Revista cubana de **Fisica**

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

ISSN 0253-9268

SCF'

Instrucciones a los autores

 Los manuscritos enviados a la RCF son contribuciones originales que no están bajo la consideración de otra revista. Deben ajustarse a las instrucciones y formato de la plantilla que se proporciona, a descargar del sitio

www.fisica.uh.cu/biblioteca/revcubfi/index.htm

usando cualquier versión de Microsoft Office Word. Hay un formato para artículos/revisiones y otro para divulgación, con instrucciones que difieren, contenidas en el cuerpo de la plantilla, **que debe ser leído detenidament**e para evitar retrasos posteriores. *Los manuscritos que no se ajusten a las especificaciones de la plantilla serán devueltos sin iniciar proceso*.

- 2. También es posible solicitar el envío de la plantilla por correo electrónico al editor correspondiente.
- La revista publica artículos de tres categorías (a) de revisión, conciliados previamente con el Consejo Editorial, con una extensión máxima de 10 páginas; (b) de investigación, con un máximo de 6 páginas; (c) de divulgación, con extensión no mayor de 6 páginas.
- 4. Se aceptan artículos en español e inglés.
- 5. El procedimiento de arbitraje consta de un sólo paso. El Comité Editorial, oído el criterio de los árbitros, aceptará o rechazara el artículo de forma definitiva. En caso de aceptación, y de acuerdo al arbitraje, el artículo podrá ser remitido al autor para correcciones.
- 6. Enviar el manuscrito, preferentemente por correo electrónico, a rcf@fisica.uh.cu o por correo ordinario (en este caso dos copias + copia en formato electrónico en diskette ó CD) a la dirección que aparece mas abajo:
 Editor Revista Cubana de Física
 Facultad de Física
 Universidad de la Habana
 San Lázaro y L, La Habana 10400
 Cuba.

SS-

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

Editor

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

Editores asociados

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

Edición formato electrónico

Arnaldo González arnaldo@fisica.uh.cu



Scientists vs. pseudo-science: short memoirs of Rationalis' 07, 3

Dinámica cuasi-clásica de las colisiones reactivas y no reactivas en el sistema OH(v', j'=1)+ O₂(v'',j'=1), .D. Garrido Arrate[†], A.J.C.Varandasa y P.J.S.B. Caridadea, 105

Rol de los potenciales de interacción en la dinámica de relajación de la molécula de NO embebida en matrices de Ne, P. E. Martínez Fernández, Jesús Rubayo Soneira y Germán Rojas Lorenzo, 116

The magnetotherapy delusion, A. González Arias, 122

Estudio teórico de la reacción multicanal HS(v',j'=1) + $O_2(v''=0, j''=1) \rightarrow \text{productos}; \text{ Y. O.}$ Guerrero, J. D. Garrido, M. Y. Ballester, 127

Coexistencia de fases ferroeléctrica y antiferroeléctrica en cerámicas tipo PLZT, A. Peláiz Barranco, O. García Zaldívar, J. de los Santos Guerra, Ana Montalvo Bereau, F. Calderón Piñar, J. A. Eiras, 133 Modelo para curvas isotérmicas de humedad de equilibrio en semillas de interés agrícola, A. Socorro†, E. Hernández, S. Calderón y H. Penichet, 138

Mechanical interpretation of existence theorems in a nonlinear Dirichlet problem, Augusto González, 144

Ondas cinemáticas regulares por piezas: obtención de las cadenas de Maslov, José R. Talavera Hurtado, 148

Ondas cinemáticas suaves por piezas: condiciones de Hugoniot, José R. Talavera Hurtado, 154

Fabricación y caracterización de guías ópticas planas con perfil gradual de índice de refracción, Y. Berencén y O. Hidalgo, 161

Influencia de la adición de Ag en las propiedades termoeléctricas del compuesto Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO₃, M. Mederos, O. Arés y A. Pentón, 165

Optica precolombina del Perú, J.J. Lunazzi, 170

Avances en la terapia protónica, A. González Arias, 175

Revista Cubana de Física

Todos los artículos en formato electrónico: www.fisica.uh.cu/biblioteca/revcubfi/index.htm

Scientists vs. pseudoscience: short memoirs of Rationalis' 07

OTICIAS

Sumario. Resumen de las memorias y recomendaciones surgidas del Taller "Pensamiento Racional y Pseudociencia celebrado en la Universidad de La Habana en los días 17-19 de Diciembre de 2007.

Abstract. A summary of the memories and recommendations of the Workshop "Rational Thinking and Pseudoscience", taking place in December 17-19, 2007 at the Havana University.

The Workshop "Rational Thinking and Pseudoscience", took place in December 17-19, 2007, at the Havana University. Attended the workshop engineers, physicians, dentists, biologists, mathematicians, veterinarians, pharmacists, journalists and physicists, among others.

The programme (see next page) included conferences about general features of the scientific method, the exchange of knowledge through scientific journals, ethics in medicine, the internationally accepted standards for clinical trials and also some more specific ones about energy, magnetism, coherence in optics, homeopathy and the so-called "pyramidal energy". Evidences were shown that contradict some statements about practices already applied in our country, or going to be, such as the "pyramidal therapy", biophoton therapy -a modern version of the old chromotherapy-, magnetotherapy, etc.

Examples were presented showing that the press, including papers, radio, TV and web sites, has regularly published pseudoscientific news without criticism, including frontal violations of elementary physics laws and other basic sciences.

The opinion of the Organizing Committee on the subject is that this behavior wears away the national praiseworthy efforts of the massive diffusion media to contribute to the citizen's culture, as well as the prestige of the health system. A simple way to avoid the diffusion of false information (especially anecdotic) about a supposedly scientific advance or therapy would be not to publish it unless previously reported in a refereed scientific journal.



In addition, evidences came out suggesting generalized practices in health centers not endorsed by the corresponding Cuban agencies, some of them based on pseudoscientific arguments. As some participants related, some "healing" procedures, not approved by the public health system, have been chosen by some patients discarding conventional therapies of tested efficiency (like, for instance, hem dialysis or gall bladder surgery), with negative consequences for their health, or even for their life. It was suggested that the concerning agencies should take care about this delicate situation.

The Organizing Committee made a point in stating that the former does not mean a reject to Natural and Traditional medicine as a concept or valid practice. Natural products - historical source of modern drugsare more accessible and, in general, less toxic than occidental drugs, even though they require the same controls that synthetic drugs. The same opinion is sustained about empirical practices such as acupuncture and others of the Asiatic medicine.

To preserve nationally and internationally the standing and prestige attained by Cuban medicine and public health, the Committee suggests that natural and traditional medicine must take distance of practices without scientific fundaments, already considered as pseudoscience by the international scientific community.

