. Ground state energy E_0 of neon clusters as a function of the number of atoms in the aggregate using a b.c.c., s.c. and f.c.c. crystal structures as initial conditions.

In both figures, the vertical dashed lines indicate magic numbers, i.e, the sizes of the clusters which are more stable than the closest ones ($E_0(N) < E_0(N - 1)$ and $E_0(N) < E_0(N + 1)$). The enhanced stability is associated with the completion of a solvation shell in the process of formation of the cluster by the sequential addition of individual atoms. For the magic number aggregates, the average number of nearest neighbors is maximized, thereby decreasing the total potential energy. These magic numbers can be identified as local minima in a E_0/N vs. N plot. To this purpose, we picked the configuration with the lowest energy for each cluster size, irrespective of the initial condition used to generate it.

In the literature, it is well established that clusters formed by $N = 13, 55, 147, \dots$ rare gas atoms (which correspond to the completion of highly symmetrical icosahedral structures) constitute magic numbers, while there is considerable dispersion in the values of the magic numbers reported for other cluster sizes (which depend on the details of the interaction potential and the methodology used to generate the optimized structures) [11]. The capability to reproduce the magic numbers with the aforementioned number of

atoms constitute a standard test of the optimization method employed in the investigation of the minimum energy structures of rare gas clusters, and it contributes to validate the G-TDH approach used in this work to characterize the geometries and the energetics of neon clusters.

IV. CONCLUSIONS

The G-TDH method was applied to the study of the ground state of neon clusters. This method markedly reduces the computational effort required to simulate these clusters, and it makes possible the study of aggregates with a large number of atoms without neglecting quantum effects. It allows to analyze the properties of the cluster as a function of the number of atoms, eventually bridging the gap between the gas and the condensed phases. The results of the simulations show that the optimized structures generated via imaginary-time propagation depend sensitively on the initial conditions chosen for the wavefunction parameters. Such dependence arise from the competition between the non-local character of the effective potential $\langle \Psi | U(\mathbf{R}) | \Psi \rangle$ on which the system evolves in the $\mathbf{r}_0^{(i)}, \mathbf{p}_0^{(i)}$ phase-space (which allows it to hop between the basins corresponding to different local minima, as it is verified for some of the examples presented in the Results section) and the down-hill motion in the direction of the local gradient at the point $\mathbf{r}_0^{(1)}, \mathbf{r}_0^{(2)}, \dots, \mathbf{r}_0^{(N)}$. Therefore, the use of the G-TDH approach to investigate the ground state properties of neon clusters, requires equations (7) to be propagated starting from different initial conditions, in order to maximize the probability to find the global energy minimum.

REFERENCES

- [1] P. Bader, S. Blanes, and F. Casas, *J. Chem. Phys.* 139, 124117 (2013).
- [2] R. Kosloff, *Chem. Phys. Lett.* 127, 223 (1986).
- [3] P. Kramer and M. Saraceno, *Geometry of the Time-Dependent Variational Principle in Quantum Mechanics*, (Springer Lecture Notes in Physics, 1981).
- [4] S. Rau, J. Main, and G. Wunner, *Phys. Rev. A* 82, 023610 (2010).
- [5] W. Unn-Toc, L. Uranga Piña, C. Meier, N. Halberstadt, and J. Rubayo Soneira, *J. Chem. Phys.* 137, 054112 (2012).
- [6] E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* 62, 1544 (1975).
- [7] H. Cartarius and E. Pollak, *J. Chem. Phys.* 134, 044107 (2011).
- [8] P. Elliott and N. T. Maitra, *J. Chem. Phys.* 135, 104110 (2011).
- [9] J. Ono and K. Ando, *J. Chem. Phys.* 137, 174503 (2012).
- [10] L. Uranga Piña, A. Martínez Mesa, J. Rubayo Soneira and G. Rojas Lorenzo, *Chem. Phys. Lett.* 429, 450 (2006).
- [11] P. A. Frantsuzov and V. A. Mandelshtam, *J. Chem. Phys.* 128, 094304 (2008).
- [12] W. Unn-Toc, *Dynamique quantique de systèmes atomiques et moléculaires dans des agrégats de gaz rares* (l'Université Toulouse, 2012).

LIMITACIONES DE LOS MODELOS DE MARKOV OCULTOS PARA LA OBTENCIÓN DE LA SECUENCIA DE APILADO EN ESTRUCTURAS COMPACTAS DE CAPAS

LIMITATIONS OF HIDDEN MARKOV MODELS FOR THE RECONSTRUCTION OF THE STACKING SEQUENCES IN CLOSE-PACKED STRUCTURES

P. SERRANO-ALFARO^{a†} y E. ESTEVEZ-RAMS^{a,b}

a) Facultad de Física, Universidad de la Habana, San Lázaro y L. CP 10400. La Habana. Cuba; pablo@fisica.uh.cu[†]

b) Instituto de Ciencias y Tecnología de Materiales, University of Havana (IMRE).

[†] autor para la correspondencia

Recibido 20/3/2017; Aceptado 25/5/2017

Se abordan las limitaciones del método de reconstrucción espectral basado en máquinas de ϵ (ϵ MSR) para la obtención de secuencias de apilado de estructuras politípicas desordenadas, a partir del patrón de difracción de rayos X. Se discuten las deficiencias del método al tratar estructuras politípicas con períodos largos.

It is shown the limitations of the ϵ -Machine spectral reconstruction (ϵ MSR) method for the derivation of the stacking sequence in disorder polytypic structures from X-ray diffraction data. The shortcomings of the methods are discussed in relation to sequences containing polytypes with large periods.

PACS: Markov processes (HMM), 02.50.Ga, X-ray diffraction pattern, 61.05.cp, Stacking faults, 61.72.Nn

I. INTRODUCCIÓN

Muchos cristales se forman a partir del apilado periódico de capas de átomos en una dirección. Un caso particular son las estructuras compactas de capas (CPs), formadas a partir del apilado de capas hexagonales idénticas. Se conocen como politipos, a estructuras de capas que solo difieren entre si por el orden de apilado. Las estructuras politípicas presentan comúnmente defectos planares [2–4]. La ruptura de la periodicidad en el apilado perfecto de las capas provoca efectos medibles en el patrón de difracción de rayos X (DRX). En general se puede obtener información acerca del desorden planar mediante el análisis del perfil del DRX, sin embargo la información acerca del arreglo de capas muchas veces queda apantallada por otros efectos como imperfecciones estructurales (ej. tamaño de grano, dislocaciones, etc.) y la respuesta instrumental, los que contribuyen también al ensanchamiento y corrimiento de los picos de difracción [4].

La inferencia del desorden y la estructura en los cristales de capas a partir del DRX ha sido estudiada desde los años 30 del pasado siglo. Actualmente se enfoca de dos formas: (1) Cómo calcular los efectos producidos por el desorden planar en el DRX (problema directo), y (2) Cómo invertir un DRX para obtener la estructura desordenada (problema inverso).

El primer problema ha sido ampliamente abordado [5–10], tanto por métodos analíticos como computacionales. Con el crecimiento del poder de cómputo experimentado en las últimas décadas, este problema se puede resolver utilizando el método de Monte Carlo [11, 12]. Debido a su versatilidad, esta técnica ha ido remplazando a los métodos analíticos y se considera la solución directa al primer problema.

El segundo problema ha sido abordado utilizando métodos perturbativos. Las técnicas que utilizan este enfoque

son conocidas conjuntamente como modelo de defecto y constituyen métodos indirectos de solución. Necesitan postular a priori tipos y cantidades de defectos con el fin de encontrar la mejor coincidencia con el DRX experimental. Recientemente han aparecido tratamientos directos para el segundo problema. Estevez *et al.* [13] demostraron la posibilidad de extraer del DRX información acerca de la correlación entre pares de capas (CFs). Haciendo uso de las CFs, en una serie de trabajos [1, 14–16] Varn *et al.* desarrollaron la técnica de reconstrucción espectral por máquinas de ϵ (en inglés: “ ϵ -Machine spectral reconstruction” y conocido por su acrónimo: ϵ MSR). Este modelo se basa en considerar la secuencia de apilado como un proceso de Markov oculto (HMM). A su vez, el HMM es reducido al sistema de cómputo mínimo, capaz de reproducir óptimamente al sistema de manera probabilística y que se denomina máquina- ϵ (ϵ M). Los autores no discuten los límites de validez del mismo. El objetivo de este trabajo es determinar y discutir los límites de validez del modelo ϵ MSR.

I.1. Notaciones

En las estructuras compactas las capas pueden estar solo en tres posiciones posibles. Se les hacen corresponder las letras A, B y C, conocida como la codificación ABC [2]. Se exige además que dos capas consecutivas no pueden ocupar la misma posición (condición de compacidad), lo que implica que la misma letra no puede aparecer de forma consecutiva. Los casos más sencillos de estructuras compactas de capas son: cúbica centrada en las caras (FCC), hexagonal compacta (HCP) y doble hexagonal compacta (DHCP). La condición de compacidad permite describir a estas estructuras mediante un código binario, menos redundante en cuanto a la cantidad

de símbolos empleados y relacionado biunívocamente con el código ABC. En la notación binaria se le asigna un símbolo (ej. 1 o +) a los pares de capas relacionadas cíclicamente $A \rightarrow B \rightarrow C$, en caso contrario se le asigna el otro símbolo (ej. 0 o -) [17]. En la literatura esta codificación se conoce como Hägg o Frank-Nabarro.

Se define $Q_s(\Delta)$, como la probabilidad de encontrar dos capas separadas Δ capas en la dirección de apilado y que tengan el mismo desplazamiento lateral (misma letra). De igual forma se define $Q_c(\Delta)$ cuando las capas involucradas estén relacionadas cíclicamente, y $Q_a(\Delta)$ cuando estén relacionadas de forma anti-cíclica. Las CFs son la triada $\{Q_s, Q_c, Q_a\}$.

Se entiende por desorden en las estructuras compactas a cualquier imperfección que implique el rompimiento de la periodicidad ideal en la secuencia de apilado. Estudios recientes demuestran el vínculo entre el grado y la forma del desorden con las CFs [13, 18, 19].

Pandey *et al.* [20] introducen la longitud de correlación Δ_c como la longitud característica de la secuencia de apilado. Δ_c representa la separación mínima entre capas para la cual las capas pierden correlación y por tanto, las CFs decaen a su valor asintótico. En estructuras muy desordenadas se pierde rápidamente la correlación entre las capas, por lo que Δ_c es pequeña. Para el caso de estructuras muy ordenadas Δ_c es grande, en el caso ideal de una estructura perfecta la correlación entre las capas nunca se pierde y $\Delta_c \rightarrow \infty$.

La probabilidad de encontrar una capa A en cualquier posición de la secuencia de apilado dado que a una distancia de Δ capas se encuentra otra capa A es, de acuerdo a la regla del producto de la probabilidad

$$P(A_i \cdots A_{i+\Delta}) = P(A_i | A_{i+\Delta}) P(A),$$

donde A_i es una capa A en la posición i . En una secuencia de apilado desordenada, para $\Delta > \Delta_c$, no existe correlación entre las capas y por lo tanto $P(A_i | A_{i+\Delta}) = P(A_i) = P(A)$, y

$$P(A_i \cdots A_{i+\Delta}) = P(A)^\Delta,$$

donde $P(A) = P_A$ es la fracción de capas A en el límite de infinitas capas. El mismo análisis se puede hacer para las capas B y las capas C . Sumando las tres contribuciones

$$Q_s = P_A^2 + P_B^2 + P_C^2 \quad \Delta > \Delta_c. \quad (1)$$

Un razonamiento similar conduce a

$$Q_c = Q_a = P_A P_B + P_B P_C + P_C P_A \quad \Delta > \Delta_c. \quad (2)$$

II. RECONSTRUCCIÓN DE LAS SECUENCIAS DE APILADO A TRAVÉS DE LA MECÁNICA COMPUTACIONAL.

La reconstrucción de la secuencia de apilado mediante la ϵM descansa en la idea de considerar a la misma como un proceso estocástico emisor de símbolos, que responde a un HMM con interacción de alcance finito r . Un HMM se puede representar mediante una máquina de estado finito (FSM). A su vez una

FSM se define por un alfabeto de símbolos, un número finito de estados y la correspondiente matriz de transición, cuyos elementos dan la probabilidad de transición de un estado a otro emitiendo un determinado símbolo.

La ϵM se define en los marcos de la mecánica computacional, donde un concepto central son los estados causales. Se dice que dos estados pertenecen al mismo estado causal si para cualquier futuro posible, ellos lo condicionan con igual probabilidad. En este contexto, una ϵM no es más que un tipo de FSM óptimo. Para una interacción de alcance r a lo sumo se tendrán 2^r posibles estados causales, que se pueden identificar por r espines correspondientes a las últimas orientaciones de apilado realizadas. De todas las posibles FSM que se pueden construir con 2^r estados y las transiciones entre ellos, la ϵM es la que utiliza menos recursos (medidos por el número de estados causales) capaz de predecir óptimamente el futuro. La ϵM se representa mediante un grafo dirigido, donde cada nodo corresponde a un estado causal y las transiciones dirigidas entre nodos son etiquetadas por $s | \Pr(S_i | S_j)$, donde s es el símbolo emitido cuando se produce la transición $S_j \rightarrow S_i$ con probabilidad $\Pr(S_i | S_j)$. El lector puede referirse a [21–25] para encontrar una explicación más detallada del tema.

ϵMSR es una técnica propuesta por Varn *et al.* [1, 14] para reconstruir la ϵM a partir del DRX, y se lleva a cabo mediante los pasos que se muestran en el cuadro (Algoritmo ϵMSR) [15]. El paso 3 representa la conexión entre la ϵM y el DRX, ya que vincula las probabilidades de las sub-secuencias con las CFs.

Tabla 1. Algoritmo ϵMSR

1. Se extraen las CFs del DRX experimental [13].
2. Se selecciona el alcance inicial de la interacción, $r = r_0$.
3. Se utilizan las CFs resolviendo las ecuaciones (3), (4) y (5) para estimar las probabilidades de todas las sub-secuencias de una cierta longitud dentro de la secuencia.
4. Se construye una ϵM .
5. Se genera el DRX a partir de las CFs derivadas del ϵM .
6. Se comparan los DRX experimental y el construido vía ϵM .
7. Si (se obtiene peor coincidencia que la obtenida con $r_1 = r - 1$) entonces \Rightarrow Se finaliza el procedimiento.
Si no $\Rightarrow r = r + 1$, y se regresa al paso 3.
8. Se retorna la ϵM para la cual se obtuvo la mejor coincidencia.

Para evaluar la calidad de la simulación, Varn *et al.* reconstruyen el DRX mediante la ϵM obtenida y lo comparan con el DRX de entrada, utilizando el factor R como criterio numérico. Este criterio comparativo es el más utilizado para cuantificar la calidad del ajuste de un DRX y se basa en el cálculo de los residuos.

Si se considera una secuencia de apilado en la codificación binaria de Hägg, se cumplirá:

$$\Pr(u) = \Pr(u1) + \Pr(u0) = \Pr(0u) + \Pr(1u), \quad (3)$$

para toda $u \in A^r$, donde A^r es el conjunto de todas las secuencias de longitud r , y $\Pr(u)$ es la probabilidad de la cadena u . Esta ecuación representa la conservación de la

probabilidad. La normalización de las probabilidades exige que,

$$\sum_{\omega \in A^{r+1}} \Pr(w) = 1. \quad (4)$$

Por otro lado tenemos que las CFs implican:

$$Q_\alpha(\Delta) = \sum_{\omega \in A_\alpha^\Delta} \Pr(w), \quad (5)$$

donde A_α^Δ es el subconjunto de secuencias de longitud Δ que generan traslaciones laterales nulas ($\alpha = s$), positivas ($\alpha = c$), o negativas ($\alpha = a$) entre capas separadas a una distancia de Δ capas. El conjunto de ecuaciones (3), (4) y (5) para un valor de r dado se denominan las ecuaciones espectrales (SEs), cuya solución en principio determina los posibles $\Pr(w)$. Las SEs son lineales y admiten solución analítica para $r = 1$ y $r = 2$. Para $r \geq 3$ no se puede obtener un sistema completo de ecuaciones sin utilizar aproximaciones, que implican la aparición de términos cuadráticos y la necesidad de solucionar las SEs numéricamente.

Para construir la ϵM se calculan las probabilidades de transición entre los estados causales, utilizando las probabilidades estacionarias de los mismos obtenidas como solución de las SEs y utilizando además la probabilidad condicional,

$$\Pr(s_n | s_0 v) = \frac{\Pr(s_0 v s_n)}{\Pr(s_0 v)},$$

donde $s_0 v s_n$ es una secuencia binaria cualquiera que comienza con el símbolo s_0 y finaliza con el símbolo s_n .

II.1. Déficit de ecuaciones.

Para $r=1$ y $r=2$, las SEs están determinadas, para $r > 2$ aparecen más incógnitas que ecuaciones. Este déficit aumenta con r . Para obtener un sistema completo de ecuaciones espectrales con $r > 2$, se utiliza una aproximación denominada reducción de la longitud de memoria, y que está dada por

$$\begin{aligned} \Pr(s_0 s_1 \dots s_n) &= \Pr(s_n | s_0 s_1 \dots s_{n-1}) \Pr(s_0 s_1 \dots s_{n-1}) \\ &\approx \Pr(s_n | s_1 s_2 \dots s_{n-1}) \Pr(s_0 s_1 \dots s_{n-1}) \\ &= \frac{\Pr(s_1 s_2 \dots s_n) \Pr(s_0 s_1 \dots s_{n-1})}{\Pr(s_1 s_2 \dots s_{n-1})} \\ &= \frac{\Pr(s_1 s_2 \dots s_n) \Pr(s_0 s_1 \dots s_{n-1})}{\Pr(s_1 s_2 \dots s_{n-1} 0) + \Pr(s_1 s_2 \dots s_{n-1} 1)}, \end{aligned} \quad (6)$$

la cual consiste en 'olvidar' el último símbolo en la probabilidad condicional, con el objetivo de escribir la probabilidad estacionaria de una cadena de longitud $n + 1$ en función de las probabilidades estacionarias de las cadenas de longitud n . La aproximación (6) introduce términos cuadráticos a las SEs. Analizando detalladamente las SEs se aprecia que para hallar la solución del HMM de orden r

se necesita 2^{r+1} ecuaciones independientes, debido a que las incógnitas son todas las sub-cadenas de longitud $r+1$. Las ecuaciones (3) y (4) brindan 2^r ecuaciones independientes, y por lo tanto el resto de las 2^r ecuaciones se obtienen utilizando las CFs vía el conjunto de ecuaciones (5). Para que no aparezcan probabilidades de secuencias con longitudes mayores que $r+1$, solo se podrán utilizar las ecuaciones (5) hasta $n = r+1$ ($2r$ ecuaciones lineales). Todas las ecuaciones extras que se utilicen ($n > r+1$) introducen al sistema los términos cuadráticos antes mencionados. El gráfico 1 muestra el crecimiento exponencial del déficit de ecuaciones al aumentar el alcance de interacción del HMM. Los límites del método ϵMSR tienen que ver con la necesidad de hacer aproximaciones para $r > 2$.

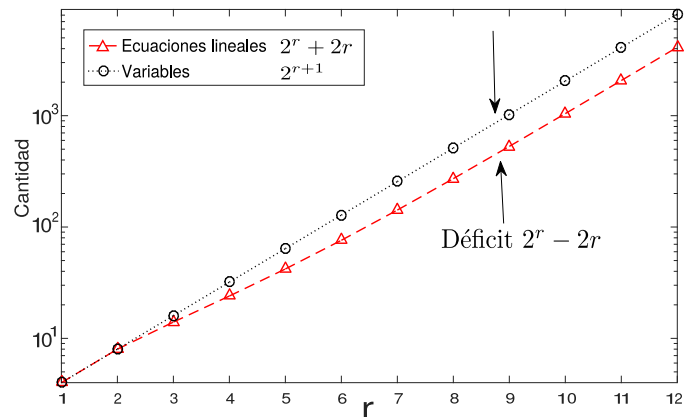


Figura 1. Orden del HMM vs. cantidad de ecuaciones lineales e incógnitas. El déficit de ecuaciones sin aproximaciones crece exponencialmente. Nótese la escala semi-log.

II.2. Límites de validez

Varn *et al.* aplican el ϵMSR a una serie de ejemplos donde el método brinda buenos resultados, sin embargo, en sus simulaciones el politipo más largo es el 6H (...000111...). Aún en ese caso se hace notar la pérdida de precisión en la reconstrucción del DRX [16].

La figura 2a muestra el ajuste obtenido en la reconstrucción de una estructura politípica de período 14 con defecto de apilado, mediante el HMM de 4^{to} orden. Debido a que se pretende mostrar las limitaciones del método, se construye la ϵM mediante el procedimiento inverso. Se calculan las probabilidades estacionarias de los estados causales, a partir de contar la frecuencia con que aparecen las respectivas sub-cadenas en la secuencia de apilado que se quiere reconstruir. Este proceso inverso permite obtener la solución exacta para las probabilidades de transición entre estados, lo cual no sucede si se calculan solucionando las SEs. Como se observa el ajuste de las CFs obtenido es malo, solo se muestra buena coincidencia en los primeros valores de Q_s , y se obtiene una secuencia mucho más desordenadas que la deseada (Q_s decae a su valor asintótico más rápido). Nótese que se utiliza la solución exacta en el modelo con $r = 4$. La figura 2b muestra el ajuste obtenido en la reconstrucción de una estructura DHCP. En general se observa una buena coincidencia para

Δ pequeño, la cual va empeorando a medida que Δ crece. El hecho importante a resaltar en este ejemplo, es la diferencia asintótica de los valores de Q_s entre la secuencia real y la secuencia generada. El comportamiento asintótico de las CFs obtenido vía ϵM siempre es igual al valor de $\frac{1}{3}$, incluso cuando las CFs en la secuencia real no presentan ese comportamiento.

Riechers y Varn [26] explican este comportamiento asintótico de las CFs, argumentando que la gran mayoría de las ϵM obtenidas mediante el método constituyen FSM fuertemente conectadas, donde cualquier estado es accesible por cualquier otro mediante un número finito de transiciones. Una consecuencia es que si se parte de cualquier secuencia con un número grande de capas y con cualquier proporción de capas A, B y C, al representarla en la codificación de Hägg e introducirle cambios aleatorios, su nueva representación en la notación ABC cumple con $P_A = P_B = P_C = \frac{1}{3}$. De acuerdo con las ecuaciones (1) y (2) se obtiene entonces una secuencia con un comportamiento asintótico de las CFs igual al valor de $\frac{1}{3}$. Una conclusión a la que se arriba a partir de lo anterior, es que ninguna ϵM de alcance finito de interacción y que trabaje sobre una codificación binaria de las secuencias, es capaz de reconstruir satisfactoriamente secuencias que no cumplan con $P_A = P_B = P_C = \frac{1}{3}$.

de defectos de apilado desde bajas (0.0001) hasta altas (0.15). Para cuantificar la calidad de la reconstrucción se utiliza una función de costo F , que caracteriza la proximidad entre las CFs real y simulada. F tiene dos términos, el primero cuantifica la calidad de la solución de forma global y no es más que la distancia lineal normalizada con un peso decreciente con Δ . El segundo término cuantifica la mayor distancia punto a punto entre dos CFs para todas las separaciones posibles entre capas, por lo que es una medida de la calidad local de la solución. Solo nos interesa calcular F cuando las CFs que se comparan tienen el mismo comportamiento asintótico. En el caso contrario es evidente que existe una mala coincidencia.

$$F = \frac{2 \sum_{\Delta=1}^{\Delta_c} [|Q_s(\Delta) - Q'_s(\Delta)| + |Q_c(\Delta) - Q'_c(\Delta)|] (\Delta_c - \Delta)}{\Delta_c(\Delta_c - 1)} + \max(|Q_s(\Delta) - Q'_s(\Delta)| + |Q_c(\Delta) - Q'_c(\Delta)|) \Delta < \Delta_c \quad (7)$$

La figura 3 muestra comparativamente los valores de la función de costo obtenidos en los ajustes de las CFs pertenecientes a las secuencias sintéticas generadas. El gráfico 3a corresponde al caso de los politipos con periodicidades cortas y el gráfico 3b corresponde al caso de los politipos de periodicidades largas. Las reconstrucciones vía ϵM con $r = 3$ y $r = 4$ no muestran mucha mejoría de una respecto a la otra.

En ambos gráficos se observa que el método ofrece mejores resultados con el aumento de la densidad del desorden. La explicación de este comportamiento puede entenderse por la disminución de Δ_c con el desorden. Si Δ_c es menor, se tienen en cuenta menos valores de las CFs para el cálculo de F . Comparando los dos gráficos para valores cercanos de densidades de defectos, F toma generalmente valores más pequeños en la figura 3a que en la figura 3b. Esto indica una dependencia de la calidad de la reconstrucción con la periodicidad de las estructuras desordenadas, en la cual se ven favorecidas aquellas de períodos cortos. En las estructuras de periodicidades largas comienzan a aparecer valores de F menores que 0.1 para densidades de defectos mayores que 0.05, mientras que en las estructuras de periodicidades cortas aparecen en todo el rango de densidades de defectos. Los mejores valores de F en la figura 3a están alrededor del valor 0.01 mientras que en la figura 3b pueden llegar a ser igual al valor 0.003. Lo último indica que incluso para el caso de estructuras muy desordenadas donde el método brinda buenos ajustes, estos son mejores en estructuras de periodicidades cortas que en las estructuras de periodicidades largas.

La mayor dispersión de los valores de F en la figura 3a respecto a la figura 3b se puede entender comparando el rango de periodicidades en las particiones con el orden del HMM. Existen solo 6 politipos cristalográficamente no equivalentes de períodos entre 2 y 6, de los cuales 3 están en el rango de periodicidades 2-4 y los otros 3 en el rango 5-6. Para la primera partición escogida, la mitad de los ajustes se realizan en estructuras con períodos menores o iguales que el alcance de interacción del método y la otra mitad de los

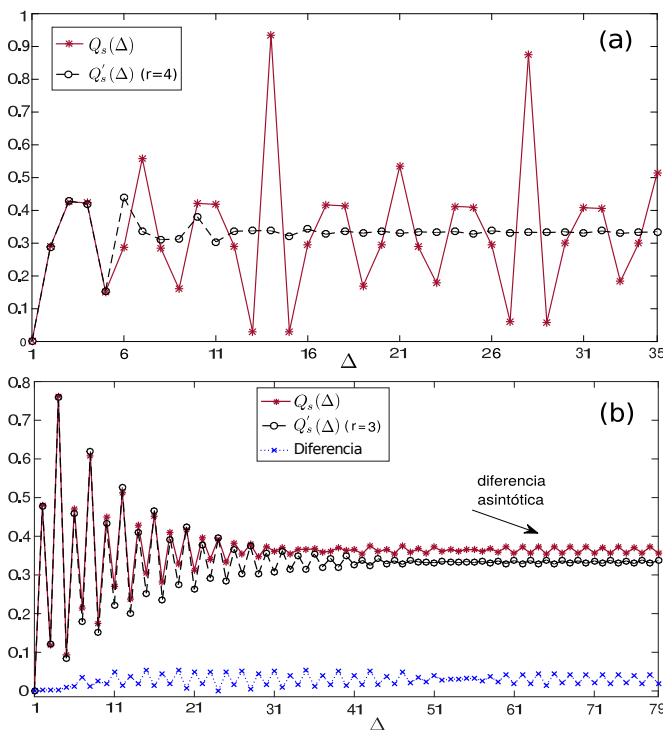


Figura 2. Ajuste de Q_s en estructuras politípicas con defecto de apilado. (a) el ajuste para una estructura politípica de período 14, mediante un HMM de 4^{to} orden. (b) el ajuste de una estructura DHCP.

Se conoce empíricamente que muchas CFs extraídas del DRX experimental tienen un límite asintótico igual al valor de $\frac{1}{3}$. Se generaron 400 estructuras politípicas sintéticas con estas características, para estudiar las limitaciones del método ϵMSR en la reconstrucción de las mismas. Para la generación de las secuencias se tomaron en cuenta politipos de periodicidades cortas, entre 2 y 6 y largas, entre 13 y 30. Las secuencias sintéticas se generaron con densidades

ajustes se realizan en estructuras con períodos mayores que el alcance de interacción del HMM. Existen cerca de 3×10^6 politipos cristalográficamente no equivalentes de períodos entre 13 y 30. En esta partición, todas las estructuras que se reconstruyen con el método poseen periodicidades mucho mayores que el alcance de la interacción.

Nótese el decrecimiento exponencial de F con la densidad de defectos. Este comportamiento es más acentuado en el caso de las estructuras politípicas de períodos largos. En la figura 3b se observan para algunos valores de densidades de defectos, casos de ajustes con valores de F inferiores al resto con valores de densidades de defectos cercanos. Se observa fundamentalmente para densidades de defectos entre los valores 0.05 y 0.1. Este comportamiento se puede entender teniendo en cuenta que para los politipos de simetría romboédrica, la longitud de su bloque en la codificación de Hägg resulta un tercio de su período (Por ejemplo, los politipos 15R (00011)₃ y 21R (1110100)₃).

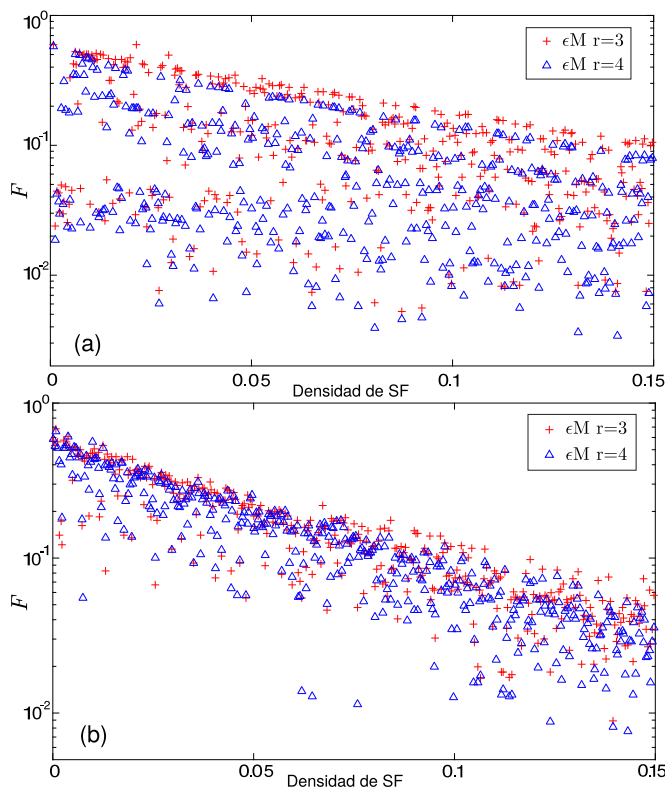


Figura 3. Valores de la función de costo obtenidos al ajustar las CFs para estructuras politípicas con variada densidad de defectos de apilado (SF). (a) politipos con periodicidades cortas. (b) politipos con periodicidades largas. Nótese la escala semi-log.

III. CONCLUSIONES

ϵ MSR representa una metodología que no necesita asumir ningún modelo de defectos, ni ninguna estructura en particular para intentar inferir como se mezclan el orden y el desorden en los cristales de capas. Esto lo logra, representando el proceso del apilado de las capas como una máquina de estado finito. Varn *et al.* reclaman que ϵ MSR resuelve de manera satisfactoria el problema de inferencia para el desorden politípico. Sin embargo, la metodología presenta importantes limitaciones de aplicabilidad. Se

encontró que la reconstrucción vía ϵ M no es satisfactoria para secuencias politípicas de períodos grandes comparado con el orden del HMM, y para secuencias cuyas CFs no tienden al valor de $\frac{1}{3}$. Este hecho no fue advertido por sus autores. Las limitaciones se deben a la imposibilidad de construir un SEs exacto para alcances de interacción mayores que 3. ϵ MSR está lejos de ser una solución definitiva al problema del desorden politípico.

REFERENCIAS

- [1] D. P. Varn, G. S. Canright and J. P. Crutchfield, Phys. Rev. B 66, 174110 (2002).
- [2] A. R. Verma and P. Krishna, Polymorphism and Polytypism in Crystals (Wiley, New York, 1966).
- [3] G. C. Trigunayat, Solid State Ionics 48, 3 (1991).
- [4] E. Estevez-Rams, A. P. Madrigal, P. Scardi and M. Leoni, Z. Kristallogr. Suppl. 26, 99 (2007).
- [5] L. Landau, Phys. Z. Sowjetunion 12, 579 (1937).
- [6] S. Hendricks and E. Teller, J. Chem. Phys. 10, 147 (1942).
- [7] A. J. C. Wilson, Proc. R. Soc. Ser. A 180, 277 (1942).
- [8] H. Jagodzinski, Acta. Cryst. 2, 201 (1949).
- [9] B. E. Warren, X-Ray Diffraction (Addison-Wesley, 1969).
- [10] J. Kakinoki and Y. Komura, J. Phys. Soc. Japan 7, 30 (1952).
- [11] R. Berliner and S. Werner, Phys. Rev. B 34, 3586 (1986).
- [12] V. K. Kabra and D. Pandey, Phys. Rev. Lett. 61, 1493 (1988).
- [13] E. Estevez, J. Martinez, A. Pentón and R. L. Serrano, Phys. Rev. B 63, 054109 (2001).
- [14] D. P. Varn, G. S. Canright and J. P. Crutchfield, Acta Cryst. B 63, 169 (2006).
- [15] D. P. Varn, G. S. Canright and J. P. Crutchfield, Acta Cryst. A 69, 197 (2013).
- [16] D. P. Varn, G. S. Canright and J. P. Crutchfield, Acta Cryst. A 69, 413 (2013).
- [17] F. Frank, Phil. Mag., 42, 1014 (1951).
- [18] Estevez, E. Welzel, A. U. Pentón and E. Mittemeijer, Acta. Cryst. A 64, 529 (2008).
- [19] E. Estevez-Rams, B. Aragon, H. Fuess and Pentón, Phys. Rev. B 68, 064111 (2003).
- [20] D. Pandey and P. Krishna, J. Phys. D: Appl. Phys. 10, 2057 (1977).
- [21] J. P. Crutchfield and K. Young, Phys. Rev. Lett. 63, 105 (1989).
- [22] J. P. Crutchfield, L. Lam and V. Narodditsty, eds., Modeling complex phenomena, 66 (Springer, Berlin, 1992).
- [23] J. P. Crutchfield, Physica D 75, 11 (1994).
- [24] C. R. Shalizi and J. P. Crutchfield, J. Stat. Phys. 104, 817 (2001).
- [25] E. Rodríguez and E. Estevez-Rams, Tesis de Maestría, Mecánica computacional de campos aleatorios de Markov: Aplicaciones. Archivos de la FF, UH (2016).
- [26] P. M. Riechers, D. P. Varn and J. P. Crutchfield, arXiv, 1407 (2014).

FUNDAMENTACIÓN Y CONSTRUCCIÓN DE UN SISTEMA DE EXPERIMENTOS BASADO EN LA UTILIZACIÓN DE UN PUNTERO DE DIODO LÁSER PARA LA ENSEÑANZA-APRENDIZAJE DE LA ÓPTICA EN CARRERAS DE INGENIERÍA

FOUNDATION AND CONSTRUCTION OF A SYSTEM OF EXPERIMENTS BASED ON THE USE OF A LASER DIODE POINTER FOR TEACHING- LEARNING OPTICS IN ENGINEERING CAREERS

R. SERRA^{a†} Y J. LEMUS^b

a) Departamento de Física, Universidad Tecnológica de La Habana José Antonio Echeverría, Cuba; serra@electronica.cujae.edu.cu[†]

b) Facultad de Ingeniería, Universidad Libre de Colombia

† autor para la correspondencia

Recibido 27/3/2017; Aceptado 26/4/2016

PACS: Laboratory experiments, 01.50.Pa; Physics education, 01.40-d; Laser diode, 42.55.Px; Learning in education, 01.40.Ha; Engineering, 89.20.Kk

I. INTRODUCCIÓN

En la literatura se muestran experiencias de utilización de diodos láser en prácticas de laboratorio [1, 2], pero no se encuentran reportes de experimentos para la enseñanza-aprendizaje de la óptica en carreras de ingeniería con una concepción de sistema.

Entre las principales dificultades que se reportan en el mundo en la enseñanza - aprendizaje de la Física podemos citar las siguientes: Poca motivación, poca comprensión de los principios, leyes y conceptos que se estudian, habilidades experimentales y de observación muy limitadas, balance no adecuado entre las demostraciones y prácticas de laboratorio "reales" en relación con las virtuales y muy poca utilización de medios de enseñanza en las demostraciones en conferencias, clases prácticas y seminarios [3, 4].

Del enfoque histórico cultural se precisan los principales aspectos que sirven de fundamento psicológico al diseño y construcción del sistema de experimentos docentes con PDL, entre los que se resalta que el proceso de aprendizaje debe ser centro de atención a partir del cual se debe proyectar el proceso pedagógico, lo que supone utilizar todo lo que está disponible en el sistema de relaciones más cercano al estudiante para propiciar su interés y un mayor grado de participación e implicación personal [5-8].

Se asume como base del sistema de experimentos docentes, una concepción didáctica desarrolladora que se ha ido conformando y sistematizando en los últimos 15 años, a la luz de diferentes investigaciones pedagógicas realizadas, enriquecida con la práctica docente en Cuba y que se sustenta en lo mejor de las tradiciones pedagógicas nacionales e internacionales, destacándose el experimento como elemento estimulador de la actividad hipotético reflexiva y del vínculo de la teoría con la práctica [9, 10].

El objetivo fundamental del trabajo es mostrar la fundamentación, diseño y construcción de un sistema de experimentos docentes para la enseñanza aprendizaje de la asignatura óptica en carreras de ingeniería, basado en el uso de un puntero de diodo láser (PDL), de modo que contribuya a incrementar la apropiación de las leyes y conceptos estudiados y al desarrollo de habilidades experimentales.

Tabla 1. Correlación tipo de experimento con tipo de clase y con tipo de habilidad más desarrollada

Tipos de experimentos docentes	Tipos de Clase	Habilidades más desarrolladas
Demostrativos	Conferencias, clases prácticas y seminarios	Observación
Prácticas de laboratorio	Laboratorio	Medición y montaje
Como investigación	Laboratorio y seminarios especiales	Observación, medición y montaje

Con el fin de precisar la importancia del sistema de experimentos y los objetivos que éste debe cumplir dentro del proceso de enseñanza aprendizaje de la óptica en las carreras de ingeniería, se hace necesario, que su diseño y construcción cumpla con las siguientes exigencias didácticas: revelar el vínculo teoría práctica de la asignatura óptica, consolidar los núcleos teóricos de la óptica a través de experimentos donde se reproduzcan fenómenos fundamentales que estas teorías explican, revelar la interrelación entre los mismos, tanto para la sistematización de los núcleos teóricos, como para el desarrollo de las habilidades experimentales de medición y montaje, conjugar el trabajo individual con el colectivo y contribuir desde la disciplina óptica en el plano teórico y experimental a la formación del modo de actuar del ingeniero.

Se definen como características distintivas del sistema de experimentos las siguientes: La utilización de un puntero de diodo láser, abarca todos los núcleos temáticos de la óptica, diseñado para todos los tipos de experimentos docentes y tipos de clase relacionados, permite realizar prácticas de laboratorio no tradicionales, grado de compactación y movilidad de las demostraciones y bajo costo de los experimentos.

Cada experimento según en el tipo de clase donde se realice, desarrolla una determinada habilidad como se muestra en la

Tabla 1. En la Tabla 2 se muestran los diferentes experimentos seleccionados según los diferentes núcleos temáticos de la asignatura óptica.

En la Figura 1 se muestran algunos de los elementos fundamentales del sistema de experimentos construido. Uno de los aspectos más novedosos es, dentro del tipo de experimento en su variante investigativa, la instalación experimental portátil diseñada para la obtención de hologramas en la escuela y en la casa y los hologramas obtenidos que se muestran en la Figura 2.



Figura 1. Algunos elementos del sistema de experimentos construido.



Figura 2. Objetos holografiados y hologramas obtenidos por primera vez en Cuba utilizando diodos láser

Como conclusión podemos resaltar que se ha mostrado el diseño y construcción del sistema de experimentos desarrollado, sus características distintivas, los diferentes tipos de experimentos y su relación con los diferentes tipos de clase. Se presenta por su novedad la instalación experimental portátil diseñada para la obtención de hologramas y se muestran los primeros hologramas obtenidos.

REFERENCIAS

- [1] L. Remón y V. Ferrando, Modeling in Science Education and Learning 9, 2 (2016).
- [2] L. Pamplona, A. Calvo y C. Molina, Prospectiva 15, 1, (2017).
- [3] R. Serra, "La utilización del holograma como medio de enseñanza en Cuba a través del vínculo Investigación-Docencia-Extensión Universitaria". Tesis de doctorado, Cujae, 2004.
- [4] J. Lemus, "Sistema de experimentos docentes basado en el uso de un puntero de diodo láser, para la enseñanza

aprendizaje de la óptica en carreras de Ingeniería". Tesis de doctorado, Cujae, 2013.

- [5] L. Vygotsky, Pensamiento y Lenguaje, Edición Revolucionaria, La Habana, Cuba (1966).
- [6] L. Vygotsky, Historia de las funciones psíquicas superiores, Editorial Científico-Técnica, La Habana, Cuba (1987).
- [7] P. Galperin, Sobre el método de formación por etapas de las acciones intelectuales. Antología de la Psicología Pedagógica, Pueblo y Educación, La Habana, Cuba (1982).
- [8] N.F. Talizina, Psicología de la Enseñanza, Editorial Progreso, URSS (1990).
- [9] J. Zilberstein, R. Portela, M. McPherson, Didáctica integradora de las ciencias vs didáctica tradicional. Experiencia cubana. Instituto Pedagógico Latinoamericano y Caribeño (IPLAC). Cátedra UNESCO en Ciencias de la Educación, La Habana, Cuba, (1999).
- [10] D. Castellanos, et al. Hacia una concepción del aprendizaje desarrollador, ISPEJV, La Habana, Cuba (2001).

Tabla 2. Experimentos seleccionados

Óptica geométrica	Óptica ondulatoria y Óptica cuántica	
Reflexión y refracción	Interferencia y difracción	Caracterización del PDL
Espejos y lentes	Polarización	Interacción de la luz con la sustancia
Índice de refracción	Experimento de Young	Efecto Tyndall
Aplicaciones: medición distancias por triangulación	Aplicaciones: el espejo de Lloyd	Aplicaciones: producción de hologramas

GLYCOPEPTIDE-CLAY NANOCOMPOSITE: CHEMICAL-PHYSICAL CHARACTERIZATION

NANOCOMPOSITO GLICOPÉPTIDO-ARCILLA: CARACTERIZACIÓN QUÍMICA-FÍSICA

L. VALDÉS^{a*}, S. A. MARTÍN^{b*}, D. HERNÁNDEZ^b, L. LAZO^b, L. C. DE MÉNORVAL^c, A. RIVERA^{b†}

a) Institute of Pharmacy and Food, (IFAL) University of Havana, Cuba

b) Institute of Materials Science and Technology (IMRE), University of Havana, Cuba; aramis@imre.uh.cu[†]

c) Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université Montpellier 2, France

* contributed equally to this work

† corresponding author

Recibido 2/5/2017; Aceptado 7/6/2017

PACS: Organic-inorganic hybrid nanostructures, 81.07.Pr; Porous materials, 78.55.Mb; Organic compounds, 61.66.Hq; X-ray diffraction, 61.05.cp

In the last two decade new applications has been found regarding the interaction clays-organic molecules [1–4]. In this sense, the use of Lithium-fluorohectorite (LiFh) -a synthetic clay from the smectite group- provides the right scenario to study a “pure” material, which allows a better understanding of the interactions host-guest. In previous work, the successful intercalation of pharmaceutical active ingredients into LiFh clay it has been demonstrated [5, 6]. In this paper we preliminary evaluate the interaction of the antibiotic Vancomycin in hydrochloride form (VCM) with the LiFh clay. This clay has a monoclinic cell (space group C2/m) with unit-cell parameters $a = 0.52$ nm, $b = 0.91$ nm, $c = 0.11$ nm, $\beta = 99.21^\circ$ [7]. VCM is a *special molecule* since it has a big variety of functional groups, which modulate its acid-base equilibrium. Also, in the study a comparison with another antibiotic -sulfamethoxazole, which has different structural characteristics -is carried out.

In order to obtain the best composite from the point of view of a high drug load per unit mass of clay, different parameters were assessed: pH (1, 3, 8, and 9), initial drug concentration (1, 3, 5 and 9 mg·ml⁻¹) and temperature (27, 35, 45 and 65°C). 0.1 g of clay were put in contact with 10 ml of a drug solution during 4 h, and agitation at 500 rpm. After that, the suspension was centrifuged, and the amount of VCM in dissolution was determined by UV-vis spectroscopy at 281 nm [8]. The LiFh-VCM composite obtained after the interaction was dried at 60°C, and characterized by X-ray diffraction (XRD). Diffraction patterns of samples (LiFh and LiFh-VCM) were obtained by means of a Philips Xpert diffractometer, using Cu K α radiation ($\lambda = 0.154$ nm) in the angular range $2^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$ at 0.6 °/min.

It was demonstrated that the VCM incorporation into clay increases linearly with the increment of the drug initial concentration, which suggests that the drug concentration provides a powerful driving force to overcome the mass transfer resistance between both phases. The relationship drug load vs. incorporation process efficiency indicates that the best incorporation of VCM into the clay is obtained at 3

mg· ml⁻¹ of drug initial concentration.

Now we discuss the effects of pH. Six different pKa values (defined as $-\log$ of the acid dissociation constant) for the VCM are reported, based on its acid-base equilibrium. As a function of pH, the molecule could be in cationic (positive charge), anionic (negative charge) or zwitterionic form (like a dipole, with a positive and negative charge) [9]. Figure 1 illustrates the molecular structure of VCM and the functional groups responsible of its acid-base behavior, as well as its dimensions.

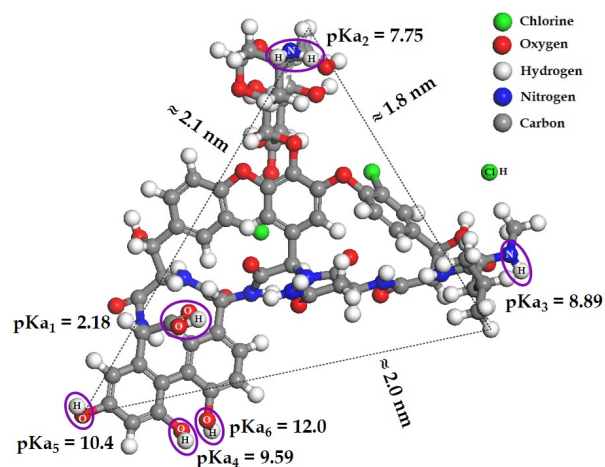


Figure 1. Molecular structure of the Vancomycin (VCM), and estimated pKa values of the different functional groups.

At acid pHs, the VCM molecule is positively charged -pH=1, the VCM has charge 2⁺ (divalent form) and at pH=3, it has charge 1⁺ (monovalent form)-, which favors the interaction with the clay negatively charged through electrostatic interactions. The VCM amount per gram of clay, and the efficiency of the process, is very similar for both pHs. Thus, from the practical point of view it is convenient to work at pH=3. This pH value also contributes to the stability of the clay-drug resulting composite: i.e.,

the interaction of VCM with the clay -with negative surface charge density distributed heterogeneously-, is more favorable for monovalent (VCM^+) than for divalent species. However, at pH values ≈ 8 and higher, the efficiency of the process decreases progressively. It may be attributed to the low affinity between clay and drug, considering that at such pHs it is possible to find VCM species in its neutral form or negatively charged. From previous work it is known that LiFh shows an increase in the interlamellar space due to the temperature effect [10], which when it was put in contact with a drug solution at $70 \pm 5^\circ C$ [5]. However, for the VCM the results indicated a higher incorporation at room temperature ($\sim 27^\circ C$). Although the increase of temperature produces a raise in the kinetic energy of the VCM molecules, it should be kept in mind the size of the drug and its apparent structural rigidity, which difficult the best "accommodation" of the VCM molecules in the clay structure, which results in a decrease in the amount of drug incorporated.

Hence, the "optimal" composite is obtained at pH=3, VCM initial concentration of $3 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ and agitation at room temperature. In such case, the drug load is approximately 0.27 g of VCM per gram of LiFh.

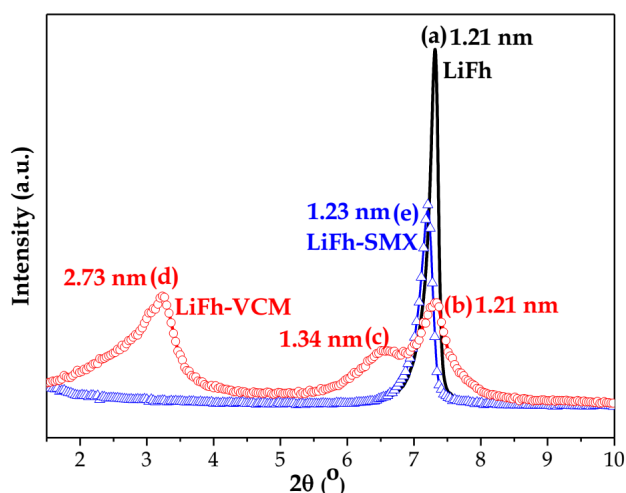


Figure 2. Diffraction patterns for LiFh, LiFh-VCM and LiFh-sulfamethoxazole (LiFh-SMX) composites. The interplanar distances (d) for each peak are labeled.

Figure 2 shows the diffraction patterns for the LiFh and LiFh-drug composites. For the LiFh, the basal reflection (001), marked as (a) in the figure, corresponds to one layer of water intercalated between the stacks in ambient conditions [11].

In the LiFh-VCM sample three reflections were identified, marked as b-d in the figure. Reflections (c) and (d) could be interpreted as a fingerprint of clay stacks with VCM adsorbed: as illustrated in Figure 1, VCM is a big molecule with dimensions higher than water and produces a much larger d-value (interplanar spacing). Thus, the d-value after the interaction with the VCM is 1.34 nm, which suggests the existence of an intermediate regime (1.5 water layer). It is in good agreement with those reported for LiFh [11]. Reflection (d) may correspond to a different conformation

of VCM molecules in the interlayer space of LiFh plus water layers also present. In such case, the d-value is 2.73 nm, i.e., VCM seems to be partially intercalated in the interlayer space (notice that an increment up to 3.99 nm has been reported in the literature for a sodium fluorohectorite [12]). However, when the LiFh is put in contact with the sulfamethoxazole drug (SMX), which has smaller dimensions than VCM ($0.9 \times 0.8 \times 0.7 \text{ nm}^3$), the d-value does not seem to change significantly (see reflection marked as (e) in Figure 2). It clearly indicates that the intercalation process -which does not mean drug load per gram of clay- is governed basically by the affinity between the drug functional groups and the active sites of the clay. For example, in the SMX case, preliminary studies indicated a load of $\approx 0.25 \text{ g}$ of SMX per gram of LiFh [13]. In such case, no intercalation took place. It suggests a weak interaction between the drug and the clay. Therefore, for the LiFh-SMX composite, in comparison with that LiFh-VCM, it is to expect a fast release of the drug from the support. This is relevant for future applications of the composite for controlled release of the drug in the gastrointestinal tract.

In summary, we have preliminarily characterized the adsorption and/or partial intercalation of an antibiotic (Vancomycin, a big molecule) in a Li-fluorohectorite clay with potential applications in medicine (like slow release systems). On the other hand, the study revealed the actual difference between drug load -with and without intercalation- in the clay stacks: the comparison between two model antibiotics (VCM and SMX), with marked difference in the size and the functional groups, offers information related with the affinity host-guest, which will have implication in its future application.

J. O. Fossum is acknowledged for providing the raw material LiFh.

REFERENCES

- [1] F. Ayari, E. Srasra, and M. Trabelsi-Ayadi, *Desalination* 206, 499 (2007).
- [2] F. Bergaya, B. K. G. Theng, and G. Lagaly, *Handbook of Clay Science*, 1st Ed. (Elsevier, 2006), pp. 3-43.
- [3] S. Ismadji, F. E. Soetaredjo, and A. Ayucitra, *Clay Materials for Environmental Remediation*, (Springer, Jaipur, India, 2015), pp. 5-52.
- [4] P. Mura, F. Maestrelli, C. Aguzzi, and C. Viseras, *Int. J. Pharm.* 509, 8 (2016).
- [5] A. Rivera et al., *Appl. Clay Sci.* 124-125, 150 (2016).
- [6] L. Valdés, D. Hernández, L. C. de Ménorval, I. Pérez, E. Altshuler, J. O. Fossum, and A. Rivera, *Eur. Phys. J. Special Topics* 225, 767 (2016).
- [7] M. F. Brigatti, D. Malferrari, A. Laurora, Ch. Elmi, in *Layered Minerals Structures and Their Application in Advanced Technologies*, EMU, Notes in Mineralogy, edited by M. F. Brigatti and A. Mottana (European Mineralogical Union and the Mineralogical Society of Great Britain 7 Ireland, London, 2011).

- [8] USP30-NF25, US Pharmacopoeia 29-NF 24, Ed. (The United States Pharmacopeial Convention Inc., Rockville, MD, 2007).
- [9] K. Takacs-Novak, B. Noszál, M. Tokes-Kovesdi, and G. Szasz, *Int. J Pharm.* 89, 261 (1993).
- [10] E. L. Hansen, H. Hemmen, D. M. Fonseca, C. Coutant, K. D. Knudsen, T. S. Plivelic, D. Bonn, and J. O. Fossum, *Sci. Rep.* 2, Nature, 618 (2012).
- [11] R. P. Tenório, M. Engelsberg, J. O. Fossum, and G. J. da Silva, *Langmuir* 26, 9703 (2010).
- [12] Z. Rozynek, B. X. Wang, J. O. Fossum, and K. D. Knudsen, *Eur. Phys. J. E* 35 (2012).
- [13] D. Hernández, L. Lazo, L. Valdés, L. C. de Ménorval, J. O. Fossum, Z. Rozynek, and A. Rivera, submitted for publication (2017).

MODELO ESTADÍSTICO CUÁNTICO PARA EL ESTUDIO DE LAS REACCIONES ÁTOMO-DIÁTOMO

STATISTICAL QUANTUM MODEL FOR ATOM-DIATOM REACTION STUDIES

R. GARCÍA-VÁZQUEZ^{a†}, LIZANDRA BARRIOS^a, M. MÁRQUEZ-MIJARES^a Y T. GONZÁLEZ-LEZANA^b

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

b) Instituto de Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

[†] autor para la correspondencia

Recibido 20/3/2017; Aceptado 12/6/2017

PACS: Atom-Diatom Collision Studies, 01.34.; Statistical Quantum Mechanical, 05.03.; O+H₂ Reaction Studies, 01.34.

Las reacciones químicas átomo-diátomo pueden clasificarse en dos grupos (en dependencia del mecanismo por el cual se desarrollan): directas o de abstracción, en las que se rompe rápidamente el enlace que mantenía unido el diátomo, e indirectas o de inserción, que se caracterizan por la formación de un complejo intermedio, tras la colisión, de un tiempo de vida relativamente largo. Ambos procesos son completamente diferentes desde un punto de vista dinámico, por lo tanto es necesario conocer los mecanismos precisos que intervienen en ellas para conseguir una descripción adecuada.

Es posible estudiar la dinámica de ambos tipos de reacciones mediante una gran variedad de métodos teóricos, ya sean clásicos, semiclásico o cuánticos. Sin embargo, las reacciones indirectas son considerablemente más difíciles de tratar desde un punto de vista cuántico, pues se caracterizan por tener pozos de potenciales profundos, los cuales soportan numerosos estados ligados y resonantes que deben converger. Con el fin de estudiar este tipo de reacciones se han desarrollado diferentes métodos aproximados, dentro de los que se destacan los tratamientos estadísticos.

Los primeros trabajos empleando métodos estadísticos fueron introducidos por Light [1, 2] y Miller [3] alrededor de la década de los 60. Desde entonces estas técnicas se han convertido en herramientas de gran utilidad para el estudio de las colisiones reactivas átomo-diátomo de inserción. La principal consideración del tratamiento estadístico consiste en la posibilidad de separar el proceso en dos fases: primero, la formación del complejo después de la colisión y segundo, la fragmentación del compuesto triatómico dando como resultado los productos de la reacción. Por lo que el problema se resume en determinar las probabilidades de captura en cada una de las regiones para diferentes estados vibro-rotacionales del diátomo, para los reactivos y los productos.

Se han desarrollado numerosos modelos para estimar dichas probabilidades, tales como PST(del inglés, *Phase Space Theory*) [4], SQM(del inglés, *Statistical Quantum Mechanical*), u otros más simples que consisten en asignarles a las probabilidades valores de uno o cero en dependencia de

ciertas consideraciones energéticas. El modelo SQM fue desarrollado por Manolopoulos *et al.* [5] y ha sido utilizado en numerosas ocasiones para el estudio de reacciones indirectas [5, 6].

Una de las principales diferencias del método SQM con respecto a otros modelos estadísticos consiste en la evaluación de las probabilidades de captura de la manera más rigurosa posible [6]. Son calculadas, en este caso, las ecuaciones acopladas correspondientes [5] y no se hacen simplificaciones de las fuerzas de largo alcance. A pesar de que el costo computacional disminuye considerablemente al emplear el SQM, en comparación con los métodos mecano-cuánticos exactos, hay sistemas tales como O+HCl o Si+OH, con un gran número de estados ligados que provocan un aumento en la complejidad del cálculo. Esto hizo necesario introducir nuevas aproximaciones al modelo permitiendo estudiar este tipo de sistemas [7], en lo adelante ASQM (*Approximation of Statistical Quantum Mechanical*).

Con el fin de complementar el estudio iniciado en [7] y validar las aproximaciones propuestas se analizó la dinámica de la reacción O+H₂ → OH+H, la cual es una reacción típica de inserción que ha sido ampliamente estudiada al no presentar gran complejidad de cálculo [5, 6, 8]. Esta reacción tiene una elevada importancia en la física de la atmósfera pues el oxígeno atómico metaestable en su primer estado excitado O(¹D) es una de las principales especies transitorias en la atmósfera terrestre. De acuerdo con el modelo estadístico reportado en [5, 9] la probabilidad total de reacción estado a estado en procesos reactivos átomo-diátomo, a una energía de colisión E y momento angular total J , se puede determinar de forma aproximada mediante las expresiones:

$$|S_{v_j \rightarrow v' j'}^J(E)|^2 \approx \frac{p_{v_j}^J p_{v' j'}^J}{\sum_{v'' j''} p_{v'' j''}^J} \quad (1)$$

$$p^J(E) = 1 - \sum_{v' j'} |S_{v_j \rightarrow v' j'}^J(E)|^2 \quad (2)$$

donde $p_{v_j}^J$ es la probabilidad de formación del complejo

intermedio desde el estado (vj) de los reactivos y $p_{v'j'}^J$ es la probabilidad de que el complejo se fragmente en un nuevo átomo y un diátomo en un estado rovibracional $(v'j')$. La suma en el denominador de la ecuación (1) se efectúa sobre todos los canales abiertos energéticamente, tanto de reactivos como de productos. Para obtener dichas probabilidades de captura se resuelve la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el movimiento relativo entre el átomo A y la molécula diatómica BC, a partir de una superficie de energía potencial dada. La solución obtenida se propaga en el tiempo mediante el método *log-derivative* [10], desde el radio de captura (define la región donde existe el complejo intermedio) hasta un radio final situado en la región asintótica, excluyendo del cálculo la zona del pozo de potencial.

El potencial para un estado vibro-rotacional específico del diátomo de los productos, según la referencia [7], se define como:

$$V_{v'j'\Omega}^J(E) = \bar{V}(E) + V_{cent}^{J\Omega} + E_{v'j'} \quad (3)$$

donde el primer término corresponde al potencial total integrado en el ángulo, $V_{cent}^{J\Omega}$ es el término del potencial centrífugo para el sistema A+BC, Ω representa la componente a lo largo del eje z del momento angular total y $E_{v'j'}$ es la energía del estado $(v'j')$.

Las aproximaciones, desarrolladas para disminuir el costo computacional, son utilizadas para asignar las probabilidades al canal de los productos basados en consideraciones cinemáticas y energéticas, de la manera siguiente:

- ASQM(E): El canal $(v'j')$ está energéticamente abierto si $E > V_{v'j'\Omega}^J(R_c)$ y $p_{v'j'}^J = 1$ de lo contrario $p_{v'j'}^J = 0$.
- ASQM(Ω): Para $\Omega > 0$ se cierran artificialmente aquellos niveles cuyas probabilidades de captura eran nulas para $\Omega = 0$ (de acuerdo a la condición anterior).
- ASQM(Ω, Δ): Para los estados que satisfacen las condiciones anteriores las probabilidades de captura son tomadas como 1 si $E - V_{v'j'\Omega}^J(R_c) > \Delta E$ y 0.5 si $E - V_{v'j'\Omega}^J(R_c) < \Delta E$, en este caso se toma $\Delta E = 0.1$ eV.

donde R_c se conoce como radio de captura y determina el inicio de la región a lo largo de la cuál se propaga la función de onda.

Las probabilidades de captura del canal de los reactivos fueron determinadas por el método SQM para una energía de colisión dada. Luego se evaluaron las probabilidades del canal de los productos mediante las aproximaciones discutidas anteriormente y se obtuvieron las secciones eficaces estado-estado de la forma siguiente:

$$\sigma_{vj;v'j'} = \frac{\pi}{(2j+1)k_{vj}^2} \sum_J (2J+1) |S_{vj \rightarrow v'j'}^J(E)|^2, \quad (4)$$

donde $k_{vj}^2 = 2\mu(E - E_{v,j})/\hbar^2$. Las probabilidades totales de las reacciones en función del momento angular (funciones

de opacidad) fueron calculadas a partir de las ecuaciones (1) y (2). Los resultados, a la energía de colisión de 56 meV, se observan en la figura 1, escogiéndose esta energía porque a ella se encuentran reportados resultados experimentales y de tratamientos cuánticos exactos [6]. La misma muestra una completa correspondencia entre las distintas aproximaciones aplicadas y los resultados de la referencia [6]. Sin embargo, para estados finales específicos del OH(v'), tales como $v' = 0$ y $v' = 4$, los resultados reflejan pequeñas diferencias con el SQM. Podemos notar que para valores pequeños de v' , siendo los estados de menor energía y por tanto con un mayor número de estados abiertos, pueden ser sobrevaloradas las probabilidades de captura para el canal de salida. A medida que aumenta el número del estado vibracional, la energía de cada nivel va aumentando y por tanto cerrándose los estados con j' más grandes. En estos últimos casos son despreciados niveles rotacionales con probabilidades pequeñas, cuando en realidad podrían encontrarse abiertos, y por tanto resultar subestimados los valores de las probabilidades. Al analizar las probabilidades totales se aprecia un perfecto acuerdo con los resultados mostrados por el SQM, en este caso las pequeñas diferencias para cada v' son compensadas al completar la suma.

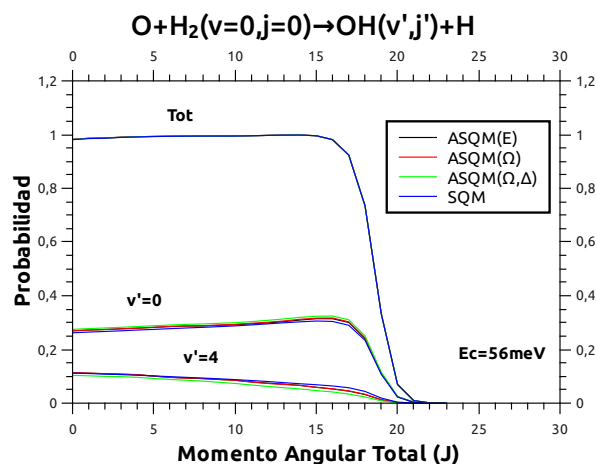


Figura 1. Probabilidades Totales de Reacción en función del Momento Angular Total para la reacción $O+H_2$ a la energía de colisión de 56 meV, obtenidas a partir del SQM(azul)(tomado de la referencia [6]) y de las aproximaciones anteriormente descritas: ASQM(E)(negro), ASQM(Ω)(rojo), ASQM(Ω, Δ)(verde).

En la figura 2 se muestra la sección eficaz vibracional, apreciándose una buena correspondencia con los resultados del SQM y con resultados mecano-cuánticos exactos presentados por González-Lezana en la referencia [6]. Además, presenta un comportamiento típico estadístico, apreciándose como disminuye monótonamente la sección eficaz a medida que va aumentando el nivel vibracional v' . Las mayores diferencias, entre las aproximaciones aplicadas y el SQM, se observan para el estado vibracional $v' = 0$ y $v' = 4$, cuya explicación fue dada durante el análisis de la figura 1.

El comportamiento de la sección eficaz rotacional para cada estado final j' puede ser apreciado en la figura 3. En la misma se observan diferencias entre las aproximaciones aplicadas y los resultados del SQM, aunque cualitativamente se

reproducen dichas distribuciones. La tercera aproximación (ASMQ(Ω, Δ)) es más cercana a los resultados reproducidos por el SQM, coincidiendo aproximadamente las posiciones de los picos de ambas curvas. Estos valores corresponden con los máximos de las ondas parciales de los diferentes estados.

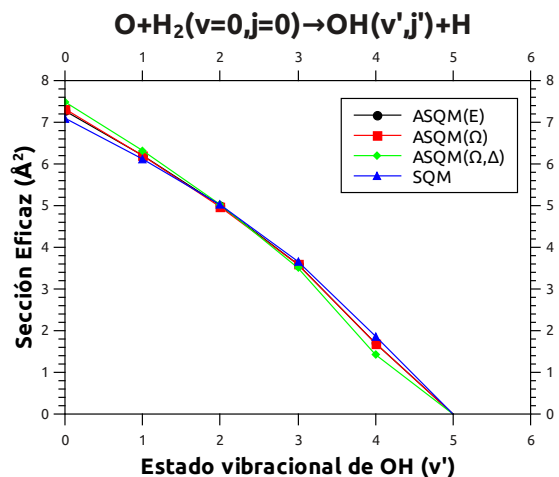


Figura 2. Distribución Vibracional a una energía de colisión de 56 meV.

La figura 4 muestra las distribuciones rotacionales del diátomo OH, observándose una diferencia notable entre el SQM y las aproximaciones. A pesar que la tendencia es la misma, los valores de sección eficaz para las aproximaciones son menores y presentan determinado corrimiento de los puntos donde se alcanza el valor máximo y el descenso de cada curva. Esto se hace evidente si consideramos que los esquemas de captura de las aproximaciones son menos rigurosas que las del modelo. Para un mismo v' se encuentra una mayor cantidad de estados rotacionales abiertos, por lo tanto la suma en el denominador de la ecuación (1) se hace mayor disminuyendo el valor de $|S|^2$, y a su vez $\sigma_{v'j';v'j'}$ (ver ec. (4)).

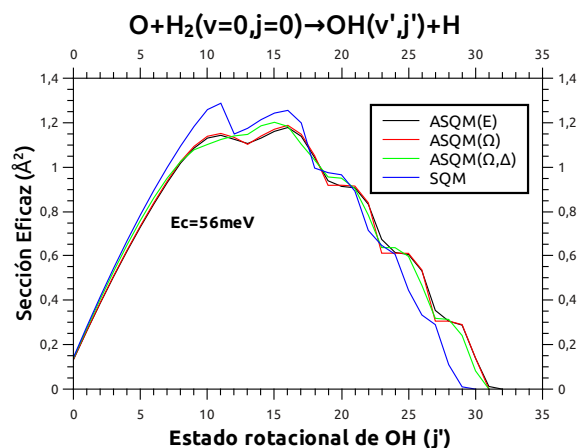


Figura 3. Distribución rotacional a una energía de colisión de 56 meV.

Se implementaron diferentes aproximaciones al modelo estadístico cuántico para el estudio de colisiones átomo-diátomo. Se complementó el estudio realizado en [7], con el fin de validarlas, para ello se investigó la reacción $O+H_2(v=0, j=0)$, mediante el cálculo de probabilidades de captura y distribuciones vibro-rotacionales.

Se compararon los resultados obtenidos a la energía de 56 meV con los reportados en la referencia [6]. De manera general se muestra una buena correlación entre las aproximaciones propuestas y el SQM. Las probabilidades de capturas son reproducidas con mínima diferencia, especialmente se muestra una concordancia completa para el cálculo de las probabilidades de captura total. Las distribuciones vibracionales presentan desviaciones más apreciables, pero un comportamiento monótono similar. Las principales variaciones se presentan al tratar de reproducir las distribuciones rotacionales para estados vibracionales específicos del diátomo.

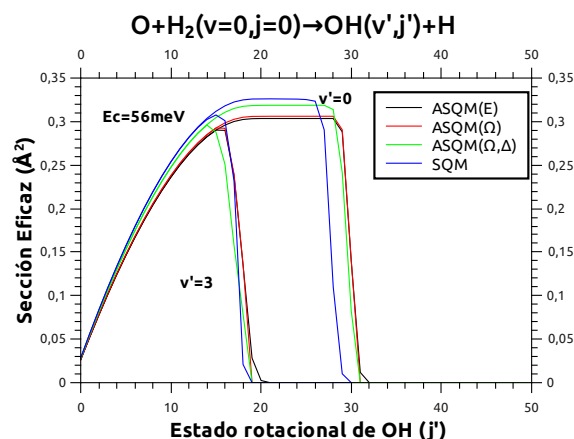


Figura 4. Distribución rotacional para los estados $v' = 0$ y $v' = 3$ a una energía de colisión de 56 meV.

A pesar de que las aproximaciones no reproducen exactamente el resultado del SQM, presentan la ventaja de disminuir considerablemente el costo computacional sin manifestar grandes diferencias con modelos más exactos. Podemos afirmar que resultan una herramienta de gran utilidad para el estudio de sistemas del tipo $A+BC$, especialmente para el caso que existan muchos estados ligados y resulte inapropiado el uso del SQM original.

REFERENCIAS

- [1] J.C. Light, J. Chem. Phys. 40, 3221 (1964)
- [2] P. Pechukas y J.C. Light, J. Chem. Phys. 42, 3281 (1965)
- [3] W.H. Miller, J. Chem. Phys. 52, 543 (1970)
- [4] P.Larrégaray, L. Bonnet y J.C. Rayez, J. Phys. Chem. A, 110, 1552-1560 (2006)
- [5] E. J. Rackham, F. Huarte-Larrañaga y D. E. Manolopoulos, Chem. Phys. Lett., 343, 356 (2001)
- [6] Tomás González-Lezana, Int. Rev. Phys. Chem., 26, 1 (2007)
- [7] L. Barrios, J. Rubayo-Soneira y T. González-Lezana, Eur. Phys. J. D 70, 57 (2016)
- [8] P. Honvault y J.M. Launay, J. Chem. Phys. 114, 3 (2001)
- [9] E.J. Rackham, T. González-Lezana y D.E. Manolopoulos, J. Chem. Phys. 119, 12895 (2003)
- [10] D. E. Manolopoulos, J. Chem. Phys. 85, 6425 (1986)

ESTUDIO CUASI-CLÁSICO DE LA DINÁMICA DE FOTODISOCIACIÓN DEL RADICAL METILO

QUASI-CLASSICAL STUDY OF THE PHOTODISSOCIATION DYNAMICS OF THE METHYL RADICAL

A. RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ^{a†}, M. MÁRQUEZ-MIJARES^a, J. RUBAYO-SONEIRA^a, A. ZANCHET^b Y L. BAÑARES^c

a) Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Ave. Salvador Allende 1110, Quinta de los Molinos, Plaza de la Revolución, CP 10400, La Habana, Cuba; albertorf@instec.cu[†]

b) Instituto de Física Fundamental, CSIC, C/ Serrano, 123, 28006 Madrid, España

c) Departamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid (Unidad Asociada I+D+i CSIC), 28040 Madrid, España

[†] autor para la correspondencia

Recibido 20/5/2017; Aceptado 21/6/2017

PACS: Semiclassical theories and applications, 03.65.Sq; Excitation energies and lifetimes, oscillator strengths 31.15.ag; Surface crossings, non-adiabatic couplings, 31.50.Gh.

El radical metilo (CH_3) ha sido utilizado históricamente como un sistema de referencia para estudios fotoquímicos de grandes hidrocarburos de capa abierta. Su utilización en la actualidad abarca áreas como la química interestelar [1] y atmosférica [2], así como la combustión de hidrocarburos [3]. A pesar de estos hechos, todavía permanecen sin responder algunas incógnitas relevantes relacionadas con su dinámica de disociación y su espectroscopia.

Uno de los resultados más relevantes de los trabajos espectroscópicos de Herzberg [4] fue la confirmación del carácter planar del radical metilo y, como consecuencia, la imposibilidad de observar muchos estados excitados utilizando espectroscopia de un solo fotón. Esto se debe a que las transiciones por absorción de un fotón desde el estado base en esta simetría están prohibidas. La obtención de nueva información acerca de estos estados excitados ha sido posible solo gracias a la espectroscopía multifotónica utilizando láseres intensos. En particular, se han obtenido buenos resultados con el método de Ionización Multifotónica Mejorada por Resonancia (REMPI por sus siglas en inglés) [5].

En los últimos años se han realizado estudios experimentales [6–8] de estados excitados del CH_3 utilizando este método. Para validar estos resultados experimentales hemos estudiado la fotodisociación del radical metilo utilizando una aproximación de dinámica cuasi-clásica.

Para la simulación se ha desarrollado un código que utiliza un método basado en el salto entre superficies de energía potencial (PES), incorporando un algoritmo que minimiza el número de saltos (*surface hopping with fewest switches*, TSH-FS por sus siglas en inglés) [9, 10]. De forma general en este método se aproxima la evolución del sistema utilizando un tratamiento cuántico-clásico para separar los procesos adiabáticos y no adiabáticos. La dinámica adiabática del núcleo se propaga clásicamente sobre una única superficie de Born-Oppenheimer en cada instante de

tiempo. Los efectos no adiabáticos se introducen empleando un algoritmo estocástico que permite la transición entre estados electrónicos durante la propagación. De esta forma se obtiene una trayectoria clásica que siempre se propaga en una única superficie de energía potencial, aunque existe la posibilidad de transiciones entre las superficies.

Recientemente han sido realizados cálculos computacionales utilizando el paquete para cálculos de química cuántica MOLPRO, con el objetivo de analizar las diferentes geometrías y estados electrónicos del CH_3 [7]. En ellos se utilizan optimizaciones de geometría en el estado fundamental para diferentes distancias carbono-hidrógeno (C–H) utilizando el método del campo autoconsistente en el espacio activo completo (CASSCF por sus siglas en inglés) seguido por el método de teoría de perturbación multireferencial en el espacio activo completo de segundo orden (CASPT2 por sus siglas en inglés). Con las geometrías optimizadas obtenidas se calcularon las energías del estado fundamental y los estados excitados empleando CASSCF y a continuación una aproximación de interacción de configuraciones multireferencial (MRCI por sus siglas en inglés). Las curvas de energía potencial obtenidas en [7] y utilizadas en este trabajo han sido diabaticizadas para una mejor interpretación de la disociación del CH_3 a lo largo de la coordenada C–H.

Si consideramos que todo el sistema se comporta como una única partícula con masa reducida μ , bajo la acción de un potencial unidimensional V ; las ecuaciones de Hamilton considerando las superficies de energía potencial de nuestro problema pueden ser expresadas como:

$$\dot{r} = \frac{p}{\mu} \quad (1)$$

$$\dot{p} = -\frac{dV(r)}{dr} \quad (2)$$

La integración de estas ecuaciones se ha realizado empleando el método predictor-corrector multipaso con paso variable de Adam-Moulton-Bashfort de cuarto orden. Para inicializar el mismo se utiliza un método de Runge-Kutta de cuarto orden, específicamente el método de Runge-Kutta-Gill.

Para analizar los procesos no adiabáticos se define una función de onda electrónica $\psi(r, R, t)$ [9] que describe el estado electrónico en el tiempo t . Expandiendo esta en función de cierta base electrónica obtenemos:

$$\psi(r, R, t) = \sum_j c_j(t) \phi(r; R) \quad (3)$$

Donde c_j son los coeficientes de expansión. Utilizando estos podemos definir los términos de la matriz densidad como $\rho_{ij} = c_i c_j^*$, donde los términos de la diagonal ρ_{ii} corresponden a la población electrónica de los estados y el resto de los términos ρ_{ij} definen la coherencia.

Sustituyendo (3) en la ecuación de Schrödinger electrónica dependiente del tiempo, y reescribiendo como se explica en [9] podemos obtener las ecuaciones de Liouville-von Neumann para la evolución temporal de la matriz de densidad:

$$i\hbar \dot{\rho}_{ij} = \sum_k [\rho_{kj} (H_{ik} - i\hbar \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{ik}) - \rho_{ik} (H_{kj} - i\hbar \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{kj})] \quad (4)$$

En estas, los H_{ij} son los elementos de la representación matricial del Hamiltoniano electrónico y \mathbf{d}_{ik} es el vector de acoplamiento no adiabático (NACME por sus siglas en inglés). La integración de estas ecuaciones se realiza utilizando los métodos mencionados anteriormente.

La probabilidad de transición del estado i al j se obtiene utilizando el algoritmo propuesto en [9] y se calcula según:

$$P_{i \rightarrow j} = \max \left[0, -\Delta t \frac{2\Re [\rho_{ij} \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{ij}]}{\rho_{ii}} \right] \quad (5)$$

El sistema se prepara inicialmente con una energía interna cuyo valor es obtenido a través de la cuantización semiclásica de los grados de libertad vibracionales. Asumiendo la aproximación del oscilador armónico, la contribución de cada uno de los modos de vibración está dada por:

$$E_i = (n_i + \frac{1}{2}) \hbar \nu_i \quad (6)$$

En correspondencia con [7, 8] los modos vibracionales estudiados en este trabajo son tensión simétrica de enlace (ν_1) y flexión de enlace tipo paraguas (ν_2) con frecuencias de 3037 cm^{-1} y 1277 cm^{-1} respectivamente. Las curvas de energía potencial adiabáticas utilizadas, las energías de excitación y los principales canales de salida se muestran en la Figura 1.

La función de onda correspondiente al oscilador armónico unidimensional en el estado básico se expresa como:

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} e^{-\frac{\pi \mu \nu x^2}{\hbar}} \quad (7)$$

Esta función de onda puede ser proyectada a uno de los estados excitados (el $3p_z$ en este trabajo) para generar las posiciones iniciales de la partícula según la densidad de probabilidad espacial ($\rho = |\Psi|^2$). El momento inicial es calculado entonces de forma tal que la energía total coincida con una de las energías mostradas en la Figura 1.

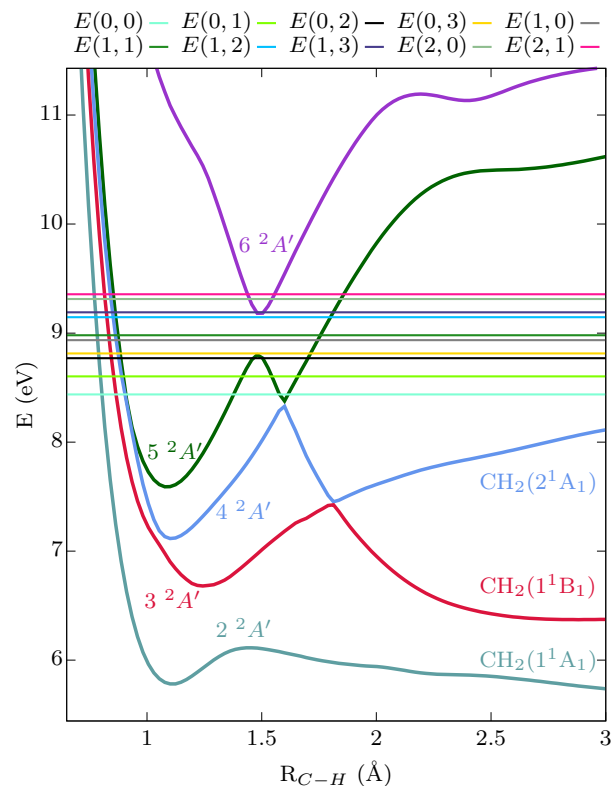


Figura 1. Curvas de energía potencial adiabáticas y energías iniciales. La leyenda para las energías iniciales se muestra en la forma $E(v_1, v_2)$. A la derecha se muestran los tres canales de salida accesibles energéticamente.

Una vez establecidas las condiciones iniciales se integran las ecuaciones del movimiento (1) y (2) al tiempo que se obtienen las poblaciones de los diferentes estados mediante la integración de las ecuaciones de Liouville-von Neumann (4). Estas son utilizadas posteriormente para decidir si se realiza una transición entre estados electrónicos. Para la integración se utiliza un paso temporal de 10^{-3} fs, lo que permite describir el comportamiento de las poblaciones electrónicas correctamente alrededor de las zonas donde se presentan intersecciones cónicas y mantener la conservación de la energía con un error inferior a $3 \cdot 10^{-2}$ eV. Se considera que el sistema se ha disociado si la distancia C-H excede los 8 Å. Cuando la duración de la propagación de una trayectoria excede los 5 ps, ésta se dará por terminada aunque no se produzca disociación alguna (en los cálculos realizados ninguna trayectoria alcanza este tiempo límite).

Para obtener resultados estadísticamente relevantes se propagan 4000 trayectorias para cada una de las energías de excitación vibracionales utilizadas. Los tiempos de vida media obtenidos se muestran en la Tabla 1 y juntos a ellos se presentan los tiempos obtenidos experimentalmente [7].

Para las excitaciones vibracionales en los primeros niveles, los resultados obtenidos muestran valores similares a los experimentales. A medida que se exploran niveles superiores (y por tanto energías mayores) observamos una disminución en los tiempos de vida media obtenidos más pronunciada que los reportados en el experimento.

Tabla 1. Tiempos de vida media de los niveles vibracionales del estado $3p_z$ del CH_3 . τ : tiempos obtenidos en este trabajo. τ_{exp} : tiempos obtenidos experimentalmente.

v_1	v_2	τ_{exp} (fs)	τ (fs)
0	0	720 ± 70	763.56
0	1	500 ± 50	435.20
0	2	320 ± 100	156.80
0	3	—	94.79
1	0	410 ± 70	74.87
1	1	310 ± 90	93.63
1	2	300 ± 40	84.59
1	3	—	43.25
2	0	—	66.57
2	1	—	42.62

Esto se debe, en nuestra opinión, a dos factores fundamentales. El primero está relacionado con la aproximación del oscilador armónico para el cálculo de las energías. Para los primeros niveles las energías obtenidas empleando esta aproximación serán bastante cercanas a los valores reales y por tanto será mejor la descripción del fenómeno estudiado. Para niveles superiores las energías obtenidas sobreestiman el valor real, lo que trae como consecuencia un aumento de la velocidad y por tanto del término de acoplamiento no adiabático $\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{ij}$. Esto implica una sobreestimación de la probabilidad de transición entre estados electrónicos y por tanto una disminución en los tiempos de disociación. El segundo factor a tener en cuenta está relacionado con las limitaciones de las superficies de energía potencial utilizadas. Estas podrían no describir adecuadamente algunos modos de relajación del sistema debido a que solo se tiene en cuenta la coordenada C-H. Estos efectos podrían ser despreciables para las excitaciones menos energéticas ya que las variaciones en las poblaciones de los estados electrónicos sufrirán variaciones más débiles y por tanto la modificación de las trayectorias será menor.

Teniendo en cuenta que las PES unidimensionales empleadas no logran reproducir una parte de los resultados

experimentales, proponemos realizar estudios similares utilizando superficies en más dimensiones que tengan en cuenta otros grados de libertad del sistema. Es necesario además agregar un tratamiento para los efectos de decoherencia propios del método TSH-FS. Por último sería de interés realizar estudios similares partiendo del estado $3s$ lo que permitiría obtener aún más información sobre este sistema.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la colaboración del personal del Sistema de Cálculo Computacional Avanzado del Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas por el apoyo brindado durante la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] R. P. Wayne, Chemistry of Atmospheres (Oxford University Press, USA, 2000).
- [2] H. Feuchtgruber, F. P. Helmich, E. F. van Dishoeck and C. M. Wright, *Astrophys. J. Lett.*, L111, 535 (2000).
- [3] K. C. Smyth and P. H. Taylor, *Chem. Phys. Lett.*, 122, 518 (1985).
- [4] G. Herzberg, *Proc. R. Soc. A*, 262, 291 (1961).
- [5] J. W. Hudgens, T. G. DiGuseppe and M. C. Lin, *J. Chem. Phys.*, 79, 571(1983).
- [6] G. Gitzinger, M. E. Corrales, V. Lorient, G. A. Amaral, R. de Nalda, and L. Bañares, *J. Chem. Phys.*, 132, 234313 (2010).
- [7] G. Balerdi, J. Woodhouse, A. Zanchet, R. de Nalda, M. L. Senent, A. García-Vela and L. Bañares, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 110 (2016).
- [8] S. Marggi-Poullain, D. V. Chicharro, A. Zanchet, M. G. González, L. Rubio-Lago, M. L. Senent, A. García-Vela and L. Bañares, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 17054 (2016).
- [9] J.C. Tully, *J. Chem. Phys.*, 93, 2 (1990).
- [10] M. Topaler, T. Allison, D. Schwenke and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 109, 7702 (1998).