A full copy of the workshop memories is kept at http://www.fisica.uh.cu/rationalis/index.htm.

Workshop programme

I Taller "Pensamiento Racional y Pseudociencia" Universidad de La Habana, diciembre 17, 18 & 19, 2007

Programa

Todas las sesiones serán en el "Salón 250 Aniversario" del edificio "Varona", excepto la tarde del lunes 17 y la mañana del día martes 18, que sesionarán en el "Salón Frío" de la Facultad de Filosofía de la Universidad de La Habana

Lunes 17 de diciembre

9:00 AM – 9:30 AM Acreditación
9:30 AM – 9:40 AM Palabras de bienvenida, *Dr. Rolando García, Vicerrector, UH*9:40 AM – 10:00 AM Introducción, *Dr. Ernesto Altshuler, Decano, FFUH*10:00 AM – 10:30 AM "Claves para una discusión científica racional", *Dr. Luis Carlos Silva, Infomed*10:30 AM – 11:00 AM "Coffee break"
11:00 AM – 11:30 AM "Energías", *Dr. Osvaldo de Melo, Presidente Sociedad Cubana de Física*11:30 AM – 12:30 PM Primera sesión de debate (*Moderador: Dr. Nelson Suárez, FFUH*)

12:30 PM - 2:00 PM Receso

2:00 PM - 2:30 PM "Desde la verdad científica hasta las especulaciones", Dr. M. Iturralde, Museo de Historia Natural

2:30 PM - 3:00 PM "Experimentando con pirámides" Dr. Julio Álvarez, Instituto de Cardiología

3:00 PM - 4:30 PM Segunda sesión de debate (Moderador: Dr. Oscar Sotolongo-Costa)

Martes 18 de diciembre

9:30 AM – 10:00 AM "El ethos clásico de la Ciencia", *Dr. Pedro M. Pruna-Goodall, SCHCT*10:00 AM – 10:30 AM "El ensayo clínico controlado como Regla de Oro para la evaluación de medicamentos", *Dra. Grisel Soto, CENCEC*10:30 AM – 11:00 AM "Coffee Break"
11:00 AM – 11:30 AM "Consideraciones éticas acerca de la validación de tratamientos médicos", *Dr. José Ramón Acosta Sariego, ICBP* "Victoria de Girón"
11:30 PM – 1:00 PM Tercera sesión de debate (Moderador: Dr. Núñez-Jover, Dirección de Postgrado, UH)

1:00 PM - 2:00 PM Receso

2:00 PM – 2:30 PM "Biofotonterapia", MSc. Esperanza Purón, IMRE, UH

2:30 PM – 3:00 PM "El espejismo de la magnetoterapia", Dr. Arnaldo González, FFUH

3:00 PM – 3:30 PM "Homeopatía", Dr. Julio Álvarez, Instituto de Cardiología

3:30 PM – 4:30 PM Cuarta sesión de debate (Moderadora: Dra. Lilliam Álvarez, CITMA)

Miércoles 19 de diciembre

9:30 AM – 10:00 AM Cultura científica vs. Pseudociencia, Dr. Edwin Pedrero, Presidente, Cátedra de Cultura Científica "Félix Varela"

10:00 AM – 10:30 AM "Pseudociencia y medios de comunicación: ¿un matrimonio feliz?", *Lic. Manuel Vázquez, Prensa Latina* 10:30 AM – 12:00 M Proyección de documentales sobre supuestos fenómenos para-normales ó pseudo-científicos (*Presentador: Dr. Osvaldo de Melo, FFUH*).

12:00 M - 1:00 PM Receso

1:00 PM – 3:00 PM Coloquio "Ciencia y Pseudociencia en la TV –cómo el científico debe afrontar el debate" (*Moderador: Dr. Oscar Álvarez, CITMA; Invitados: Dr Fabio Hernández, Director, Centro de Investigaciones Sociales del ICRT y Lic. Reinaldo Taladrid, periodista, ICRT*).



Rev. Cub. Física vol. 24 No. 2 (2007) p. 105-115 ISSN: 0253-9268. Original paper

Revista Cubana de Física

Calle I No. 302 e/ 15 y 17 Vedado, La Habana. www.fisica.uh.cu/biblioteca/revcubfi/index.htm

Dinámica cuasi-clásica de las colisiones reactivas y no reactivas en el sistema $OH(v', j' = 1) + O_2(v'', j'' = 1)$

J.D. Garrido Arrate[†], A.J.C.Varandas^a y P.J.S.B. Caridade^a

Dpto. de Física General y Matemáticas, Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicada (InsTEC); garrido@instec.cu

a) Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 3004-535 Coimbra, Portugal † Autor para la correspondencia

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

Sumario. En el presente trabajo se investigan los procesos reactivos y de relajación vibracional, producidos durante las colisiones de las moléculas de O_2 y de OH vibracionalmente excitadas, utilizando el método de las trayectorias cuasiclásicas, y una superficie de energía potencial global para el estado electrónico básico de la supermolécula HO₃ obtenida por el método de expansión doble de muchos cuerpos. Los cálculos realizados cubren un amplio rango de combinaciones de los estados vibracionales excitados de las moléculas involucradas, así como de energías traslacionales, para garantizar la definición de modelos que consigan una descripción correcta para los coeficientes específicos térmicos de velocidad de todos los procesos estudiados. Se muestra que, para las colisiones de las moléculas vibracionalmente excitadas estudiadas, los procesos de relajación vibracional son menos importantes que los procesos reactivos conducentes a la formación de "oxígeno impar" y, por tanto, de ozono.

Abstract. The reactive and vibrational relaxation processes, occurring in collisions of vibrational excited O_2 and OH, are investigated using the quasi-classical trajectory method and the realistic double many-body expansion (DMBE-I) potential energy surface for ground-state HO₃. Calculations have covered a wide range of combinations of vibrational excited states of involved molecules to warrant the definition of models with correct analytical descriptions of the specific thermal rate coefficients for all interesting processes. It is also shown that the vibrational relaxation of colliding molecules is less important than the reactive processes leading to formation of "odd-oxygen" (and hence ozone).