CHASING INSECTS: A SURVEY OF TRACKING ALGORITHMS

PERSIGUIENDO INSECTOS: ALGORITMOS DE TRACKING

S. FRAYLE-PÉREZ[†], A. SERRANO-MUÑOZ, G. VIERA-LÓPEZ AND E. ALTSHULER

Grupo de Sistemas Complejos y Física Estadística, Facultad de Física, Universidad de La Habana, 10400 Habana, Cuba; sfp932705@gmail.com

[†] corresponding author

Recibido 15/5/2017; Aceptado 28/6/2017

PACS: Image processing algorithms, 07.05.Pj; Image analysis, 87.57.N-; Movement and locomotion, 87.85.gj; Motion sensors, 07.07.Df

Motion analysis of animals has been a continued challenge for scientists. Traditionally, researchers used non automatic methods to record the animal behaviour [1, 2]. More recently, computer vision development made this task less labor-intensive and results became more accurate. Several tracking algorithms have been employed to capture animal trajectories.

In the case of insects the tracking process is often affected by the interaction between them [3]. The work by Protik Maitra et al., Khan et al. and Veeraraghavan et al. show different approaches for tracking multiple bees [4–6]. Equivalently Balch et al., Fletcher et al. and Ying developed other solutions for tracking multiple ants [7–9]. Other studies limited the amount of insects to one, but tried to capture a very accurate trajectory like Baatrup and Bayley using spiders [10] or Reyes et al. using ants [11]. More recently the work of Decamp started breaking the limitations imposed by the camera's field of view by adding a GPS reference to a mobile sensor [12].

We are interested in studying single individuals in non confined areas [13]. Our long term goal is to be able to film the insects with an accurately moving camera. So, if we are able to determine very precisely the position of the insect referred to the camera, and then the position of the camera referred to the land, we will be able to determine the position of the insect referred to the land accurately, even within relatively large distances.

In this work we analyze and compare different computer vision algorithms to detect and track a single insect. Each algorithm is evaluated taking into account the computing time and the possibility of working if the camera position is changed. Algorithms that can successfully carry out the tracking task when the camera position is changed are tested using a mobile camera system. Finally we propose a method for tracking non-flying insects in unconfined regions using a combination of some of the algorithms presented and a mobile camera system.

I. TRACKING ALGORITHMS

We benchmark each algorithm using our own implementations. All the software was written in Python with OpenCV. Independently of the algorithm, for a better

performance we do not process every full frame. Instead we analyze a small neighborhood of pixels, centered around the insect, that gets updated from frame to frame rather than the whole image itself. This Region of Interest (ROI) is what our algorithms will be tracking throughout the sequence of image frames. When the insect moves, the estimated position will differ from the last and the ROI will be displaced, in such a way that it is centered in this new position. Studying just a portion of the image considerably speeds up the tracking algorithm.

Once the moving insect is detected, its center of mass must be calculated. This center of mass is given by Equation 1, where m_{pq} denotes the pq^{th} moment and is calculated by means of Equation 2, in which $I(x, y)$ is the image value of the pixel xy . This center of mass is assumed as the estimated position of the insect.

$$C = \left(\frac{m_{10}}{m_{00}}, \frac{m_{01}}{m_{00}} \right), \quad (1)$$

$$m_{pq} = \sum_{x,y} x^p y^q I(x, y). \quad (2)$$

In the following sections we provide a brief description of the tracking algorithms we used.

1.1. Frame Differencing

Motion can be detected by calculating the difference between two consecutive frames [14]. In our proposed solution the frames are converted to gray scale and subtracted from each other, as stated in Equation 3, where $F_i(x, y)$ are the xy pixels of the i^{th} frame and $D_i(x, y)$ the difference. The xy pixels corresponding to regions in the image that stay static have no intensity variations and therefore the difference will be null. On the other hand, those that do experience any sort of movement will result in values different from zero. This algorithm excels in static camera systems but has poor performance in mobile camera systems as the xy pixels in the image vary in intensity while the camera moves.

$$D_i(x, y) = \left| \frac{1}{2}F_i(x, y) - \frac{1}{2}F_{i-1}(x, y) \right|, \quad (3)$$

I.2. Background Subtraction

This algorithm starts by modeling a background reference. The presence of moving insects will be determined by subtracting the current frame from this model. Variations in this difference in terms of pixel intensities indicate existence of motion. The proposed algorithm is the one described in [15]. It is ideal for static camera system, where the background can be perfectly modeled as it is not constantly changing.

I.3. Optical Flow

This algorithm calculates image optical flow field, as described in [16], where each element of the field is a vector containing displacement information of a pixel. The angle of this vector indicates the moving direction of the pixel and the magnitude responds to the distance it moved. The region of pixels in the ROI that have more optical flow are due to the movement of the insect. A major drawback is that any object inside the ROI bigger in dimensions than the insect will have more optical flow once the camera moves, even though if it remains static. Corner Detection. Corners and edges in an image are boundaries that imply intensity variations. This algorithm tracks insects by localizing parts in the ROI where the highest variation in intensity is found. The corner and edge detection is described in [17]. It is not suitable for video frames that have large pixel intensity changes because other corners and edges may be found inside the ROI that do not correspond to the tracked insect.

I.4. Color Matching

The low computational cost of color based tracking algorithms makes color an interesting feature to exploit [14]. In our proposed algorithm, the range of the pixel intensities of the tracked insect must be provided. In each frame the ROI is segmented in two regions: a foreground region that contains the intensities of the insect, and a background one that has pixels with values out of that range. It is appropriate only when the insect and the background are highly color contrasted and the illumination conditions of the scene are kept relatively constant.

I.5. Template Matching

Template Matching is a technique to find a template image within a larger one. The work flow is to fit the template image in all possible positions in the source image and find the location where it best matches pixel by pixel [18]. Our proposed algorithm slides the template, which contains the insect, over the current frame and finds the pixel location in the ROI whose neighborhood maximizes the template match. This algorithm has a high computational cost and is affected by insect rotations.

I.6. ORB Descriptor Matching

ORB (Oriented FAST and Rotated BRIEF) is a fast binary descriptor, that is rotation invariant and resistant to noise, used in feature matching [19]. In our work a template image containing the insect must be provided to be searched in the ROI. The algorithm takes the descriptor of one feature in the template and matches it with all other features in the ROI; the best match is kept. This is done for all features in the template. On some frames one or more features may be found, on others, none. However the latter holds on such rare occasions. To estimate the position of the insect we average the coordinates that the matched features occupy. This is an expensive algorithm but it is very robust. Correlation Tracker. Feature detection and matching between two signals has been approached using correlation filters [20]. These algorithms have a good performance and are robust enough to deal with partial occlusion as well as variations in rotation, scale and lighting conditions. The algorithm employed is the one described in [21].

II. PERFORMANCE WITH A FIXED CAMERA SYSTEM

In order to visualize the differences between the results of every single algorithm we analyze the trajectories obtained for the same video. The following results were achieved tracking an ant from the species *Atta insularis* [22, 23] in a video that was recorded with a camera fixed at 1.80 m of height. Keeping the camera static limits the trajectory of the ant to a particular region. Once the insect escapes the field of view of the camera the experiment is over. Figure 1 shows the trajectories estimated by the algorithms previously described for this video. All the paths were plotted using raw data, there is no filtering or processing applied at all. The maximum uncertainty between the estimated paths is under 0.015 m. Filtering techniques can be applied to reduce that uncertainty. Keeping the camera fixed limits the tracking area depending on the height of the camera. Increasing that area (rising the camera) will decrease the tracking resolution.

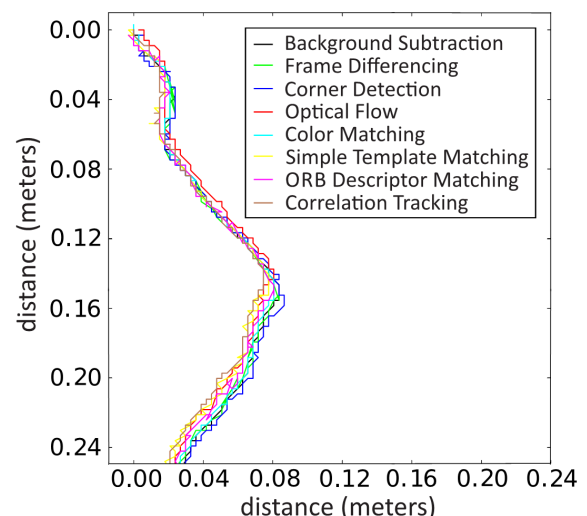


Figure 1. Trajectories of a moving ant (*Atta insularis*) estimated by the tracking algorithms for a fixed camera video.

III. PERFORMANCE WITH A MOBILE CAMERA

In addition to a fixed camera system, where only a fixed region can be studied, mobile camera systems allow to increase the tracking arena without losing tracking resolution. We built a one degree of freedom mobile camera system placed at a height of 0.30 m for testing the algorithms. We also plan to build a more sophisticated one that allows to determine with high precision the camera position in two dimensions. The camera can move in the same general direction of the insect motion as it is perceived to abandon the original field of view.

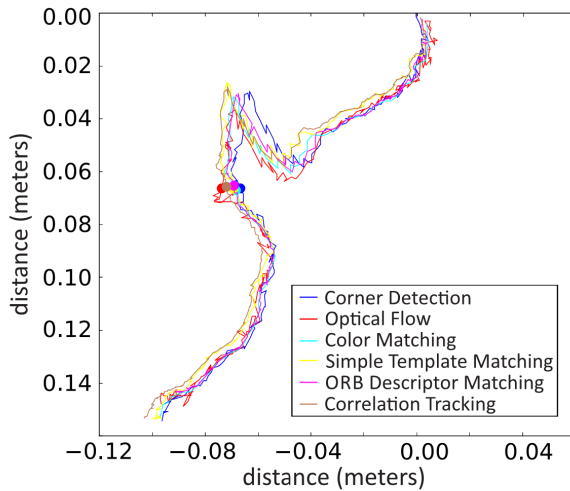


Figure 2. Trajectories estimated by the tracking algorithms for a mobile camera video. The dots in the image indicate the frame in which the camera changed its position.

Table 1. Average processing rate of the algorithms

Algorithm	Processing rate (fps)
Frame Differencing	207
Background Subtraction	53
Color Matching	224
Corner Detection	223
Optical Flow	202
Simple Template Matching	177

The accuracy in the estimation of the camera movements is a key factor for long distance tracking, due to the incremental errors that may be induced. We store the position of the camera on each frame to be able to transform the position of the insect referred to the camera into ground coordinates. Figure 2 shows the trajectories resulting from applying the tracking algorithms to the video of an moving ant, and once it is near the end of the field of view of the camera, the camera was moved 0.10 m to keep it inside. Notice that when the insect turns the uncertainty between the estimated position given by the algorithms increases. This is caused by the different nature of the algorithms and not by the movement of the camera. In fact, increasing the tracking resolution will make the algorithms estimate different sized shapes of the same moving insect and therefore the calculated center of mass will differ. Anyway, the maximum uncertainty is below 0.015 m, which is of the order of the insect's size, and similar to the one obtained with the fixed camera setup.

The processing rate of the algorithms in frames per second calculated averaging over 15 videos is given in Table 1.

IV. SUMMARY

We have analyzed and compared different tracking algorithms that could be used for studying the trajectory of a single insect. The ones that can handle camera movements were tested using a mobile camera system. Background Subtraction and Frame Differencing failed this purpose. Results of the trajectories estimated were presented. Since Frame Differencing does not need to model or learn a background image, we propose to use it while the camera remains static. Once it needs to be moved given that the insect is reaching the limits of the field of view of the camera, ORB Descriptor Matching should be employed because of its robustness and high processing rate

REFERENCES

- [1] L. P. Noldus, *Behav. Res. Methods.* 23, 415 (1991).
- [2] L. P. Noldus, R. J. Trienes, A. H. Hendriksen, H. Jansen and R. G. Jansen, *Behav. Res. Methods.* 32, 197 (2000).
- [3] A. Reyes, F. Tejera and E. Altshuler, *Rev. Cubana Fís.* 33, 44 (2016).
- [4] P. Maitra, S. Schneider and M. C. Shin, *Applications of Computer Vision (WACV), 2009 Workshop on*, 1 (IEEE, 2009).
- [5] Z. Khan, T. Balch and F. Dellaert, *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.* 27, 1805 (2005).
- [6] A. Veeraraghavan, R. Chellappa and M. Srinivasan, *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.* 30, 463 (2008).
- [7] T. Balch, Z. Khan and M. Veloso, *Proceedings of the fifth international conference on Autonomous agents*, 521 (ACM, 2001).
- [8] M. Fletcher, A. Dornhaus and M. C. Shin, *Applications of Computer Vision (WACV), 2011 IEEE Workshop on*, 570 (IEEE, 2011).
- [9] F. Ying, *Visual ants tracking*, Ph.D. thesis, University of Bristol (2004).
- [10] E. Baatrup and M. Bayley, *Physiol. Behav.* 54, 83 (1993).
- [11] A. Reyes González, *Hacia una comprensión cuantitativa de la "exploración libre" en insectos sociales.*, B.S. Thesis, Universidad de la Habana (2016).
- [12] L. Decamp, *Tracking ants from video data: accurately retrieving the pose of the hand-held camera.*, M.Sc. Thesis, University of Edinburgh, UK (2015).
- [13] A. Reyes, G. Rodríguez and E. Altshuler, *Rev. Cubana Fís.* 33, 134 (2016).
- [14] H. S. Parekh, D. G. Thakore and U. K. Jaliya, *IJIRCCE* 2 (2014).
- [15] P. KaewTraKulPong and R. Bowden, *Video-based surveillance systems*, 135 (Springer, 2002).
- [16] G. Farneback (2003). URL <http://www.isy.liu.se/cvl/>.
- [17] C. Harris and M. Stephens, *Alvey vision conference*, volume 15, 10 (Citeseer, 1988).

- [18] J. J. Athanasiou and P. Suresh, *IJARCET* 2, 242 (2013).
- [19] E. Rublee, V. Rabaud, K. Konolige and G. Bradski, *Computer Vision (ICCV), 2011 IEEE International Conference on*, 2564 (IEEE, 2011).
- [20] H. Kiani Galoogahi, T. Sim and S. Lucey, *Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, 4630 (2015).
- [21] M. Danelljan, G. Häger, F. Khan and M. Felsberg, *British Machine Vision Conference, Nottingham, September 1, 2014 (BMVA Press, 2014)*.
- [22] C. Noda, J. Fernández, C. Pérez-Penichet and E. Altshuler, *Rev. Sci. Inst.* 77, 126102 (2006).
- [23] S. Nicolis, J. Fernández, C. Pérez-Penichet, C. Noda, F. Tejera, O. Ramos, D. J. T. Sumpter and E. Altshuler, *Phys. Rev. Lett.* 110, 268104 (2013).

OPTICAL FEEDBACK INTERFEROMETRY: FROM BASICS TO APPLICATIONS OF LASER FLOWMETRY

INTERFEROMETRÍA DE RETROINYECCIÓN ÓPTICA: DESDE LOS FUNDAMENTOS HASTA LAS APLICACIONES DE LA FLUJOMETRÍA LÁSER

E. E. RAMÍREZ-MIQUET^{abc†}, J. PERCHOUX^{a†}, R. DA COSTA MOREIRA^a, Y. ZHAO^a, A. LUNA-ARRIAGA^a, C. TRONCHE^a AND O. SOTOLONGO-COSTA^d

a) LAAS-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, INP, Toulouse F-31000, France; julien.perchoux@laas.fr[†]

b) Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear. Calle 30, No. 502, Miramar C.P. 11300, La Habana, Cuba

c) On leave from a) and b). Currently at Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, Université Paris Diderot, CNRS, Sorbonne Paris Cité, UMR 7162, 10 rue Alice Domon et Léonie Duquet, Paris 75013, France; eramirez@univ-paris-diderot.fr[†]

d) IICBA, CInC, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Avenida Universidad 1001, Cuernavaca, CP 62209 Morelos, Mexico

† corresponding author

Recibido 20/4/2017; Aceptado 18/5/2017

Optical feedback interferometry (OFI) is a contactless technique that is employed for measuring parameters related to object's motion. The light emitted by a laser is backreflected or scattered from a moving object and a small portion of the scattered waves re-enters the laser cavity and impacts the laser's emission properties. We review the theoretical basics of optical feedback interferometry and explain the physical principles in the frame of laser Doppler flowmetry. We present a model derived from the Lang and Kobayashi rate equations to show the particular features of the optical feedback signal in temporal and frequency domain. In addition, we present experimental measurements relative to the detection of flowing particles in a microchannel, the measurement of unsteady flows and the quantification of blood perfusion in skin, which demonstrate the potential use of OFI sensors in the assessment of fluidic systems of interest in chemical and biomedical engineering.

La interferometría de retroinyección óptica (IRO) constituye una técnica de no contacto utilizada para la medición de parámetros del movimiento. La luz emitida por un láser es esparcida por un objeto en movimiento y una pequeña parte de las ondas producto de esa dispersión entran en la cavidad del láser, impactando sus propiedades espectrales. Se presenta una revisión de las bases teóricas del efecto de la retroinyección óptica y se exponen sus principios físicos en el marco de la flujometría. Se presenta un modelo derivado de las ecuaciones de Lang y Kobayashi para mostrar las características principales de la señal de retroinyección óptica en dominio temporal y frecuencial. Adicionalmente, se presentan resultados experimentales relativos a la medición de partículas fluyendo dentro de un microcanal, la medición de flujos no estacionarios y la cuantificación de la perfusión sanguínea en la piel, los cuales demuestran los usos potenciales de los sensores IRO para el análisis de sistemas fluidicos de interés para la ingeniería química y biomédica.

PACS: Optical feedback interferometry, microfluidic device, particle detection, non-steady flows, blood perfusion.

I. INTRODUCTION

Optical feedback interferometry (OFI) is a technique allowing the measurement of physical parameters such as those related to motion, refractive index and acoustic angle [1–3]. It uses a laser as the light emitter, the interferometer and the receiver. When a laser illuminates a distant moving object, a small portion of the scattered Doppler-shifted light enters back in the laser cavity and produces a perturbation in the fundamental operational regime of the laser. This modulated signal is monitored and processed to further obtain information on the target.

OFI, also known as self-mixing interferometry, has been extensively studied and applied in mechatronics [4], mostly for the measurement of vibrations [5], displacements [6], velocity [7], absolute distance of solid targets [8] and more recently for the study of propagation of sound waves [9]. However, its implementation in accurate fluid flow measurement systems is rather recent. For sensing in fluidic systems, OFI sensors have been implemented primarily as laser velocimeters, which have demonstrated experimentally

their capabilities to measure slow flows down to $26 \mu\text{m/s}$ [10]. In optical feedback flowmetry, the back-scattered light is generated by particles flowing in a fluid. As in Laser Doppler Velocimetry (LDV), the Doppler frequency shift is related to the particles velocity. Still, measuring velocity with accuracy is challenging and at the same time an increasing need for the biomedical, chemical and industrial communities.

OFI sensors are extremely attractive as they require minimal optical components. In addition, OFI uses a self-alignment scheme which avoids the complex arrangements required by other light based sensing techniques such as LDV and Optical Coherence Tomography (OCT), which perform properly in terms of spatial resolution and accuracy.

In this paper, we review the optical feedback phenomenon in semiconductor laser from basics to applications in the frame of fluid flow measurement. The article is structured as follows: First, we present a brief chronological evolution of the optical feedback interferometry. Further on, the fundamental principles of the optical feedback effect are presented for the case of fluid flow sensing. Then, the

equations describing the behavior of a laser subject to external feedback are presented and a model developed for the case of optical feedback flowmetry is derived. In addition, we present practical applications of OFI sensors as laser velocimeters applied to the detection of flowing particles in a microchannel, the analysis of unsteady flows and the *in-vivo* assessment of blood perfusion in skin.

II. HISTORY OF THE OPTICAL FEEDBACK PHENOMENON FOR SENSING PURPOSES

The history of optical feedback started almost immediately after the invention of the laser. In most cases optical feedback, or the mixing of the original and scattered electromagnetic waves in the laser cavity, was considered as a parasitic effect affecting both laser's frequency and amplitude. The first demonstration of the potential capabilities of the technique in sensing applications started in 1963 with the work of King and Steward [11]. Their articles demonstrated the feasibility of optical feedback to measure displacement even though as little as 0.1 % of scattered light from an object distant up to 10 m entered back inside the lasing cavity. In a clear attempt to extend the utility of the phenomenon of optical feedback in lasers in the general field of metrology, King and Steward filed a patent application in 1968 that introduced a general discussion on the potential of optical feedback interferometry for measuring physical parameters [12].

During the sixties, optical arrangements were designed and mounted in order to avoid the effect of external feedback entering back in the resonant cavity of the laser [13]. The first application in velocimetry was reported as early as 1968 when Rudd proposed the first Doppler velocimeter using the optical feedback effect in He-Ne gas laser [14].

Gas lasers were continuously used in the seventies. In 1972, Honeycutt and Otto reported the utilization of a CO₂ laser for range finding [15]. A few years later, a feedback-induced device was reportedly employed in reading a compact disc [16]. An OFI displacement sensor was proposed by Donati in 1978 using a combination of analog circuitry with an He-Ne laser [17].

It was in the eighties when OFI started to be employed in sensors incorporating semiconductor lasers, thanks to the advent of laser diodes. In 1980, Lang and Kobayashi [18] conducted a study on the phenomenon of external feedback in laser diodes and developed the equations ruling their behavior while subject to optical feedback effect. Later on, Shinohara used laser diodes for velocity measurements [19].

OFI's ability to measure velocity led to its implementation for sensing purposes in diverse fluidic applications. Koelink and de Mul proposed and demonstrated the first OFI based flowmeter in 1992 [20] [21]. The first optical feedback flow sensor accurately measured the flow velocity and these measurements were validated with a linear relationship obtained between the flow rate and the measured velocity. Since then, OFI sensors have been tested and implemented for flow assessment in fluidics, microfluidics and general flowmetry with interest in chemical and biomedical

engineering. Implementations include the measurement of blood flow over skin [22], the assessment of blood perfusion in tissue [23] [24] and drop measurements in clinical equipment [25]. Moreover, this technique is currently being actively employed for the study of shear-thinning and parallel flows in small channels [26] [27] as an alternative optofluidic sensing technique [28].

III. OPTICAL FEEDBACK FOR FLOW MEASUREMENTS

This section presents the basic principles of OFI applied to velocity measurements of flows. The main features of the interaction of the laser beam with the carrying scattering particles are posed and analyzed. Further on, the fundamental equations of the laser under external feedback are presented and a model is developed to determine the impact of multiple scatterers on the laser amplitude changes.

III.1. Particular features of laser-fluid interaction

The sensing mechanism of the optical feedback interferometry technique applied to flow measurements depends on the interaction of a laser beam and the particles embedded in the flow. There are particular features that models and approximations need to consider. The following aspects are distinctive:

- Light travels through a gradient of refractive indexes as it propagates across different materials until it reaches the particles in the flow.
- Many particles in the flow may be illuminated at once; hence the contribution to the optical feedback signal has a frequency signature characterized by a distribution of frequencies correlated to a plurality of particles traveling at different velocities.
- The illuminated volume where particles in the flow contribute to the optical feedback affecting the laser has three dimensional spatial components.
- Light scattered by small particles in a flow generate a diffusion pattern where the scattered electromagnetic field vectors are randomly distributed all over a round solid angle. This implies that the detection of light from fluidic systems interrogated by optical feedback interferometry is poor with respect to the sensing of solid targets.

It is important to take into consideration also that particles may behave different from the fluid so that they do not follow perfectly the flow hydrodynamics.

III.2. Theory of optical feedback applied to multiple scatterers

Two options are possible to describe the behavior of the laser diode under optical feedback: first, the three mirror cavity (the third mirror being the target) can be reduced to a two-mirror equivalent cavity from which the laser rate equations can be deduced [29]; second, the optical feedback can be seen as a perturbation of the established

lasing systems and, in this case, an additional term can directly be added to the field or photon rate equation that represents the contribution of the back-scattered light. This second approximation is known as the Lang and Kobayashi model [18]. A discussion on the advantages and the inconveniences of both modeling methods is presented in [30]. The conclusion of this study shows that, despite the equivalent cavity method is the most exact method, the Lang and Kobayashi perturbation approach is well suited for low feedback levels and quasi steady state analysis of the optical feedback phenomenon.

In the case where the optical feedback is provided by particles flowing in fluids, where the back-scattered power is described by the Mie theory, the feedback level remains very low. We have derived the Lang and Kobayashi method as originally proposed by Zakian [31] to demonstrate the contribution of multiple scatterers. For an equivalent analysis based on the compound cavity model, we refer the readers to a recent publication [32].

The modeling approach is based on the description of the established electric field propagating inside the laser cavity E that is subject to an external perturbation. It is represented by the the complex envelope of the electric field:

$$\frac{d}{dt}E(t)e^{j\omega t} = [j\omega_N + \frac{1}{2}\Gamma G(N - N_{tr})]E(t)e^{j\omega t} + F(t), \quad (1)$$

where ω is the laser mode angular frequency, ω_N is the cavity mode angular frequency ($\omega_N = \pi kc/n_c L_c$, with k an integer, L_c the laser cavity length and n_c the refractive index), Γ stands for the laser mode confinement factor, N is the carrier density, N_{tr} is the carrier density at transparency, G is the stimulated emission gain and $F(t)$ is the feedback induced perturbation term.

Depending on the nature of the target, $F(t)$ can adopt different formulations:

- In the case of a unique and fixed target located at a distance L_{ext} from the laser cavity,

$$F(t) = \tilde{\kappa}E(t - \tau)e^{j\omega(t-\tau)}, \quad (2)$$

where τ is the external cavity roundtrip time of flight ($\tau = 2n_{ext}L_{ext}/c$) and $\tilde{\kappa}$ is the feedback coupling coefficient defined as:

$$\tilde{\kappa} = \frac{\kappa}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_c}(1 - r_2^2)\frac{r_{ext}}{r_2}. \quad (3)$$

Here, κ is the coupling strength of the laser with the external cavity, τ_c is the laser cavity roundtrip time of flight ($\tau_c = 2n_c L_c/c$), r_2 the reflectivity of the laser front mirror and r_{ext} the ratio of the back-scattered power actually re-entering the laser cavity over the emitted power.

- In the case of a unique target in translation that induces a Doppler shift:

$$f_D = \frac{\omega_D}{2\pi} = \frac{2V\omega}{2\pi(c + V)}, \quad (4)$$

is dependent on the target's velocity projection on the optical axis V and the feedback contribution becomes

$$F(t) = \frac{\kappa}{\tau_c}E(t - \tau)e^{j(\omega + \omega_D)(t-\tau)}. \quad (5)$$

- In the case of multiple targets, each one scatters back toward the laser cavity its own contribution so that:

$$F(t) = \sum_i F_i(t), \quad (6)$$

with each F_i that can be written as:

$$F_i(t) = \frac{\kappa_i}{\tau_c}E(t - \tau_i)e^{j(\omega + \omega_{D,i})(t-\tau_i)}, \quad (7)$$

that takes into account the fact that each particle is located at a specific distance from the target which induces a particular time of flight τ_i , and that the reflectivity of each particle has its proper characteristics so that

$$\kappa_i = (1 - r_2^2)\frac{r_{ext,i}}{r_2}, \quad (8)$$

and that each particle has its proper velocity projection along the optical axis inducing

$$\omega_{D,i} = \omega \frac{2V_i}{c + V_i}. \quad (9)$$

Thus, considering equation (1) with the perturbation $F(t)$ described as (7) obtaining the variation of the laser output power induced by the particle optical feedback consists in solving the set of rate equations for the laser. We obtain this set of equations by separating the real and the imaginary part of the field equation, considering that the phase of the electric field $\phi(t) = \arctan \frac{\Im(E(t))}{\Re(E(t))}$ and introducing the carrier density equation. Since the Doppler shift induced by the particle velocity occurs at very low frequency when compared to the laser optical frequency, the usual approximation of the quasi-steady state regime can be done: $E(t - \tau) \sim E(t)$, therefore:

$$\frac{dE(t)}{dt} = \frac{1}{2}\Gamma G(N - N_{tr})E(t) + \sum_i \frac{\kappa_i}{\tau_c}E(t) \cos(\omega_{D,i}t + \phi_i), \quad (10)$$

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = \frac{1}{2}\alpha\Gamma G(N - N_{tr}) + \sum_i \frac{\kappa_i}{\tau_c} \sin(\omega_{D,i}t + \phi_i), \quad (11)$$

$$\frac{dN(t)}{dt} = \frac{1}{qV_a} - G(N - N_{tr})S - \frac{N}{\tau_n}, \quad (12)$$

where α is the linewidth enhancement factor, ϕ is the phase term of the electric field E , ϕ_i is a random phase, q is the elementary charge, V_a is the laser active volume, τ_n is the carrier lifetime and S is the photon density which is linked to the field amplitude by:

$$S \propto E \cdot E^*, \quad (13)$$

which allows to re-write (10) as

$$\frac{dS(t)}{dt} = G(N - N_{th})S(t) - \frac{S(t)}{\tau_S} + \sum_i \frac{\kappa_i}{\tau_c}S(t) \cos(\omega_{D,i}t + \phi_i). \quad (14)$$

In (14), τ_s is the photon lifetime and N_{th} is the carrier density at threshold. Solving the set of equations (10)-(14) in the case of the quasi-steady state regime has been exposed in many ways [1] [30]. Following the same methodology leads to write the following equations for phase and amplitude respectively:

$$\omega_F - \omega_0 = \alpha \sum_i \frac{\kappa_i}{\tau_C} \cos(\omega_{D,i}t + \phi_i) + \sum_i \frac{\kappa_i}{\tau_C} \sin(\omega_{D,i}t + \phi_i), \quad (15)$$

$$S_F = S_0 \left[1 + 2 \frac{\tau_S}{\tau_C} \sum_i \kappa_i \cos(\omega_{D,i}t + \phi_i) \right], \quad (16)$$

where ω_F and ω_0 are the laser angular frequency with and without feedback respectively and S_F and S_0 are the photon densities under similar hypothesis. Equation (15) can be simplified in

$$\omega_F - \omega_0 = \sqrt{1 + \alpha^2} \sum_i \frac{\kappa_i}{\tau_C} \sin(\omega_{D,i}t + \phi_i + \arctan \alpha), \quad (17)$$

while (16) directly provides a simple and easy relationship for the laser emitted power variations that are proportional to the photon density

$$P_F = P_0 \left[1 + \sum_i m_i \cos(\omega_{D,i}t + \phi_i) \right], \quad (18)$$

where m_i represents the modulation indexes relative to the i^{th} particle and is given by:

$$m_i = 2 \frac{\tau_S}{\tau_C} \kappa_i. \quad (19)$$

It shall be noted that despite the Doppler shift $\omega_{D,i}$ is a function of ω_F , in the case of optical feedback in fluids where the low back-scattered power requires a short range of operation (usually tens of millimeters), the changes in laser frequency can be neglected for the calculation of the optical power variations.

To validate the model, the equation (18) has been implemented in MatlabTM for a 1D - distribution of velocities along the optical axis that follows Poiseuille's law for the velocity distribution in a circular duct [33]. The parameters used in the modeling for the laser and the target are: Electric field angular frequency $\omega=2.4 \cdot 10^{15}$ rad/s at $\lambda=785$ nm; Refractive index in the laser cavity $n_C=3.5$; Laser cavity length $L_C=3 \cdot 10^{-4}$ m; External cavity length $L_{ext}=0.1$ m; Reflexion coefficient of the front mirror of the laser $r_2=5\%$; Photon lifetime $\tau_s=10^{-9}$ s. The flow parameters are as follows: the maximum velocity in the $320 \mu\text{m}$ diameter channel is 0.2 m/s, the flow direction makes an angle of 80° with the optical axis. Figure 1 shows the analytical velocity profile. The light absorption in the fluid has been fixed so that the penetration depth is 1 mm. A random phase ϕ_i has been given for each position as originally proposed by Nikolić et al. [34], which takes into account both the phase shift induced by the time of flight in the external cavity and the random phase shift induced by the scattering effect on the particle. Also, for the

sake of understanding the signal spectrum, a white Gaussian noise has been added to the signal through Matlab's rand function.

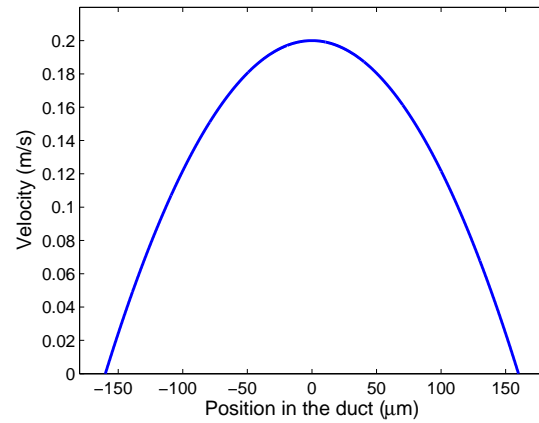


Figure 1. Velocity distribution along the optical axis in the duct. The maximum velocity in the center of the duct is 0.2 m/s and the distribution corresponds to a Poiseuille laminar flow following a parabolic velocity profile. The center of the duct is represented in position $x = 0$.

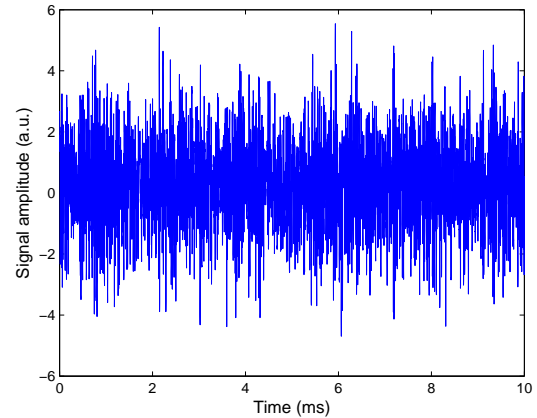


Figure 2. Time domain representation of the OFI signal corresponding to a flow moving inside a $320 \mu\text{m}$ diameter channel at 0.2 m/s.

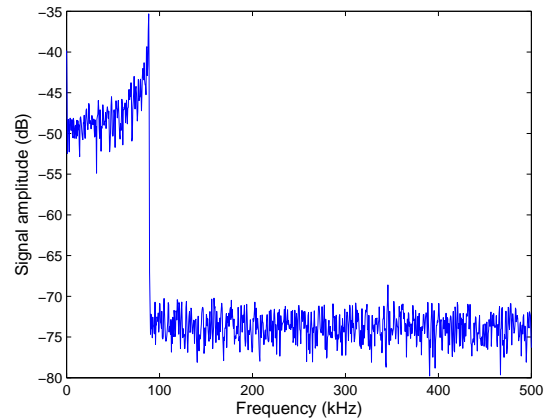


Figure 3. Frequency domain representation of the OFI signal shown in Fig. 2. The fundamental frequency at 88.4 kHz corresponds to the maximum velocity of a flow moving in the center of the channel at 0.2 m/s.

The time domain signal presented in Fig. 2 is clearly not deterministic and the unique manner to obtain the information on the velocity of the fluid is the spectral

analysis. The maximum velocity considering the incident angle and the laser wavelength is expected to produce a Doppler shift of 88.4 kHz, which corresponds roughly to the maximum frequency observed in the distributed spectrum of Fig. 3.

IV. PRACTICAL APPLICATION OF OFI SENSORS: VELOCIMETRY

In OFI based velocimetry (flowmetry), the Doppler spectrum is analyzed to obtain the information regarding the velocity of moving object (particles). The fundamental frequency observed in the power spectral density is directly correlated to the target's velocity. For low concentrated fluids, i.e fluids with few percentage of scattering centers guaranteeing the single scattering regime, the maximum velocity of the flow can be calculated using a simple expression given by:

$$v = \frac{\lambda f_D}{2n \cos \theta} \quad (20)$$

where λ is the laser wavelength, f_D is the Doppler frequency generated by particles, n is the refractive index of the surrounding medium and θ is the angle between the laser axis and the particle direction.

This means that the refractive index of the fluid and the angle between the laser and the velocity vector of the flow need to be known. By controlling these simple parameters, the velocity can be measured non-invasively with resolutions comparable to LVD and OCT systems.

However, the processing of the signal leading to a quantitative measurement of the flow is strongly dependent on the concentration of scatterers in the flow. As a consequence, the spectrum morphology is affected by the multiple scattering leading to multiple Doppler shifts before the photons enter back in the laser cavity. This issue is complicated to address, but from a theory developed by Bonner in 1980 [35], the fundamental frequency can be determined by using the center of gravity of a frequency distribution. The desired frequency is thus determined using the following formulation:

$$f_{ave} = \frac{\int_0^{\infty} f \cdot p(f)}{\int_0^{\infty} p(f)}, \quad (21)$$

where f_{ave} is described by as the average Doppler frequency equal to the ratio of the first order moment (M^1) and the zero order moment (M^0). M^1 is proportional to the average velocity times the number of particles generating Doppler shifts and M^0 is related to both the number of particles generating Doppler shifts as well as to the Doppler shift values [21] [23] [36]. $p(f)$ is the OFI power spectrum obtained as the square module of the Fast Fourier Transform of the signal.

It should be noted that from the average frequency calculated from expression (21) the maximum velocity of the flow

cannot be directly obtained. So, the geometry of the duct should be known to calculate the velocity distribution. For a duct with circular cross-section, $f_D = 2f_{ave}$. In a square cross-section channel, the ratio of the velocities (and corresponding frequencies) is 2.09. For cross-sections with particular geometries, such as rectangular, the relation of the corresponding velocities will depend on the aspect ratio [37].

V. GENERAL OFI ARCHITECTURE

Depending on specific applications, OFI sensors may incorporate different optical components. In some cases, the laser beam spot needs to be very small. This is typical of the measurements realized in microfluidic channels. For example, there are reports of OFI flowmeters based on a dual-lens configuration [26] [27] [38], single lens configuration [22] or lens-free architectures [39]. Here we present a single lens OFI velocimeter that was used in our experiments.

A simplified representation of the system is depicted in Fig. 4. The laser diode is coupled to a lens that focuses the coherent radiation on the target. The assembly is tilted certain angle θ that is generally fixed to obtain the best signal to noise ratio in the OFI signal. The power variations of the laser can be measured directly from the changes in the junction voltage. However, many semiconductor lasers integrate a photodiode in the laser module. In such a case, the detected photo-current is used and amplified by a custom built transimpedance amplifier. In our experiments described further in the text, we have used the amplification of the signal from the photodiode, which is then registered by a data acquisition card.

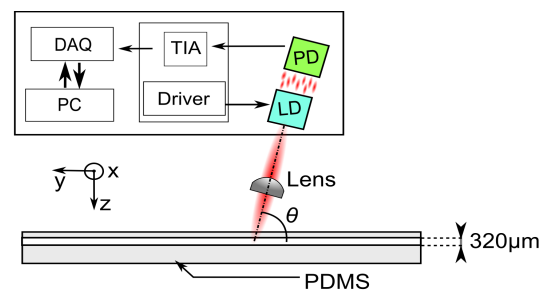


Figure 4. Schematic representation of the OFI sensing system. LD - Laser diode, PD- Photodiode, DRIVER- Laser driving electronics, TIA- Transimpedance amplifier, DAQ- Data acquisition card, PC- Personal computer. The target is here represented by a PDMS-made microfluidic channel in which flow direction is y.

VI. SENSING APPLICATION: PARTICLE DETECTION AND LOCATION

Particle detection in fluids has been subject of great interest in current applications in fluid dynamics and transport phenomena [40]. In this section, we demonstrate the capabilities of the optical feedback interferometry (OFI) sensing technique combined with a proper signal processing for online particle detection in microfluidic devices. The

detection of single suspended particles in a microchannel is a direct application of OFI sensing systems in the single scattering regime produced by the interaction of a laser beam with individual particles acting as scattering centers.

There are previous attempts to use OFI for particle tracking and size estimation [31] [41], but to the best of our knowledge, none of the proposed systems has accomplished an online measurement architecture applied to quality control of fluid flows present in industrial processes or laboratory environments.

We propose in what follows using the OFI signal in a semiconductor laser to characterize flowing particles in a microchannel. The objective behind the proposed methodology is the development of a new optical tool for quality control in chemical, pharmaceutical and biomedical engineering that can be implemented for online inspection of fluids that should supposedly be free of particles. The perturbation of the laser signal is used to trigger an online processing allowing the characterization of a particle flowing across the illuminated volume.

VI.1. Microfluidic channel

The cylindrical polydimethylsiloxane (PDMS) fluidic chip consists of a unique circular-cross section channel with internal diameter of $320 \mu\text{m}$. The PDMS chip was made of silicon elastomer (Sylgard 184) which is mixed with a curing agent mixed at a 10:1 ratio, cured at ambient temperature and cooled for 24 hours. To manufacture the channel inside the PDMS, a $320 \mu\text{m}$ diameter optical fiber was inserted inside the silicon elastomer before curing and pulled out once the mixture cured completely, thus forming a cylindrical duct inside the PDMS.

VI.2. OFI sensor, signal detection and processing

The OFI sensor uses a single lens configuration as depicted in Fig. 4. The laser diode (Thorlabs L785P090, emitting at 785 nm, optical power is 90 mW) is located at twice the focal distance of the focusing lens (Thorlabs C240TME-B, focal length $f = 8 \text{ mm}$). The lens is positioned at distance $2f$ from the microchannel and focused exactly in the middle of the cylindrical duct. The assembly is tilted 80° with respect to the flow direction. The signals of the integrated photodiode with 4096 points were sampled at 500 kHz and acquired using a BNC-2110 National Instruments data acquisition card.

The detection mechanism is described as follows. Light emitted by the laser beam traverses a cylindrical transparent microchannel where a flow of water seeded with some particles is pumped at a constant flow rate. The particles scatter the incident light as they cross the illuminated volume. A small portion of the scattered waves enters in the laser and produces a burst in intensity that is detected by the photodiode.

A typical signal showing the perturbation in the laser due to the optical feedback produced by flowing particles is

presented in Fig. 5. The signal is characterized by a stable amplitude, and the burst with amplitude and frequency modulation corresponds to the interval when a particle interacts with the light.

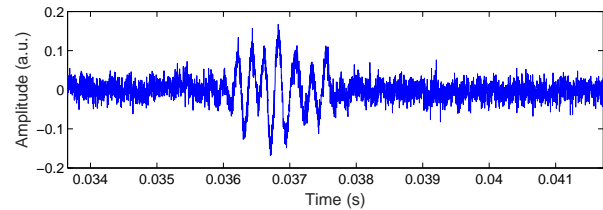


Figure 5. Optical feedback signal showing the characteristic signal and the burst produced by a particle as it passes through the illuminated volume. Peak to peak threshold was 0.2.

The detection mechanism comprises an automated system capable of detecting the difference of amplitude from peak to peak that is higher than a pre-defined threshold adequately selected from the inspection of the raw signal without particles. A custom made LabVIEW™ software was programmed to automatically trigger an instruction and display in the computer screen the signal with the burst. Then, the interval containing the burst is adequately chosen to apply the signal processing.

The signal burst shows a modulation of the laser where interferometric fringes can be easily identified. These fringes contain the information on the particle's kinematic features. A Hilbert Transform (HT) is performed in the smoothed burst interval and the unwrapped phase is normalized and plotted. Thereby, fringes are confirmed by a well-established fringe detection algorithm [42]. The outcome of the processing is depicted in Fig. 6. Fully developed fringes are used to determine the burst interval, represented in between the square points. Depending on the particle size and their position in the channel, the burst time will be longer or shorter in correspondence to their velocity.

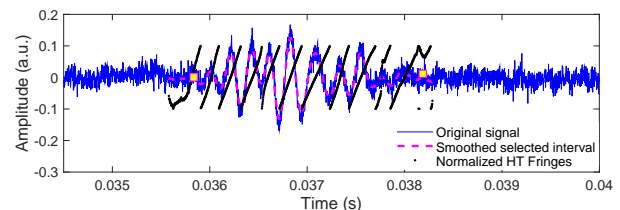


Figure 6. Signal processed to confirm fringes in the burst. White squares indicate the selected beginning and the end of the burst. The Hilbert Transform representation is normalized by 10π to fit the size of the amplitude.

The characteristic frequency of the selected interval is calculated from the power spectral density (PSD) of the autocorrelation of the portion of the signal containing the burst. Figure 7 shows the power spectrums corresponding to the segment of the burst depicted in Fig. 6 and to its autocorrelation. Using the frequency corresponding to the maximum in the spectrum, selected either from the Fast Fourier Transform (FFT) of the raw burst or from its autocorrelation, the velocity of the particle can be easily determined using the expression (20). The convenience of

calculating the PSD from the autocorrelation lies on the fact that it allows the amplification of the power spectrum, which is useful in those cases where very low scattered light enters in the laser.

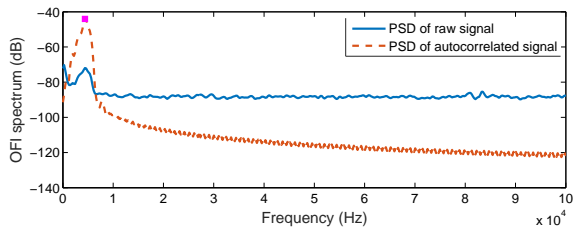


Figure 7. Signal spectrum calculated from the fast Fourier transform and from the autocorrelation of the signal. Both maximums hold the same Doppler frequency. The square is used to represent the frequency of the maximum correlated to the velocity of particles flowing inside the PDMS channel.

VI.3. Particle detection and location experiment

The optical feedback system was tested with the microparticles and the full methodology was applied using an online system customized in LabVIEW™. Three different spherical microparticles are used in this experimental work: iM30K and S22 glass particles from 3M™ and polystyrene particles PS-R-4.9 from Microparticles GmbH. A solution containing 100 mL of demineralized water is prepared and 0.001 % of particles of each kind (determined by mass) are merged in the water. Every dilution is prepared with one type of particles at the time. A flow-controlled syringe pump (Harvard Apparatus Pico 11 Plus) is used to introduce the seeded flow in the channel at 20 $\mu\text{L}/\text{min}$. For this flow rate, the analytical flow profile can be easily determined with the simple equation of Poiseuille flows given by:

$$v(r) = v_{max} \left(1 - \left[\frac{r}{R} \right]^2 \right), \quad (22)$$

where $R = 160 \mu\text{m}$ is the radius of the circular cross section of the flowchannel, r is the distance from the wall to the center of the cylinder and v_{max} is the velocity in the center of the channel. In the case of ducts with circular cross sections, $v_{max} = 2Q/A$ where Q is the volumetric flow rate and A is the cross section surface.

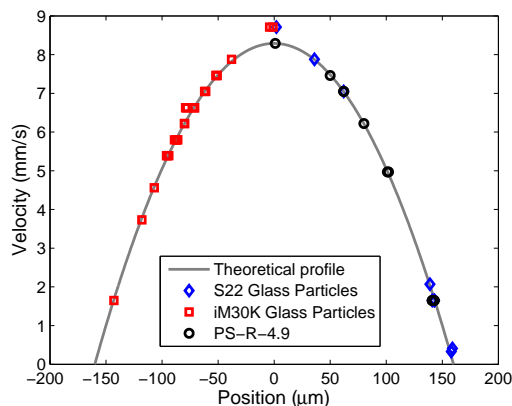


Figure 8. Particles location inside the microchannel. Positions are given with respect to the center of the channel. The theoretical profile is calculated from equation 22.

Figure 8 shows the measurements performed with different microparticles during 10 minutes. The flowing particles are located in terms of distance with respect to the center of the channel. It should be noted that the method presented here enables the particle location, but does not provide an efficient way to discriminate if the particles passed above or below the channel center.

As evidenced by these results, the developed methodology enables the location of flowing particles in microfluidic devices, thus opening potential applications of optical feedback interferometry in the analysis of fluidic systems at the microscale for control and monitoring systems. The analysis presented here, may be extended to biological fluids where cells could be interrogated in small vessels.

VII. SENSING APPLICATION: NON-STEADY FLOW VELOCITY MEASUREMENT

Another application where OFI sensors can perform valuable and useful measurements is the analysis of unsteady flows. This is particularly interesting for biomedical and chemical fields where fluids are subject to periodic forcing. One of the examples is the heart beat in arteries. In most cases, the local velocity of the flow is a major interest. For the case of multiple scattering, the weighted moment presented earlier in the main text provides the quantitative information of the average frequency to further determine the average velocity of a particular flow.

VII.1. Unsteady flow assessment

The infrared laser OFI sensor described in the previous section was tested to analyze unsteady flows in a millifluidic configuration. The system is presented in Fig. 9.

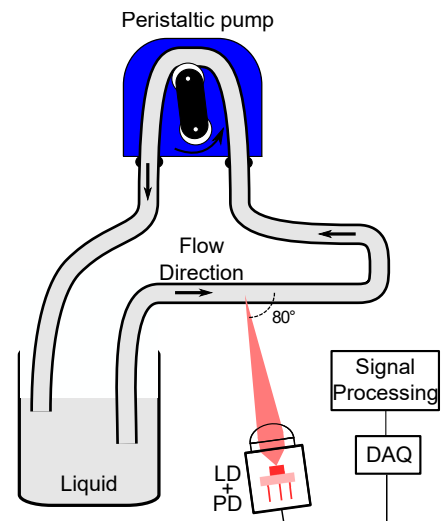


Figure 9. OFI system for non-steady flow velocity measurement. LD- Laser Diode, PD- Photo-diode, DAQ- Data Acquisition Card; Liquid is full-cream milk diluted in water at 79.75 %.

Note that the flow direction is intentionally drawn as going towards the laser. This scheme does not affect the OFI

measurement. The sensor is again tilted 80° with respect to the cylindrical transparent tube. We interrogate continuously the flow of a two-pressing-members peristaltic pump (Seko PR1) and reconstruct the periodicity of the pumped fluid. A solution of full-cream milk diluted in water at 79.75% is used in this experiment. The pump was chosen so that its technical features are unknown, and the flow rate is externally driven by a potentiometer without controlling quantitatively the pumping rate. Signals were sampled at 500 kHz and each contains 4096 points averaged over ten consecutive measurements. The experimental data is registered in a computer with a National Instruments Data Acquisition Card (USB-6361).

Figures 10 to 12 show the reconstructed measured flow during 30 s for three arbitrary positions of the pump's potentiometer. As can be easily appreciated, the continuous processing of the OFI signal enables the direct measurement of the non-steady flow and the reconstruction of its periodicity in time. This is especially important in those cases where the fluid flows in close liquid-filled circuits. In such circuits, once the tube is filled there is no way to know from simple observation if the fluid is moving or not, thus an interrogation with a non-destructive method is necessary.

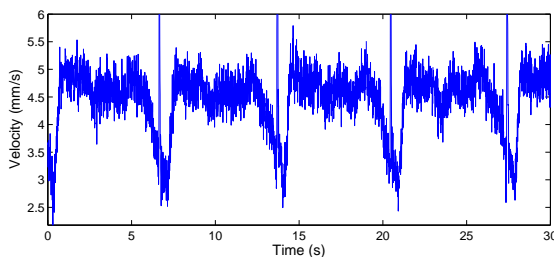


Figure 10. Unsteady flow velocity measured during 30 seconds. Position of the potentiometer is 1.

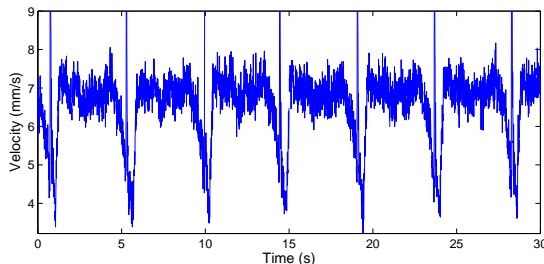


Figure 11. Unsteady flow velocity measured during 30 seconds. Position of the potentiometer is 4.

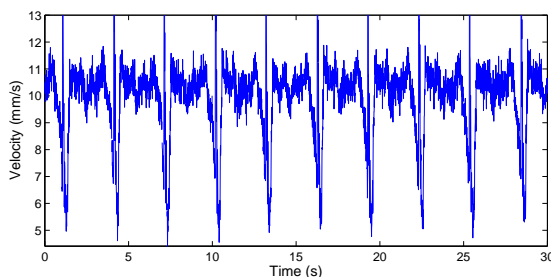


Figure 12. Unsteady flow velocity measured during 30 seconds. Position of the potentiometer is 7.

The results presented in Figures 10 to 12 demonstrate that optical feedback interferometry sensors may be well-suited to interrogate flows in biomedical scenarios, being the measurement of heart beat in arteries a potential implementation. Other fields related to rheology and transport phenomena in chemical engineering may find benefit as well.

VIII. SENSING APPLICATION: BLOOD PERFUSION ASSESSMENT

One of the fields related to biomedical studies that may find a powerful tool in optical feedback interferometry sensors is the microvascular research. Indeed, OFI systems could be utilized in the analysis of perfusion in skin to generate quantitative information related to malignant tissue or microcirculation associated to tissue irrigation.

The analysis of this new environment requires to adapt the processing to this particular situation. Blood flow in skin is not necessarily straight and therefore the velocity vector necessary to correlate the detected frequency to the velocity is unknown. However, using the moment zero present in the denominator of equation (21) provides a parametric quantification of the flow. We present in this section a demonstrative *in-vivo* experiment for quantifying the perfusion in skin using the OFI signal.

VIII.1. *In-vivo* experiment in skin

The experiment consist on coupling an optical feedback interferometry sensor to a scanning system and calculating the zero moment for every position in the scan. Since the calculation of the moment zero is an integration of the spectrum, the outcome of the processing will indicate a different value for a scanned zone with microcirculation associated with respect to a zone with non-biological material. To this end, we scanned a portion of a finger passing through a plastic tape. Figure 13 presents the real set-up conditions, where the finger is pointed with the OFI sensor and the laser scans 100 points along 10 mm in the vertical direction, thus passing from a zone with perfusion flow to the taped zone and then to a new portion of the skin. The quantifier parameter moment zero is expected to decrease in the zone occupied by the tape as it does not contribute to the OFI signal due to the absence of scattering centers.

The OFI sensor used in this experiment is composed of a semiconductor laser (Hitachi HL7451G) emitting at 785 nm and driven by an injection current of 100 mA which is coupled to a plano-convex lens (Thorlabs LA1951-B, focal length $f = 25.4$ mm). The sensor is tilted 70° with respect to the target. A National Instruments BNC-2110 data acquisition card is used to record OFI signals containing 8192 points, sampled at 500 kHz and every recorded data corresponds to ten continuously averaged power spectral densities of the raw signals.

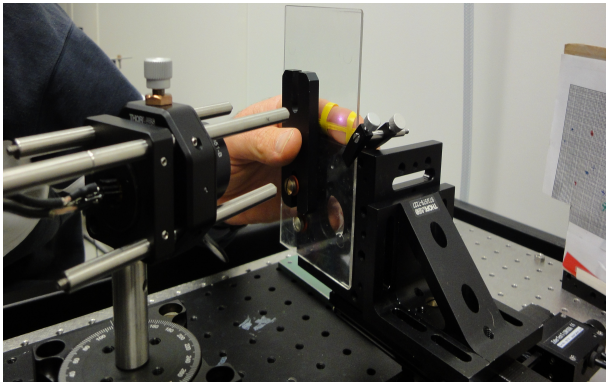


Figure 13. Optical feedback interferometry sensor coupled to a scanning system for quantifying the perfusion flow in skin. The plastic tape is added to scan a zone without microcirculation associated.

The results of the scan are presented in Fig. 14. The area covered by the tape is represented by an arrow. The scanned line indicates that the OFI signal is higher in the zone where the laser points directly to the skin and it decreases when it enters in contact with a zone without scattering centers. OFI sensing in skin can be performed to interrogate blood perfusion within a few mm deep in the skin. However, the sensor should be adequately adapted according to specific purposes and the laser and optical parameters should be carefully optimized in terms of optical power and light collection with the lens to guarantee an efficient measurement with an OFI architecture.

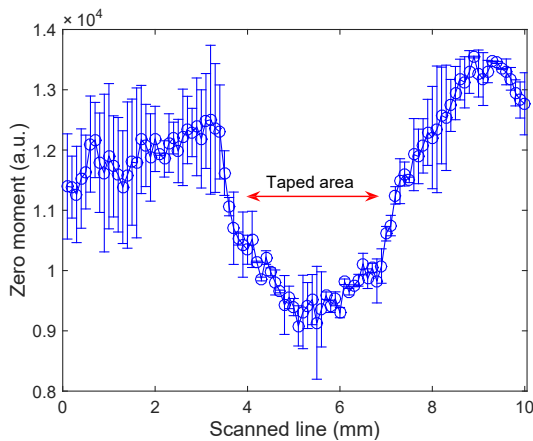


Figure 14. Zero moment calculated from the OFI signal for a scanned line in the finger, where the laser passes from the skin to the plastic tape. Open circles indicate the mean value averaged over 4 consecutive scans and the errorbars indicate the standard deviation associated to these scans.

OFI based sensing provides then an alternative way to measure perfusion in skin, thus its implementation in medical procedures is direct and suitable. The methodology presented here may be well-suited for microvascular research. Other potential applications can be assimilated for the study of wounds, scars and keloids.

IX. CONCLUSIONS

We presented the fundamentals of the Optical Feedback Interferometry sensing technique in the frame of flowmetry.

A model derived from the theoretical approximation based upon the Lang and Kobayashi rate equations is presented and tested in a flow inside a microfluidic channel. We presented some potential applications of this technique in fluidic systems that may find relevance in chemical and biomedical engineering.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the French Embassy in Havana that partially funded the PhD studies of the first author in Toulouse, France.

REFERENCES

- [1] T. Taimre, M. Nikolić, K. Bertling, Y. L. Lim, T. Bosch and A. D. Rakić. *Adv. Opt. Photon.* 7, 570 (2015).
- [2] J. Perchoux, A. Quotb, R. Atashkhouei, F. J. Azcona, E. E. Ramírez-Miquet, O. Bernal, A. Jha, A. Luna-Arriaga, C. Yanez, J. Caum, T. Bosch and S. Royo. *Sensors* 16, 694 (2016).
- [3] J. Li, H. Niu and Y. Niu. *Opt. Eng.* 56, 050901 (2017).
- [4] S. Ottonelli, M. Dabbicco, F. De Lucia, M. di Vietro and G. Scamarcio. *Sensors* 9, 3527 (2009).
- [5] U. Zabit, R. Atashkhouei, T. Bosch, S. Royo, F. Bony and A. D. Rakić. *Opt. Lett.* 35, 1278 (2010).
- [6] C. Bes, G. Plantier and T. Bosch. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 55, 1101 (2006).
- [7] L. Scalise, Y. Yu, G. Giuliani, G. Plantier and T. Bosch. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 53, 223 (2004).
- [8] F. Gouaux, N. Servagent and T. Bosch. *Appl. Opt.* 37, 6684 (1998).
- [9] K. Bertling, J. Perchoux, T. Taimre, R. Malkin, D. Robert, A. D. Rakić and T. Bosch. *Opt. Express* 22, 30346 (2014).
- [10] R. Kliese, Y. L. Lim, T. Bosch and A. D. Rakić. *Opt. Lett.* 35, 814 (2010).
- [11] P. G. R. King and G. J. Steward. *New Sci.* 17, 180 (1963).
- [12] P. G. R. King and G. J. Steward (1968). U.S. Patent 3409370.
- [13] N. , G. Mourat, F. Gouaux and T. Bosch. *Proc. of SPIE* 3479, 76-83 (1998).
- [14] M. Rudd. *J. Sci. Instrum.* 1, 723 (1968).
- [15] T. E. Honeycutt and W. Otto. *IEEE J. Quantum Electron.* 8, 91-92 (1972).
- [16] A. Seko, Y. Mitsuhashi, T. Morikawa, J. Shimada and K. Sakurai. *Appl. Phys. Lett.* 27, 140 (1975).
- [17] S. Donati, *J. Appl. Phys.* 49, 495 (1978).
- [18] R. Lang and K. Kobayashi. *IEEE J. Quantum Electron.* QE-16, 347 (1980).
- [19] S. Shinohara, A. Mochizuki, H. Yoshida and M. Sumi. *Appl. Opt.* 25, 1417 (1986).
- [20] M. H. Koelink, M. Slot, F. F. M. de Mul, J. Greve, R. Graaff, A. C. M. Dassel and J.G. Aarnoudse. *Appl. Opt.* 31, 3401 (1992).
- [21] F. F. M. de Mul, M. H. Koelink, A. L. Weijers, J. Greve, J. G. Aarnoudse, R. Graaff and A. C. M. Dassel. *Appl. Opt.* 31, 5844 (1992).

- [22] S. K. Özdemir, I. Ohno and S. Shinohara. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 57, 355 (2008).
- [23] F. F. M. de Mul, M. H. Koelink, A. L. Weijers, J. Greve, J.G. Aarnoudse, R. Graaff and A. C. M.Dassel. *IEEE Trans. Biomed. Eng.* 40, 208 (1993).
- [24] E. Figueiras, R. Oliveira, C. F. Lourenço, R. Campos, A. Humeau-Heurtier, R. M. Barbosa, J. Laranjinha, L. F. R. Ferreira and F. F. M. de Mul. *Med. Biol. Eng. Comput.* 51, 103 (2013).
- [25] M. Norgia, A. Magnani, D. Melchionni and A. Pesatori. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 64, 2113 (2015).
- [26] L. Campagnolo, M. Nikolić, J. Perchoux, Y. L. Lim, K. Bertling, K. Loubière, L. Prat, A. D. Rakić, T. Bosch. *Microfluid. Nanofluid.* 14, 113 (2013).
- [27] E. E. Ramírez-Miquet, J. Perchoux, K. Loubière, C. Tronche, L. Prat and O. Sotolongo-Costa. *Sensors* 16, 1233 (2016).
- [28] M. Nikolić, E. Hicks, Y. L. Lim, K. Bertling and A. D. Rakić. *Appl. Opt.* 52, 8128 (2013).
- [29] K. Petermann, *Laser diode modulation and noise.* (Kluwer Academic Publishers, Tokyo, 1991).
- [30] D. M. Kane and K. A. Shore. *Unlocking Dynamical Diversity: Optical feedback effects on semiconductor lasers* (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2005).
- [31] C. Zakian, M. Dickinson and T. King, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 7, S445 (2005).
- [32] Y. Zhao, J. Perchoux, L. Campagnolo, T. Camps, R. Atashkhoeei and V. Bardinal. *Opt. Express* 24, 23849 (2016).
- [33] C. Riva, B. Ross and G. B. Benedek. *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.* 11, 936 (1972).
- [34] M. Nikolić, T. Taimre, J. R. Tucker, Y. L. Lim, K. Bertling and A. D. Rakić. *Electron. Lett.* 50, 1380 (2014).
- [35] R. Bonner and R. Nossal. *Appl. Opt.* 20, 2097 (1981).
- [36] M. Norgia, A. Pesatori and L. Rovati. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 59, 1233 (2010).
- [37] E. P. Pérez, L. R. Carrocci, J. A. de Carvalho Jr. and J. M. Neto. In *Crescendo. Ingeniería.* 3, 52 (2016).
- [38] M. Norgia, A. Pesatori and L. Rovati. *IEEE Sensors J.* 12, 552 (2012).
- [39] M. Norgia, A. Pesatori and S. Donati. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 65, 1478 (2016).
- [40] C. G. Ebeling, A. Meiri, J. Matineau, Z. Zalevsky, J. M. Gerton and R. Menon. *Nanoscale* 7, 10430 (2015).
- [41] S. Sudo, Y. Miyasaka, K. Nemoto, K. Kamikariya and K. Otsuka. *Opt. Express* 15, 8135 (2007).
- [42] A. L. Arriaga, F. Bony and T. Bosch. *App. Opt.* 53, 6954 (2014).

PEROVSKITE SOLAR CELLS: A BRIEF INTRODUCTION AND SOME REMARKS

CELDA SOLARES DE PEROVSKITAS: UNA BREVE INTRODUCCIÓN Y ALGUNAS CONSIDERACIONES

OSBEL ALMORA^{a†}, L. VAILLANT-ROCA^b AND GERMÀ GARCIA-BELMONTE^a

a) Institute of Advanced Materials (INAM), Universitat Jaume I, 12006 Castelló, Spain; oalmora89@gmail.com[†]

b) Photovoltaic Research group, ENERMAT Division, Institute of Materials Science and Technology (IMRE) and Faculty of Physics, University of Havana, Cuba

[†] corresponding author

Recibido 8/5/2017; Aceptado 5/6/2017

The spectacular and unprecedented rise of so-called perovskite solar cells (PSCs) in conversion efficiency with low-cost manufacturing processes has grabbed the attention of the scientific community in the field of photovoltaics during the last four years. The inclusion of perovskite type absorber materials, typically $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, has been the key factor for the development of this emerging technology that has created great of expectations. However, many poorly understood aspects of its operating modes still need convincing explanations. This paper provides a brief introduction to the structure, materials and characteristics of PSCs. In addition, some remarks about the stability of these devices are provided and the state-of-the-art of several subjects of interest is discussed, such as the hysteresis phenomenon of current-voltage curves.

El espectacular y sin precedentes ascenso de las llamadas celdas solares de perovskitas (PSCs, por sus siglas en inglés) en cuanto a eficiencia de conversión con procesos de fabricación de bajo presupuesto ha acaparado la atención de la comunidad científica en el campo de la fotovoltaica en los últimos cuatro años. La inclusión de materiales absorbentes tipo perovskita, típicamente el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, ha sido el factor clave para el desarrollo de esta tecnología emergente con la que se tienen muchas perspectivas. Sin embargo, no son pocos los aspectos de su funcionamiento que aún faltan por comprender. En este trabajo se brinda una breve introducción a la estructura, materiales y características de las PSCs. Además se comenta especialmente acerca de la estabilidad de estos dispositivos y se discuten varios temas de interés como el fenómeno de la histéresis de las curvas corriente-voltaje.

PACS: Efficiency and performance of solar cells, 88.40.hj; Organic-inorganic hybrid nanostructures, 81.07.Pr; Semiconductors thin films, 73.61.Jc; Reviews, 01.30.Rr.

I. INTRODUCTION

Photovoltaic (PV) technologies has received an incremental attention during the last decades as one of the most feasible options for humankind future sustainable development. In fact, it has been recently suggested [1] that PVs will account for 35% of the additional electricity generation capacity installed globally by 2040. Nowadays, the current largest contributor to Si module price now comes from cell encapsulation [1]. Nevertheless, despite the manufacturing optimization, the fabrication process is still complex and expensive. Furthermore, it was only recently when a power conversion efficiency (PCE) of 26% was achieved for Si cells [2] from a theoretical limit around 29% [3].

Aiming at the reduction of costs and enhance versatility, newer technologies have been developed such as typical CdTe and CIGS thin film solar cells [4] or the so called emerging technologies, for instance, dye-sensitized solar cells (DSSCs) [5] and organic solar cells [6]. Nevertheless, possibly the most recent and promising PV devices are the denominated perovskite solar cells (PSCs), that in about four years have already achieved PCE larger than 22% for laboratory cells [2] with a theoretical limit evaluated at 31% [7]. These results match the current record for CdTe thin films solar cells, the second technology in the market and

the one with lower manufacturing costs, which make the PV community believe in a prompt overpassing by PSCs. This is also endorsed by several potential applications such as: building integration in windows with transparency and/or colors, flexibility and high efficiency in tandem configuration assembly silicon technology.

The perovskites is the denomination of a wide family of materials with the general formula ABX_3 and the crystal structure of the mineral perovskite, the calcium titanate (CaTiO_3). Figure 1 illustrate such structure where the A cation is coordinated with twelve X ions and the B cation with six. Thus, the A cation is normally found to be somewhat larger than the B cation [8]. Several properties have been found for these materials for many years, e.g. ferroelectric, piezoelectric, ferromagnetic, antiferromagnetic, thermoelectric, insulating, semiconducting, conducting, superconducting and catalyst [9]. However, it was not until 2006 when PV application was first reported by Miyasaka and co-workers for devices with methylammonium lead halide perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_3, \text{Br}_3)$ as absorber material, proving less than 1% of PCE for all solid-state cells [10]. These first works and further optimizations by Park and co-workers [11] resulted in the "perovskite phenomena" trigger when in 2012 up to 10% efficiency $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [12] and mixed halide $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ [13] based solid-state devices were

obtained.

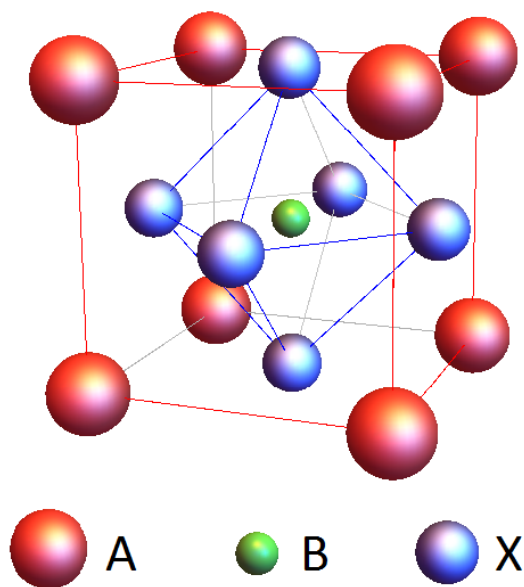


Figure 1. Generic perovskite ABX_3 crystal unit cell structure. In most typical PSCs A is the organic cation CH_3NH_3 , B is the metallic cation Pb and X is the halide anion (I, Cl, Br or mixed).

In the present work a first approach survey on the structure, materials and characteristics of PSCs is provided. Consequently, especial attention is paid here to the issue of performance stabilization, which currently centers the most of attention among researchers in the field. Moreover, regarding the mechanisms behind the device operation, a discussion on the anomalous phenomenon of hysteresis in the current density-voltage ($J - V$) curve is presented, as well as its relation with other behaviors such as the low frequency capacitance [14] and the slow electrical material response under light irradiation [15]. Note that the manuscript is also intended to guide the readers throughout a selection of recent high impact original papers and review articles, as well as provide them with handy experimental data.

II. STRUCTURE OF PSCs

The PSCs structure basically consists in a light harvesting perovskite sandwiched between electrons and holes selective contacts. Several materials has been reported [16], however probably the most successful and extensively studied arrangement is that showed in Figure 2 where on top of the fluorine-doped tin oxide (FTO)/glass substrate the TiO_2 layer is grown, then the $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite and later the spiro-OMeTAD. The metallic electrodes are often made of gold in order to achieve better connections with the load (R_{Load}), despite other non-precious metals has been also explored [17]. Thus, in this *regular* structure the light crosses the substrate throughout the glass and the transparent conducting oxide (TCO), then first through the electron-transport material (ETM) to be absorbed at the perovskite, the hole-transport material (HTM) being afterward in the light path.

In some devices, variations in the *regular* structure have been considered as the ETM (or HTM) free PSCs and the HTM free PSCs. Particularly pointed by Meng et al. [18], another important configuration is the *inverted*, where in the same light path direction the sequence of layers is *glass/TCO/HTM/perovskite/ETM/counter-electrode* [19]. In the review by Zhou et al. [20] the characteristics of all of these architectures are systematically analyzed.

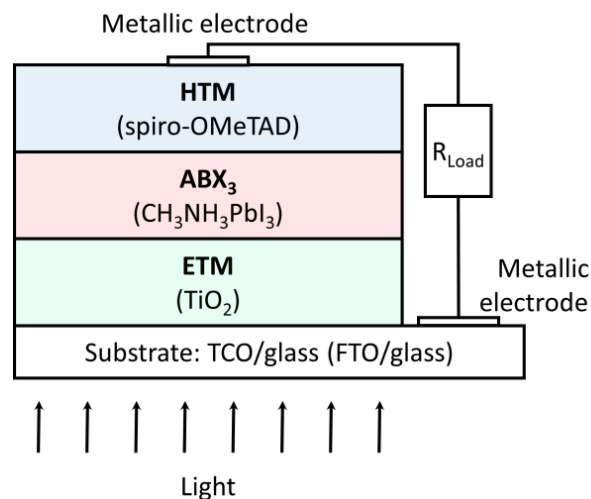


Figure 2. PSCs most typical (*regular*) structure.

II.1. The electron transport material

As indicated in Figure 2, the role of ETM is usually played by the TiO_2 . This material is transparent to visible light, has low absorption and high refractive index (e.g. at $\lambda = 550$ nm the refractive index and the extinction coefficient are respectively $n = 2.54$ and $k < 10^{-4}$) [21] and it mainly occurs in three crystalline polymorphs: rutile (tetragonal), anatase (tetragonal), and brookite (orthorhombic). The rutile bulk phase is thermodynamically the most stable while anatase is the most interesting for use in high surface area photocatalytic and PV devices [22]. The anatase TiO_2 is an indirect bandgap semiconductor that presents intrinsic n-type conductivity [23]. The nature of this conductivity comes from oxygen vacancies and/or titanium interstitials and can be improved by the incorporation of shallow donor impurities (e.g., Nb, F, and H) [24]. For the donor carrier density of the order of 10^{18} cm^{-3} has been reported [25, 26] and, interestingly, it has being pointed that the distribution of these donors levels in the TiO_2 follows an exponential density of states (DOS) bellow the conduction band [27, 28].

Importantly, the layers of TiO_2 for PV applications can be grown by many low cost techniques (e.g. spin coating and spray pyrolysis [23]) obtaining crystalline films as well as nanostructured coatings (e.g. nanotubes, nanosheets, nanorods and nanofibers [29, 30]) on top of the FTO. The work by He et al. [31] comments on several TiO_2 nanostructures for PSCs, despite that in regular structure it is presented in two main configurations: (i) as a flat compact layer and (ii) as

a mesoporous scaffold deposited on top of a planar compact film.

Among the different alternatives as ETM some examples can be mentioned: Al_2O_3 [32–34], SnO_2 [35–37], ZnO [38–41], ZrO_2 [42,43] and carbon/graphene derivatives [44–46]. About the latter, the works by Acik & Darling [44] and Covallini & Delgado [46] are illustrative.

Nonetheless, particular attention is paid here to the fullerene derivative PCBM, extensively used in organic solar cells (OSCs) [47] and typically employed as n-type electrode for the devices with inverted configuration. In its two flavours, the [6,6]-phenyl-C-61-butiric acid methyl ester (PC_{60}BM) and the [6,6]-phenyl-C-71-butiric acid methyl ester (PC_{70}BM), the PCBM film is deposited on top of the perovskite layer constituting the interface with the counter electrode. For this materials it is known that the relatively low electron mobility and relatively big size molecules influences the charge transporting and phase separation. Anyway, the optimization of the electron's selective extraction is currently a priority via the development of new materials and/or by modifying and/or mixing the already known ones. In connection to it, we list the review by Yang et al. [48].

II.2. The hole transport material

The characteristic HTM that is deposited above the perovskite in the regular configured PSCs is the 2,2'(7,7')-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenyl - amine)9,9' - spiro-bifluorene, earlier referred as spiro-OMeTAD (see Figure 2). This organic semiconductor has been extensively studied due to its applications as HTM in solid-state DSSCs [49]. In its pristine state, spiro-OMeTAD presents low intrinsic hole-mobility and -conductivity that has been found to increment the cell series resistance. Consequently the material needs to be p-doped to increase the charge carrier density. This occurs naturally during exposure to oxygen and light (so-called photodoping), nevertheless, several chemical dopants have been investigated to controllably oxidize the material [50,51].

Alternatively, among those used as hole-selective contacts, most of the reported materials are organics or hybrid compounds, as summarized by Calió et al. [52]. As inorganic HTMs we list here CuSCN [53,54], CuO_x [55], NiO_x [41,56] MoO_x [57] and VO_x [58], being CuO_x the one with best reported PCE, as highlighted in the survey by Rajeswari et al. [59].

At this point we once more emphasize on the predominant HTM in the PSCs with inverted structure: the poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) doped with poly(4-styrenesulfonate) (PSS). The PEDOT:PSS is an oxidized electro-chemically stable conjugated polymer that has been extensively investigated given its applications in OSCs and light-emitting devices (p-LEDs) [60]. Its characteristic moderate transparency [60–62], that increases with polarization [63], allows to deposit it on top of the surface of indium tin oxide (ITO) letting the light pass for

being absorbed at the perovskite, that is the next layer to be deposited in the inverted configuration.

II.3. The light harvesting material

Among perovskites it seems that the presence of halides is required when seeking PV applications, as pointed by Li et al. [64], and until now it is $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (referred as MAPbI_3 in the next) the most representative in this field. As systematically described by Stoumpos et al. [65], in its high temperature α cubic phase, the methyl ammonium organic cation CH_3NH_3^+ (MA) is A in the perovskite general formula while the lead and the halogen are B and X, respectively (see Figure 1).

The MAPbI_3 has been found to be a direct band-gap semiconductor [19,66,67] with high absorption coefficient ($10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ in the visible range) [68,69] and large carrier mobility ($\mu = 10^2 - 10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [65,69]. The deposition of the material follows easy solution-based fabrication processes, e.g. dip and spin coating [68,70], and the layers can be obtained with good crystalline quality and at relatively high reaction rates, even when processed at low temperatures.

Importantly, the electrical intrinsic conductivity of MAPbI_3 can be modified from p-type to n-type by controlling growth conditions, i.e. by managing the concentration of donor or acceptor shallow defects [71]. Calculated transition energy levels of MAPbI_3 point defects in the literature [72,74] have shown as dominant shallow levels close the valence band edge: the vacancies of lead (V_{Pb}) and methyl ammonium (V_{MA}) and the antisite substitution of MA in a lead site (MA_{Pb}). On the other hand, the shallow levels near the conduction band bottom are the iodine vacancies (V_{I}) and interstitial methyl ammoniums (MA_{I}). Other deep energy levels in the bandgap stand as Shockley-Read-Hall non-radiative recombination centers, which reduce minority carrier lifetimes, and therefore the open circuit voltage (V_{OC}) [75]; e.g. the donors interstitial leads (Pb_{I}) and leads in iodine sites (Pb_{I}), and the acceptors iodines in methyl ammonium (MA) and lead (I_{Pb}) sites.

The tunable conductivity character of MAPbI_3 has produced a significant scattering in the representation of the energy band diagram of PSCs. In this context many studies have determined the work function of the different constituent layers via photoelectron spectroscopy and/or the measurement of the contact potential difference at the interfaces by using Kelvin probe force microscopy [27]. As result, and only citing a few examples, several works [71,76–78] report that a p-n-n+ junction is formed by the p-HTM and the both n-type ETM and MAPbI_3 , considering the depletion region towards the perovskite/HTM interface. Some other authors [26,71,79,80] have found a p-p-n junction considering a p-type MAPbI_3 with the consequent space charge region towards the perovskite/ETM interface. And a third group of publications [6,81,82] supports that a p-i-n junction, with intrinsic MAPbI_3 , takes place in some PSCs. Anyway, it is clear that the fabrication procedure and the

interface engineering directly affects the conductivity, e.g. in the study by Wang et al. [83] a quantification of this effect with respect to the precursors concentration and the thermal annealing is made. The three possible situations for the band diagram in equilibrium short circuit condition are presented in the Figure 3.

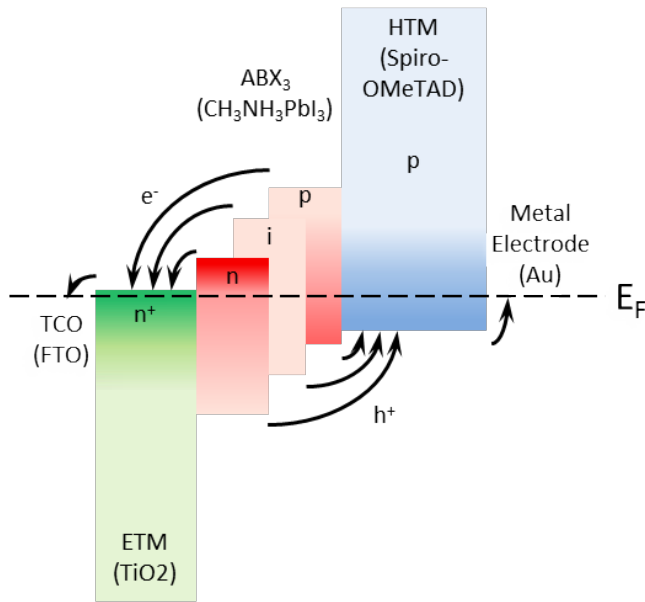


Figure 3. Representative PSCs energy band diagram in equilibrium short circuit condition. The different conductivity types found for MAPbI₃ are displayed with its respective charge separation paths. No band bending nor dipole layers were considered and only the band-gaps (color squares height) are scaled in an approximate alignment with the Fermi level (E_F).

Remarkably, an early work by Noh et al. [84] demonstrated the fabrication of colorful PSCs via band-gap tuning. Subsequently, new investigations on tunable structural color [85, 86] and neutral-colored devices [87, 88] have come out. These are important contributions towards building

applications, such as in replacing windows, roofs, and even walls. Regarding the general performance, and as pointed in the early work by Yin et al. [89], the two other most characteristic perovskites are the hybrid halide CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x and the formamidinium (FA) cation composed HC(NH₂)₂PbI₃ [90]. About the former, the chlorine incorporation has been found to mainly improve the carrier transport across the heterojunction interfaces [91] while in FAPbI₃ based devices a broader absorption toward the infrared region [92] has been obtained. In this sense, the bandgap engineering is a clear pathway for augmenting PCE; for instance, band-gaps of have been reported [93, 94] by using tin compounds like MASn_xPb_{1-x}I₃ and MASnI₃, which is within the ideally optimal band-bap range (1.1 – 1.4 eV) for a single-junction device [95].

Furthermore, the development of lead-free PSCs is another crucial issue aiming at avoiding the risks due to the toxicity of Pb. Here three important alternatives can be highlighted as the most promising: (i) tin-based perovskites and (ii) antimony- and bismuth-based perovskites [96]. The use of ASnX₃ compounds has demonstrated improvement in stability and theoretical studies point out that an absorption coefficient similar to that of MAPbI₃ can be obtained. The Sb⁻ and Rb-based perovskites, on the other hand, has been proposed for high-bandgap PV application. A recent review by Shi et al. [97] deals with these subject.

Supplementing the above discussions and as a handy tool for practical use in the modeling and general comprehension of PSCs, the Table 1 present a summary of experimental parameters for the set of materials often used in this kind of devices.

Closing this section we recommend the work of Habibi et al. [134] for considering the fabrication and optimization of the absorber materials. Also the paper by Xinzhe et al. [135], that summarizes the recent progress in the synthesis of low-dimensional perovskites.

Table 1. Some experimental reports from literature on bandgap energy E_g , work function Φ , electron affinity χ_n and room temperature dielectric constant ϵ_r for several materials typically used in PSCs. Here Φ and χ_n are given in absolute values with respect to the vacuum level.

Materials	Role	E_g	Φ	χ_n	ϵ_r
		eV <i>ref.</i>	eV <i>ref.</i>	eV <i>ref.</i>	- <i>ref.</i>
FTO	TCO	4.0 – 4.5 [98,99]	4.4 – 5.0 [100,101]	5.6 [100]	3.7 [99]
ITO		3.5 – 4.0 [102,103]	4.4 – 4.8 [101,102,104]	4.1-4.5 [103]	4.0 [105]
TiO ₂	ETM	3.2 [23]	3.7 – 4.2 [76,106]	3.6-4.1 [23,76]	18-22 [26]
PCBM		2.1 [107]	4.4 – 5.0 [108,109]	2.7-4.2 [110,111]*	3.4-3.9 [112,113]
Spiro-OMeTAD	HTM	3.0 – 3.6 [4,50]	3.9 – 5.2 [114,115]	2.11 [4]*	3.0 [116]
PEDOT		1.5 – 2.1 [61,117]	4.9-5.3 [115,118,119]	2.7-3.0 [117,120]*	3.5 [121]
MAPbI ₃	Light Absorber	1.51 – 1.61 [65,67]	- -	3.9-4.8 [122,123]	22-35 [19,124,125]
MAPbI _{3-x} Cl _x		1.57 – 1.74 [126,127]	- -	3.9 [123]	18-29 [125,128]
FAPbI ₃		1.48 – 1.52 [19,65,127]	- -	4.2 [129,130]	47-49 [130,131]
A_g	Metal	- -	4.8 – 5.2 [81,132,133]	- -	- -
A_H	Contacts	- -	4.3-4.4 [81,132,133]	- -	- -

*Measurements made via cyclic voltammetry where a correction of LUMO relative to the vacuum level (-4.44 eV) is considered for the electrochemical scale.