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

1 Introducción

La existencia de especies moleculares vibracionalmente excitadas, en condiciones de desequilibrio termodinámico local, en la estratosfera es un hecho común conocido actualmente¹⁻¹⁰. En particular, la producción de moléculas de O2 y radicales OH vibro-rotacionalmente excitados (que designaremos en lo adelante como OH(v') y $O_2(v'')$) ha sido observada en varias reacciones atmosféricas. Por ejemplo, la reacción

$$H + O_3 \rightarrow OH(X^2\Pi, v') + O_2$$
(1)

conduce a OH vibracionalmente excitado en estados con números cuánticos vibracionales hasta $v' = 9^{11-27}$. Otras reacciones que pueden conducir a OH(v') son:

$$O(^{1}D) + H_{2} \rightarrow OH(X^{2}\Pi, v' \le 4) + H, y$$
 (2)

$$O(^{1}D) + H_{2}O \rightarrow 2 OH(X^{2}\Pi, v' \le 4),$$
 (3)

donde el $O(^{1}D)$ que aparece en (2)-(3) es producido en la fotodisociación del O₃ siguiendo a la reacción

$$O_3 + hv \left(\lambda \le 243nm\right) \to O_2 \left(a^1 \Delta_g, v''\right) + O(^1D)$$
(4)

A pesar del bajo contenido de vapor de agua de la estratosfera, por debajo de 70 km, la reacción (3) es una fuente importante de radicales OH a ese nivel de la atmósfera^{28,29}. Por otro lado la fotodisociación del ozono para 226 $\leq \lambda/\text{nm} \leq 266$ dentro de la banda de Hartley produce oxígeno vibracionalmente excitado que en general muestra una distribución bimodal en concordancia con la reacción⁹

$$O_3 + h\nu \left(\lambda \le 266nm\right) \to O_2 \left(X^3 \Sigma_g^-, \nu''\right) + O(^{3}P) \quad (5)$$

Existen otras fuentes de moléculas de oxígeno vibracionalmente excitado como son las reacciones

$$O + HO_2 \rightarrow O_2 (X^3 \Sigma_g^-, v'') + OH$$
 (6)

$$O + O_3 \rightarrow 2O_2 (X^3 \Sigma_g^-, v'')$$
 (7)

en las cuales se han encontrado poblados los niveles vibracionales del O₂ hasta $v'' = 13^7$ y $v'' = 14^{5.6}$ respectivamente. En relación con el bien establecido problema del "déficit del ozono"²⁸⁻³⁸, Wodtke y sus colaboradores⁵, ³⁹⁻⁴² propusieron una fuente de ozono basada en la reacción de O₂ vibracionalmente excitado ($v'' \ge 26$) con O₂ en el estado vibracional básico según el llamado mecanismo de "Wodtke

$$O_3 + hv(\lambda < 243 \text{ nm}) \rightarrow O_2 (X^3 \Sigma_g^-, v'' \ge 26) + O(^3P)$$
 (9)

$$O_2(X^3\Sigma_g^-, v'' \ge 26) + O2 \to O_3 + O(^3P)$$
 (10)

$$2 \times [O(^{3}P) + O_{2} + M \to O_{3} + M]$$
(11)

NETO:
$$3 O_2 + hv(\lambda < 243 \text{ nm}) \rightarrow 2 O_3$$
 (12)

Recientemente fue propuesto que el ozono podía ser producido en la atmósfera a través de la reacción⁴³⁻⁴⁶

$$OH(v', j') + O_2(v'', j'') \to H + O_3$$
 (13)

en unión de la recombinación de tres cuerpos del oxígeno atómico producido en otros canales de la reacción ramal (13)

$$OH(v', j') + O_2(v'', j'') \to O + H + O_2$$
 (14)

$$\rightarrow 0 + 0 + 0H \tag{15}$$

$$\rightarrow$$
 H O₂ + O (16

La participación efectiva de tales especies vibracionalmente "calientes" en la reacción química depende crucialmente de los procesos de relajación con los que compite. Hay algunos trabajos experimentales y teóricos dedicados al estudio de la relajación vibracional del OH en colisiones con el $O_2^{19,26,27,47-54}$, pero es insuficiente el esfuerzo dedicado al estudio de la desactivación del O_2 por el OH^{44, 52-54}. De esta forma, el objetivo central del presente trabajo será presentar cálculos teóricos de los procesos de relajación vibracional

$$OH(v', j' = 1) + O_2(v'', j'' = 1) \rightarrow OH(v'_f, j'_f) + O_2(v''_f, j''_f)$$
(17)

para un grupo relativamente numeroso de combinaciones de los números cuánticos vibracionales iniciales v' y h_{∞} . Aquí los números cuánticos de la rotación serán fijados en j' = j'' = 1, teniendo en cuenta trabajos anteriores donde hemos determinado un efecto puramente energético para la rotación, de manera que no nos referiremos más a ellos.

En los cálculos aquí reportados se ha utilizado la aproximación de las trayectorias cuasiclásicas (TC) considerando que la misma puede tratar la dinámica del sistema estudiado en su completa dimensionalidad y que, para las altas energías vibracionales y relativamente grandes masas de las moléculas en estudio, el enfoque de TC es apropiado. Por supuesto, la solución más adecuada del problema vendría dada por un tratamiento mecanocuántico pero, desafortunadamente, el mismo no puede ser abordado debido al gran número de canales abiertos para el rango de energías que se tratan.

Como en las publicaciones previas de esta serie⁴⁶⁻⁴⁶, todos los cálculos han empleado a la superficie de energía potencial para el estado electrónico básico del HO₃⁵⁵ DMBE – I. En los trabajos citados pueden verse detalles de dicha superficie vinculados a su construcción y empleo que no damos aquí por motivos de espacio. Aunque ha sido publicada una superficie mejorada⁵⁶ para este sistema, hemos mantenido la utilizacion de la DMBE I para dar consistencia a la comparación con los trabajos anteriores de la presente serie.

El artículo está organizado como sigue. En la sección 2 se ofrece un resumen de los métodos computacionales. Los resultados de los cálculos se presentan y discuten en la sección 3 mientras que la sección 4 contiene las principales conclusiones.

2 Detalles computacionales

El mecanismo (13)-(17) requiere el conocimiento de los coeficientes térmicos de velocidad dependientes del estado inicial para los procesos de activación, desactivación y de reacción química para todo el rango de números cuánticos vibracionales del O₂ y del OH de manera que, como en trabajos anteriores^{43,46,52} se usó el método de TC, implementado en una versión ampliada del código MERCURY/VENUS⁵⁷, para completar el estudio iniciado en las ref. [43, 52].

La separación inicial de los diátomos se fijó en 10 Å para hacer la interacción despreciable. El paso temporal óptimo de integración se estableció de acuerdo con el procedimiento tradicional de prueba y error, fijándose un valor de 0.7 x 10⁻¹⁶ s para garantizar la conservación de la energía en 2/10⁶. Para seleccionar el parámetro de impacto máximo b_{max} se hicieron corridas de cien trayectorias con parámetro de impacto fijo. El parámetro b_{max} se define como aquel a partir del cual, la desviación estándar entre el valor medio de la energía vibracional en los productos y la energía vibracional inicial correspondiente a las moléculas colisionantes, alcanza un valor similar al error en la conservación de la energía. Se realizaron corridas de 2000 trayectorias para energías vibracionales entre $0.5 \le E_{tr}/kcal-mol^{-1} \le 5.0$. Así, se realizó el cálculo de 2.96×10^5 trayectorias para los procesos reactivos y no reactivos, cubriendo un rango de números cuánticos vibracionales entre $2 \le v' \le 9$ y $2 \le v'' \le 27$ de manera de garantizar el estudio de una zona reactiva que comience en v_r ''= 7. Los valores calculados se reportan en las Tablas I-V.