III. DEGRADATION AND STABILITY OF PSCs

Early structural studies by Stoumpos et al. [65] stated that although MAPbI₃ is stable in air for months, meaning that its bulk properties are retained, an important surface effect take place given that it is affected by humidity and lose their crystalline luster after a couple of weeks. MAPbI₃ degradation in humid air proceeds by two competing reactions: (i) the generation of a MAPbI₃ hydrate phase by H₂O incorporation and (ii) the PbI₂ formation by the desorption of CH₃NH₃I species [136]. Subsequently, loss of CH₃NH₃⁺ and I⁻ species and decomposition into PbCO₃, Pb(OH)₂, and PbO take place [137]. Illustratively, Noh et al. [84] reported an exposition to relative humidity of 55 % during 24 hours at room temperature as critical for the MAPbI₃ stability, which could be observed by an abrupt drop of more than the half of the performance efficiency in devices and a remarkable color change from dark brown to yellow. This feature can be observed in Figure 4.

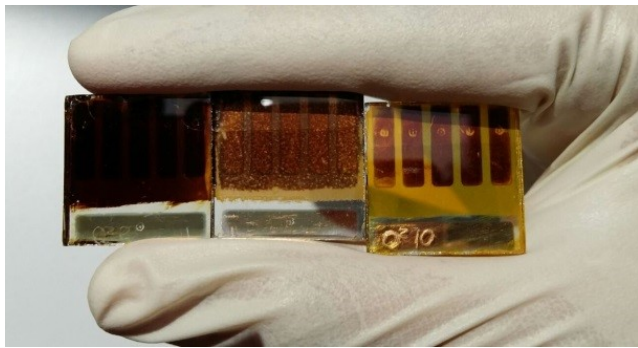


Figure 4. PSC before (dark brown on the left) and after (yellow on the right) long term degradation by exposure to normal environment conditions (air, dark, humidity of 25-40 %). The cell in the middle, with intermediate degree of degradation, shows the characteristic appearance of yellow dots.

Also the temperature plays an important role: while MAPbI₃ has a reported decomposition temperature of 300°C [66], the decomposition to PbI₂ at surfaces or grain boundaries has been found to occur at much lower temperatures as 150°C [138] and even 105°C [139]. More worrying, MAPbI₃ presents two crystalline phase transition around -111°C and 57°C, from orthorhombic to tetragonal and from tetragonal to cubic, respectively [65, 66, 140]. Regarding the first, the work by Jacobson et al. [141] discarded space applications due to the drastic PCE reduction toward the orthorhombic phase; while also recommended room temperature as the most profitable. On the other hand, considering that under sunny summer days the panels can reach over 80°C, the crystal instability of MAPbX₃ (X=Cl, Br, I) has gained the attention of several studies, as summarized by Niu et al. [142].

Anyway, there is still extensive research ongoing to understand the different and dominant PSCs degradation pathways, but clearly it was the moisture possibly the first major factor identified to affect MAPbI₃ stability in PSCs [143]. For preventing this, a primary strategy has been focused on the guarding and protecting of the absorber from external assaults by developing specialized functional barrier structures [144].

Nevertheless, provided the material is properly encapsulated (or measured in lab conditions under inert atmosphere) devices are still unstable. In particular, it has been shown that ionic transport induced by the electrical field can lead to the chemical reactivity of the external contacts with iodide ions [145, 146]. In addition, it is still not totally clear as whether MAPbI₃ is photostable [147].

Furthermore, the role of selective contacts on stability seems to be serious. For instance, an earlier study by T. Leijtens et al. [148] identified a critical instability in mesoporous TiO₂/MAPbI_{3-x}Cl_x arising from light-induced desorption of surface-adsorbed oxygen, which was not present in meso-TiO₂ free devices. On the other hand, J.A. Christians et al. [149] found superior photocurrent stability when substituting spiro-OMeTAD by CuI. Also a tetrathiafulvalene derivative (TTF-1) as HTM was introduced by J. Liu et al. [150] as a stability improver. A more central change in the device architecture was proposed by S. Aharon et al. [151] who obtained best stability with FAPbI₃ as absorber material. The role of interface in stability is nicely reviewed in the article by Manspecker et al. [152].

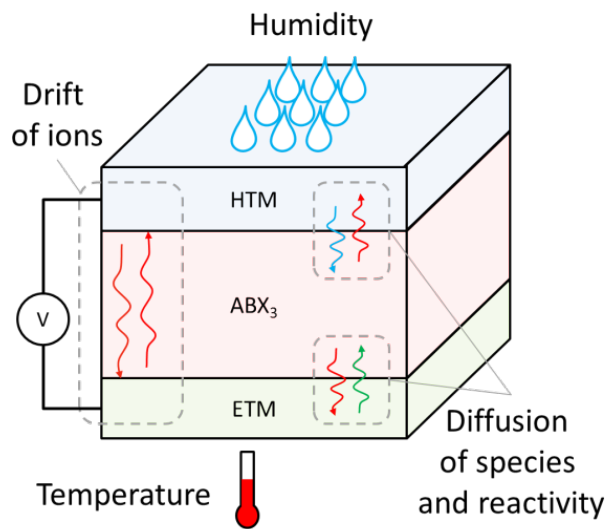


Figure 5. Main contributing factors in the degradation processes of PSCs.

Instructive reviews are also provided by Shahbazi & Wang [153], where the metals penetration is particularly mentioned, and Wang et al. [154], that underlines the standardization of testing protocols. More recently, the mini-review by Qin et al. [155] comments on the latest improvements that present up to 3000 hours stable PCE. Figure 5 summarizes the above noted main elements involved in degradation and instability of PSCs. These factors mutually complement each other and the path for the devices stabilization is to avoid their conjunction, or individual excess.

IV. HYSTERESIS OF PSCs

The current density-voltage ($J - V$) characterization constitutes a fundamental tool for understanding the

solar cells operation; and its performance under standard illumination conditions (air mass AM1.5, $P_{in} = 100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [156]) is the established standard method for measuring the solar to electricity power conversion efficiency:

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}}, \quad (1)$$

being P_{max} the maxim attainable output power from the device (extracted from the $J - V$ curve). Among the most basic and widely used models for describing PV devices $J - V$ curves is that of equation [156, 157]:

$$J = J_s \left(\exp \left[\frac{qV}{mk_B T} - 1 \right] - 1 \right) - J_{ph}, \quad (2)$$

where J_s is the saturation current density ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, where the area is that of the electrodes); q is the elementary charge; $k_B T$ is the thermal voltage, m is the dimensionless diode ideality factor; and J_{ph} is the photocurrent ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, where the area is the light-absorbing). Each one of these parameters, in addition to others not included in equation 1 (e.g. series and shunt resistances), describes different mechanisms whose analysis constitutes a powerful tool for understanding the complete device.

Typically, for obtaining the experimental patterns that equation 2 describes -and hence calculate PCE via equation 1- a bias is applied across the device terminals sweeping the proper voltage range while current through an external circuit is been measured in the steady-state power output condition. However, it seems that such steady-state power output condition is not so easy to hold for MAPbI_3 -based solar cells.

As described in the early work by Snaith and co-workers [158], the hysteresis phenomenon consists in the appearance of different $J - V$ curves depending on the scan direction and rate at which the bias is swept. For instance, as in Figure 6, we can label FR (forward to reverse) to the scan direction from open circuit to short-circuit and RF (reverse to forward) to the opposite bias sweep. In that convention it is apparent that the maxim output power when FR is larger than the corresponding in RF, as illustrated with the corresponding squares $P_{maxRF} < P_{maxFR}$ in Figure 6. Consequently, the reliability of the efficiency reports is not warrantied. Among the subsequent important contributions to the phenomenon description, Unger and co-workers [159] concluded that measurement delay time, and light and voltage bias conditions prior to measurement can all have a significant impact upon the shape of the measured $J - V$ curve, and by utilizing alternative selective contacts found that the contact interfaces have a big effect on transients in MAPbI_3 -absorber devices. More successive descriptions and typical behaviors were reported, as nicely summarized by Ravishankar et al. [160]. Still without the proper understanding of the mechanisms behind this phenomenon, a first necessary step was to suggest special measurement protocols for avoiding unfeasible PCE reports. About this latter issue, the works by Kamat and co-workers [161] and Schmidt-Mende and co-workers [162] are of utmost significance.

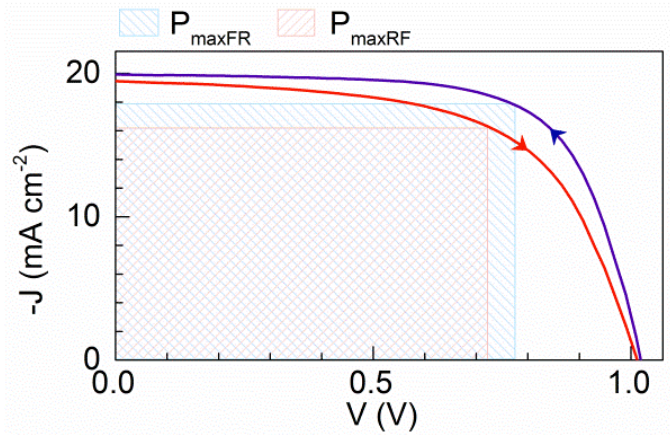


Figure 6. PSC $J - V$ curve in both bias scan directions ($50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) under $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (AM1.5G) of illumination. The red (blue) gray square illustrates the corresponding maximum output power for the RF (FR) bias scan direction. The absolute current in the range between open circuit and short-circuit is often large when FR than when RF.

Regarding the clarifications for the hysteresis, Snaith and co-workers [158] first proposed three possible explanations: (i) filling and emptying of trap states, (ii) migration of excess ions, as interstitial defects (iodide or methylammonium), and/or (iii) ferroelectric effect. Accordingly, a lot of research contributed, and attempt to contribute yet, with evidence supporting one or another issue. However, at this point the most general criteria agreed in the cooperative confluence of dynamic and complex interactions between (i) electronic trapping and (ii) ionic mechanisms, leaving the (iii) ferroelectric effect as a possibly negligible factor.

Yet, favouring the ferroelectric behaviour, for example, Chen et al. [163] affirmed that the greater magnitude of hysteresis in the case of a planar heterojunction and Al_2O_3 scaffolds in comparison to mesoporous TiO_2 structures indicates the significance of the bulk property of perovskites rich in ferroelectric domains as an origin of hysteresis. A theoretical support to this hypothesis was afforded by Frost et al. [164,165] through *ab initio* molecular dynamics numerical simulations and also by Wei et al. [166] that interpreted the scan range and rate dependency as it is well explained by the ferroelectric diode model.

Other of those milestones worthy of mention in this race for the truth behind hysteresis, is Kim & Park's suggestion [167] that the origin of hysteresis is due to the characteristic capacitance C of MAPbI_3 by correlating the amount of hysteresis with the size of perovskite and mesoporous TiO_2 layers thickness. In other direction, Sanchez et al. [168] showed that the hysteresis is enhanced at high sweep rates (scan velocity dV/dt), and hence it could be a capacitive current effect:

$$J_{cap} = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt}, \quad (3)$$

which is a widely recognized feature in liquid electrolyte dye solar cells (DSCs). Importantly, as in equation 3, J_{cap} can be negative or positive depending on the charging or discharging given by the bias scan direction. In addition,

Almora et al. [169, 170] studied the J_{cap} capacitive trend, but in dark conditions, linking the hysteretic behaviour with the capacitance excess observed at low frequencies, that correlated with ionic electrode polarization (see Figure 7). In addition, they checked the charging response of thick MAPbI₃ pellets revealing an interfacial double layer electrical structure formed by mobile ions at non-interacting Au contacts [171].

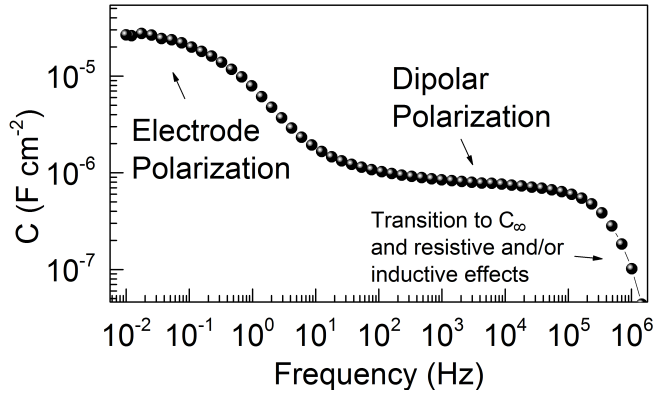


Figure 7. PSC capacitance spectrum measured via impedance spectroscopy in dark conditions, in short-circuit, at room air and temperature. Three main regions are indicated.

They also found that non-hysteretic samples (inverted structures) have not such capacitance increase at low frequency and furthermore identified non-capacitive hysteretic currents possibly related with reversible reactivity. In that formulation the curve was proposed to follow the law

$$J = J_{oper} + J_{cap} + J_{non-cap}, \quad (4)$$

where J_{oper} is the operation current, typically described by equation 2, and $J_{non-cap}$ can be assimilated to a step-like behavior

$$J_{non-cap} = J_{ncM} \left[1 + \exp\left(-\frac{q(V - V_0)}{mk_B T}\right) \right]^{-1}, \quad (5)$$

that attains J_{ncM} for positive potentials $V > V_0$. The characteristic voltage V_0 establishes the current onset and is related to a reaction potential.

Nevertheless, other more complex capacitive mechanisms actually occurs, and extra terms could be added to equation 3, such as VdC/dt . That's why linear trends in J_{cap} as a function of scan rate $s = dV/dt$ can be only obtained at short-circuit or low applied voltages. The thing is that time-changing capacitance was also pointed by Almora et al. [124] to behave similarly to the hysteresis in the curve, i.e. the capacitance evolve with the applied voltage. This, for instance, particularly hinders the performance of Mott-Schottky analysis. But despite this approach was clarifying, the nature of the processes that rule the capacitive features need further explanations.

Moreover, Tress and co-workers [172] argued, from their study on $J - V$ curve rate dependency and transient

photocurrent, that the hysteretic behavior in timescales of seconds to minutes is most likely due to ions, which accumulate at the interfaces of the electrodes and screen the applied field independent of illumination. This was supported by conductance measurements by Beilstein-Edmands et al. [173] that specifically rejected the ferroelectric effect idea. Extra theoretical agreement was provided by van Reenen et al. [174] who achieve hysteresis in his modeled $J - V$ characteristics by including both ion migration and electronic charge traps, serving as recombination centers in a numerical drift-diffusion model. Also Richardson et al. [175] used simulations to join electrons, holes and defect mediated ion motion and obtain hysteretic $J - V$ patterns with the inclusion of the preconditioning procedures.

B. Chen et al. [176] reunited several evidences to explain that $J - V$ curve hysteresis should be due to two main processes: (i) capacitive effects associated with electrode polarization that provides a slow transient non-steady-state photocurrent and (ii) modification of interfacial barriers induced by ion migration that can modulate charge-collection efficiency so that it causes a pseudo-steady-state photocurrent, which changes according to previous voltage conditioning. As they point out, both phenomena are strongly influenced by ions accumulating at outer interfaces, but their electrical and photovoltaic effects are different: while the time scale for decay of capacitive current is on the order of seconds, the slow redistribution of mobile ions requires several minutes.

Finally, in the recent work by Bisquert and co-workers [160] a model was formulated based on the accumulation of surface electronic charge at forward bias that is released on voltage sweeping, causing extra current over the normal response. The charge shows a retarded dynamics due to the slow relaxation of the accompanying ionic charge, that produces variable shapes depending on scan rate or poling value and time. The equation of work for this surface polarization model is a particular case of equation 5 and can be written as

$$J = J_{oper} + C_{acc} \frac{dV_s}{dt} \quad (6)$$

where the accumulation capacitance C_{acc} is specified as a function of the surface polarization voltage V_s :

$$C_{acc} = \frac{q}{\gamma} \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon p_0}{k_B T}} \exp\left[\frac{qV_s}{\gamma k_B T}\right], \quad (7)$$

being p_0 the background hole density, $\epsilon_0\epsilon$ the dielectric permittivity and γ a parameter ideally close to 2. Moreover, V_s is a function of the constant built-in voltage and the applied voltage, $V_s = V - V_{bi}$, hence $dV/dt = dV_s/dt$.

V. CONCLUSIONS

The inclusion of hybrid lead halide perovskites like MAPbI₃ has been the key element for the fast emergence of perovskites solar cells. Next imminent steps are oriented to the optimizations of selective contact materials and structure

in general seeking the proper balance between performance, stability and production costs pursuing industrial scalability. About the origins of the current density-voltage curve hysteresis, further investigation needs to be done in order to clarify it. However, it seems that capacitive currents related with both electronic and ionic processes are the main responsible for such behavior.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank financial support by Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) of Spain under projects (MAT2016-76892-C3-1-R), and Generalitat Valenciana (Prometeo/2014/020). O. A. acknowledges Generalitat Valenciana for a grant (GRISOLIAP2014/035).

REFERENCES

- [1] M. A. Green, *Nat. Energy* 1, 15015 (2016).
- [2] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi, and A. W. Y. Ho-Baillie, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 25, 3 (2017).
- [3] R. M. Swanson, in *Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2005.* (IEEE, Lake buena Vista, FL, USA, 2005), pp. 889.
- [4] Y. Song, S. Lv, X. Liu, X. Li, S. Wang, H. Wei, D. Li, Y. Xiao, and Q. Meng, *Chem. Commun.* 50, 15239 (2014).
- [5] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol., C* 4, 145 (2003).
- [6] J. Kim, G. Kim, T. K. Kim, S. Kwon, H. Back, J. Lee, S. H. Lee, H. Kang, and K. Lee, *J. Mater. Chem. A* 2, 17291 (2014).
- [7] W. E. I. Sha, X. Ren, L. Chen, and W. C. H. Choy, *Appl. Phys. Lett.* 106, 221104 (2015).
- [8] P. Gao, M. Gratzel, and M. K. Nazeeruddin, *Energy Environ. Sci.* 7, 2448 (2014).
- [9] F. S. Galasso, R. Smoluchowski, and N. Kurti, *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds* (Pergamon, London, 1969), *International Series of Monographs in Solid State Physics.*
- [10] H. J. Snaith, *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 3623 (2013).
- [11] J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, and N.-G. Park, *Nanoscale* 3, 4088 (2011).
- [12] H.-S. Kim et al., *Scientific Reports* 2, 591 (2012).
- [13] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, *Science* 338, 643 (2012).
- [14] E. J. Juarez-Perez, R. S. Sanchez, L. Badia, G. Garcia-Belmonte, Y. S. Kang, I. Mora-Sero, and J. Bisquert, *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 2390 (2014).
- [15] R. Gottesman, E. Haltzi, L. Gouda, S. Tirosh, Y. Bouhadana, A. Zaban, E. Mosconi, and F. De Angelis, *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 2662 (2014).
- [16] P. Wang et al., *Res. Chem. Intermed.*, 1 (2015).
- [17] L. Wang, G.-R. Li, Q. Zhao, and X.-P. Gao, *Energy Storage Materials* 7, 40 (2017).
- [18] L. Meng, J. You, T.-F. Guo, and Y. Yang, *Acc. Chem. Res.* 49, 155 (2016).
- [19] N.-G. Park, M. Grätzel, and T. Miyasaka, *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics: From Fundamentals to Device Architectures* (Springer, Switzerland, 2016).
- [20] Z. Zhou, S. Pang, Z. Liu, H. Xu, and G. Cui, *J. Mater. Chem. A* 3, 19205 (2015).
- [21] L. Martinu and D. Poitras, *J. Vac. Sci. Technol., A* 18, 2619 (2000).
- [22] N. G. Park, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* 104, 8989 (2000).
- [23] Z. Wang, U. Helmersson, and P.-O. Käll, *Thin Solid Films* 405, 50 (2002).
- [24] A. Janotti, J. B. Varley, J. L. Lyons, and C. G. Van de Walle, in *Functional Metal Oxide Nanostructures* (Springer, New York, USA, 2012), pp. 23.
- [25] B. S. Jeong, D. P. Norton, and J. D. Budai, *Solid-State Electron.* 47, 2275 (2003).
- [26] A. Guerrero, E. J. Juarez-Perez, J. Bisquert, I. Mora-Sero, and G. Garcia-Belmonte, *App. Phys. Lett.* 105, 133902 (2014).
- [27] J. Bisquert, *Nanostructured Energy Devices: Equilibrium Concepts and Kinetics* (CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2014).
- [28] Y. Bai, I. Mora-Seró, F. De Angelis, J. Bisquert, and P. Wang, *Chem. Rev.* 114, 10095 (2014).
- [29] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, and F. C. Walsh, *Adv. Mater.* 18, 2807 (2006).
- [30] Y. Dai, C. M. Cobley, J. Zeng, Y. Sun, and Y. Xia, *Nano Letters* 9, 2455 (2009).
- [31] M. He, D. Zheng, M. Wang, C. Lin, and Z. Lin, *J. Mater. Chem. A* 2, 5994 (2014).
- [32] Y. Numata, Y. Sanehira, and T. Miyasaka, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 4608 (2016).
- [33] A. Akbari, J. Hashemi, E. Mosconi, F. De Angelis, and M. Hakala, *J. Mater. Chem. A* 5, 2339 (2017).
- [34] J.-M. Cha, J.-W. Lee, D.-Y. Son, H.-S. Kim, I.-H. Jang, and N.-G. Park, *Nanoscale* 8, 6341 (2016).
- [35] G. Yang, C. Wang, H. Lei, X. Zheng, P. Qin, L. Xiong, X. Zhao, Y. Yan, and G. Fang, *J. Mater. Chem. A* 5, 1658 (2017).
- [36] Z. Zhu, Y. Bai, X. Liu, C.-C. Chueh, S. Yang, and A. K. Y. Jen, *Adv. Mater.* 28, 6478 (2016).
- [37] Q. Liu et al., *Adv. Funct. Mater.* 26, 6069 (2016).
- [38] H. Zhou, Y. Shi, K. Wang, Q. Dong, X. Bai, Y. Xing, Y. Du, and T. Ma, *J. Phys. Chem. C* 119, 4600 (2015).
- [39] M. A. Mahmud, N. K. Elumalai, M. B. Upama, D. Wang, K. H. Chan, M. Wright, C. Xu, F. Haque, and A. Uddin, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 159, 251 (2017).
- [40] J. Duan, Q. Xiong, H. Wang, J. Zhang, and J. Hu, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28, 60 (2017).
- [41] J. You et al., *Nat. Nanotechnol.* 11, 75 (2016).
- [42] D. Bi, S.-J. Moon, L. Haggman, G. Boschloo, L. Yang, E. M. J. Johansson, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, and A. Hagfeldt, *RSC Adv.* 3, 18762 (2013).
- [43] M. A. Mejía Escobar, S. Pathak, J. Liu, H. J. Snaith, and F. Jaramillo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 2342 (2017).
- [44] M. Acik and S. B. Darling, *J. Mater. Chem. A* 4, 6185 (2016).
- [45] M. Hadadian et al., *Adv. Mater.* 28, 8681 (2016).

- [46] S. Collavini and J. L. Delgado, *Adv. Energy Mater.*, 1601000, 1601000 (2016).
- [47] F. Zhang et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 97, 71 (2012).
- [48] G. Yang, H. Tao, P. Qin, W. Ke, and G. Fang, *J. Mater. Chem. A* 4, 3970 (2016).
- [49] Y. Liu et al., *Nano Lett.* 15, 662 (2015).
- [50] S. Fantacci, F. De Angelis, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C* 115, 23126 (2011).
- [51] R. Schölin, M. H. Karlsson, S. K. Eriksson, H. Siegbahn, E. M. J. Johansson, and H. Rensmo, *J. Phys. Chem. C* 116, 26300 (2012).
- [52] L. Calió, S. Kazim, M. Grätzel, and S. Ahmad, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 14522 (2016).
- [53] G. A. Sepalage, S. Meyer, A. R. Pascoe, A. D. Scully, U. Bach, Y.-B. Cheng, and L. Spiccia, *Nano Energy* 32, 310 (2017).
- [54] I. S. Yang, M. R. Sohn, S. D. Sung, Y. J. Kim, Y. J. Yoo, J. Kim, and W. I. Lee, *Nano Energy* 32, 414 (2017).
- [55] H. Rao, S. Ye, W. Sun, W. Yan, Y. Li, H. Peng, Z. Liu, Z. Bian, Y. Li, and C. Huang, *Nano Energy* 27, 51 (2016).
- [56] Z. Zhu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 12571 (2014).
- [57] P. Schulz, J. O. Tjepelt, J. A. Christians, I. Levine, E. Edri, E. M. Sanehira, G. Hodes, D. Cahen, and A. Kahn, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 31491 (2016).
- [58] H. Sun, X. Hou, Q. Wei, H. Liu, K. Yang, W. Wang, Q. An, and Y. Rong, *Chem. Commun.* 52, 8099 (2016).
- [59] R. Rajeswari, M. Mrinalini, S. Prasanthkumar, and L. Giribabu, *Chem. Rec.*, n/a (2017).
- [60] G. Greczynski, T. Kugler, M. Keil, W. Osikowicz, M. Fahlman, and W. R. Salaneck, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 121, 1 (2001).
- [61] Q. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog, and O. Inganäs, *Polymer* 35, 1347 (1994).
- [62] Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, and A. J. Heeger, *Synth. Met.* 87, 171 (1997).
- [63] M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang, and F. Jonas, *J. Electroanal. Chem.* 369, 87 (1994).
- [64] W. Li, Z. Wang, F. Deschler, S. Gao, R. H. Friend, and A. K. Cheetham, *Nat. Rev. Mater.* 2, 16099, 16099 (2017).
- [65] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, and M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* 52, 9019 (2013).
- [66] T. Baikie, Y. Fang, J. M. Kadro, M. Schreyer, F. Wei, S. G. Mhaisalkar, M. Graetzel, and T. J. White, *J. Mater. Chem. A* 1, 5628 (2013).
- [67] Y. Yasuhiro, N. Toru, E. Masaru, W. Atsushi, and K. Yoshihiko, *Appl. Phys. Express* 7, 032302 (2014).
- [68] T.-B. Song, Q. Chen, H. Zhou, C. Jiang, H.-H. Wang, Y. Yang, Y. Liu, and J. You, *J. Mater. Chem. A* 3, 9032 (2015).
- [69] Y. Wang, Y. Zhang, P. Zhang, and W. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 11516 (2015).
- [70] S. Luo and W. A. Daoud, *J. Mater. Chem. A* 3, 8992 (2015).
- [71] D. Song et al., *J. Phys. Chem. C* 119, 22812 (2015).
- [72] W.-J. Yin, T. Shi, and Y. Yan, *Appl. Phys. Lett.* 104, 063903 (2014).
- [73] S.-H. L. Jongseob Kim, Jung Hoon Lee, and Ki-Ha Hong, *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 1312 (2014).
- [74] W.-J. Yin, T. Shi, and Y. Yan, *Adv. Mater.* 26, 4653 (2014).
- [75] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells* (Imperial College Press, UK, 2003).
- [76] P. Schulz, E. Edri, S. Kirmayer, G. Hodes, D. Cahen, and A. Kahn, *Energy Environ. Sci.* 7, 1377 (2014).
- [77] J. Liu et al., *J. Mater. Chem. A* 3, 11750 (2015).
- [78] R. Lindblad et al., *J. Phys. Chem. C* 119, 1818 (2015).
- [79] J. H. Heo et al., *Nat. Photon.* 7, 486 (2013).
- [80] S. Aharon, S. Gamliel, B. E. Cohen, and L. Etgar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2014).
- [81] X. Liu, C. Wang, L. Lyu, C. Wang, Z. Xiao, C. Bi, J. Huang, and Y. Gao, *Phy. Chem. Chem. Phys.* 17, 896 (2015).
- [82] A. Dymshits, A. Henning, G. Segev, Y. Rosenwaks, and L. Etgar, *Sci. Rep.* 5, 8704 (2015).
- [83] Q. Wang, Y. Shao, H. Xie, L. Lyu, X. Liu, Y. Gao, and J. Huang, *Appl. Phys. Lett.* 105, 163508 (2014).
- [84] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, and S. I. Seok, *Nano Lett.* 13, 1764 (2013).
- [85] W. Zhang, M. Anaya, G. Lozano, M. E. Calvo, M. B. Johnston, H. Míguez, and H. J. Snaith, *Nano Lett.* 15, 1698 (2015).
- [86] E. S. Arinze, B. Qiu, N. Palmquist, Y. Cheng, Y. Lin, G. Nyirjesy, G. Qian, and S. M. Thon, *Opt. Express* 25, A101 (2017).
- [87] G. E. Eperon, D. Bryant, J. Troughton, S. D. Stranks, M. B. Johnston, T. Watson, D. A. Worsley, and H. J. Snaith, *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 129 (2015).
- [88] L. Zhang, M. T. Hörantner, W. Zhang, Q. Yan, and H. J. Snaith, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 160, 193 (2017).
- [89] W.-J. Yin, J.-H. Yang, J. Kang, Y. Yan, and S.-H. Wei, *Journal of Materials Chemistry A* 3, 8926 (2015).
- [90] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, and S. I. Seok, *Science* 348, 1234 (2015).
- [91] Q. Chen et al., *Nat. Commun.* 6 (2015).
- [92] J.-W. Lee, D.-J. Seol, A.-N. Cho, and N.-G. Park, *Adv. Mater.* 26, 4991 (2014).
- [93] Y. Ogomi et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 1004 (2014).
- [94] N. K. Noel et al., *Energy Environ. Sci.* 7, 3061 (2014).
- [95] F. Meillaud, A. Shah, C. Droz, E. Vallat-Sauvain, and C. Miazza, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90, 2952 (2006).
- [96] P. V. Kamat, J. Bisquert, and J. Buriak, *ACS Energy Lett.* 2, 904 (2017).
- [97] Z. Shi, J. Guo, Y. Chen, Q. Li, Y. Pan, H. Zhang, Y. Xia, and W. Huang, *Adv. Mater.*, 1605005, 1605005 (2017).
- [98] A. I. Martínez, L. Huerta, J. M. O. R. d. León, D. Acosta, O. Malik, and M. Aguilar, *Journal of Physics D: Applied Physics* 39, 5091 (2006).
- [99] A. E. Rakhshani, Y. Makdisi, and H. A. Ramazaniyan, *Journal of Applied Physics* 83, 1049 (1998).
- [100] M. G. Helander, M. T. Greiner, Z. B. Wang, W. M. Tang, and Z. H. Lu, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 29, 011019 (2011).
- [101] A. Andersson, N. Johansson, P. Bröms, N. Yu, D. Lupo, and W. R. Salaneck, *Adv. Mater.* 10, 859 (1998).
- [102] H. Y. Yu, X. D. Feng, D. Grozea, Z. H. Lu, R. N. S. Sodhi, A.-M. Hor, and H. Aziz, *Applied Physics Letters* 78, 2595 (2001).
- [103] R. Singh, K. Rajkanan, D. E. Brodie, and J. H. Morgan, *IEEE Transactions on Electron Devices* 27, 656 (1980).

- [104] J. S. Kim, B. Lagel, E. Moons, N. Johansson, I. D. Baikie, W. R. Salaneck, R. H. Friend, and F. Cacialli, *Synthetic Metals* 111–112, 311 (2000).
- [105] I. Hamberg and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* 60, R123 (1986).
- [106] A. Imanishi, E. Tsuji, and Y. Nakato, *J. Phys. Chem. C* 111, 2128 (2007).
- [107] K. Akaike, K. Kanai, H. Yoshida, J. y. Tsutsumi, T. Nishi, N. Sato, Y. Ouchi, and K. Seki, *J. Appl. Phys.* 104, 023710 (2008).
- [108] Y. Zhou, F. Zhang, K. Tvingstedt, S. Barrau, F. Li, W. Tian, and O. Inganas, *Appl. Phys. Lett.* 92, 233308 (2008).
- [109] M.-C. Wu, Y.-Y. Lin, S. Chen, H.-C. Liao, Y.-J. Wu, C.-W. Chen, Y.-F. Chen, and W.-F. Su, *Chem. Phys. Lett.* 468, 64 (2009).
- [110] B. W. Larson, J. B. Whitaker, X.-B. Wang, A. A. Popov, G. Rumbles, N. Kopidakis, S. H. Strauss, and O. V. Boltalina, *J. Phys. Chem. C* 117, 14958 (2013).
- [111] K. Kanai, K. Akaike, K. Koyasu, K. Sakai, T. Nishi, Y. Kamizuru, T. Nishi, Y. Ouchi, and K. Seki, *Appl. Phys. A* 95, 309 (2009).
- [112] V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, J. C. Hummelen, and P. W. M. Blom, *Phys. Rev. Lett.* 93, 216601 (2004).
- [113] V. D. Mihailetschi, J. K. J. van Duren, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, J. M. Kroon, M. T. Rispens, W. J. H. Verhees, and M. M. Wienk, *Adv. Funct. Mater.* 13, 43 (2003).
- [114] P. Qin et al., *Nanoscale* 6, 1508 (2014).
- [115] G. Y. Margulis, M. G. Christoforo, D. Lam, Z. M. Beiley, A. R. Bowring, C. D. Bailie, A. Salleo, and M. D. McGehee, *Adv. Energy Mater.* 3, 1657 (2013).
- [116] D. Poplavskyy and J. Nelson, *J. Appl. Phys.* 93, 341 (2003).
- [117] H. J. Spencer, P. J. Skabara, M. Giles, I. McCulloch, S. J. Coles, and M. B. Hursthouse, *J. Mater. Chem.* 15, 4783 (2005).
- [118] R. A. Hatton, N. P. Blanchard, L. W. Tan, G. Latini, F. Cacialli, and S. R. P. Silva, *Org. Electron.* 10, 388 (2009).
- [119] Y. Kim, A. M. Ballantyne, J. Nelson, and D. D. C. Bradley, *Org. Electron.* 10, 205 (2009).
- [120] A. Marutaphan, Y. Seekaew, and C. Wongchoosuk, *Nanoscale Research Letters* 12, 90 (2017).
- [121] F.-C. Chen, C.-W. Chu, J. He, Y. Yang, and J.-L. Lin, *Appl. Phys. Lett.* 85, 3295 (2004).
- [122] J. Emar, T. Schnier, N. Pourdavoud, T. Riedl, K. Meerholz, and S. Olthof, *Adv. Mater.* 28, 553 (2016).
- [123] C. Ludmila, U. Satoshi, J. A. Kumar, M. Tsutomu, N. Jotaro, K. Takaya, and S. Hiroshi, *Chemistry Letters* 44, 1089 (2015).
- [124] O. Almora, C. Aranda, E. Mas-Marza, and G. Garcia-Belmonte, *Appl. Phys. Lett.* 109, 173903 (2016).
- [125] A. Poglitsch and D. Weber, *J. Chem. Phys.* 87, 6373 (1987).
- [126] J. Chae, Q. Dong, J. Huang, and A. Centrone, *Nano Letters* 15, 8114 (2015).
- [127] G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, and H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.* 7, 982 (2014).
- [128] M. Samiee, S. Konduri, B. Ganapathy, R. Kottokkaran, H. A. Abbas, A. Kitahara, P. Joshi, L. Zhang, M. Noack, and V. Dalal, *Applied Physics Letters* 105, 153502 (2014).
- [129] T. M. Koh, K. Fu, Y. Fang, S. Chen, T. C. Sum, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar, P. P. Boix, and T. Baikie, *J. Phys. Chem. C* 118, 16458 (2014).
- [130] A. A. Zhumekenov et al., *ACS Energy Letters* 1, 32 (2016).
- [131] Q. Han et al., *Adv. Mater.* 28, 2253 (2016).
- [132] H. B. Michaelson, *J. Appl. Phys.* 48, 4729 (1977).
- [133] N. D. Orf, I. D. Baikie, O. Shapira, and Y. Fink, *Appl. Phys. Lett.* 94, 113504 (2009).
- [134] M. Habibi, F. Zabihi, M. R. Ahmadian-Yazdi, and M. Eslamian, *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 62, 1012 (2016).
- [135] M. Xinzhe, P. Zhu, G. Shuai, and J. Zhu, *J. Semicond.* 38, 011004 (2017).
- [136] M. Shirayama, M. Kato, T. Miyadera, T. Sugita, T. Fujiseki, S. Hara, H. Kadowaki, D. Murata, M. Chikamatsu, and H. Fujiwara, *J. Appl. Phys.* 119, 115501 (2016).
- [137] W. Huang, J. S. Manser, P. V. Kamat, and S. Ptasinska, *Chem. Mater.* 28, 303 (2016).
- [138] N. N. Toan, S. Saukko, and V. Lantto, *Physica B* 327, 279 (2003).
- [139] Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan, and J. Huang, *Nat. Commun.* 5 (2014).
- [140] N. Onoda-Yamamuro, T. Matsuo, and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids* 53, 935 (1992).
- [141] T. J. Jacobsson, W. Tress, J.-P. Correa-Baena, T. Edvinsson, and A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C* 120, 11382 (2016).
- [142] G. Niu, X. Guo, and L. Wang, *J. Mater. Chem. A* 3, 8970 (2015).
- [143] S. Sun, T. Salim, N. Mathews, M. Duchamp, C. Boothroyd, G. Xing, T. C. Sum, and Y. M. Lam, *Energy Environ. Sci.* 7, 399 (2014).
- [144] S. N. Habisreutinger, D. P. McMeekin, H. J. Snaith, and R. J. Nicholas, *APL Materials* 4, 091503 (2016).
- [145] A. Guerrero, J. You, C. Aranda, Y. S. Kang, G. Garcia-Belmonte, H. Zhou, J. Bisquert, and Y. Yang, *ACS Nano* 10, 218 (2016).
- [146] J. Carrillo, A. Guerrero, S. Rahimnejad, O. Almora, I. Zarazua, E. Mas-Marza, J. Bisquert, and G. Garcia-Belmonte, *Adv. Energy Mater.* 6, 1502246 (2016).
- [147] D. Bryant, N. Aristidou, S. Pont, I. Sanchez-Molina, T. Chotchunangatchaval, S. Wheeler, J. R. Durrant, and S. A. Haque, *Energy Environ. Sci.* 9, 1655 (2016).
- [148] T. Leijtens, G. E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M. M. Lee, and H. J. Snaith, *Nat. Commun.* 4 (2013).
- [149] J. A. Christians, R. C. M. Fung, and P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 758 (2014).
- [150] S. Y. Li et al., *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 64, 132505 (2001).
- [151] S. Aharon, A. Dymshits, A. Rotem, and L. Etgar, *J. Mater. Chem. A* 3, 9171 (2015).
- [152] C. Manspeker, S. Venkatesan, A. Zakhidov, and K. S. Martirosyan, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 15, 1 (2017).

- [153] M. Shahbazi and H. Wang, *Sol. Energy* 123, 74 (2016).
- [154] D. Wang, M. Wright, N. K. Elumalai, and A. Uddin, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 147, 255 (2016).
- [155] Q. Xiaojun, Z. Zhiguo, W. Yidan, W. Junbo, J. Qi, and Y. Jingbi, *J. Semicond.* 38, 011002 (2017).
- [156] M. A. Green, *Solar Cells. Operating principles, Technology and System Applications* (Prentice-Hall, 1992).
- [157] A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, *Fundamentals of Solar Cells. Photovoltaic Solar Energy Conversion* (Academic Press, UK, 1983).
- [158] H. J. Snaith, A. Abate, J. M. Ball, G. E. Eperon, T. Leijtens, N. K. Noel, S. D. Stranks, J. T.-W. Wang, K. Wojciechowski, and W. Zhang, *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 1511 (2014).
- [159] E. L. Unger, E. T. Hoke, C. D. Bailie, W. H. Nguyen, A. R. Bowring, T. Heumuller, M. G. Christoforo, and M. D. McGehee, *Energy Environ. Sci.* 7, 3690 (2014).
- [160] S. Ravishankar, O. Almora, C. Echeverría-Arrondo, E. Ghahremanirad, C. Aranda, A. Guerrero, F. Fabregat-Santiago, A. Zaban, G. Garcia-Belmonte, and J. Bisquert, *J. Phys. Chem. Lett.* 8, 915 (2017).
- [161] J. A. Christians, J. S. Manser, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 852 (2015).
- [162] E. Zimmermann et al., *APL Mater.* 4, 091901 (2016).
- [163] H.-W. Chen, N. Sakai, M. Ikegami, and T. Miyasaka, *J. Phys. Chem. Lett.*, 164 (2014).
- [164] K. T. B. Jarvist M. Frost, Federico Brivio, Christopher H. Hendon, Mark van Schilfgaarde, and Aron Walsh, *Nano Lett.* 14, 2584 (2014).
- [165] K. T. B. Jarvist M. Frost, and Aron Walsh, *APL Mater.* 2 (2014).
- [166] J. Wei, Y. Zhao, H. Li, G. Li, J. Pan, D. Xu, Q. Zhao, and D. Yu, *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 3937 (2014).
- [167] H.-S. Kim and N.-G. Park, *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 2927 (2014).
- [168] R. S. Sanchez, V. Gonzalez-Pedro, J.-W. Lee, N.-G. Park, Y. S. Kang, I. Mora-Sero, and J. Bisquert, *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 2357 (2014).
- [169] O. Almora, I. Zarazua, E. Mas-Marza, I. Mora-Sero, J. Bisquert, and G. Garcia-Belmonte, *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 1645 (2015).
- [170] O. Almora, C. Aranda, I. Zarazua, A. Guerrero, and G. Garcia-Belmonte, *ACS Energy Lett.* 1, 209 (2016).
- [171] O. Almora, A. Guerrero, and G. Garcia-Belmonte, *Appl. Phys. Lett.* 108, 043903 (2016).
- [172] W. Tress, N. Marinova, T. Moehl, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, and M. Gratzel, *Energy Environ. Sci.* 8, 995 (2015).
- [173] J. Beilsten-Edmands, G. E. Eperon, R. D. Johnson, H. J. Snaith, and P. G. Radaelli, *Appl. Phys. Lett.* 106, 173502 (2015).
- [174] S. van Reenen, M. Kemerink, and H. J. Snaith, *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 3808 (2015).
- [175] G. Richardson, S. E. J. O'Kane, R. G. Niemann, T. A. Peltola, J. M. Foster, P. J. Cameron, and A. B. Walker, *Energy Environ. Sci.* 9, 1476 (2016).
- [176] B. Chen, M. Yang, X. Zheng, C. Wu, W. Li, Y. Yan, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, K. Zhu, and S. Priya, *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 4693 (2015).

ERRATUM: ACTIVELY ROTATING GRANULAR PARTICLES MANUFACTURED BY RAPID PROTOTYPING

ERRATUM: PARTÍCULAS GRANULARES QUE ROTAN ACTIVAMENTE FABRICADAS MEDIANTE PROTOTIPADO RÁPIDO

C. SCHOLZ[†] AND T. PÖSCHEL

Institute for Multiscale Simulation, Nägelsbachstraße 49b, FAU Erlangen-Nürnberg, 91052 Erlangen, Germany

[†] corresponding author

Recibido 31/5/2017; Aceptado 5/4/2017

In [1] the rotational frequency of a single Vibrot was incorrectly plotted as a function of the excitation amplitude A . Instead the figure shows the data in dependence of the dimensionless acceleration $\Gamma = A(2\pi f_D)^2/g$, where g is the gravitational acceleration. Only in the case of $f_D = 50$ Hz $A = 1.3$ mm corresponds to $\Gamma = 1.3g$ and vice versa. The corresponding paragraph of the original manuscript must then be replaced by the following: "Figure 4 shows $\bar{\omega}$ vs. f_D for two different values of the dimensionless acceleration $\Gamma = A(2\pi f_D)^2/g$. For a low Γ the particle performs slow rotation where f_D depends non-monotonously on the frequency characterized by a minimum at $f_D = 50$ Hz. For large Γ , we observe slow rotation at low frequency and tumbling motion for $f_D \geq 30$ Hz, where the rotational velocity decreases with

increasing f_D ."

The corrected version of the plot is shown in Fig. 4.

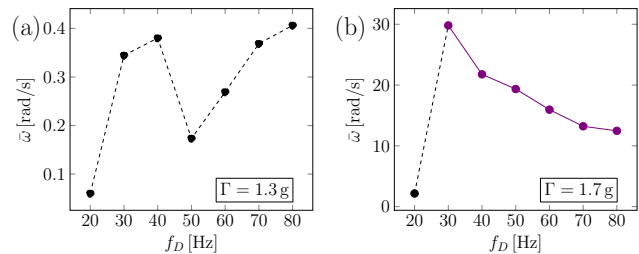


Figure 4. Mean rotational velocity $\bar{\omega}$ of a Vibrot as a function of the excitation frequency f_D for (a) $\Gamma = 1.3g$ and (b) $\Gamma = 1.7g$. Error bars are on the order of the marker size.

REFERENCES

- [1] C. Scholtz and T. Pöschel, Rev. Cubana Fís., 33, 37 (2016).

OZONO, CONTAMINACIÓN AMBIENTAL Y LA MEDICINA BASADA EN EVIDENCIAS

OZONE, ENVIRONMENTAL POLLUTION AND THE EVIDENCE-BASED MEDICINE

A. GONZÁLEZ-ARIAS^{a†} Y F.A. HORTA-RANGEL^b

a) Universidad de La Habana, Cuba; arnaldo@fisica.uh.cu[†]

b) Universidad de Guanajuato, México

† autor para la correspondencia

Received 1/11/2016; Accepted 1/12/2016

Se describen las principales características del ozono. Su rol protector en la estratosfera; como agente contaminante en la troposfera e ingrediente esencial en terapias no demostradas. Se detallan los siguientes temas: el ozono en la estratosfera y la troposfera; como contaminante ambiental; obtención, almacenaje, medición y capacidad desinfectante; la Medicina Basada en la Evidencias (MBE) y las terapias con ozono; el ozono en México y Cuba. El ozono estratosférico protege la vida vegetal y animal de la radiación solar ultravioleta, mientras que el troposférico es un activo contaminante que daña la salud. A pesar de la gran cantidad de publicaciones sobre el tema, y según los criterios actuales sobre los ensayos clínicos y la MBE, no existen pruebas reconocidas por la comunidad científica mundial, ni fundamentos teóricos válidos, que sancionen la eficacia del ozono como medicamento.

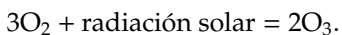
The main features of ozone are reviewed. Its protecting role in the stratosphere, as a polluting agent in the troposphere and essential ingredient in unproven therapies. The following elements are discussed in detail: ozone in the stratosphere and troposphere; as a polluting agent; synthesis, storage, measurement and disinfectant capacity; Evidence-Based Medicine (MBE) and ozone therapies; ozone in Mexico and Cuba. Stratospheric ozone protects animal and vegetal life from ultraviolet solar radiation, while the tropospheric is an active pollutant, harmful to health. In spite of the bulky amount of papers published on the subject, and in agreement with present criteria on clinical trials and the MBE, there are no proofs recognized by the scientific community, nor valid theoretical basis, endorsing the efficacy of ozone as a drug.

PACS: Ozone layer global change, 92.70.cp; Air pollution, 82.33.Tb; Environmental pollution, 92.60.Sz; Instruments for environmental pollution, 07.88.+y; Other topics in biological and medical physics, 87.90.+y

I. EL OZONO EN LA ESTRATOSFERA Y LA TROPOSFERA

El ozono es un compuesto inorgánico, gaseoso a temperatura ambiente, compuesto por tres átomos de oxígeno (O_3). Se forma en a partir de la recombinación de las moléculas del oxígeno atmosférico (O_2) bajo la acción de la luz solar. Su olor recuerda al del cloro y existen personas con la capacidad de detectarlo en concentraciones tan pequeñas como de $0.01 \mu\text{mol/mol}$ ($1 \text{ mol} = 6.023 \times 10^{23}$ partículas). Sin embargo, el olor no es un índice confiable de su concentración atmosférica, a causa de la fatiga olfatoria que se desarrolla rápidamente. En lo que sigue se muestran resultados de una revisión bibliográfica que, además del tema que titula esta sección, incluye: Sección II. El ozono como contaminante del medio ambiente; Sección III. Obtención, almacenaje, medición y capacidad desinfectante del ozono; Sección IV. La medicina basada en la evidencia y las terapias con ozono y Sección V. El ozono en México y Cuba.

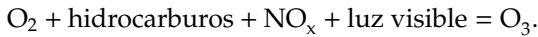
Ozono estratosférico. El ozono estratosférico que se encuentra en la capa de ozono, a unos 20-30 km de altura y concentración de 2 a 8 partes por millón, se forma por la absorción de la radiación solar con longitud de onda λ entre 200-240 nm, en un proceso de varias etapas que se puede representar como:



El intervalo de longitudes de onda absorbidas pertenece a la región ultravioleta (UV) de alta energía, dañina a las personas y las plantas. La reacción inversa también tiene lugar, pues la radiación UV menos energética con λ hasta los 280 nanómetros, es capaz de disgregar las moléculas de ozono convirtiéndolo en el oxígeno original. Esa radiación, también perjudicial a los organismos vivos, es igualmente absorbida durante el proceso. Se crea así un equilibrio beneficioso para las personas, donde se crea y destruye ozono continuamente a la vez que se absorbe la radiación UV perjudicial antes que llegue a tierra [1]. En años recientes, el fino equilibrio entre la formación y descomposición del ozono estratosférico fue roto por la presencia de contaminantes, mayormente por los fluoruros de carbono empleados en la refrigeración, con una amenaza directa para la salud humana. Los convenios internacionales para evitar la proliferación de este mal han logrado limitar y hasta cierto punto comenzar a revertir el proceso [2]. La concentración del ozono en la estratosfera se mide con espectrofotómetros que pueden determinar su concentración desde la superficie terrestre. El primero de ellos fue diseñado por G.M.B. Dobson en 1920 [3].

Ozono troposférico. La formación de ozono ocurre de otra forma en la troposfera, cercana a la superficie terrestre. Aquí el ozono se genera bajo la acción de la luz solar visible, correspondiente a una región con mayores longitudes de onda y menor energía que las anteriores, pero capaz de activar la reacción del oxígeno del aire con los hidrocarburos

y óxidos de nitrógeno que provienen de la quema de combustibles. El proceso total se puede expresar como:



También son fuentes de ozono ambiental los talleres de soldadura por arco eléctrico, otras áreas donde se use ozono como desinfectante, cualquier fuente de radiación UV, faxes, impresoras láser y fotocopiadoras. Las impresoras y fotocopiadoras modernas vienen equipadas con filtros de ozono, que deben cambiarse regularmente. Como las chispas eléctricas también son capaces de generar ozono a partir de oxígeno, se estima que los rayos producen anualmente en la troposfera una cantidad equivalente al 10% del ozono de la capa estratosférica.

II. EL OZONO COMO CONTAMINANTE DEL MEDIO AMBIENTE

El O_3 es un oxidante mucho más potente que el O_2 , y tiene la propiedad de atacar y disgregar los enlaces de carbono de muchos compuestos orgánicos, incluyendo los tejidos vegetales y animales.

Puede irritar las vías respiratorias causando tos, ardencia, resuello, falta de aire, agravar el asma y otras dolencias pulmonares; es una parte importante en el "smog" urbano. Su efecto es mayor en días calientes y soleados, donde puede alcanzar niveles dañinos. Es transportado a grandes distancias por el viento y, por esta razón, incluso las áreas rurales pueden experimentar grandes niveles de ozono provenientes de las ciudades. En Europa, el valor de referencia para la concentración peligrosa de ozono en exteriores es de 90 nmol/mol ($180 \mu\text{g}/\text{m}^3$) [4].

Tabla 1. Efectos del ozono sobre las personas (tomada de la referencia [4]. $1 \mu\text{g}/\text{m}^3 \approx 0.5 \text{ nmol}/\text{mol}$).

Concentración $\mu\text{g}/\text{kg}$	Efectos
30	Perceptible al olfato, con rápida habituación
70	Irritaciones en la conjuntiva ocular
100	Probable dolor de cabeza
160	Reducción de la resistencia a pulmonares bacterianas (determinado en animales)
160-200	Disfunción pulmonar, principalmente cuando se hacen ejercicios
200	Aumenta la cantidad de leucocitos. Se inactiva el sistema de inmunidad
240-300	Mayor frecuencia de ataques de asma
240-700	Reducción de la fuerza física
400	Tos, dolor torácico.
	Tras 4 horas de exposición aparecen cambios hormonales y enzimáticos
800	Reacción inflamatoria de los tejidos
1000	Tras 6-10 horas de exposición aparecen daños en los cromosomas humanos

Son más sensibles al ozono las personas con problemas pulmonares, los adultos mayores, las personas activas fuera de las viviendas, los trabajadores al aire libre y los niños. Estos últimos son particularmente sensibles, porque sus pulmones

aún se están desarrollando y presentan mayor probabilidad que los adultos a realizar actividades al aire libre. También son más propensos que éstos a padecer asma [5,6].

La exposición a concentraciones tan pequeñas como 60 nmol/mol es capaz de dañar los tejidos del sistema respiratorio y los tejidos vegetales. En personas susceptibles cantidades más pequeñas (40 nmol/mol) pueden ocasionar dolor en el pecho, tos, falta de aire e irritaciones de la garganta [7, 8]. También puede empeorar las dolencias crónicas respiratorias como el asma y comprometer la habilidad del organismo para luchar con las infecciones en el aparato respiratorio (ver Tabla 1).

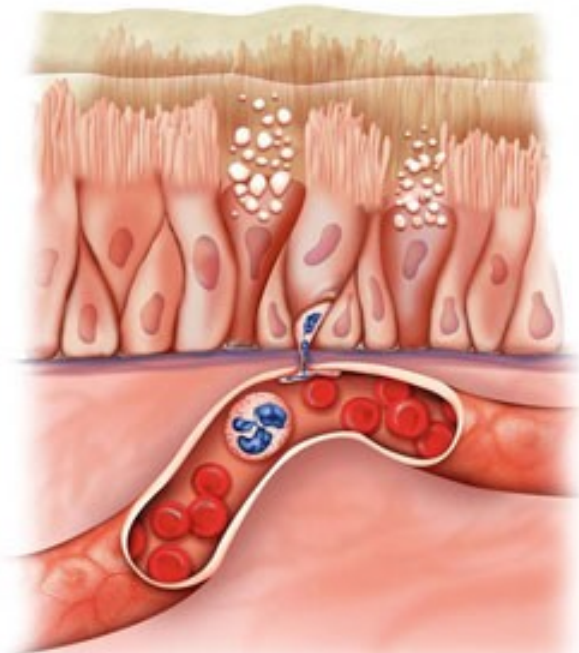


Figura 1. Junto a la congestión de las vías respiratorias a causa del ozono, aparece un flujo de glóbulos blancos, se incrementa la formación de mucosidad y la acumulación y retención de fluidos. Esto causa la muerte y efusión de células en las vías respiratorias. El proceso es comparable a la inflamación de la piel causada por las quemaduras solares. (Tomada de la ref. [5]).

Cuando la inhalación es breve, la desaparición de los efectos nocivos suele ocurrir en corto tiempo. Hay menos certidumbre sobre la persistencia de los efectos de la inhalación prolongada o la exposición a niveles altos. El ozono ambiental puede disminuir la función de los pulmones e inflamar la envoltura pulmonar. La exposición repetida puede dañar de forma permanente el tejido pulmonar (Figura 1) [9-11].

Un estudio realizado en EE.UU. con 450 000 personas con un seguimiento de 18 años, dio por resultado que en las ciudades donde existen grandes concentraciones de ozono el incremento de muerte por alguna enfermedad pulmonar se eleva en un 30% [12,13]. En muchos países la concentración del ozono atmosférico se mide regularmente junto a la de otros gases capaces de originarlo, en los lugares donde su formación es más propensa, y se procuran avisos a la

población (figura 2) [14].



Figura 2. Aviso en sobre la situación local del ozono ambiental (Houston, Texas). Tomada de la ref. [1].



Figura 3. Los puntos indican los lugares donde radican centros de control de la Red Valenciana de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica, en España, 51 en total. Tomada de la ref. [15].

Como el ozono se crea y se descompone continuamente en la atmósfera, su concentración puede variar rápidamente, por lo que es usual registrar los datos en breves intervalos de tiempo. Por ejemplo, en Valencia (España), los datos actualizados cada hora son de acceso público a través de internet, en el sitio www.cma.gva.es/atmosfera. La figura 3 muestra la red de detección de contaminantes atmosféricos que existe en la Comunidad Valenciana [15].

III. OBTENCIÓN, ALMACENAJE, MEDICIÓN Y CAPACIDAD DESINFECTANTE DEL OZONO

III.1. Obtención en el laboratorio

Existen diversos métodos para obtener el ozono en el laboratorio, entre ellos mediante tubos de descarga en corona, por la acción de la luz ultravioleta o a partir del agua en una celda electroquímica. La descarga en corona origina residuos contaminantes con el nitrógeno, mientras que la luz es muy poco eficiente. Por eso la celda es preferible en la mayoría de las aplicaciones, pues proporciona una mezcla de oxígeno y ozono hasta un valor máximo de 20-30 % de O_3 .

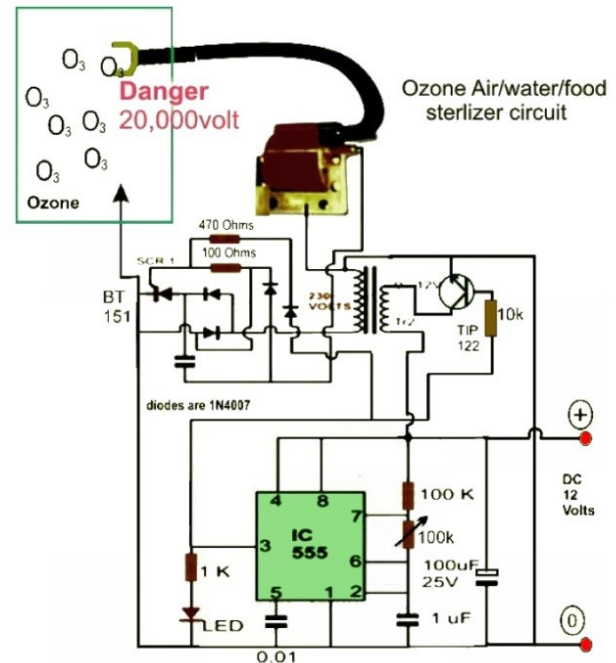


Figura 4. Circuito para celda electroquímica de ozono. Tomada de <https://electronicpowersupply.blogspot.com/2014/04/ozone-air-water-sterilizer-circuit.html>.

La proporción óptima necesita de altos valores de voltaje, y puede variar notablemente en dependencia de la densidad de corriente en la celda, las impurezas presentes en el agua, y de la forma, tamaño y materiales de los electrodos [16]. En la Figura 4 se muestra un circuito típico para generar O_3 . El voltaje aplicado es de unos 20 000 volt.

Almacenamiento. Aunque hay estimados teóricos de que los vestigios de ozono pueden perdurar en la atmósfera hasta 22 días [17], los resultados experimentales muestran su descomposición espontánea a O_2 con un tiempo de vida medio de 1/2 hora, a 25°C. Quiere decir que cada 1/2 hora la concentración de ozono se reduce a la mitad, lo que significa una reducción aproximada de su concentración en $(1/2)^{48}$ veces al cabo de un día (una fracción con 15 ceros después del punto). Si hay humedad presente, el tiempo de vida medio disminuye notablemente; por ej., disuelto en agua a 25°C su tiempo de vida medio se reduce a 1/4 de hora [18, 19].

De aquí que el ozono no se puede almacenar y transportar como cualquier otro gas industrial; una vez generado,

su concentración se reducirá a valores irrisorios en unas pocas horas. Cualquier producto que se promueva como “ozonizado” en tiendas o farmacias (sea un jabón, un aceite, una pomada o cualquiera otro) es un engaño al consumidor, porque cuando el producto llegue al mercado minorista no quedarán en él ni trazas del ozono original sino, en todo caso, sólo los productos de su reacción con los demás ingredientes.

III.2. Medición de la concentración de ozono

Los métodos de medición en la tropósfera incluyen la absorción ultravioleta, la espectroscopia óptica diferencial de absorción, la quimioluminiscencia, el LIDAR (del inglés Light Detection and Ranging) y diversos métodos químicos de valoración como el tubo colorimétrico [20,21]. Uno de estos instrumentos comerciales, usado para medir la concentración en lugares de trabajo, se basa en el azul índigo (indigotina), que en presencia de ozono se oxida a isatina ($C_8H_5NO_2$) de color blanco. El aire se aspira mediante un émbolo hasta una cápsula desechable y que posee rangos calibrados de coloración (Figura 5).



Figura 5. Medición local del ozono ambiental. Tubos detectores de ozono Dräger y bomba de aspiración manual Accuro. Tomada de la ref. [4].

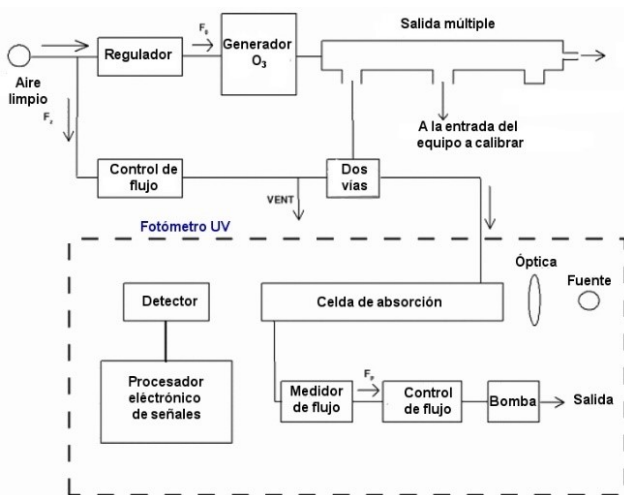


Figura 6. Sistema típico de calibración UV fotométrica de la concentración de ozono. Mide la transmitancia a los 254 nm con una incertidumbre de 3% y controles de presión y temperatura (traducido de [23]).

El patrón estándar de comparación se basa en el Fotómetro

Patrón de Referencia del National Institute of Standards and Technolgy NIST, avalado por el Buró Internacional de Pesos y Medidas [22]. Se usa para calibrar patrones secundarios, que a su vez se emplean para ajustar los sistemas de medición de numerosas redes de monitoreo del ozono ambiental en todo el mundo. En la Figura 6 se muestra uno de varios posibles esquemas de un sistema típico de calibración fotométrica UV de la concentración de ozono [23]. Otros sistemas para la medición automática mediante quimioluminiscencia aparecen en la misma referencia.

Capacidad desinfectante. Producido en el lugar se usa como agente limpiador, desinfectante y desodorizante en un sin-número de aplicaciones, (alimentos, agua, ropa, instrumentos, piscinas y muchas más), [1]. También en hospitales para descontaminar salones de operaciones: después de la desinfección usual, el salón se hermetiza y se llena de ozono para neutralizar las bacterias remanentes [24].

IV. LA MEDICINA BASADA EN LA EVIDENCIA Y LAS TERAPIAS CON OZONO

A partir de los años 80 del siglo pasado se generalizó mundialmente el concepto de la “Medicina Basada en la Evidencia” MBE (del inglés Evidence-Based Medicine), que consideraba insuficiente el razonamiento fisiopatológico tradicional hasta el momento para tomar decisiones clínicas. Como pioneros en el desarrollo de la MBE se reconocen los trabajos publicados de Archie Cochrane, John Wennenberg, Iván Ilich y Thomas McKeown a partir de los años 70 [25]. Los puntos a considerar por la MBE son:

- La búsqueda y hallazgo de la literatura biomédica original y relevante, su lectura crítica y correcta interpretación para establecer su nivel real de evidencia.
- La experiencia clínica y el conocimiento sistemático del contexto de esa experiencia.
- Las preferencias del paciente.

La colaboración Cochrane es una organización sin ánimo de lucro. La integran alrededor de 11 500 investigadores de unos 90 países que aplican un proceso de revisión sistemático y riguroso de las publicaciones sobre la salud. Los resultados se publican regularmente en la Cochrane Library [26,27].

Algunos consideran que junto al Código de Núremberg [28] y la Declaración de Helsinki [29], el concepto de MBE sentó las bases para una verdadera revolución social en el campo de la medicina del siglo pasado.

En lo referente al ozono aún no aparecen resultados Cochrane favorables. Por el contrario, resultados negativos sí aparecen en diversos lugares. En 2005 un Comité de Expertos del Ministerio de Salud de Malasia llegó a la conclusión de que no existía evidencia para recomendar las terapias de ozono como tratamiento alternativo en ninguno de los padecimientos analizados (sida, isquemias, oftalmología, otorrinolaringología, ginecología y obstetricia, ortopedia, cáncer y dermatología) [30].

En los EE.UU., el código de regulación federal de fecha Abril 1 de 2016, en su acápite (a) dice lo siguiente: "El ozono es un gas tóxico sin aplicaciones médicas conocidas; específicas, coadyuvantes o preventivas" (sic) [31]. En los siguientes acápites el código proporciona detalles sobre sus efectos dañinos y considera fraudulentos los generadores de ozono si se usan en hospitales u otros lugares ocupados por enfermos. Otra referencia afirma que no existe evidencia creíble, revisada por pares, que apoye al ozono como un tipo de terapia médica [32].

No obstante, abundan quienes aplican las terapias de ozono atribuyendo a este gas toda clase de efectos benéficos, pero sin mencionar los posibles perjuicios que puede ocasionar. Por ejemplo, se aduce que el ozono es capaz de oxigenar los tejidos de forma beneficiosa. Pero un informe crítico publicado en internet en 2001, con 59 referencias de revistas científicas reporta que, cuando el ozono se introduce en la sangre, reacciona con el agua en los glóbulos rojos generando agua oxigenada y también radicales libres bactericidas que causan daño en la membrana celular. Una búsqueda bibliográfica realizada en 1995 en las bases de datos Medline, Health, Aidsline and Cancerlit proporcionó más de 100 artículos, desde 1966 hasta esa fecha, reportando efectos adversos del ozono o de los productos de su reacción, tanto en humanos como en animales experimentales [33].

El informe también concluye que la ingestión, infusión o inyección de peróxido de hidrógeno no puede reoxigenar los tejidos del cuerpo por lo siguiente: el metabolismo de un adulto de 60 kg requiere de 200 a 250 ml de oxígeno por minuto, necesidad que resulta cubierta por la respiración normal [34]. Cada litro de sangre que sale de los pulmones lleva unos 200 ml de oxígeno, de los cuales unos 50 ml son absorbidos cuando pasa a través de los capilares en los tejidos. Se ha estimado que durante una sesión de ozonoterapia convencional la cantidad de oxígeno que proviene de la descomposición del ozono no sobrepasa los 4 ml por hora (unos 0.7 ml por minuto), por lo que la posible contribución a la oxigenación de los tejidos es insignificante al compararse con la del oxígeno que proviene de la respiración [35].

En cuanto a la posibilidad de aplicarlo a las personas como desinfectante, la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los EE.UU. (EPA, de sus siglas en inglés), ha expresado que hay "... evidencias de que a concentraciones que no excedan los estándares de salud pública, el ozono no es efectivo en remover... virus, bacterias, hongos u otros contaminantes biológicos". Para que el ozono sea efectivo como germicida, debe estar presente en una concentración mucho mayor que la tolerada con seguridad por personas y animales (ref. [31]).

La EPA también ha emitido advertencias reiteradas acerca de los generadores de ozono comerciales que se venden con el fin de purificar viviendas y oficinas. Un reporte publicado en 2008 advierte sobre la falsedad de un anuncio proclamando que esos dispositivos habían sido aprobados por el gobierno federal de los EE.UU. [36].

Las terapias con ozono no son permitidas en los EE.UU. desde hace mucho. Ya en 1998 un matrimonio que alegaba

beneficios para la salud al comercializar generadores de ozono, sin estudios científicos que los avalaran, resultó condenado a prisión por fraude en un jurado federal de EE.UU. [37]. La Food and Drug Administration FDA mantiene en ese país una vigilancia permanente sobre este tipo de fraudes; una nota de prensa de enero de 2010 reportó la actuación de US. Marshals en la confiscación de 77 generadores de ozono de una empresa de California, tras ser advertida previamente de suspender las ventas de generadores diseñados para aplicaciones médicas [38]. En Canadá también rigen prohibiciones similares para el uso de generadores de ozono, aunque algo menos rigurosas que en los EE.UU. [39,40].

Las principales críticas internacionales sobre las terapias de ozono citan en esencia argumentos similares a los alegados por las agencias norteamericanas: la ausencia de estudios científicos que demuestren las propuestas de sus partidarios [30,31,41].

Otro argumento empleado por los simpatizantes del ozono es que, de alguna manera (no conocida y mucho menos demostrada), el ozono es capaz de estimular el organismo para que proporcione una respuesta curativa al padecimiento que se desea tratar [42]. Este argumento se emplea para tratar de justificar su aplicación a males muy disímiles, y equivale a considerar que el gas es capaz de reconocer lo que no funciona de manera correcta, haciendo que los medios naturales de defensa del organismo sean más eficientes para combatir ese mal específico, sin afectar otros procesos y órganos.

Como nadie ha demostrado la existencia del supuesto mecanismo de acción, es usual que con el fin de validar la propuesta se presente alguna suposición ilusoria como si fuera cierta (algo común en todas las pseudociencias). Las hipótesis abundan, pero teorías válidas no hay, aunque a veces se citan como si fueran ciertas. También abundan los argumentos difusos y las vagas generalizaciones como "mejora la calidad de vida" o "incrementa la respuesta inmune del organismo", sin mayores explicaciones. La revisión detallada de la literatura muestra que es usual que quienes promueven las terapias de ozono consideren válidas referencias que no son científicas; reportan investigaciones que en general no cumplen los requisitos mínimos establecidos para validar los ensayos clínicos al omitir grupos de control que servirían para comparar resultados, como es usual en cualquier ensayo clínico aleatorizado. Tampoco aparecen los datos sobre las concentraciones de ozono aplicadas; a lo más, sólo se habla de volúmenes de mezclas gaseosas de ozono y oxígeno (de proporción desconocida). Sus terapias se aplican indiscriminadamente a cualquier dolencia, desde las caries hasta el cáncer y el sida, dando origen a gran cantidad de artículos supuestamente científicos. Casi nunca se reportan efectos secundarios o contraindicaciones; tampoco hay reportes negativos; siempre son positivos o "promisorios". Google Scholar muestra más de 4000 entradas sobre terapias con ozono desde el 2016 hasta febrero de 2017. En vista de lo anterior, más que citar y rebatir la abundante cantidad de reportes espurios o afirmaciones no demostradas que publican los promotores del ozono, parece oportuno comentar algunos artículos de revisión

sobre el tema, escritos por quienes obviamente favorecen estas terapias.

IV.1. Artículos de revisión

En un resumen de Elvis y Etká de 2011, al mencionar la eficacia del ozono para controlar infecciones en las personas junto a sus propiedades anti-inflamatorias citan un artículo de hace más de 100 años, sin mencionar críticas posteriores [43, 44]. El artículo alude al uso de “dosis terapéuticas precisas” sin especificar cuáles son esas dosis ni cómo se miden, lo que es usual en este tipo de reportes. De hecho, en la revisión bibliográfica realizada para escribir este artículo no fue posible encontrar siquiera un reporte que mencionara el método usado para medir la concentración o las dosis de ozono suministradas a los pacientes. Como ocurre con cualquier otro medicamento, la cantidad y concentración aplicadas son parámetros imprescindibles para evaluar la eficacia del tratamiento y determinar los niveles inocuos y nocivos, las posibles recomendaciones, efectos secundarios y contraindicaciones. Ese dato también es indispensable para que otros investigadores puedan reproducir el tratamiento y dar fe de su eficacia (o negarla).

La Figura 1 que aparece en el resumen de Elvis y Etká [25–27], intenta representar los mecanismos de acción del ozono en el organismo. Sin embargo, la referencia [26] se refiere a un sitio WEB titulado *holistic-bodyworker*, obviamente divorciado de la ciencia; en su versión original, el holismo es una corriente filosófica creada por el sudafricano Jan Smuts en la primera mitad del siglo pasado, que a menudo se deforma a lo esotérico [45]. Los otros dos artículos citados son, uno, sobre “consideraciones teóricas” sin nada de experimento; el otro está tomado de un sitio WEB de un usuario particular, no de alguna revista arbitrada o centro de investigación conocido. De aquí que no es posible atribuir veracidad alguna a esa figura, lo que, además, de inmediato pone en duda la confiabilidad científica de los autores y todo el contenido de su artículo de revisión.

Elvis y Etká mencionan algunos ensayos clínicos, pero ni siquiera uno solo terminado que demuestre los beneficios del ozono (sus referencias 30-35). No obstante, más adelante se comentan las “ventajas de la terapia con ozono” (citando sus referencias [36–38, 40]), cuando en realidad sólo uno de esos artículos menciona supuestos beneficios para las personas. Los restantes se refieren a ensayos en animales, daño a los pulmones, hipótesis no demostradas, el efecto sobre virus aislados de SIDA o efectos antibacterianos, pero no en humanos.

Otra referencia que vale la pena citar corresponde a un meta análisis estadístico de Magalhaes et. al., que reporta una búsqueda exhaustiva sobre los efectos del ozono aplicado en la columna vertebral desde 1966 hasta 2011 [46]. Pero también se reconoce en el propio artículo que no existe siquiera un solo reporte donde, a la par de la aplicación del ozono, se tomase en cuenta el efecto de un placebo en un grupo de control. Por tanto, este meta análisis está realizado a partir de datos sesgados o imperfectos y no es capaz de

discernir si la terapia proporcionó un beneficio superior al del placebo o si su aplicación en realidad retardó el proceso natural de mejoría del dolor o de curación de la enfermedad. Dado el carácter altamente agresivo del ozono sobre los tejidos, esta última posibilidad no puede descartarse. A esto habría que añadirle la consabida ignorancia de las dosis aplicadas, -al no especificar concentración, los autores no pueden saber si realmente se aplicó O_3 en cantidades de significancia terapéutica, o sólo O_2 . En realidad, lo único que queda claro de la propia exposición de los autores es que su artículo representa un ejemplo incuestionable del uso incorrecto de las estadísticas para tratar de justificar lo que no tiene justificación.

Algo similar ocurre en otro meta-análisis, también de 2010, donde los autores dan fe de la efectividad del tratamiento del ozono para la hernia lumbar, pero se habla de la aplicación de 1 a 9 ml de mezclas oxígeno/ozono sin mencionar proporciones, sin verificar si fueron las mismas en todos los casos, e incluso de si hay certeza de la existencia de algún ozono en la mezcla inyectada [47]. El artículo afirma que el ozono tiene efectos analgésicos y anti-inflamatorios, lo que nadie ha demostrado, pero no hace alusión a que es un potente irritante de los tejidos, lo que sí ha sido ampliamente comprobado (sección 4).

V. EL OZONO EN MÉXICO Y CUBA

A pesar de las múltiples críticas internacionales y la prohibición existente en Canadá y EE.UU. de comercializar generadores de ozono para aplicaciones médicas, en países colindantes como México y Cuba las terapias con ozono se aplican generosa e indiscriminadamente.

V.1. México

En 2013 México era el segundo país de América Latina con mayor número de muertes por contaminación ambiental (15 000 por año, de acuerdo a las estadísticas de la Organización Mundial de la Salud) [48]. En la actualidad existen en Ciudad México y en estado de México un total de 29 estaciones automáticas de monitoreo, y la calidad del aire se reporta cada hora por el sitio www.aire.cdmx.gob.mx; el ozono es uno de los contaminantes monitoreados [49, 50].

Sin embargo, a pesar de la sensibilidad que existe en México con el problema ambiental, y con el ozono en particular, la prensa mexicana reseñaba en 2015 los esfuerzos legales de los promotores de la ozonoterapia por legalizarla. Como nota curiosa, la Sociedad Cubana de Ozono-terapia, una entidad foránea en México, también formó parte de la solicitud a la Comisión de Salud del estado mexicano [51]. Según la propia prensa mexicana, Cuba es el único país, después de Rusia, que ha legalizado y regulado la práctica de la ozonoterapia [52].

La búsqueda bibliográfica sobre el monitoreo del ozono ambiental encontró un solo reporte del Grupo Interdisciplinario del Instituto de Meteorología (INSMET) sobre el ozono troposférico de febrero de 2014. Este reporte sólo muestra detalles generales en un grupo de provincias, sin reportar concentraciones locales [53]. En 2016 el diario oficial Granma expresaba que la descontaminación atmosférica es un “asunto de prioridad para Cuba”, y que existe un proyecto del INSMET para monitorear en todo el país las emisiones de gases. Se mencionan los óxidos de carbono, nitrógeno y azufre, pero no el ozono en específico [54].

Al contrario de lo que pudiera pensarse, el Centro de Investigaciones del Ozono, fundado en mayo de 1994, no se dedica a registrar información y estadísticas sobre el ozono estratosférico o los efectos del ozono ambiental en la población, información no accesible en el país. Se dedica a producir generadores de ozono marcas OZOMED, OZONEY y AQOZO, electrolíticos y mediante descarga en corona, para aplicaciones médicas, industriales y usos sociales en el hogar, cafeterías comedores, etc. (Los mismos que se encuentran prohibidos en EE.UU. y Canadá, sección 4). También se dedica a aplicar la ozono-terapia a la población, de forma gratuita, para el tratamiento de muy diversas dolencias [55].

Cuba ha sido por muchos años el país del continente americano donde existe una mayor difusión de las terapias con ozono con apoyo oficial. Un editorial de 2013 en la Revista Cubana de Farmacia declara que “el primer centro de investigación de ozono del mundo fue fundado en Cuba”, sin mayores detalles [56]. La ozonoterapia cubana cuenta incluso con el aparente aval de la Organización Panamericana de la Salud OPS. En la página de Cuba de la OPS aparece un conjunto de terapias no demostradas bajo el título de ‘Medicina Natural y Tradicional’ entre las cuales se encuentra la ozonoterapia (y también la homeopatía y otras no reconocidas por la medicina convencional) [57].

Parece bastante evidente que lo anterior entra en contradicción al menos con una publicación de la OPS, dirigida a la población en general, que describe con bastantes detalles cómo se deben probar los tratamientos [58] y quizás también con la declaración de Helsinki, promovida inicialmente en 1948 por la World Medical Association. Esta asociación contaba en 2013 con 102 sociedades médicas y unos 10 millones de miembros [59].

En la actualidad la WMA desarrolla la campaña “Estar Alertas” (Be Aware) contra los falsos medicamentos y a favor de la información segura a colegas y pacientes. La WMA considera que los falsos medicamentos pueden causar efectos dañinos al paciente, incluyendo la muerte en el peor de los casos, y perjudican los esfuerzos de la salud pública en países presionados por recursos limitados [60].

La revisión de la literatura reveló múltiples reportes nacionales de investigación sobre las terapias con ozono aunque, al parecer, esas investigaciones nunca mantuvieron una estrecha colaboración con las dependencias del

Ministerio de Salud Pública encargadas de orientar y controlar los ensayos clínicos para garantizar su validez y protección del paciente. Lo anterior se infiere de una búsqueda realizada en enero de 2014 en el Registro Cubano de Ensayos Clínicos, que no arrojó una sola inscripción donde se mencione el ozono [61, 62]. El mencionado editorial de la revista de farmacia expresa que los primeros trabajos experimentales con personas se realizaron en 1998, y se refiere a lo que considera “éxitos en el tratamiento de la retinosis pigmentaria, glaucoma, retinopatías y conjuntivitis (...) publicados en Cuba por un grupo de investigadores”, citando la confusa afirmación de que “un agente oxidante como el ozono pueda inducir un efecto antioxidante”, sin dar siquiera indicios del posible mecanismo o las supuestas reacciones redox que tendrían lugar para justificar esa hipótesis [63, 64].

En el sitio WEB INFOMED del Ministerio de Salud Pública se puede encontrar un libro y no menos de 20 artículos publicados sobre el ozono en investigaciones sobre personas, reportando mejorías en muy diversas dolencias [65–83]. La revisión detallada mostró que lo usual y común a todos ellos es que se repitan las características descritas en la sección IV: no hay grupos de control, ni mediciones, ni reporte de las concentraciones aplicadas. Suponiendo que la supuesta eficacia del tratamiento fuera cierta, la falta de información básica impide la reproducibilidad y verificación de esos resultados por parte de otros investigadores. En algunos casos la aplicación del ozono se realizó conjuntamente con otros tratamientos, lo que aumenta aún más la incertidumbre del procedimiento.

A veces aparecen reportes engañosos, como lo es promover aceites u otros productos “ozonizados”, donde el ozono es en realidad uno de los reaccionantes que intervienen en el proceso, y no un producto de la reacción. Esos productos incluyen ozónidos, hydroxihidroperóxidos, peróxido de hidrógeno y aldehídos, según la ref. [60]. Sin embargo, sólo se conocen 4 ozónidos: KO_3 , CsO_3 , NaO_3 , LiO_3 , inestables y explosivos en estado puro y sin propiedades terapéuticas conocidas [84]. Dado el corto tiempo de vida media del ozono, no es posible que al cabo de unas pocas horas queden siquiera trazas de ozono residual en el supuesto medicamento ozonizado.

La carga sobre el erario público motivada por la aplicación generalizada y gratuita de esta terapia no se puede despreciar, pues a pesar de no existir una demostración válida de su eficacia, su uso se extendió por infinidad de centros asistenciales en todo el país. Sólo en uno de estos centros, en un reporte cubriendo los años de 1993 a 1997, aparece que se atendieron 1960 pacientes por vía rectal, intravenosa o muscular, con un costo estimado de 660 000 pesos [85]. Entrevistas personales con diversos pacientes realizadas por los autores indican que es común que no se cumplan las normas éticas elementales para los ensayos clínicos, donde el consentimiento informado es primordial [86]; quienes aplican la terapia la consideran válida y no advierten al paciente que no es un procedimiento reconocido mundialmente e incluso ha sido declarado sin valor y prohibido en otros países. Algo similar sucede con los

supuestos productos ozonizados, que al parecer surgen de una iniciativa local (ref. [60]).

Resulta imposible compatibilizar las evidencias que se reportan sobre el efecto del ozono ambiental con las pretensiones de los terapeutas del ozono, que reportan beneficios sobre los tejidos al insuflarlo directamente en la piel, los ojos, los oídos, o dentro del organismo: en la columna vertebral, la vagina, el recto... ¡las vías respiratorias! o haciendo burbujear ozono en la sangre extraída para después reinyectarla. Como nunca se reporta algo tan esencial como las cifras de las concentraciones aplicadas a los pacientes, se hace visible la ausencia recurrente de estudios farmacodinámicos y farmacocinéticos, tal como se puede inferir de diversos artículos de revisión donde esos datos nunca se mencionan.

VI. CONCLUSIONES

El ozono estratosférico protege la vida vegetal y animal de la dañina radiación ultra-violeta, mientras que el troposférico es un activo contaminante que daña la salud y su emisión se encuentra sujeta a regulaciones en muchos países. Hasta hoy no hay en Cuba reportes locales sistemáticos a la población de la concentración de ozono troposférico u otros contaminantes.

De acuerdo a los procedimientos recomendados por OMS y otras agencias como la colaboración Cochrane o la FDA de los EE.UU., no existen evidencias que validen la eficacia del ozono como un medicamento. Tampoco existe alguna teoría que justifique sus supuestos efectos curativos; todo queda en hipótesis o suposiciones no avaladas por el experimento, difíciles de aceptar cuando se refieren a dolencias tan disímiles.

Una visión que refleja con claridad meridiana las inquietudes clínicas, científicas, académicas, éticas y de protección al paciente de los terapeutas contemporáneos del ozono se obtiene al comparar la definición de fármaco que aparece en las múltiples ediciones del conocido texto de Goodman y Gilman "Bases Farmacológicas de la Terapéutica" con los de una notoria terapeuta contemporánea. Según el texto, un fármaco es "... cualquier sustancia que produce efectos medibles o sensibles en los organismos vivos y que se absorbe, puede transformarse, almacenarse o eliminarse".

Pero para A. Schwartz, ginecóloga y presidenta de la Asociación Española de Profesionales Médicos en Ozonoterapia, también presidenta de la International Medical Ozone Federation y directora de una clínica del ozono en Honduras: "... el ozono no es un fármaco y como tal no provoca efectos colaterales" (sic). [87].

REFERENCES

[1] Ozone, <https://en.wikipedia.org/wiki/Ozone> (2017)

[2] http://www.tecnazono.com/capa_de_ozono.htm (2017)

[3] <https://es.wikipedia.org/wiki/Espectrofot>

[4] S. Oliver, Las mediciones del ozono. Mapfre seguridad No. 77, www.cma.gva.es/webdoc/documento.ashx?id=113880, Primer Trimestre 18 (2000).

[5] U.S. Environmental Protection Agency (US EPA document), www.epa.gov/ozone-pollution/health-effects-ozone-pollution_US_EPA.htm, (2017).