Para asignar la energía vibracional final $E_f^x(v)$ de cada molécula (x puede ser O₂ u OH) en los productos se utiliza el siguiente procedimiento

$$\frac{E^{x}(v) + E^{x}(v-1)}{2} < E_{f}^{x}(v) < \frac{E^{x}(v+1) + E^{x}(v)}{2}$$
(18)

donde $E^{x}(v)$ es la energía del *v*-th estado vibracional de la molécula *x*. Note que hemos definido artificialmente al nivel v = -1 a la mitad entre el mínimo de la curva de energía potencial y el nivel v = 0 lo que resulta algo más restrictivo que el criterio puramente clásico consistente en identificar al nivel v = -1 con el extremo inferior de la curva de energía potencial (v = -1/2). De todas maneras, considerando que en el presente trabajo se tienen en cuenta valores elevados para las energías internas, esta arbitrariedad no jugará ningún papel en el análisis de los resultados.

3 Resultados y su discusión

Como se mostró en las ref. [44,45] el radical OH puede reaccionar en cualquier estado vibracional si la correspondiente molécula de O₂, con la que colisiona, tiene la suficiente energía interna. Sin embargo, en el caso de la molécula de O₂ (v''), todos los canales reactivos permanecen cerrados si $v'' < v''_r$ para todo el rango de energías traslacionales e internas de la molécula de OH consideradas en el presente trabajo. De acuerdo con esto, v''_r divide el espectro vibracional del O₂ en dos partes: reactiva y no reactiva, de manera que resulta posible definir la variación temporal de las concentraciones de $O_2(v'')$ en la zona reactiva como:

$$\frac{d\left\{\sum_{v''=v_r'}^{v_d'} \left[O_2(v'')\right]\right\}}{dt} = S_{O_2} + \Phi^{\uparrow,v_f'>v_r'}$$

$$-\Phi^{\downarrow,v_f'v_r'} - \Phi^{V-T\downarrow,v_f'
(19)$$

donde $S_{O_2} = \sum_{v'=v'_r}^{v'_d} s_{v'}$ es la suma de todas las fuentes de O₂ (v''),

$$F_{r} = \sum_{\nu'=0}^{\nu'_{d}} \sum_{\nu'=\nu'_{r}}^{\nu''_{d}} \mathcal{K}_{\nu'',\nu'}^{total} [O_{2}(\nu'')] [OH(\nu')]$$
(20)

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

 $k_{v',v'}^{total} = k_{v',v'}^{13} + k_{v',v'}^{14} + k_{v',v'}^{15} + k_{v',v'}^{16}$ y $k_{v',v'}^{i}$ representa al coeficiente térmico específico (respecto al estado energético inicial) de velocidad para la reacción *i*- *ésima* (del conjunto de reacciones (13)-(16)). Los términos

$$\Phi^{\uparrow,v_{f}^{*}>v_{r}^{*}} = \sum_{v=0}^{v_{d}^{*}} \sum_{\tilde{v}^{*}=0}^{v_{r}^{*}} \mathcal{K}_{\tilde{v}^{*},v^{'}}^{OH\uparrow,v_{f}^{*}>v_{r}^{*}} \Big[O_{2}\left(\tilde{v}^{''}\right) \Big] \Big[OH\left(v^{'}\right) \Big]$$

$$\Phi^{\downarrow,v_{f}^{*}
(21.22)$$

son los correspondientes flujos de activación (21) o desactivación (22), entrantes o salientes de la zona vibracional reactiva del O₂ producido por las colisiones con OH, donde

$$k_{\tilde{v}'v'}^{OH^{\uparrow},v_{f}'\succ v_{r}''} = \sum_{v'=v_{r}'}^{v_{d}'} k_{\tilde{v}',v'}^{OH^{\uparrow}}(v')$$
(23)

$$k_{v''v'}^{OH\downarrow,v'_{f}\prec v''_{r}} = \sum_{\tilde{v}''=0}^{v''_{r}} k_{v'',\tilde{v}'}^{OH\downarrow}(v')$$
(24)

son los coeficientes térmicos específicos (respecto al estado energético inicial) de velocidad para los procesos de activación (por encima de v_r'') y desactivación (por debajo de v_r'') respectivamente de las moléculas de O₂ en las colisiones con los radicales OH.

3.1 Secciones eficaces para los diferentes procesos. Siguiendo el procedimiento reportado en Ref. 43, trabajaremos en lo adelante con las energías, en lugar de hacerlo con los números cuánticos vibracionales, de manera de independizar la descripción de las secciones eficaces del modelo concreto que exprese a la energía como función de v''. De esta manera, la probabilidad específica (respecto al estado energético inicial) de los procesos de desactivación (por debajo de v''_r) vendría dada por

$$P_{E_{i},E_{i}^{OH}}^{\downarrow,v_{f}^{r} < v_{r}^{r}} = \frac{\sum_{E_{f}=E_{0}^{O_{2}}}^{E_{f}=E_{0}^{V_{r}^{2}}} N_{E_{i},E_{i}^{OH},E_{f}}^{\downarrow,v_{f}^{r} < v_{r}^{r}}}{N}$$
(25)

donde $N_{E_i,E_i^{OH},E_f}^{\downarrow,v_f^{r} < v_r^{r}}$ es el número de trayectorias con energía interna inicial $E_i = E_i^{O_2} + E_i^{OH}$ que pasan a energía interna final E_f de un total de N. Se aplica una expresión similar a los procesos de activación por encima del nivel $v_r^{r'}$. Observe que esta probabilidad, al ser definida mediante una suma en un conjunto de niveles vibracionales, no presenta el problema de los grandes errores que provoca la baja estadística al calcular la probabilidad estado-estado. Note que los procesos de activación V-T no pueden jugar un rol significativo para los valores considerados de energía traslacional y así la activación ocurre por medio de los procesos V-V`y V-R. A partir de las probabilidades obtenidas, según la manera indicada, se calculan las secciones eficaces específicas siguiendo el procedimiento utilizado en Ref. 43.