[6] González Arias, revista 'El escéptico' (Esp.) 29, (2009) y revista Elementos, Univ. Autónoma de Puebla 76, 47 (2009).

[7] ML Bell, RD Peng, F Dominici, Environ. Health Perspect. 114, 4 532 (2006), <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1440776>.

[8] Directive 2008/50/EC (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32008L0050:en:NOT>). Eur-lex.europa.eu. (2013).

[9] U.S. Environmental Protection Agency (US EPA document). Air Quality Criteria for Ozone and Related Photochemical Oxidants. Research Triangle Park, NC: National Center for Environmental Assessment-RTP Office; report nos. EPA/600/P-93/004aF-cF, 3v. NTIS, Springfield, VA; PB-185582, PB96-185590 and PB96-185608 (1996).

[10] U.S. Environmental Protection Agency (US EPA document). Review of National Ambient Air Quality Standards for Ozone: Assessment of Scientific and Technical Information. OAQPS Staff Paper. Office of Air Quality Planning and Standards. Research Triangle Park. NC. EPA-452/R-96-007 (1996).

[11] U.S. Environmental Protection Agency (US EPA document), www.epa.gov/iaq/pubs/ozonegen.html (2010).

[12] M.I. Jerrett, R.T. Burnett, C.A. Pope III, I. Kazuhiko, G. Thurston, D. Krewski, Y. Shi, E. Calle and M. Thun, N. Engl. J. Med. 360 11, 1085 (2009).

[13] E. K. Wilson, Chemical & Eng. News 87 11, 9 (2009).

[14] European Environment Agency documents, www.eea.europa.eu/publications/TOP08-98/page006.html (2017).

[15] ¿Cómo se mide la concentración ambiente de ozono? <http://www.cma.gva.es/webdoc/documento.ashx?id=113900> (2017)

[16] L. M. da Silva, M. H. P. Santana, J. F. C. Boodts. Quím. Nova vol.26 no.6 São Paulo Nov./Dec. (2003). <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422003000600017>

[17] Stevenson et al. "Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone", American Geophysical Union (2006). <http://www.agu.org/pubs/crossref/2006/2005JD006338.shtml>.

[18] Absolute Systems Inc. Absolute Ozone; how to compensate for half-life of ozone in water applications. How to correctly calculate Residual Ozone Concentration for an Ozone Water Treatment Application, © (2011).

[19] J.D. McClurkina, D.E. Maierb, K.E. Ileleji. J. of Stored Products Research 55, 41 (2013), <http://>

- www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022474X13000659
- [20] D.D. Parrish and F.C. Fehsenfeld, *Atmosph. Environ.* 34, 1921 (2000).
- [21] M. Bizjak, J. Tursic, M. Lesnjak and T. Cegnar, *Nat. Atmosph. Environ.* 33, 2783 (1999).
- [22] J. Viallon, P. Moussay, J.E. Norris, F.R. Guenther y R.I. Wielgosz, *Metrologia* 43, 441 (2006).
- [23] Federal Register, Part II Environmental Protection Agency 40 CFR Part 50, 51, 52, et al. National Ambient Air Quality Standards for Ozone; Final Rule. Volume 80, number 206 (2015).
- [24] H.E.L. de Boer, C.M. van Elzelingen-Dekker, C.M.F. van Rheenen-Verberg and L. Spanjaard, *Infection Con. and Hosp. Epidem.* 27 10, 1120 (2006).
- [25] Gérvas J, Pérez Fernández M. *AMF* 1 1, 46 (2005). <http://www.equipoceca.org/wp-content/uploads/2009/02/uso-apropiado-de-la-medicina-basada-en-pruebas-revision-de-diez-articulos-recientes.pdf>
- [26] <http://www.cochrane.org/>
- [27] <http://es.cochrane.org/es/revisiones-cochrane>
- [28] <http://www.pcb.ub.es/bioeticaidret/archivos/norm/CodigoNuremberg.pdf>
- [29] <http://www.wma.net/es/30publications/10policies/b3/>
- [30] Ozone Therapy. Head, Health Technology Assessment Unit. Medical Development Division. (Edited by Ministry of Health Malaysia. Level 4, Block E1, Parcel E, Government's Office Complex, 62590 Putrajaya, Malaysia 2005. <http://www.moh.gov.my>.
- [31] CFR Code of Federal Regulations Title 21, Volume 8 last revised April 1 (2016).
- [32] www.cancer.org/TreatmentsandSideEffects/ComplementaryandAlternativeMedicine/PharmacologicalandBiologicalTreatment/oxygen-therapy, March 21 (2012).
- [33] S. Green, www.quackwatch.org/01QuackeryRelatedTopics/Cancer/oxygen.html (2001).
- [34] J.H. Comroe Jr and R.D. Drips, *A Monograph: The Physiological Basis for Oxygen Therapy.* (Charles C Thomas, Springfield Ill 1950).
- [35] R.F. Moran, *Oxygen saturation, content and the dyshemoglobins. Part I.* Ciba-Corning News II (1990).
- [36] U.S. Environment Protection Agency (US EPA document), www.epa.gov/iaq/pubs/index.html (2015).
- [37] P. Kurtzweil, *FDA Consumer Magazine*, www.quackwatch.com/02ConsumerProtection/ozone.html (1999).
- [38] FDA News Release, www.accessdata.fda.gov/scripts/medwatch/medwatch-online.htm, Jan. 29 (2010).
- [39] Kathy Tomlinson, *CBC news*, Posted: Oct 27, (2009). <http://www.cbc.ca/news/canada/british-columbia/b-c-man-under-scrutiny-for-cancer-cure-claims-1.803876>
- [40] Health Canada. *Ozone.* <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/air/in/poll/ozone/index-eng.php> (2012)
- [41] I. Perancho, *Diario El Mundo* 597 (Esp.), www.elmundo.es/salud/2004/597/1102114807.html, Dic. 4 (2004).
- [42] S. Masaru and V. Bocci, *Med. Gas. Res.* 1, 29 (2011).
- [43] A.M. Elvis and J.S. Etko, *J. Nat. Sci. Biol. Med.* 2 (1), 66 (2011).
- [44] G. Stoker, *Lancet* 160, 1187 (1902).
- [45] A. González Arias, *Semanario Orbe* 10 8, www.geocities.ws/rationalis/aqui-alla/educacion/holismo/holismo.htm (2008).
- [46] F.N. Magalhaes, L. Dotta, A. Sasse, M.J. Teixeira and E.T. Fonoff, *Pain Physician* 15(2), E115 (2012).
- [47] J. Steppan, T. Meaders, M. Muto and K.J. Murphy, *J. Vasc. Interv. Radiol.* 21 4, 534 (2010).
- [48] <http://www.animalpolitico.com/2013/04/mexico-2o-pais-de-al-con-mas-muertes-por-contaminacion-oms/> (2013).
- [49] <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc='aaBhnmU='>
- [50] <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc='ZaBhnmI=&dc='Zw==>
- [51] <http://ozonoterapiacubana.com/>
- [52] <http://www.oem.com.mx/eloccidental/notas/n3713513.htm>
- [53] <http://www.met.inf.cu/asp/genesis.asp?TB0=PLANTILLAS&TB1=OZONO>
- [54] <http://www.granma.cu/cuba/2016-04-25/descontaminacion-atmosferica-asunto-de-prioridad-para-cuba-25-04-2016-23-04-46>, visto el 3/04 (2017).
- [55] https://www.ecured.cu/Centro_de_Investigaciones_del_Ozono (2017).
- [56] G. Martínez Sánchez, *Rev. Cubana Farm.* 47, 1 (2013).
- [57] http://www.paho.org/cub/index.php?option=com_content&view=article&id=289:medicina-natural-tradicional&Itemid=282 (visto el 03/04/2017)
- [58] I. Evans, H. Thornton and I. Chalmers. *Cómo se prueban los tratamientos. Una mejor investigación para una mejor atención de salud* (Organización Panamericana de la Salud, 2010)
- [59] The World Medical Association, <http://www.wma.net/s/index.htm>
- [60] ANTI-COUNTERFEIT. Fake medical products which could do harm. <https://www.wma.net/what-we-do/education/anti-counterfeit/> (2017)
- [61] Registro Cubano de Ensayos Clínicos, http://rpcec.sld.cu/tipo_intervencion
- [62] D. Ramos Martín, 1, 2, 3... probando, www.juventud-tecnica.cu/Juventud
- [63] S.A. Menéndez Cepero, R. González Álvarez, O.E. Ledea Lozano, F.A. Hernández Rosales, O.S. León Fernández, M.F. Díaz Gómez, *Ozono; Aspectos Básicos y Aplicaciones Clínicas*, (Centro de Investigaciones del Ozono, La Habana, Ed. CENIC ISBN 959-7145-06-5 2008).
- [64] O.S. León, S. Menéndez, N. Merino, R. Castillo, S. Sam, L. Pérez, E. Cruz and V. Bocci, *Mediators Inflamm.* 7, 289 (1998).
- [65] Infomed. Página principal, www.infomed.sld.cu.
- [66] O. Cruz Guerra, S. Menéndez Cepero, M. E. Martínez Jordán y T. Clavera Vázquez, *Rev. Cubana Estomatol.* 34 1, (1997).

- [67] Díaz Batista, M. García Mesa, C. Piña Manresa y S. Menéndez Cepero, *Rev. Cubana Invest. Bioméd.* 20 1, (2001).
- [68] L. A. Ferrer Mahojo, F. Varela Cadalso, e I. Fernández Mulens, *Rev. Cubana Oftalmol.* 17 2, (2004).
- [69] M.S. García Espinosa, R. Freyre Luque, S.R. Fernández Pérez, D. Salomón Melek e I. García Mayet, *MEDISAN* 14 4, (2010).
- [70] N.I. Méndez Pérez, S. Menéndez Cepero y J. Rivero Wong, *Rev. Cubana Invest Bioméd* 24 1, (2005).
- [71] J.L. Calunga Fernández, M. Bello Ferro, M. Chaple La Hoz, E. Barber Gutiérrez, S. Menéndez Cepero y N. Merino, *Rev. Cubana Invest. Bioméd.* 23 3, (2004).
- [72] E. García López, A. Roche Martínez, A.O. Blanco Ruiz y L.O. Rodríguez García, *Rev. Cubana Estomatol* 40 2, (2003).
- [73] Chávez Pardo, N.T. González Rodríguez, E. Avilés Carmenate y E. Cardoso Guillén, *Revista Archivo Médico de Camagüey, AMC* 12 3, (2008).
- [74] J.C Escarpanter Buliés, *Rev. Cubana Invest. Bioméd.* 15 2, (1996).
- [75] V. Machín González, J. Turrent Figueras, S. Menéndez Cepero y A. Hernández Díaz, *Rev. Cubana Cirugía* 43 3, (2004).
- [76] E. Recio del Pino, M. Arias Serrano, M. Rodríguez del Río y M.A. Garrido, *Rev. Cubana Enfermer* 15 2, (1999).
- [77] J.C. Escarpanter Buliés, *Rev. Cubana Ortop. Traumatol.* 19 1, (2005).
- [78] O. Díaz Hernández y R. Castellanos González, *Rev. Cubana Cir.* 40 2, (2001).
- [79] I.N. Méndez Pérez, J.L. Calunga Fernández y S. Menéndez Cepero, *Rev. Cubana Invest. Bioméd.* 22 3, (2003).
- [80] L.J. Pérez Aguiar, O. García Báez, C. Román González, y S. Menéndez Cepero, *Rev. Cubana Oftalmol.* 23 1, (2010).
- [81] J.L. Calunga Fernández, T.L. Ramos Parra, P. Castillo, S. Menéndez, A. Carballo y J. Céspedes, *Rev. Cubana Invest. Bioméd.* 26 1, (2007).
- [82] J. Díaz Luis, C. Macías Abraham y S. Menéndez Cepero, *Rev. Cubana Hematol Inmunol Hemoter* 29 2, (2013).
- [83] G. Martínez-Sánchez, *Rev. Cubana Farm* 47 1, (2013).
- [84] <https://es.wikipedia.org/wiki/Ozonido?olddid=95707178>.
- [85] X. Guerra Veranes, Y. Limonta Nápoles, I. Contreras Hechavarría, R. Freyre Luque y A.M. Ramírez Pellicer, *Rev. Cubana Enfermer.* 15 2 (1999).
- [86] A. González Arias. La ética en las investigaciones con personas. *El Escéptico* 34, 34, (2014).
- [87] Schwartz y G. Martínez-Sánchez, *Revista Española de Ozonoterapia* 2 1, 163 (2012).

PROPIEDADES MAGNETICAS EN NANOESTRUCTURAS

MAGNETIC PROPERTIES IN NANOSTRUCTURES

J. MEJÍA-LÓPEZ^{a†} Y A. MEJÍA-LÓPEZ^b

a) Centro de Investigación en Nanotecnología y Materiales Avanzados CIEN-UC, Facultad de Física, Pontificia Universidad Católica de Chile. CEDENNA. Santiago, Chile. jmejia@puc.cl[†]

b) Facultad de Ingeniería, Carrera de Agroindustrial, Universidad Nacional de Chimborazo, Riobamba, Ecuador. amejialopez@yahoo.es

[†] autor para la correspondencia

Received 1/11/2016; Accepted 1/12/2016

El magnetismo tiene un rol importante en nuestra vida cotidiana, por ejemplo los discos duros de computadores, Mp3, tarjetas de crédito, motores eléctricos, máquinas de diagnóstico usadas en hospitales, parlantes, etc., son dispositivos que utilizan el magnetismo para su funcionamiento. El uso extendido de los materiales magnéticos en la tecnología es debido a los diferentes comportamientos que aparecen en las diferentes composiciones químicas, diferentes geometrías y diferentes tamaños. En realidad, las propiedades magnéticas de los materiales a escalas nanométricas pueden ser completamente diferentes a los de los materiales macroscópicos debido principalmente a los efectos de confinamiento. El estudio de este comportamiento se conoce como nanomagnetismo y tiene un gran potencial para mejorar la tecnología existente como por ejemplo en los medios de grabación magnética, en dispositivos de lectura y escritura magnética, en sensores magnéticos, en aplicaciones en biomedicina, entre otras. En este reporte se presenta una breve introducción al nanomagnetismo, enfatizando las diferentes propiedades magnéticas que se encuentran en nanoestructuras y su relevancia en la tecnología.

Magnetism plays an important role in our daily lives, for example computer hard disks, Mp3, credit cards, electric motors, diagnostic machines used in hospitals, speakers, etc., are devices which use magnetism for their performance. The widespread use of magnetic materials in technology is due to their different behaviors that appear in different chemical compositions, different geometries and different sizes. In fact, the magnetic properties of materials in nanometric sizes may be completely different from those of macroscopic materials, especially due to the confining effects. The study of this behavior is known as nanomagnetism and has a great potential to improve existing technology such as magnetic recording media, magnetic reading and writing devices, magnetic sensors, and applications in biomedicine, among others. This report presents a brief introduction to nanomagnetism, emphasizing the different magnetic properties found in nanostructures and their relevance in the technology.

PACS: 75.75.-c Magnetic properties of nanostructures; 73.21.Ac Multilayers; 75.60.Jk Magnetization reversal mechanisms.

I INTRODUCCIÓN

En general, cuando se habla de tecnología pensamos en los dispositivos, herramientas o máquinas que se han desarrollado para satisfacer las necesidades de los seres humanos. Sin embargo la definición de tecnología es más amplia, ya que se puede describir la tecnología como conocimientos, procesos, productos, destrezas o técnicas que se utilizan para conseguir una solución que permita al ser humano resolver un problema determinado o lograr satisfacer una necesidad en un ámbito concreto.

En particular, en el marco de este artículo, la tecnología se puede pensar como la aplicación de los conocimientos científicos a las actividades humanas. El avance de la tecnología viene asociado a la comprensión o entendimiento de las propiedades estructurales, mecánicas, eléctricas, magnéticas y ópticas de la materia. Como un ejemplo, la comprensión de las propiedades cuánticas de los semiconductores dio la posibilidad de la invención de los diodos y transistores que fue la base de la tecnología del siglo XX.

En la actualidad se usa muy frecuentemente la palabra nanotecnología, pero ¿qué es la nanotecnología? La

nanotecnología se deriva de la nanociencia y se entiende como la capacidad de manipular materiales en los cuales por lo menos una de sus dimensiones sea menor que 100 nanómetros. Lo interesante de estudiar estructuras bajo los 100 nanómetros es que aparecen nuevos y diferentes comportamientos de la materia con respecto a los conocidos a escalas micrométricas. En efecto, si tomamos un elemento de material macroscópico (de unos milímetros, observable a simple vista) y reducimos su tamaño progresivamente, llega un momento en que sus propiedades físicas, ya sean eléctricas, ópticas, magnéticas, mecánicas, etc., empiezan a cambiar en forma drástica.

Como un ejemplo de estos cambios en las propiedades ópticas, consideremos que sucede con el color de los materiales, digamos oro, cuando reducimos su tamaño a escalas nanométricas. Es bien conocido que un objeto hecho de oro tiene un color amarillo; si reducimos este material a partículas del orden de los micrómetros siguen siendo amarillas, pero si se sigue reduciendo a escalas menores que 500 nm se empiezan a tornar azules, púrpura, rojo y anaranjado. Los colores azul y púrpura son efectos geométricos que se pueden explicar con la solución de Mie de las ecuaciones de Maxwell que describe la dispersión de la luz debido a una esfera de diámetro dado [1]. Los otros colores

son efectos cuánticos debido al tamaño del material [2]. En realidad, el color rojo rubí del oro en estado coloidal ha sido conocido por siglos; este se observa por ejemplo en la luz transmitida en la famosa copa de licurgo del siglo IV, que se encuentra en el museo británico, y es debida a nanopartículas de oro de tamaño menores a 20 nm que fueron introducidas inconscientemente como dopantes en el material.

Otro ejemplo del cambio de las propiedades de los materiales es el cambio que sufren las nanopartículas de cobre, plata, etc., desde un material conductor a un material aislante [3]. O el gran potencial de aplicaciones tecnológicas que tienen los nanotubos de carbón, tubos con diámetro de tamaño nanométrico, debido a sus nuevas propiedades mecánicas y eléctricas que posee a estas escalas [4].

El desarrollo acelerado de la nanotecnología empieza en el año 1981 con la invención del microscopio de efecto túnel (STM por sus siglas en inglés Scanning Tunneling Microscopy) por Binnig y Rohrer [5], el cual permite observar y manipular la materia esencialmente a nivel atómico. Este instrumento se basa en el efecto túnel de la Mecánica Cuántica el cual nos dice que las partículas, en este caso los electrones, tienen la probabilidad de atravesar barreras de energía y por tanto se puede medir la corriente eléctrica que escapa desde la superficie de un material hacia una punta de prueba. De esta manera se puede revelar la presencia de la estructura atómica de la muestra. La intensidad de esta corriente eléctrica por tunelamiento depende exponencialmente de la distancia entre la superficie y la punta y por tanto se puede realizar medidas de muy alta precisión.

¿Por qué cambian las propiedades de los materiales? Se puede mencionar principalmente tres puntos: (1) Efectos de confinamiento cuántico. Cuando se reduce el tamaño de las estructuras se empiezan a manifestar efectos cuánticos. Por ejemplo una partícula libre en el espacio puede adquirir cualquier valor de energía pero si lo limitamos a una región del espacio puede adquirir solamente ciertos valores, fenómeno conocido como cuantización de la energía. Otro ejemplo es el cambio drástico que aparece en la densidad de estados (número de estados cuánticos disponibles para los electrones) cuando pasamos desde estructuras tridimensionales, a bidimensionales, a unidimensionales y a dimensión cero (puntos cuánticos). (2) Hay una mayor reactividad química debido a su mayor área superficial. Si las nanopartículas ocupan el mismo volumen se tiene mayor área. Por ejemplo un cubo de 27 cm de lado tiene una superficie igual a 0.44 m^2 , si este cubo se llena (de manera que mantenga el mismo volumen) con cubos más pequeños de lado 1 mm, el área total sería de 118 m^2 , y si se llena con cubitos de 1 nm de lado, la superficie total sería de aproximadamente 118 km^2 . Debido a este gran aumento en la superficie, una mayor cantidad del material llega a estar en contacto con su medio ambiente, y esto conlleva a que sean mejores catalizadores. (3) Escalas de longitudes críticas. Las dimensiones son comparables o más pequeñas que las longitudes características del sistema. Casi todas las propiedades de los materiales están controladas por alguna distancia característica, por ejemplo la conducción

eléctrica está determinada por la distancia media que los electrones pueden recorrer antes de chocar con los átomos que componen la red cristalina del material y desviar su trayectoria (esta distancia promedio se conoce como camino libre medio). La resistividad eléctrica de un material es proporcional al camino libre medio de sus electrones y es claro que si las dimensiones se reducen a tamaños menores que ésta, la distancia promedio será dada por la distancia de sus superficies en la dirección de la corriente cambiando su resistividad con el tamaño. Entonces, cuando al menos una de las dimensiones del objeto es menor o comparable a la distancia característica, la respuesta del sistema dependerá no solo de las propiedades del material sino también de su tamaño.

En este reporte se realiza una breve revisión de algunas propiedades magnéticas de las nanoestructuras, poniendo como ejemplo la aplicación que tienen principalmente en la tecnología de la grabación.

II MAGNETISMO BÁSICO

El magnetismo es una de las disciplinas científicas más viejas conocidas por el hombre pero también es una de las que van a la vanguardia de la era nanotecnológica. Su origen está ligado al nombre de una ciudad de las regiones de la antigua Turquía, rica en minerales de hierro, conocida como Magnesia. Magnesia actualmente es una prefectura de Grecia en el que se encuentra el famoso puerto Volos. Los primeros relatos de experiencias con una fuerza misteriosa o imán natural, son atribuidos a los griegos y datan del 8600 a.c (por Thales de Mileto). La primera utilización práctica del magnetismo fue la brújula, inventada por los chinos 2500 años antes de cristo. Basados en la propiedades de una aguja magnetizada que se orienta con el campo magnético terrestre, la brújula fue un instrumento importante para la navegación en los inicios de la era moderna. Actualmente, el magnetismo desempeña un papel muy importante en las aplicaciones tecnológicas. Las aplicaciones tradicionales, como los motores, los generadores, los transformadores, la grabación magnética, etc., son basadas principalmente en la relación que existe entre el magnetismo y la electricidad, descubierto por Oersted en 1819 y en el campo magnético creado por imanes permanentes.

Existen dos posibles orígenes atómicos del magnetismo que llevan a las propiedades magnéticas de las sustancias [5]: el movimiento orbital y el espín de los electrones (ver Figura 1). El movimiento orbital se refiere al movimiento de los electrones alrededor del núcleo. Una carga moviéndose en un circuito es equivalente a una corriente eléctrica, y por lo tanto posee un momento magnético (igual a la corriente multiplicada por el área del circuito) el cual se orienta en sentido contrario a un campo magnético externo. Este fenómeno se conoce como diamagnetismo y es un magnetismo muy débil. En este sentido, todos los materiales son diamagnéticos.

El espín es una propiedad intrínseca de los electrones y su origen es mecánico-cuántico. Desde un punto de vista

clásico, puede ser interpretado como el movimiento de rotación del electrón en torno a un eje. Como el electrón tiene carga, el movimiento de rotación del electrón (el espín) se puede considerar como una carga en un circuito y nuevamente está asociado a un momento magnético (un imán diminuto) y por lo tanto puede interactuar con un campo magnético externo. Esta interacción se manifiesta como una rotación del momento magnético hasta quedar alineado con la misma dirección y sentido del campo externo. Esto se conoce como paramagnetismo.

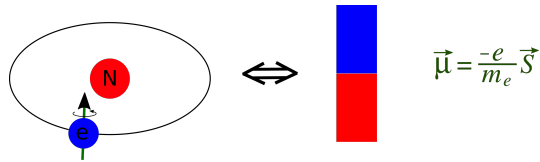


Figura 1. Representación esquemática del espín y su relación con el magnetismo.

En general los átomos no son paramagnéticos ya que cada nivel de energía disponible contiene un par de electrones con espín opuesto (principio de exclusión de Pauli) resultando en un momento magnético cero, como se representa en la Figura 2a. Sin embargo en los llamados metales de transición (como el Fe, Ni, Co, etc.), los orbitales 3d están incompletos y contienen electrones con espines no apareados (Figura 2) y este es el responsable del magnetismo en estos átomos.

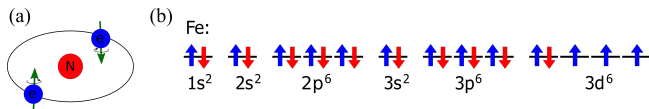


Figura 2. (a) Representación esquemática de los niveles energéticos en los átomos los cuales, por el principio de exclusión de Pauli, pueden estar ocupados como máximo por dos electrones de espín opuesto. (b) Distribución de los electrones en el átomo de hierro clasificado según sus orbitales químicos.

Aunque los átomos del Fe tienen un momento magnético, el material macroscópico llamado hierro no evidencia magnetismo en su estado natural. Esto es debido a que los materiales magnéticos están compuesto de diferentes dominios magnéticos, los cuales son regiones cuyos momentos magnéticos atómicos están en la misma dirección y sentido (ver Figura 3). En el hierro, en su estado natural, cada dominio tiene una dirección de alineamiento diferente. Entonces la magnetización total del material, que está definida como el momento magnético total por unidad de volumen, es cero.

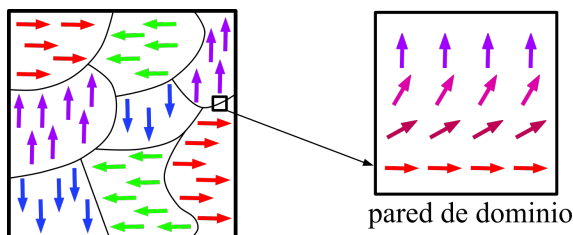


Figura 3. Representación esquemática de los dominios magnéticos y de su región de transición (pared de dominio) en un material ferromagnético.

La transición desde un dominio magnético a otro no es abrupta, sino que está formada por las llamadas paredes de dominio, que son zonas en las que la magnetización va girando progresivamente (Figura 3).

Si se aplica un campo magnético externo lo suficientemente grande, todos los momentos magnéticos se alinean con la dirección del campo, saturando magnéticamente el material (ver Figura 4). Si se disminuye la magnitud del campo hasta cero, el material conserva una magnetización remanente no nula y para llevarle nuevamente a magnetización cero se necesita invertir el campo hasta un valor conocido como campo coercitivo o simplemente coercitividad. Aumentando aún más el valor del campo magnético el material llegará nuevamente a la saturación magnética en la dirección del campo. La curva que se obtiene al realizar ciclos de campo magnético se conoce como ciclo de histéresis. La inversión de la magnetización desde una dirección a la dirección opuesta en un ciclo de histéresis procede por varios mecanismos tratando siempre de gastar la menor energía posible. Uno de los mecanismos que requiere menos energía para invertir la magnetización es el movimiento de las paredes de dominio, de manera que los dominios en la dirección del campo crece mientras que los dominios en la dirección opuesta al campo disminuyen, como se ve en la Figura 4.

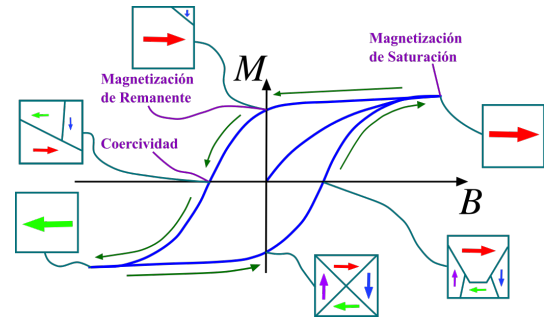


Figura 4. Representación esquemática del ciclo de histéresis y la inversión magnética por medio del movimiento de paredes de dominio.

Este comportamiento de los materiales magnéticos se debe a la competencia que existe entre diferentes interacciones de los momentos magnéticos atómicos, como se muestra en la Figura 5:

- (1) La interacción de intercambio originada por la superposición de las funciones de onda que tiende a alinear dos espines cercanos en el mismo sentido en materiales ferromagnéticos (FM) o en sentidos opuestos en materiales antiferromagnéticos (AF).
- (2) La energía magnetocristalina originada por el acoplamiento entre el espín del electrón y el momento angular orbital del mismo y por tanto siente la distribución atómica de su vecindad. Para minimizar esta energía los espines tienden a alinearse en ciertas direcciones privilegiadas.
- (3) La energía de Zeeman debido a la interacción del momento magnético con un campo magnético externo.
- (4) La energía dipolar (magnetostática) debido a que los momentos magnéticos asociados al espín generan campos

magnéticos que interactúan con los momentos magnéticos de los otros átomos. En este caso la alineación de la magnetización depende de la posición de los átomos.

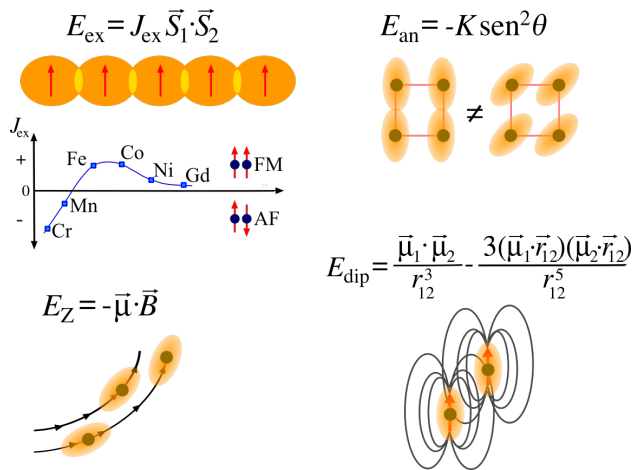


Figura 5. Representación esquemática de las principales interacciones que llevan al magnetismo de un material.

En realidad, los dominios magnéticos presentes en los materiales son originados debido a que el sistema trata de minimizar la energía total, principalmente por la competencia entre la energía de intercambio que trata de alinear a los espines y la energía magnetostática que trata de evitar la aparición de polos magnéticos en la superficie.

III NANOESTRUCTURAS MAGNÉTICAS

Una de las aplicaciones de la existencia de los dominios magnéticos es la grabación magnética. El medio en que queremos grabar la información, ya sea disco, cinta o tarjeta, está constituido por un material soporte (un sustrato de plástico, vidrio o aluminio) sobre el que se fija el material magnético (por ejemplo en forma de polvo como el CrFe_2O_3 , o en películas amorfas como el CoCrPtB). Sobre este material se mueve un cabezal de lectura y escritura como se muestra en la Figura 6a. Este cabezal genera un campo magnético suficientemente intenso como para magnetizar una región de dicho medio en una dirección. La información queda grabada secuencialmente en forma binaria, con los bits uno y cero guardados como porciones del material magnetizado en una dirección y en la contraria, respectivamente [6].

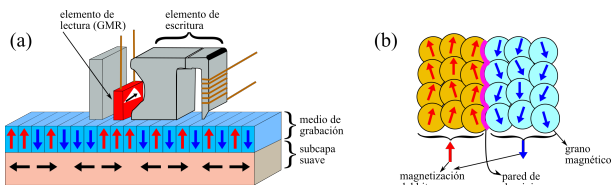


Figura 6. Representación esquemática de (a) la grabación magnética, y (b) la distribución de los momentos magnéticos en un bit de información.

Debido a la interacción de acoplamiento entre los diferentes granos (regiones que poseen un solo dominio magnético) no es nula, si se invierte la magnetización para escribir un bit, los

granos vecinos seguirán también esta inversión (ver Figura 6b) y por tanto existe una región de transición que separa dos bits distintos. Es decir, actualmente un bit corresponde a un número grande de granos magnéticos. En la grabación convencional el bit es almacenado en aproximadamente 5 granos magnéticos, cada uno de un tamaño promedio de 7 nm, o sea actualmente un bit de información almacenada en el medio magnético corresponde a un tamaño del orden de 35 nm que lleva a una densidad de almacenamiento de 500 Gb/pe².

III.1 Superparamagnetismo

Para aumentar la densidad de grabación, se debería disminuir el tamaño de los granos magnéticos. Esto está limitado, en parte, por la pérdida de estabilidad magnética debido a las fluctuaciones térmicas, un efecto conocido con el nombre de superparamagnetismo [7]. La estabilidad de los granos magnéticos se debe a que para invertir la magnetización es necesario superar una barrera de energía cuyo valor es $\Delta E = KV$, siendo K la constante de anisotropía magnética del material y V el volumen de la partícula (Figura 7). Lógicamente, cuanto menor sea el volumen de la partícula, menor será esta barrera de energía, y resultará más fácil que la magnetización se invierta de manera espontánea debido a las fluctuaciones térmicas, que son del orden de $E_T = k_B T$ (k_B es la constante de Boltzmann, y T la temperatura del material) y por tanto independientes del volumen. Esto implica que para cada material magnético hay un tamaño límite por debajo del cual, a temperatura ambiente, no es posible utilizarlo como memoria.

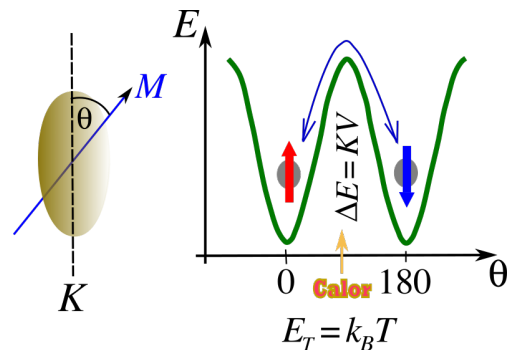


Figura 7. Energía como función del ángulo que hace la magnetización de la nanopartícula con el eje de anisotropía.

El tiempo de relajación para invertir espontáneamente su magnetización por efecto de estas fluctuaciones térmicas sigue la ley de Arrhenius, $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/E_T)$, es decir depende en forma exponencial del volumen de la partícula. Así, si tenemos por ejemplo una nanosfera de hierro de radio 14 nm, el tiempo en que la magnetización se invierta sería de 41 horas, mientras que si reducimos su radio a 12 nm, el tiempo medio de inversión sería del orden de un segundo. Para seguir aumentando la densidad de grabación, se necesita encontrar maneras de empaquetar tantos bits como sea posible mientras se asegure la estabilidad de los datos guardados. Actualmente se exploran diferentes posibles

soluciones, como por ejemplo los soportes magnéticos discretos (patterned media en inglés), multicapas, grabación en diferentes tipos de moléculas o de agregados atómicos (magnetismo molecular), entre otros.

III.2 Soportes magnéticos discretos

Los soportes magnéticos discretos, o medios pre-diseñados, son un arreglo regular de nanopartículas magnéticas que incluyen diferentes geometrías como cuadrados, rectángulos, discos circulares, conos, anillos, entre otras (Figura 8). La idea, desde un punto de vista de la grabación magnética, es la de utilizar una única partícula para cada bit. Esto permitiría no solamente aumentar la densidad de grabación disminuyendo el tamaño del bit sino también reducir el ruido estadístico que se produce en los medios granulares.

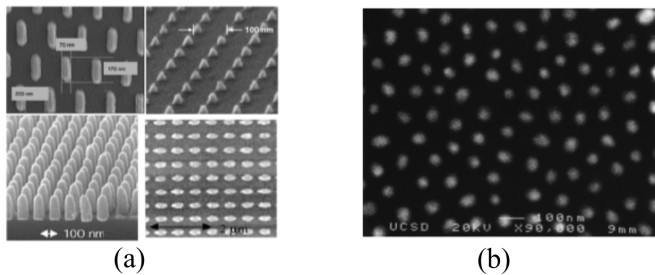


Figura 8. Ejemplos de arreglos de nanopartículas magnéticas con diferente geometría. (a) Rectangulares, pirámides, pilares, elipses (basado en la referencia [8]). (b) Discos circulares de espesor 20 nm y diámetro medio de 65 nm (basado en la referencia [9]).

Estas estructuras, al ser su tamaño comparable a la de la pared de dominio, no se dividen en dominios magnéticos sino que permanecen como monodominios. Sus estados magnéticos son variados dependiendo de la forma y del tamaño, debido principalmente a la interacción dipolar. Por ejemplo, los discos circulares de espesor 20 nm y diámetro mayor que 60 nm, forman estados de vórtices (ver Figura 9a) donde los momentos magnéticos forman un círculo que radica en el plano con la presencia de una singularidad en el centro (núcleo magnético) en el cual los momentos magnéticos salen del plano.

El tamaño del núcleo magnético es del orden de 14 nm cuando el diámetro del nanocilindro es de 65 nm. La inversión magnética de estos nanocilindros se efectúa mediante la nucleación y aniquilación del vórtice, el cual se desplaza a través de la nanoestructura mientras se realiza el ciclo de histéresis (Figura 9b). La energía que se necesita para desplazar el vórtice desde el centro de la estructura es grande y por esta razón el ciclo de histéresis es más angosta en su parte central (Figura 9c), una característica que no poseen los sistemas macroscópicos. La singularidad en el centro del vórtice desestabiliza el estado de vórtice de discos circulares más pequeños que 60 nm, los cuales invierten su magnetización en forma coherente (todos los momentos magnéticos alineados entre sí).

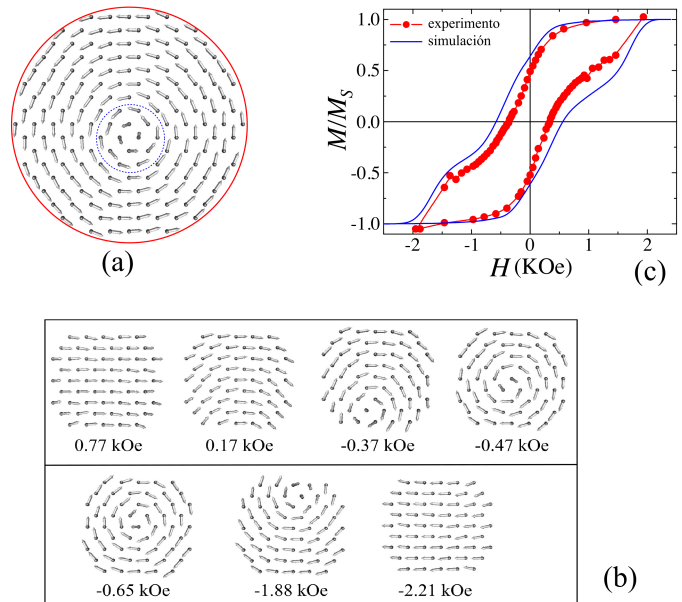


Figura 9. (a) Estado magnético en nanocilindros: vórtice más núcleo. (b) Mecanismo de inversión magnética. (c) Ciclo de histéresis (referencia [10]).

El obstáculo fundamental de las singularidades en los nanocilindros se puede remover en nanoestructuras magnéticas en forma de anillos (Figura 10a). En estas estructuras el estado es verdaderamente un vórtice sin la presencia del núcleo magnético (Figura 10b), pero además pueden aparecer otros estados magnéticos únicos como la presencia de dos vórtices de la misma o diferente quiralidad [11], como se puede apreciar en la Figura 10c. Cada nanoanillo tiene entonces un gran potencial de ser usado como medio de grabación con uno o más bits magnéticos.

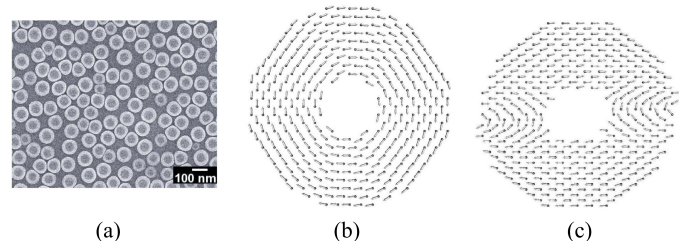


Figura 10. (a) nanoanillos de cobalto [12]. (b) Estado de vórtice en un nanoanillo [13]. (c) Dominios en un nanoanillo [13].

III.3 Multicapas Magnéticas

Otra manera de disminuir los efectos del superparamagnetismo es utilizando el acoplamiento de intercambio entre una estructura ferromagnética y un sustrato antiferromagnético [14], como se esquematiza en la Figura 11a. En esta estructura aparece el fenómeno conocido como exchange bias (EB). El EB fue descubierto por Meiklejohn y Bean en 1956 [15] y su mecanismo físico todavía no está muy bien entendido. El principal rasgo del EB es el desplazamiento del centro del ciclo de

histéresis a campos magnéticos negativos (EB negativo) o a campos positivos (EB positivo), como se muestra en la Figura 11b [16]. Una explicación simplificada del fenómeno de EB es que la presencia del AF induce una anisotropía unidireccional (en un solo sentido) que retarda la inversión en la dirección opuesta del sentido de la anisotropía. Debido a este acoplamiento la barrera de energía entre las dos direcciones estables de una nanopartícula es aumentada y por consiguiente la inversión espontánea de la magnetización aumenta con respecto a la misma nanopartícula si estuviera aislada [17]. En la Figura 11c se muestra este aumento del tiempo de relajación para una partícula de hierro acoplado a un sustrato FeF_2 , para diferentes tamaños de la partícula y diferentes temperaturas. En realidad, recientemente se ha introducido en los medios de grabación una capa de CoCrPtB de 3 nm junto a una delgadísima capa de Ru de 0.8 nm que se acopla antiferromagnéticamente con el medio de grabación (Figura 11d).

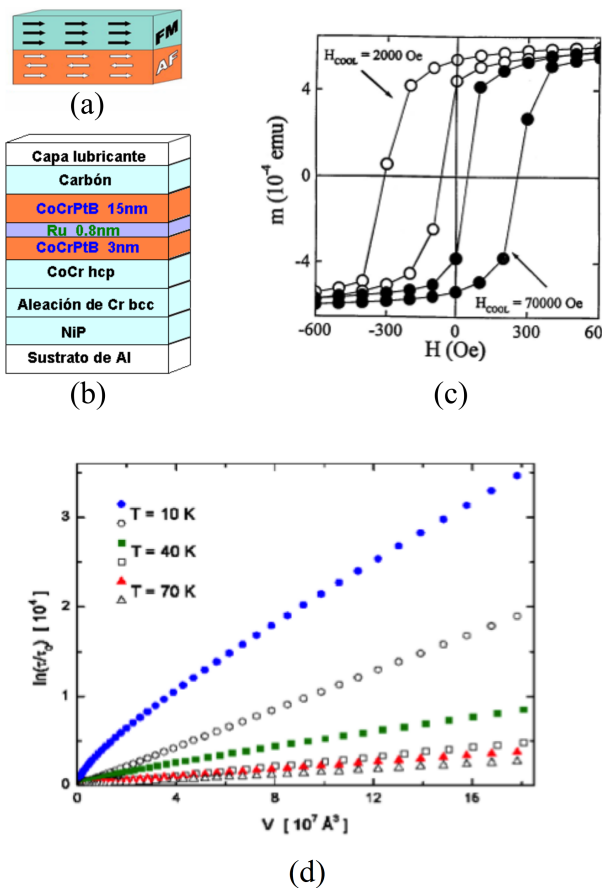


Figura 11. (a) Representación esquemática de una bicapa FM/AF. (b) Esquemática de una multicapa utilizada como medio de grabación. (c) Dependencia del tiempo de relajación como función del volumen de las nanopartículas en un sistema con exchange bias. Los puntos cerrados corresponden al sistema con EB y los puntos abiertos a sus correspondientes sistemas sin acoplamiento de EB [14]. (d) Ciclos de histéresis para diferentes campos de enfriamiento [16].