Las secciones eficaces específicas obtenidas para los procesos de desactivación, por debajo del nivel v_r'' , y de activación, por encima del mencionado nivel, están ilustradas en las Figuras 1 y 2 respectivamente junto a las barras de error asociadas. Los resúmenes de los datos de los cálculos realizados aparecen en las Tablas I-IV, para la desactivación, y en la tabla V, para la activación. El panel (a) de la Fig. 1 se refiere al caso de las colisiones $OH(v'=6, j'=1) + O_2(v'', j''=1)$, mientras que el panel (b) muestra el caso $OH(v'=9, j'=1) + O_2$ (v'', j'' = 1). Como se ve en los gráficos, los puntos calculados reflejan un crecimiento de la sección eficaz con la disminución de la energía de traslación, típico comportamiento del régimen de captura, producido por una prolongación de la interacción dipolo-cuadrupolo al incrementarse el tiempo que demora la colisión. Con el incremento de la energía traslacional, y la disminución del tiempo de interacción, la sección eficaz tiende a valores constantes mostrando un comportamiento de esfera rígida. Puede verse en los gráficos la disminución de la sección eficaz de la desactivación con el incremento de la energía interna en las moléculas interactuantes fruto de la competencia con los procesos reactivos que, como se verá más adelante, se hacen más intensos. En la Fig. 2 se muestra la sección eficaz de activación, es decir, la sección eficaz para transiciones con estados vibracionales finales por encima de v''_r . Con respecto a la energía traslacional se muestra un comportamiento similar al observado para la sección eficaz de desactivación. Por otra parte, en general, el incremento de la energía interna produce el crecimiento de la sección eficaz de activación, un comportamiento que es más claro para el caso del nivel v'' = 6 producto de la cercanía con la frontera reactiva. Este comportamiento descrito se había observado en la Ref. 43 para altos niveles de energía interna y ahora lo reportamos para todo el rango de energías investigadas.

Para describir la dependencia de la sección eficaz específica de desactivación con la energía traslacional y la energía interna se ha adoptado la siguiente forma

$$\sigma_{E_{i},E_{i}^{OH}}^{\downarrow,v_{j}^{*} < v_{r}^{*}}(E_{tr}) = \frac{\left(\sum_{k=0}^{5} a_{k,E_{i}^{OH}} \overline{E}_{i}^{k}\right) \exp\left(-m_{1} \overline{E}_{i}\right)}{E_{tr}^{m}}$$
(26)
+ $\left(\sum_{k=0}^{5} b_{k,E_{i}^{OH}} \overline{E}_{i}^{k}\right) \exp\left(-m_{2} \overline{E}_{i}\right)$
donde $\overline{E}_{i} = (E_{i} - 50)/50$ y
 $a_{k,E_{i}^{OH}} = \sum_{j=0}^{3} a_{k,j} (E_{i}^{OH})^{j}$
 $b_{k,E_{i}^{OH}} = \sum_{j=0}^{3} b_{k,j} (E_{i}^{OH})^{j}$ (27)

donde $a_{k,j}$ y $b_{k,j}$ son parámetros de ajuste cuyos valores aparecen en la Tabla VI. Los parámetros $m_1 =$ 0.0489247 y $m_2 = 0.0624664$ se han fijado a los mismos valores que se determinaron en la ref. [52] para el caso de la dispersión no reactiva, mientras que el valor del exponente n = 0.434 se asumió igual tanto para los procesos reactivos como no reactivos. Para la sección eficaz de los procesos de activación se obtiene una expresión similar.



Figura 1. Sección eficaz de desactivación por debajo del número cuántico $v''_r = 7$. Panel (a), caso OH $(v' = 6, j' = 1) + O_2$ (v'', j'' = 1), panel (b) caso OH $(v' = 9, j' = 1) + O_2$ (v'', j'' = 1). Observe que se reportan los estados con v'' que pueden entrar en reacción. Se incluyen las curvas de ajuste utilizando las expresiones (26)-(27).



Figura 2. Sección eficaz de activación por encima del número cuántico vibracional $v_r^{"}$, frontera a partir de la cual el O₂ ($v^{"}$)

puede entrar en la reacción química. Se incluyen las curvas de ajuste utilizando las expresiones (26)-(27) y las barras de error.

Los valores correspondientes de estos parámetros para el ajuste de las secciones eficaces de los procesos de activación aparecen en la Tabla VII. Para ese caso los mismos son independientes de la energía interna. En las Fig. 1 y 2 se han incluido las curvas de ajuste siguiendo el modelo (26)-(27). Como puede verse, el modelo realiza una buena descripción de los puntos calculados.

Además del conocimiento de las secciones eficaces para los procesos de relajación, la comparación de estos procesos con los reactivos que se realiza en la ref. [58], requiere de la sección eficaz para la reacción química, tanto para la formación de oxígeno impar (O + O₃), representada por $\sigma_{E_i^{OH}, E_i^{O_2}}^{O_x}$, como para la $\sigma_{E_i^{OH}, E_i^{O_2}}^{total_r}$. Para modelar la dependencia de las secciones eficaces específicas señaladas se ha usado la forma de la ref. [43-46]

$$\sigma^{O_x, \text{total}_r}\left(E_i^{\text{OH}}, E_i^{O_2}, E_{\text{tr}}\right) = \frac{f\left(E_i^{\text{OH}}, E_i^{O_2}\right)}{E_{\text{tr}}^n} + g\left(E_i^{\text{OH}}, E_i^{O_2}\right)E_{\text{tr}}^p \exp\left(-mE_{\text{tr}}\right)$$
(28)

donde $p = \frac{1}{2}$ y m = 0.008 (para energías internas elevadas m = 0.444111). Las funciones auxiliares $f(E_i^{OH}, E_i^{O_2})$ y $g(E_i^{OH}, E_i^{O_2})$, utilizadas para describir la influencia de la energía interna, vienen dadas por

$$f\left(E_{i}^{OH}, E_{i}^{O_{2}}\right) = f\left(x\right) = \left(\sum_{k=0}^{4} c_{k} x^{k}\right) \exp\left(-t_{1} x\right) \quad (29)$$

$$g\left(E_{i}^{OH}, E_{i}^{O_{2}}\right) = g\left(x\right) = \left(\sum_{k=0}^{4} d_{k}x^{k}\right) \exp\left(-t_{2}x\right) \quad (30)$$

con $x = \left(\xi_1 E_i^{OH} + \xi_2 E_i^{O_2} - E_{th}\right) / E_{th}$. Los valores de los parámetros ξ_1 , ξ_2 , t_1 , t_2 , E_{th} y de los coeficientes de los polinomios aparecen en la Tabla VIII. Las Tablas I-V recogen los valores de las secciones eficaces para la formación de oxígeno impar con sus correspondientes errores. En la Fig. 3 aparecen los puntos calculados de la sección eficaz $\sigma^{O_x}(E_i^{O_2}, E_i^{OH}, E_{tr})$ así como las curvas de ajuste usando (28)-(30). El panel (a) recoge los resultados para energías internas por debajo de 121 kcal/mol, mientras que el panel (b) lo hace para energías internas que sobrepasan las 123 kcal/mol, El ajuste refleja adecuadamente los puntos calculados. Como ya se había encontrado⁴³⁻⁴⁶, en general el régimen es de captura, con determinado peso para el régimen de barrera en el rango de energías internas intermedias y bajas (panel (a) de la Fig. 3). Como era de esperar la sección eficaz crece con el incremento de la energía interna de los reactantes. Por debajo de las 100 kcal/mol es inferior a la sección eficaz de desactivación pero va alcanzando sus valores hasta sobrepasarlos después de unas 120 kcal-mol⁻¹. Para $\sigma^{total}\left(E_{i}^{O_{2}}, E_{i}^{OH}, E_{tr}\right)$ el resultado es similar pues

 $\sigma^{O_x}(E_i^{O_2}, E_i^{OH}, E_{tr}) = \sigma^{total}(E_i^{O_2}, E_i^{OH}, E_{tr}) + \sigma^{15}(E_i^{O_2}, E_i^{OH}, E_{tr}) \text{ y esta última sección eficaz es mucho menor que } \sigma^{total}(E_i^{O_2}, E_i^{OH}, E_{tr}).$



Figura 3. Sección eficaz de la reacción para la formación de "oxígeno impar". Panel (a) energías internas inferiores a 121 kcal/mol. Panel (b) energías internas superiores a 123 kcal/mol. Se incluyen las curvas de ajuste utilizando las expresiones (28)-(30).

3.2 Coeficientes térmicos de velocidad para los diferentes procesos. Utilizando las secciones eficaces (26)-(27) y (28)-(30), y asumiendo una distribución de Maxwell-Boltzmann respecto a las energías de traslación, se obtienen los coeficientes específicos térmicos de velocidad a partir de

$$k_{E_{i}^{OH},E_{i}^{O2}}(T) = g_{e}(T) \left(\frac{2}{k_{B}T}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{\pi\mu}\right)^{1/2} \{$$

$$\int E_{tr} \sigma_{E_{i}^{OH},E_{i}^{O2}} \exp\left(-\frac{E_{tr}}{k_{B}T}\right) dE_{tr} \}$$
(31)

donde T es la temperatura en Kelvin,

 $g_e(T) = 1/3[1 + \exp(-205/T)]^{-1}$ es el factor de degeneración electrónica apropiado, k_B la constante de Boltzmann y μ la masa reducida de las moléculas que colisionan⁴³. Considerando la ecuación (26) se obtiene para los procesos de desactivación

$$k^{desac} \left(E_i^{OH}, \overline{E}_i, T \right) = g_e (T) (8 / \pi \mu)^{1/2} (k_B T)^{1/2-n} \times \left[\Gamma(2-n) h_1 \left(E_i^{OH}, \overline{E}_i \right) + h_2 \left(E_i^{OH}, \overline{E}_i \right) (k_B T)^n \right]^{(32)}$$
donde

$$h_1(E_i^{OH}, \overline{E}_i) = \exp\left(-m_1\overline{E}_i\right) \sum_{k=0}^{5} a_{k, E_i^{OH}} \overline{E}_i^{k}$$
(33)

$$h_2(E_i^{OH}, \overline{E}_i) = \exp(-m_2\overline{E}_i)\sum_{k=0}^{5} b_{k, E_i^{OH}}\overline{E}_i^k$$
(34)

y Γ representa a la función gamma.

Para la activación se obtiene una expresión similar para los coeficientes térmicos específicos de velocidad.

En cuanto a los coeficientes térmicos específicos de formación de oxígeno impar se llega a la expresión

$$k^{Ox}(x,T) = g_{e}(T) \left(\frac{8}{\pi\mu}\right)^{1/2} (k_{B}T)^{1/2-n} \times \left[\Gamma(2-n)f(x) + \frac{\Gamma(p+2)g(x)(k_{B}T)^{p+n}}{(1+mk_{B}T)^{2+p}}\right]$$
(35)

En el panel (a) de la Fig. 4 se muestran las curvas obtenidas a partir de (32) mientras que el panel (b) refleja los gráficos correspondientes a los coeficientes para la formación de oxígeno impar calculados de (35). Entre los dos paneles aparecen curvas con igual nivel de excitación vibracional para los radicales OH, pero diferentes excitaciones en las moléculas de O_2 . Como se ve, la curva correspondiente a la formación de oxígeno impar tiene valores superiores a la de desactivación. Eso implica que existen varios niveles vibracionales del O_2 (a partir del nivel mostrado en ese gráfico) para los cuales los coeficientes térmicos específicos de la reacción superan al de la relajación vibracional.

La Fig. 5 muestra los coeficientes térmicos de velocidad para la desactivación y activación promediados vibracionalmente como funciones de la altura y la temperatura. Para comparar se muestra también el correspondiente coeficiente para la formación de oxígeno impar. Para la obtención de estos gráficos se calcularon los valores medios siguiendo la expresión

$$k^{x}(T) = \frac{\sum_{E_{i}^{OH}=E_{i0}^{OH}} \sum_{E_{i}^{O2}=E_{i0}^{O2}} \omega_{E_{i}^{OH}} \omega_{E_{i}^{O2}} k^{x} (E_{i}^{OH}, E_{i}^{O2}, T)}{\sum_{E_{i}^{OH}=E_{i0}^{OH}} \sum_{E_{i}^{O2}=E_{i0}^{O2}} \omega_{E_{i}^{OH}} \omega_{E_{i}^{O2}}}$$
(36)

utilizando las poblaciones estacionarias $\mathcal{O}_{E_i^x}$ de la molé-

cula x en el estado con energía interna E_i^x obtenidas en la ref. [53].

Entre $40 \le Z/km \le 50$, donde Z es la altura en km, los coeficientes térmicos de velocidad promediados vibracionalmente permanecen casi constantes (en realidad un decrecimiento muy débil) con el incremento de temperatura que se produce en esa faja de la estratosfera, luego, entre $50 \le Z / km \le 85$, ocurre un crecimiento algo más acentuado con la disminución de temperatura que aparece en esa zona.



Figura 4. Coeficientes térmicos específicos de velocidad. Panel (a), para la desactivación del oxígeno vibracionalmente excitado a niveles por debajo de $v''_r = 7$, panel (b) de reacción para la formación de oxígeno impar.