Otro rasgo de sistemas con exchange bias es la asimetría que existe en los modos de inversión durante el ciclo de histéresis. A diferencia de los sistemas ferromagnéticos, en donde el modo de inversión magnética es el mismo en las dos ramas que componen el ciclo de histéresis, en sistemas con

anisotropía de intercambio son diferentes. Por ejemplo en nanocilindros magnéticos, la inversión en una de las ramas es por medio de la nucleación de un vórtice, mientras que en la otra rama es por medio de una rotación coherente de los espines [17], como se muestra en la Figura 12.

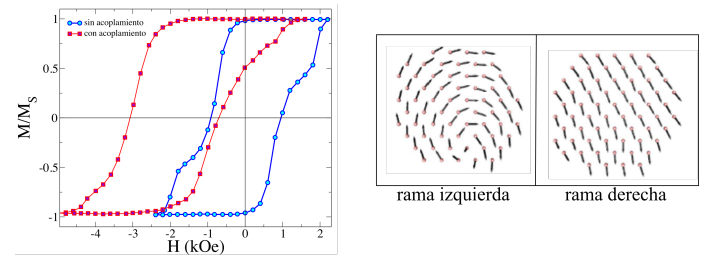


Figura 12. Ciclo de histéresis de un nanocilindro magnético con y sin acoplamiento de intercambio y sus modos de inversión [17].

El fenómeno de EB se utiliza también en los cabezales de lectura mostrada esquemáticamente en la Figura 13a, donde se muestra las capas AF y FM que están acopladas. Estos cabezales pueden diferenciar las transiciones magnéticas usando el principio de la magnetorresistencia gigante (GMR por sus siglas en inglés Giant Magneto Resistance) descubierto en 1988 por Grünberg y Fert [18, 19], quienes fueron galardonados con el premio Nobel de Física en el 2007 por sus trabajos en GMR.

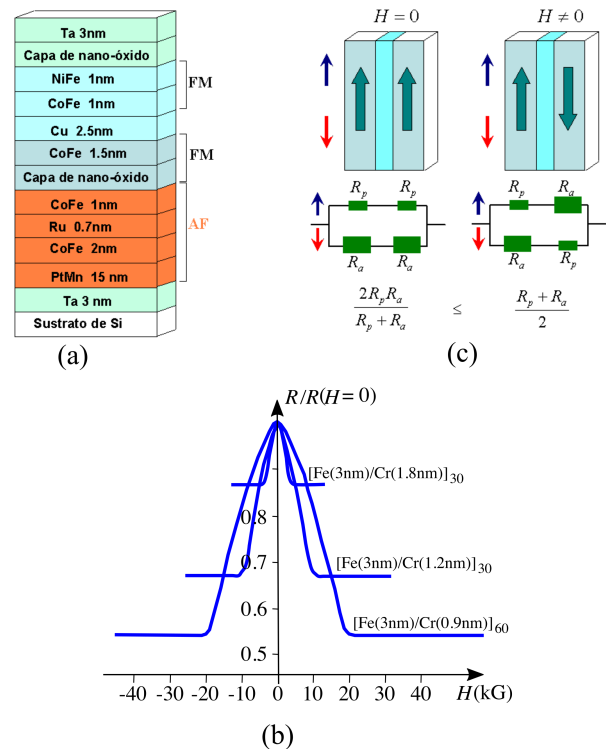


Figura 13. (a) Esquemática de una válvula de espín. (b) GMR como función del campo aplicado [18]. (c) Explicación del efecto GMR en la válvula de espín.

En este tipo de sensores, denominados válvulas de espín, se observa que cuando las capas magnéticamente activas se alinean en forma antiparalela la resistencia es alta y que disminuye rápidamente cuando el alineamiento es paralelo (ver Figura 13b). La explicación más aceptada

para comprender este fenómeno se conoce como colisión dependiente de espín y se basa en el hecho de si el espín coincide con la dirección de la magnetización del material, el electrón sufrirá menos dispersión (interacciones con el material que le desvían de su trayectoria), y tendrá una menor resistencia al atravesarlo, mientras que si la alineación es contraria, ocurrirá lo opuesto: mayor cantidad de interacciones, y mayor resistencia a que el electrón atraviese la lámina ferromagnética (Figura 13c). Es decir la resistencia del material depende de la diferencia entre las resistencias paralela y antiparalela de los espines.

III.4 Magnetismo en agregados atómicos

El magnetismo en agregados atómicos describe fenómenos magnéticos encontrados en sistemas al nivel nanoscópico que son heterogéneos en las tres dimensiones espaciales. El carácter magnético de estos agregados depende de las propiedades individuales como también de las interacciones entre ellos que determinan el tipo de ordenamiento del sistema que puede ser de corto o largo alcance o aleatorio. Una complejidad adicional viene desde la naturaleza del espacio entre los átomos que componen el agregado. El interespacio puede estar constituido de ligandos orgánicos (como polímeros), de una matriz conductora o aislante, o del vacío. Todos estos factores determinan las respuestas magnéticas y las propiedades de transporte del sistema.

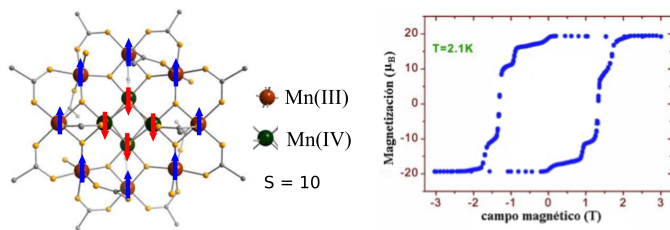


Figura 14. Cluster magnético y ciclo de histéresis en el acetato de Mn_{12} [20].

El estudio y la aplicación de agregados magnéticos son de gran valor desde un punto de vista de la ciencia básica y de las aplicaciones tecnológicas. Para la física básica proporcionan medios para la comprensión de los efectos de nano-estructuración, del acoplamiento magnético y de las correlaciones estáticas y dinámicas. Tecnológicamente, los agregados magnéticos pueden ser utilizados en medios de grabación, imanes ultra fuertes para motores altamente eficientes, sensores multifuncionales, farmacología, protocolos de tratamientos médicos, entre otras. Un ejemplo de los nuevos fenómenos magnético que puede aparecer en los agregados lo constituyen los imanes moleculares como el acetato de Mn_{12} , cuya fórmula química es $Mn_{12}O_{12}(CH_3CO_2)_{16}(H_2O)_4$ (Figura 14). Los iones del centro magnético poseen un espín total grande igual a $10 \mu_B$ y son magnéticamente biestables a bajas temperaturas [20] y exhiben propiedades que se encuentran en el borde entre el magnetismo clásico y cuántico. Específicamente, la relajación magnética procede por inversión de espín a través de excitaciones térmicas sobre la barrera de energía

anisotrópica y/o por tunelamiento cuántico a través de la barrera de potencial. Bajo la temperatura de bloqueo, $T_B = 3$ K, una serie de pasos aparece en la magnetización (Figura 14) que indica una relajación aumentada de la magnetización por tunelamiento cuando coinciden el valor de los niveles energéticos en los lados opuestos de la barrera.

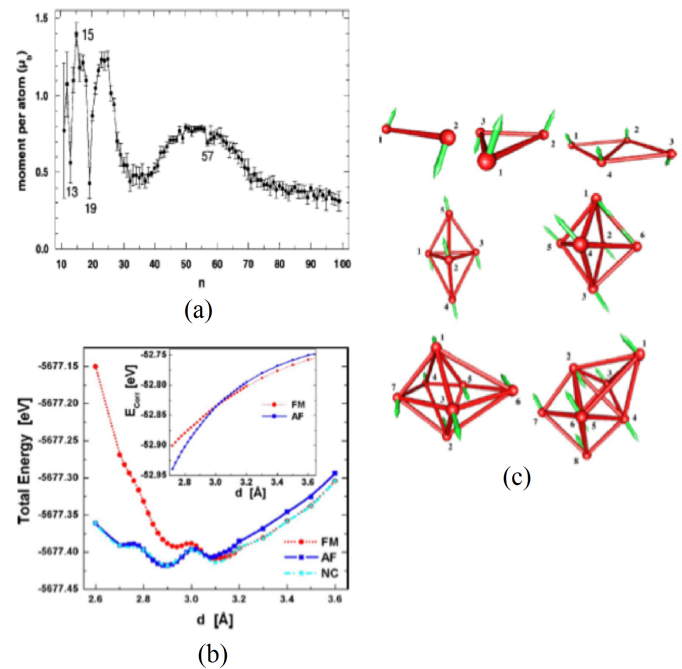


Figura 15. (a) Dependencia con el tamaño de cúmulos de Mn [21]. (b) Energía de los estados FM y AF como función de la distancia de separación de los átomos del dímero Mn_2 [22]. (c) Clusters de Mn hasta $n = 8$ obtenidos por cálculos ab-initio [22].

Las propiedades magnéticas en agregados atómicos pueden cambiar con el número de átomos que lo constituyen. Por ejemplo, la dependencia del momento magnético en clusters de Mn con el tamaño del sistema es una función no monótona como se muestra en la Figura 15a [21]. Este comportamiento se debe a que sus propiedades magnéticas son dominadas por frustración de los espines debido a la presencia de diferentes constantes de acoplamiento espín-espín (Figura 15b), el cual lleva a un magnetismo no colineal y a la formación de nanodominios [22], como se muestra en la Figura 15c. Además para $n > 40$, existe una relación entre estructura y magnetismo debido a que su estructura geométrica empieza a tener señales de la estructura α -Mn del bulto y que todavía existe un acoplamiento ferromagnético. En consecuencia existe una competencia entre la energía de cohesión y la energía magnética.

IV CONCLUSIONES

En este reporte se ha tratado de mostrar que el campo del nanomagnetismo es muy diverso e importante no solamente desde el punto de vista de la ciencia básica sino también desde un punto de vista de las aplicaciones tecnológicas. El avance en este campo tiene muchos desafíos por delante en la comprensión de los efectos que aparecen en la creación y exploración de las nanoestructuras magnéticas. Para

lograr este entendimiento se requiere de la participación no solamente de la comunidad experimental sino también de la comunidad teórica para poder simular el comportamiento complejo que aparece a escalas nanométricas. Entre estos desafíos están: el entendimiento de la dinámica y de los estados de equilibrio del espín en los límites espaciales y temporales de interés, el entendimiento de los fenómenos de transporte del espín, el entendimiento de las relaciones existentes entre estructura y magnetismo y las reglas que gobiernan la autoorganización, entre otros.

AGRADECIMIENTOS

JML agradece el soporte del proyecto Fondecyt 1130672 y el Financiamiento basal para centros científicos y tecnológicos de excelencia FB 0807. Nuestros profundos agradecimientos a Mg. Karina Alvarez por las discusiones en la preparación de este manuscrito.

REFERENCES

[1] M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, (Academic Press, New York, 1969).

[2] J. A. A. Perenboom, P. Wyder, y F. Meier, *Phys. Rep.* 78, 173 (1981).

[3] K. Chatterjee, S. Banerjee, y D. Chakravorty, *Europhys. Lett.* 66, 592 (2004).

[4] M. Paradise, y T. Goswami, *Materials and Design* 28, 1477 (2007).

[5] S. Chiczumi, *Physics of Ferromagnetism*, (Oxford University Press, New Cork, 1997).

[6] F. Luis, J. Bartolomé, J. Tejada, y E. Martinez, *J. Mag. Mag. Mater.* 157/158, 266 (1996).

[7] L. Neel, *Rev. Mod. Phys.* 25, 293 (1953).

[8] C.A. Ross, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31, 203 (2001).

[9] C. P. Li, I. V. Roshchin, X. Batlle, M. Viret, F. Ott, y I. K. Schuller, *J. Appl. Phys.* 100, 074318 (2006).

[10] J. Mejía-López, D. Altbir, A. H. Romero, X. Batlle, I. V. Roshchin, CP. Li, y I. K. Schuller, *J. Appl. Phys.* 100, 104319 (2006).

[11] F. Q. Zhu, G. W. Chern, O. Tchernyshyov, X. C. Zhu, J. G. Zhu, y C.-L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* 96, 027205 (2006).

[12] F. Q. Zhu, D. Fan, X. Zhu, J.-G. Zhu, R. C. Cammarata, y C.-L. Chien, *Adv. Mater.* 16, 2155 (2004).

[13] J.F. Aguiló, "Estudio de propiedades magnéticas de nanoanillos por medio de simulaciones de Monte Carlo", tesis de licenciatura, Pontificia Universidad Católica de Chile, 2006.

[14] J. Mejía-López, D. Altbir, y I. K. Schuller, *Appl. Phys. Lett.* 83, 332 (2003).

[15] W. P. Meiklejohn, y C. P. Bean, *Phys. Rev.* 105, 904 (1957).

[16] J. Nogues, D. Lederman, T. J. Moran, y I. K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* 76, 4624 (1996).

[17] J. Mejía-López, P. Soto, y D. Altbir, *Phys. Rev. B* 71, 104422 (2005).

[18] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, y J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472 (1988).

[19] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, y W. Zinn, *Phys. Rev. B* 39, 4828 (1989).

[20] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, y M. A. Novak, *Nature* 365, 141 (1993).

[21] M. B. Knickelbein, *Phys. Rev. Lett.* 86, 5255 (2001).

[22] J. Mejía-López, A. H. Romero, M. E. Garcia, J. L. Morán-López, *Phys. Rev. B* 74, 140405 (2006).

CELÉBRASE EL XIV SIMPOSIO Y XII CONGRESO DE LA SOCIEDAD CUBANA DE FÍSICA



Portada del libro de resúmenes del Simposio y Congreso de la Sociedad Cubana de Física 2017.

El renovado edificio de la facultad de Física, Universidad de La Habana, acogió el Simposio y Congreso de la Sociedad Cubana de Física, del 17 al 31 de marzo de 2017.

En el Simposio, ofrecieron conferencias invitadas E. Altshuler (Cuba), R. Kashyap (Canada), L. Huerta (Chile), C. Cabal (Cuba), D. Green (USA), P. A. Belov (Rusia), K. Kirby (USA), E. Vigil (Cuba), L. H. Greene (USA), O. de Melo (Cuba), G. Santana (México), E. Martínez (Cuba), M. Lara (Cuba), D. León (Cuba) y A. Cabo (Cuba). La directiva de la American Physical Society estuvo fuertemente representada en el evento –prominentemente en la persona de su presidenta Laura Greene, en su segunda visita a Cuba dentro de un lapso de menos de un año.

El Congreso contó con interesantes sesiones de discusión, y se votó por la nueva Junta Directiva de la Sociedad Cubana de Física, donde salió reelegida, por amplia mayoría, su presidenta, Dra. María Sánchez-Colina. En el número especial de la Revista Cubana de Física dedicado al evento –que debe salir en los próximos meses– se ofrecerá una información pormenorizada del evento.

Comité Editorial
Revista Cubana de Física

LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE DISTINGUE COMO PROFESOR DE MÉRITO AL PREMIO NACIONAL DE FÍSICA CARLOS A. CABAL-MIRABAL



El Dr. Carlos Cabal Mirabal se dirige a los presentes durante el acto de premiación en la Universidad de Oriente.

En fecha tan significativa como el 22 de diciembre de 2016, Día del Educador, se le confirió en la Universidad de Oriente la Distinción de Profesor de Mérito al Dr. en Física Carlos Alberto Cabal Mirabal, Profesor e Investigador Titular, Premio Nacional de Física.

El acto solemne presidido por la Dra. Martha del Carmen Mesa Valenciano, Rectora de la alta casa de estudios, se llevó a cabo en el Centro de Biofísica Médica, institución creada por el Dr.

Cabal, que bajo su égida ha desarrollado importantes proyectos investigativos, con impacto en el desarrollo de la Ciencia Cubana y en beneficio de la salud del pueblo.

Momentos emotivos acompañaron la entrega junto a antiguos colegas, compañeros de labor e integrantes del claustro universitario. En la Resolución de la Rectora y en las palabras de elogio a cargo del Dr. Alberto López Delis, actual director de Biofísica Médica, se realza la talla científica y la cualidad que distingue al Dr. Cabal como educador, al sembrar valores éticos, humanos, patrióticos y culturales en sus discípulos y en todos los trabajadores, independientemente de la labor que realicen.

Sustentan la entrega de la condición de Profesor de Mérito al Dr. Cabal en su Universidad, donde cursó estudios de Física, sus más de 45 años de labor profesoral y científica, el haber sido fundador de la Facultad de Física- Matemática y del Centro de Biofísica Médica. Se suman los aportes que le han hecho merecedor de importantes lauros, entre los que destacan las Órdenes Lázaro Peña de I, II y II grados, la Carlos J. Finlay, La Distinción por la Educación Cubana, las Medallas José Tey y Rafael María Mendive, la Condición de Educador Ejemplar del Siglo XX de la Asociación Nacional de Pedagogos de Cuba, y la condición de Profesor Extraordinario de la Universidad de La Plata, Argentina.

Dra. Norah Hamze Guilart
Universidad de Oriente



Algunas imágenes del extraordinario Festival de la Ciencia de Banes, tomadas entre el 13 y el 17 de enero de 2017. Arriba: (izquierda) Acción y reacción: Marcos lanza su globo; (centro) Eglis revela el misterio de la “Sustancia X”; (derecha) el Jurado en acción; Abajo: (izquierda) competencia de aviones de papel; (centro) Yenifer y el Empuje de Arquímedes; (derecha) el grupo de ganadores.

La Universidad de Holguín, representada por el Centro Universitario Municipal, la Dirección Municipal de Educación y la Dirección Municipal de Cultura en Banes celebraron la Primera Feria De Las Ciencias Naturales Banes 2017. El evento lo organizó el Proyecto Institucional “La actividad experimental en las Ciencias Naturales” liderado por su jefe el MSc. Rogelio V. Paredes-Pupo y otros entusiastas docentes de ciencias, investigadores del proyecto.

Este evento formó parte de las actividades de la Semana de la Cultura Banense, celebrada del 13 al 17 de enero 2017 y ocupó el portal “En los Tiempos” el día 16 y la Casa de Cultura el 17. Tuvo como precedente varios eventos de base celebrados en las escuelas, de donde se seleccionaron los trabajos que presentarían.

Participaron 25 estudiantes asesorados por sus maestros o profesores. Ellos expusieron trabajos de Ciencias Naturales, Biología, Química, Física y Geografía. De Primaria se presentaron 12 pioneros con sus respectivos trabajos que versaban sobre fenómenos de las ciencias naturales Física y Biología. De Secundaria se presentaron 13 estudiantes con trabajos de la Física.

El lunes 16 se realizó la apertura del evento en el portal “Los Tiempos”, asistieron la directora del Centro Universitario Municipal Libia Bermúdez Chaveco y varios profesores del CUM, docentes de las cercanas escuelas “José Tey” y “Conrado Benítez”, además de un numeroso público. Durante los días 16 y 17 los participantes expusieron para el público asistente fenómenos de las ciencias, donde explicaron su esencia, las leyes que lo rigen y su presencia en la vida cotidiana, siempre apoyados por modelos y láminas.

El evento tuvo carácter competitivo y un jurado evaluó las exposiciones de los estudiantes. Este jurado lo presidió el profesor del Centro Universitario Municipal (CUM) MSc. Abel Morales Remedios asistido por la MSc. Juana Elena Rivas, también del CUM; lo integraron los profesores MSc. Rogelio Paredes Pupo, Jefe del Proyecto, MSc. Alberto Lissabet Hdez 2^{do} J de Proyecto, el MSc. Yoneisel Diéguez Céspedes, MSc. Mauricio Bez Collazo; todos del CUM, los profesores de secundaria Alexei Núñez De la Torre y MSc. Guillermo A Núñez Zaldívar y los maestros de primaria MSc. Ana Solís Bauta, Alina Mancera Pérez, Cristina Rodríguez Núñez y Eduardo Céspedes Castellanos. El público asistente pudo votar por el fenómeno que le gustara más en la exposición del estudiante y esto permitió otorgar también un premio de popularidad en cada educación.

Con la evaluación del jurado y la votación del público se eligieron los ganadores de los 1^o, 2^o y 3^o lugares así como el más popular en cada educación. El martes 17 al terminar la mañana, el evento cerró con un acto de clausura en la Casa de la Cultura Banense, donde asistieron los estudiantes y profesores participantes, trabajadores de la institución y el público.

Los premiados en Primaria y sus trabajos fueron:

- 1^o Eglis Talía Gonzáles González, con “La sustancia X”.
- 2^o Marcos Daniel Betancourt Hidalgo, con “El globo cohete”.
- 3^o Yénifer Batista Dorado, con “¿Flota o se hunde?”.

El premio de la Popularidad recayó en Claudia Estrella Leyva Borrego, con “¿Cuántos años tiene un árbol?”, y los maestros Eduardo Céspedes Castellanos y Alina Mancera Pérez.

Los premiados en Secundaria fueron:

- 1º Alejandro Sintés Ramírez, con “Molino movido por ondas mecánicas”.
- 2º Miguel Antonio Leyva Fernández, con “El patinador gira”.
- 3º Mirtha Ávila Clemente, con “Espectroscopio artesanal”.

El premio de la popularidad fue obtenido por Frank Carlos Tribones García con “Limonos eléctricos” y “Caja Acústica”, así

como en los profesores Guillermo A Núñez Zaldívar y Alexei Núñez De la Torre.

R. Paredes, A. Morales y J. Rivasa

*Centro Universitario Municipal de Banes,
Universidad de Holguín*

ENTREGADO A OSVALDO DE MELO EL PREMIO NACIONAL DE FISICA 2016

El Premio Nacional de Física 2016 fue entregado el 29 de enero al Dr. Osvaldo de Melo Pereira, profesor de la Facultad de Física de la Universidad de La Habana. El Dr. de Melo tiene en su haber una amplia trayectoria como profesor: a lo largo de decenios ha impartido docencia en todos los niveles de enseñanza de esta especialidad en el país. En particular, durante los últimos 34 años, ha trabajado en la Facultad de Física de la Universidad de la Habana, donde ha sido Jefe de Departamento, Vicedecano y Decano y presidente de la Comisión Nacional de carrera de Física.



El profesor Osvaldo de Melo recibe el Premio Nacional de Física “Manuel F. Gran” de manos de la presidenta de la Sociedad Cubana de Física el día 29 de enero de 2017, en el Aula Magna de la Universidad de La Habana.

Realizó sus estudios de doctorado en Parma, Italia, y ha realizado contribuciones importantes al desarrollo de la física experimental en nuestro país, por lo que ha recibido en varias ocasiones el premio Nacional de la Academia de Ciencia de Cuba. Desarrolló y

patentó una técnica original y reconocida a nivel internacional para el crecimiento de películas delgadas y nanoestructuras semiconductoras: “La sublimación isotérmica en espacio cerrado”.

El Dr. de Melo es un reconocido especialista en la física de superficies y propiedades ópticas de semiconductores. Ha organizado varios congresos científicos internacionales, posee más de 100 artículos científicos publicados y una amplia participación en congresos científicos en las que se destacan 22 como conferencista invitado. Ha sido profesor invitado en centros como la Universidad Autónoma de Madrid, el Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN en México DF, el Instituto Politécnico Nacional de México, la Universidad Federal de Minas Gerais y la Universidad de Linz.

El Dr. de Melo también realiza una amplia actividad de divulgación científica, contando con 35 publicaciones de este tipo en revistas y periódicos nacionales e internacionales, que incluye la coordinación de un libro y la participación como autor en la enciclopedia cubana 1000 preguntas 1000 respuestas donde trabajó en 20 preguntas del tomo Universo.

El Dr. de Melo fue presidente de la Sociedad Cubana de Física desde 2005 hasta 2011.

En una palabra; su polifacética y prolongada obra a favor de la Física en Cuba lo hace descansadamente acreedor el Premio Nacional de Física “Manuel F. Gran”.

M. Sánchez-Colina y E. Altshuler

MATHEMATICS AND PHYSICS MEET IN HAVANA -TWAREQUE ALI IN MEMORIAM

The meeting “Mathematics and Physics meet in La Habana” was held at the Faculty of Mathematics and Computer Science, University of Havana (UH), Cuba, from February 26th to March 3rd 2017.

This meeting is part of a long tradition of yearly “summer schools” organized in Havana for some fifteen years by the late Twareque Ali, to whom this meeting was dedicated. Twareque was in many ways a citizen of the world. Born a citizen of the British Empire, he became Pakistani in 1947, Bengladeshi in 1971, and finally Canadian. After defending a MSc in Dhaka, Bengladesh, in 1966, Twareque completed his doctoral studies in mathematical physics at the University of Rochester in 1973. After periods of research and teaching at the ICTP (Trieste, Italy), the University of Toronto, UPEI, and ITP Clausthal, Germany, he

joined the Department of Mathematics and Statistics at Concordia University in 1981 where he was promoted to full professor in 1990. Twareque pursued research in many areas of mathematics, mostly in analysis, functional analysis, and quantum mechanics. He published his work with numerous scientists around the world. Twareque had a universal mind and was impressively erudite with an eclectic taste that included history, philosophy and literature, and the mastery of at least five European languages in addition to Bengali and Hindi, and some Farsi and Arabic.

An important part of Twareque’s life was dedicated to the organization of meetings, among which a series of meetings in Havana held on a yearly basis since 1997, co-organized with Prof. R. Rodriguez (UH). This is the first one to take place without him. His inspiring presence will be sorely missed by us all.

During the workshop, there were mini-courses in the morning and talks in the afternoon. The morning lectures were held by

- Wolfgang Arendt (Ulm) Semigroups and Spectral Theory
- Pierre Bielavsky (Louvain-la-Neuve) Geometric methods in Deformation Quantization
- Alessandra Frabetti (Lyon) Hopf-Fock model for quantum field theory
- Jean-Pierre Gazeau (Paris) Tools for Signal Analysis and Quantum Physics
- Manu Paranjape (Montreal) Tunnelling in Quantum Systems: Quantum Mechanics, Spin Systems and Field Theory
- Jorge Zanelli (Valdivia, Chili) Black holes, Chern-Simons theory, Quantum gravity

Students and postdocs attended this meeting; due to a very limited budget, we only offered a small support to a few junior participants. Besides, around 30 students attended the conference, 60 participants from which 18 were foreigners.

The conference was sponsored by The Abdus Salam International Centre for Theoretical and Physics (ICTP) and The World Academy of Sciences (TWAS).

The organizers involved in this conference were J.-P. Antoine, I. Chalendar, S. Paycha, L. Rodrigues and R. Rodriguez

Organizing Committee,
“Mathematics and Physics Meet in Havana”

WOLFRAM EN LA HABANA



Foto de grupo del Taller de Tecnologías Wolfram (Facultad de Física de la Universidad de La Habana, 1 – 3 de febrero de 2017).

El Taller Tecnologías Wolfram para la Educación y la Investigación se celebró entre el 1 al 3 de Febrero de 2017 en las aulas de la Facultad de Física de la Universidad de La Habana. Tomaron parte 2 delegados de Estados Unidos de la Wolfram Research y un delegado de la sede de Medellín de la Universidad Nacional de Colombia, además de 27 delegados cubanos (de la Facultad de Matemáticas de la Universidad Central de las Villas “Martha Abreu”, del Instituto de Cibernética, Matemática y Física (ICIMAF) del CITMA, uno del Laboratorio Isaac del Corral, uno del Teatro “Karl Marx”, 2 del IMRE y 17 de la Facultad de Física de la Universidad de la Habana).

Se impartieron 2 conferencias por el Dr. José Martín García sobre lo nuevo en la versión 11 del Lenguaje Wolfram: sus características y posibilidades en el manejo de datos geográficos y por el Dr. Ernesto Estévez sobre las curvas de Hilbert. Se realizaron dos mesas redondas: en la primera se discutió el uso de la tecnología Wolfram en la educación. Se presentaron 3 trabajos y una descripción de la impartición de cursos sobre el Mathematica en la carrera de Física y la política de la Wolfram para desarrollar aplicaciones educativas del paquete Mathematica. En la otra mesa, se debatió sobre el uso del Mathematica en las investigaciones, donde fueron presentadas dos ponencias, una descripción del proyecto innova.cu, y el desarrollo de nuevas funciones y en general, del lenguaje Wolfram con fines científicos.

Se realizó una sesión de ponencias orales donde se presentaron 8 trabajos en los que el uso del Mathematica como herramienta de cálculo es fundamental. En general, fueron presentados 13 trabajos e impartidas 3 conferencias. Se realizó el viernes toda la mañana una sesión práctica donde el Dr. José Martín García mostró las posibilidades de la versión 11 con algunas nuevas funciones y dio ejemplos prácticos de lo tratado en la conferencia sobre el manejo de datos geográficos por el Mathematica.

Podemos afirmar que el Taller fue un rotundo éxito: se cumplió el programa elaborado, se llevó a cabo un provechoso intercambio entre los participantes y se cuenta con la versión 11 disponible para el trabajo de estudiantes y profesores en el salón de computación de la Facultad de Física.

Arbelio Pentón
*Decano de la Facultad de Física,
Universidad de la Habana*

CELEBRADO EL IV TALLER DE ENSEÑANZA DE LA FÍSICA EN LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE

Convocado por los Departamentos de Física Aplicada (DFA -coordinador de la enseñanza de la Física General en las carreras de Ingeniería) y el Departamento de Física (DF-coordinador del programa de la Licenciatura en Física) de la Facultad de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Oriente (UO), con el

auspicio de la Sociedad Cubana de Física (SCF) y en saludo al 70 aniversario de la fundación de la Universidad de Oriente, se celebró los días 12 y 13 de mayo del 2017 el “IV Taller de Enseñanza de la Física”, dándole continuidad al primero, realizado en mayo del 2014.



Foto de grupo del IV Taller de Enseñanza de la Física (Universidad de Oriente, 12 - 13 de mayo de 2017).

Como en las versiones anteriores, participaron profesores e investigadores en el campo de la física de la propia Universidad de Oriente: el DFA, el DF, el Centro de Biofísica Médica (CBM), el Departamento de Física-Matemática de la Facultad de Enseñanza de las Ciencias Naturales y Exactas. En esta cuarta versión se amplió el espectro de participantes de otros centros del país, al contar con colegas de la Universidad de La Habana, de la Universidad “Antonio Núñez Jiménez” de Moa, la Filial de Banes de la Universidad “Oscar Lucero Moya” de Holguín, la Universidad “Ignacio Agramonte” de Camagüey, la Universidad “Carlos Rafael Rodríguez” de Cienfuegos y de la Universidad “Vladimir Ilich Lenin” de Las Tunas.

La apertura del taller fue realizada por el MSc. César Mesa Navarro, Jefe del DFA y presidente del comité organizador del taller, con la presencia de la Dra. Arelis Abalos Rodríguez, Decana

de la Facultad de Ciencias Naturales y Exactas de la UO.

La conferencia inaugural “El electrón (1897 - 2017) ciento veinte años de su caracterización” fue dictada por el Vicepresidente de la SCF y Presidente del Grupo de la SCF en Santiago de Cuba, Profesor Consultante del DF MSc. Luis M. Méndez Pérez, en conmemoración de ese aniversario trascendental para el desarrollo de la física en el siglo XX.

El taller contó con unos 45 participantes, entre profesores, investigadores y estudiantes de la carrera de Licenciatura en Física de la UO, se presentaron 34 ponencias distribuidas en presentaciones orales en tres comisiones y una cuarta de carteles que mostraron las experiencias de los participantes en la enseñanza de la Física en sus respectivos centros.

De gran interés fue la Conferencia “El Laboratorio de Física Asistido por Computadora. Características, perspectivas y retos” dictada por el Dr. Arcelio A. Hernández Ferreira, del Departamento de Física de la Universidad de Cienfuegos.

También tuvo gran repercusión en el Taller la “Expo ciencia de pioneros de Banes”, dirigida por los MSc. Rogelio Paredes y Guillermo Núñez de la Universidad de Holguín; en la misma, pioneros de diferentes escuelas de ese municipio holguinero acompañados de sus padres, abuelos u otros familiares presentaron los trabajos de investigación que han realizado como parte del proyecto de socialización de la ciencia en el territorio y la comunidad.

Luis M. Méndez Pérez
Universidad de Oriente

PREMIANSE GANADORES DE LA PRIMERA OLIMPIADA LATINOAMERICANA UNIVERSITARIA DE FISICA

El 7 de abril de 2017 se realizó en 28 universidades de América Latina, la Primera Olimpiada Latinoamericana y del Caribe Universitaria de Física, **OLUF 2017**. Resultaron premiados 36 estudiantes, 4 con medalla de oro, 9 con medalla de plata, 16

con bronce y 7 menciones honoríficas. Los resultados se dieron conocer en las universidades participantes y el acto de premiación oficial se realizó el 23 de junio a las 2:00 PM en la Facultad de Física de la Universidad de la Habana.

A continuación se muestra una tabla con los galardonados en la **OLUF 2017**.

GANADORES PRIMERA OLIMPIADA LATINOAMERICANA UNIVERSITARIA DE FISICA, OLUF2017					
No.	Nombre y apellidos	Universidad	Carrera	Año que cursa	Medalla
1.	Leonardo Almeida Lessa	Universidad de São Paulo, Brasil.	Física	1ero	Oro
2.	Michel Romero Rodríguez	Universidad de La Habana, Cuba.	Física	1ro	Oro
3.	Juan Sebastián Valbuena	Universidad Nacional de Colombia.	Matemática	4to	Oro
4.	Carlos Ernesto Lopetegui González	Universidad de La Habana, Cuba.	Física	1ro	Oro
5.	Jorge Torres Ramos	Universidad Nacional Autónoma de México.	Física	4to	Plata
6.	Siddhartha Emmanuel Morales Guzmán	Universidad Nacional Autónoma de México.	Física	3ro	Plata
7.	Edwin Camilo Chaparro	Universidad Nacional de Colombia.	Física	5to	Plata

GANADORES PRIMERA OLIMPIADA LATINOAMERICANA UNIVERSITARIA DE FÍSICA, OLUF2017					
No.	Nombre y apellidos	Universidad	Carrera	Año que cursa	Medalla
8.	Fernando Ballesteros Flores	Universidad Autónoma de Chihuahua, México.	Ing. Física	1ero	Plata
9.	Alberto Acosta Martínez	Universidad de La Habana, Cuba.	Física.	2do	Plata
10.	José Alejandro Rubiera Gimeno	InSTEC, Cuba.	Física Nuclear	3ro	Plata
11.	Santiago Morales	Universidad de Antioquía, Colombia.	Física	2do	Plata
12.	Hernán Fernández García	Universidad de La Habana, Cuba.	Física	2do	Plata
13.	Diego Liska de León	Universidad del Valle de Guatemala.	Física	4to	Plata
14.	Rafael E. Sosa Ricardo	InSTEC, Cuba.	Física Nuclear	5to	Bronce
15.	Alejandro Lázaro Alfonso Yero	Universidad Central de las Villas, Cuba.	Ing. Automática	4to	Bronce
16.	Carlos Gabriel Valenzuela Ruiz	Universidad Autónoma de Sinaloa, México.	Física	1ero	Bronce
17.	Leonel Medina Varela	Universidad Autónoma de Sinaloa, México	Física	3ero	Bronce
18.	José Carlos Carvajal García	Universidad Autónoma de Baja California, México.	Física	3ero	Bronce
19.	Oswaldo Rosales Pérez	Universidad Autónoma de Baja California, México.	Física	3ero	Bronce
20.	Rafael Antonio García Mar	Universidad de Sonora, México.	Física	4to	Bronce
21.	Miguel Angel Cajahuanca Ricaldi	Universidad Nacional de Ingeniería, Perú.	Ing. Física	3ero	Bronce
22.	Jesús Marcos Ccopa Yugra	Pontificia Universidad Católica del Perú.	Ing. Mecatrónica	5to	Bronce
23.	Ronald Oswaldo Bazán Martínez	Universidad José Simeón Cañas, El Salvador.	Ing. Eléctrica	1ero	Bronce
24.	Samuel Martínez Alcalá	Universidad de La Habana, Cuba.	Física	1ro	Bronce
25.	Marina Maciel Ansanelli	Universidad de São Paulo, Brasil.	Física	1ero	Bronce
26.	Luis Eduardo Santander Rodríguez	Universidad de Antioquía. Colombia	Física	5to	Bronce
27.	Miguel Vásquez Vega	Universidad de Antioquía. Colombia	Astronomía	4to	Bronce
28.	Jeyson Támara Isaza	Universidad Nacional de Colombia	Física	4to	Bronce
29.	Juan Sebastián Florez Jiménez	Universidad Nacional de Colombia	Física	5to	Bronce
30.	Jorge Guillermo Márquez Díaz	Universidad Central de las Villas, Cuba.	Física	3ro	Mención
31.	Guillermo Mauricio Rivera Alfaro	Universidad de El Salvador	Ing. Eléctrica	2do	Mención
32.	Marcos Espinosa Cuartas	Universidad de La Habana, Cuba.	Física	2do	Mención

GANADORES PRIMERA OLIMPIADA LATINOAMERICANA UNIVERSITARIA DE FÍSICA, OLUF2017					
No.	Nombre y apellidos	Universidad	Carrera	Año que cursa	Medalla
33.	Mauricio David Batista Pérez	InSTEC. Cuba	Física Nuclear	1ro	Mención
34.	Alejandro Miguel Ricárdez	Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México.	Lic. Ing. Mecatrónica	1ero	Mención
35.	José Daniel Castro Cisneros	Universidad de Sonora, México.	Física	4to	Mención
36.	Christian Benítez Abarca	Universidad Nacional Autónoma de México	Física	3ero	Mención

JOSÉ FOLGUERAS-MÉNDEZ

(18 de enero de 1940 – 13 de abril de 2017)



José Folgueras-Méndez (1940-2017).

José Folgueras-Méndez fue clave en el salto de la entonces Escuela de Física de la Universidad de La Habana a finales de los 1960's y principio de los 1970's. No había entonces alcanzado su grado de doctor, pero ya su capacidad despuntaba (defendió su Maestría en Canadá estando en nuestra Escuela). Fue de los que aseguró y desarrolló una retaguardia sin la cual no se habría dado el salto hacia la excelencia científica.

Su contribución a la ciencia en Cuba se desarrolló en varios frentes, todos importantes. Dirigió el Grupo de Desarrollo (entre los que estaban José Quintero y Enrique Vega, entre otros) y el Taller de Electrónica dentro de la Escuela de Física. Este colectivo no solo mantenía funcionando los equipos utilizados en la docencia en investigación, sino que desarrollaba equipos nuevos. ¿Cuántos controles de temperatura se hicieron, cuántos amplificadores lock-in, cuántas fuentes de voltaje, cuántos amplificadores fueron reparados o construidos en aquella etapa?

Folgueras perteneció, simultáneamente, al Grupo de Dispositivos Semiconductores que dirigía Antonio Cerdeira. Junto a un colectivo de lujo, entre los que estaban Magali Estrada, Manuel Hernández Calviño, Armando Rivero (Mandy), y Guillermo López Heredia, Folgueras puso el prestigio de la Facultad de Física en un lugar muy alto. Eran los días gloriosos del desarrollo de una computadora cubana y en Física, entre otros resultados, se logró el desarrollo de un circuito integrado C-MOS a inicios de los 1970's. Para valorar esto, vale decir que la tecnología C-MOS a nivel internacional comienza a finales de los 1960's. Esto solo pudo lograrse con el desarrollo de una fuerte infraestructura tecnológica, que

estuvo disponible gracias al trabajo unido por un objetivo de este colectivo, siendo Folgueras uno de sus pilares (no puede olvidarse el aporte de los técnicos de laboratorio, cuya formación se enriqueció en aquel colectivo, entre los cuales está la Cra. Serleides de Roux que aún sigue aportando muy importantes "granos de arena" a nuestra Física). La creación de la Fábrica de Dispositivos Semiconductores en Pinar del Río en los 1970's, se debe en un porcentaje alto a este Grupo, el cual, como consecuencia, salió de la Facultad de Física de la Universidad de La Habana, y fue a servir en otros frentes. Quedó, no obstante, una base que formaron y que mucho determinó en el desarrollo ulterior de los colectivos de Celdas Solares, Diodos Emisores de Luz, Láseres Semiconductores y posiblemente otros.

Otro elemento con el que Folgueras contribuyó anónimamente a la formación de muchos físicos, fue su aporte a la creación del Laboratorio Docente de Electrónica, apoyado por el Grupo de Desarrollo, el Taller de Electrónica y el propio colectivo de investigaciones antes mencionado. Directamente también dirigía investigaciones estudiantiles. Mucho se defendía entonces el criterio que un buen profesor debía ser un investigador para formar físicos a cabalidad. Se necesitaba el desarrollo de las investigaciones en aras de la buena docencia.

Su aporte a la ciencia en Cuba continuó después que saliera de la Facultad de Física. Antes de la desaparición de la URSS, Folgueras trabajó en el Grupo del ICID que desarrollaba circuitos de alta integración de uso específico para equipos cubanos, especialmente médicos. Entre otros muchos premios en bioingeniería, recibió Premio Nacional de Salud del año 2005 ("Desarrollo nacional de un desfibrilador -bifásico") y el del 2013 ("Desarrollo de un capnógrafo cubano"), la medalla Carlos Juan Finlay y la del 150 aniversario de la Academia de Ciencias de Cuba.

En el momento de su desaparición física, era un miembro distinguido de la Academia de Ciencias de Cuba, miembro del Institute of Electrical and Electronic Engineers (IEEE), y Senior Member de la Engineering in Medicine and Biology Society (EMBS). Además, era Vicepresidente de la Sociedad Cubana de Bioingeniería desde el 2005, Director Técnico de la revista cubana "Ingeniería Electrónica, Automática y Comunicaciones", y Presidente del Tribunal Nacional Permanente para grados científicos en Electrónica y Comunicaciones.

Sean estas notas tributo a su memoria.

Dra. Elena Vigil-Santos
IMRE-Facultad de Física,
Universidad de La Habana