Figura 5. Coeficientes térmicos de velocidad promediados para la distribución de poblaciones estacionarias obtenidas en la ref. [53] luego de la fotólisis del ozono para $\lambda = 226$ nm. Panel (a) para alturas entre $50 \le Z/km \le 85$, zona en la cual la temperatura disminuye, panel (b) entre $50 \le Z/km \le 85$, zona en la que la temperatura crece.

Los gráficos muestran que para cualquier altura la activación se mantiene por debajo de la desactivación y esta, a su vez, resulta inferior (aproximadamente la mitad) a la reacción química. La utilización de otras distribuciones de probabilidad provenientes de la población naciente en la fotólisis del ozono a 226, 240 y 266 nm⁹ y de la reacción (1) (ref. [2]) mantiene la relación de desigualdad aquí mencionada, por tanto, ésta no es fuertemente sensible a la distribución de población.

4 Conclusiones

En este trabajo se han presentado los resultados de los cálculos de las secciones eficaces, los correspondientes coeficientes específicos térmicos de velocidad y los coeficientes térmicos de velocidad promediados vibracionalmente, para los procesos de desactivación y activación vibracional, así como para la formación de oxígeno impar, en las colisiones de O₂ con OH vibracionalmente excitados utilizando un amplio rango de valores para los números cuánticos vibracionales de las moléculas inter-

actuantes $(2 \le v' \le 9 \ y \ 2 \le v'' \le 27)$. Los cálculos muestran valores más elevados para los coeficientes térmicos específicos de velocidad reactivos, respecto a los no reactivos, a partir de determinados valores de energía interna. Teniendo en cuenta lo anterior, en condiciones de desequilibrio termodinámico local (cuando la función de distribución para las poblaciones de los estados vibracionales de las moléculas interactuantes se separa de la de Boltzmann, de forma que los estados fuertemente excitados aparecen sensiblemente poblados), los valores de los coeficientes térmicos de velocidad promediados vibracionalmente para la reacción química superan a los correspondientes para los procesos de desactivación. No se hace comparación con resultados experimentales debido a la ausencia de tales datos en la literatura. Los modelos aquí desarrollados para describir a los coeficientes específicos térmicos de velocidad para los diferentes procesos investigados pueden ser incluidos en el modelo cinético⁵⁸ del nuevo mecanismo propuesto para la formación de O₃.

	Tabla I								
Res	Resumen de datos de las trayectorias calculadas para la combinación OH ($v_i = 2, j_i = 1$) + O ₂ ($v''_i, j'_i = 1$)								
v'_i	v''_i	E _{vib/rot}	E _{tr}	b _{max}	$\sigma^{\downarrow,\scriptscriptstyle < v_r^{''}} \pm \Delta \sigma^{\downarrow,\scriptscriptstyle < v_r^{''}}$	$\sigma^{{\scriptscriptstyle [O]}_{\scriptscriptstyle Odd}} \pm \Delta \sigma^{{\scriptscriptstyle [O]}_{\scriptscriptstyle Odd}}$			
		kcal mol ⁻¹	kcal mol ⁻¹	Å	$Å^2$	$Å^2$			
2	7	57.5664	0.5	6.2	23.7±1.1				
			1.0	5.7	15.9±0.8				
			2.5	5.3	14.6±0.7				
			5.0	5.2	13.4±0.7				
2	9	65.5395	0.5	6.3	29.7±1.2				
			2.5	5.6	14.1±0.8				
			5.0	5.2	12.5±0.7				
2	10	69.4217	0.5	6.4	31.6±1.3				
			1.0	6.1	19.0±1.0				
			2.5	5.7	13.8±0.8	0.1±0.1			
			5.0	5.5	12.2±0.7	0.05±0.04			
2	12	76.9692	0.5	6.4	36.4±1.3	0.7±0.2			
			1.0	6.0	19.0±1.0	0.8±0.2			
			2.5	5.8	12.9±0.8	0.3±0.1			
			5.0	5.7	10.3±0.7	0.5±0.2			
2	13	80.6312	0.5	6.3	38.1±1.3	1.5±0.3			
			1.0	5.9	21.0±1.0	1.0±0.2			
			2.5	5.4	12.1±0.7	0.8±0.2			
			5.0	5.2	9.7±0.6	1.1±0.2			
2	16	91.1495	0.5	6.6	26.1±1.2	3.9±0.5			
			1.0	6.2	16.0±0.9	1.8±0.3			
			2.5	5.9	10.2±0.7	1.4±0.3			
			5.0	5.5	7.9±0.6	2.2±0.3			
2	24	115.4518	0.5	6.5	14.8±0.9	11.1±0.7			
			1.0	6.0	11.7±0.8	10.5±0.7			
			2.5	5.7	9.0±0.7	6.3±0.5			
			5.0	5.5	7.4±0.6	4.9±0.4			
2	27	123.0078	0.5	6.6	19.3±1.1	22.0±0.8			
			1.0	6.1	14.9±0.9	15.4±0.7			
	1		2.5	5.9	9.0±0.7	9.7±0.5			
			5.0	5.6	7.8±0.6	8.3±0.5			

	Tabla II								
Resum	Resumen de datos de las trayectorias calculadas para la combinación OH ($v_i = 4, J_i = 1$) + O ₂ ($v''_i, j'_i = 1$)								
v'_i	v''_i	E _{vib/rot}	$E_{ m tr}$	b _{max}	$\sigma^{\downarrow,\scriptscriptstyle < v''_r} \pm \Delta \sigma^{\downarrow,\scriptscriptstyle < v''_r}$	$\sigma^{\scriptscriptstyle [O]_{\scriptscriptstyle Odd}} \pm \Delta \sigma^{\scriptscriptstyle [O]_{\scriptscriptstyle Odd}}$			
-		kcal mol ⁻¹	kcal mol ⁻¹	Å	$\check{\mathrm{A}}^2$	Å ²			
4	7	75.7196	0.5	6.4	47.1±1.4	0.1±0.1			
			1.0	5.9	28.7±1.1	0.2±0.1			
			2.5	5.6	20.2±0.9	0.1±0.1			
			5.0	5.5	18.6±0.9	0.1±0.1			
4	9	83.6927	0.5	6.4	46.3±1.4	0.7±0.2			
			1.0	5.9	27.4±1.1	0.8±0.2			
			2.5	5.6	17.3±0.8	0.5±0.2			
			5.0	5.4	14.0±0.8	0.2±0.1			
4	10	87.5749	0.5	6.2	46.1±1.4	1.3±0.3			
			1.0	5.8	27.1±1.0	1.0±0.2			
			2.5	5.6	16.9±0.8	0.6±0.2			
			5.0	5.5	13.0±0.7	0.8±0.2			
4	12	95.1224	0.5	6.4	40.7±1.4	3.7±0.5			
			1.0	6.1	24.6±1.1	1.9±0.3			
			2.5	5.8	14.5±0.8	2.4±0.3			
			5.0	5.6	10.7±0.7	1.9±0.3			
4	13	98.7844	0.5	6.3	37.5±1.3	5.1±0.6			
			1.0	5.9	23.0±1.0	3.5±0.4			
			2.5	5.5	13.5±0.8	2.5±0.3			
			5.0	5.4	10.3±0.7	1.9±0.3			
4	16	109.3027	0.5	6.4	25.4±1.2	11.2±0.8			
			1.0	6.0	17.3±0.9	5.7±0.5			
			2.5	5.7	9.3±0.7	5.0±0.5			
			5.0	5.4	8.8±0.6	3.3±0.4			
4	24	133.6050	0.5	6.6	18.2±1.1	37.8±0.9			
			1.0	6.2	14.7±0.9	28.6±0.8			
			2.5	5.9	9.1±0.7	20.8±0.6			
			5.0	5.5	6.3±0.5	16.1±0.5			
4	27	141.1610	0.5	6.6	15.3±1.0	54.1±1.1			
			1.0	6.2	11.7±0.8	44.9±0.9			
			2.5	5.9	7.4±0.6	31.7±0.7			
			5.0	5.7	6.3±0.6	23.4±0.6			

				Т	`abla III				
R	Resumen de datos de las trayectorias calculadas para la combinación OH $(v'_i = 6, j'_i = 1) + O_2(v''_i, j'_i = 1)$								
v'_i	v''_i	$E_{vib/rot}$	$E_{ m tr}$	b _{max}	$\sigma^{\downarrow,\scriptscriptstyle < v_r^{''}} \pm \Delta \sigma^{\downarrow,\scriptscriptstyle < v_r^{''}}$	$\sigma^{{\scriptscriptstyle [O]}_{\scriptscriptstyle Odd}} \pm \Delta \sigma^{{\scriptscriptstyle [O]}_{\scriptscriptstyle Odd}}$			
		kcal mol ⁻¹	kcal mol ⁻¹	Å	$Å^2$	Å ²			
6	7	91.9114	0.5	6.1	53.2±1.3	1.6±0.3			
			1.0	6.0	34.2±1.2	0.7±0.2			
			2.5	6.0	24.0±1.0	0.6±0.2			
			5.0	6.0	19.3±1.0	0.7±0.2			
6	9	99.8845	0.5	6.4	47.7±1.4	2.9±0.4			
			1.0	6.0	28.6±1.1	1.5±0.3			
			2.5	5.8	18.5±0.9	1.2±0.3			
			5.0	5.6	14.7±0.8	1.2±0.2			
6	10	103.5749	0.5	7.0	44.4±1.6	4.4±0.6			
			1.0	6.8	26.7±1.3	3.1±0.4			
			2.5	6.7	16.7±1.0	2.6±0.4			
			5.0	6.8	13.6±1.0	2.3±0.4			
6	12	111.3142	0.5	6.5	40.1±1.4	10.0±0.8			
			1.0	6.2	22.1±1.1	8.1±0.6			
			2.5	5.7	15.2±0.8	3.6±0.4			
			5.0	5.5	12.1±0.7	4.0±0.4			
6	13	114.9762	0.5	6.3	32.7±1.2	14.9±0.7			
			1.0	6.0	21.2±1.0	9.7±0.6			
			2.5	5.6	13.3±0.8	7.2±0.6			
			5.0	5.4	10.4±0.7	5.6±0.4			
6	16	125.4945	0.5	6.5	17.7±1.0	29.2±0.9			

			1.0	6.1	14.6±0.9	19.8±0.7
			2.5	6.0	9.1±0.7	12.7±0.6
			5.0	5.6	7.3±0.6	10.9±0.4
6	24	149.7968	0.5	6.6	9.0±0.8	70.9±1.3
			1.0	6.5	8.6±0.7	56.9±1.2
			2.5	6.1	4.9±0.5	42.1±1.0
			5.0	5.9	4.7±0.5	31.1±0.8
6	27	157.3528	0.5	6.4	7.9±0.7	85.7±1.4
			1.0	6.0	5.6±0.6	72.1±1.2
			2.5	5.8	3.9±0.4	50.7±1.0
			5.0	5.8	4.1±0.5	37.7±0.9

Resum	Tabla IV Resumen de datos de las trayectorias calculadas para la combinación OH $(v'_i = 9, j'_i = 1) + O_2(v''_i, j'_i = 1)$								
v'_i	v''_i	Evib/rot	$E_{ m tr}$	b _{max}	$\sigma^{\downarrow,$	$\sigma^{[O]_{Odd}} \pm \Delta \sigma^{[O]_{Odd}}$			
		kcal mol ⁻¹	kcal mol ⁻¹	Å	Å ²	Å ²			
9	7	112.2867	0.5	6.4	49.4±1.4	9.6±0.6			
			1.0	6.0	37.1±1.2	5.8±0.4			
			2.5	5.6	24.9±1.0	5.4±0.4			
			5.0	5.4	18.2±0.8	3.9±0.3			
9	9	120.2598	0.5	6.2	36.5±1.3	21.2±0.8			
			1.0	6.0	25.4±1.1	14.7±0.7			
			2.5	5.6	18.0±0.9	10.1±0.5			
			5.0	5.5	13.9±0.8	8.6±0.4			
9	10	124.1420	0.5	6.3	30.8±1.2	38.1±1.3			
			1.0	5.9	20.7±1.0	27.3±1.1			
			2.5	5.6	14.0±0.8	21.0±0.9			
			5.0	5.4	11.7±0.7	16.2±0.8			
9	12	131.6895	0.5	6.3	20.1±1.0	37.7±1.1			
			1.0	5.9	15.8±0.9	26.1±0.9			
			2.5	5.6	10.0±0.7	18.3±0.7			
			5.0	5.4	7.8±0.6	16.3±0.6			
9	13	135.3515	0.5	6.3	17.3±1.4	45.4±1.6			
			1.0	6.0	11.1±1.1	32.1±1.4			
			2.5	5.6	8.2±0.9	24.1±1.1			
			5.0	5.3	6.6±0.7	19.9±0.9			
9	16	145.8698	0.5	6.3	8.3±0.7	61.9±1.3			
			1.0	6.0	7.7±0.6	50.8±1.1			
			2.5	5.8	5.5±0.5	33.7±0.9			
			5.0	5.7	4.0±0.4	27.7±0.8			
9	24	170.1721	0.5	7.0	3.4±0.5	101.6±1.7			
			1.0	6.6	2.9±0.4	85.3±1.5			
			2.5	6.4	2.1±0.4	64.0±1.3			
	1		5.0	6.4	1.8±0.3	50.7±1.2			
9	27	177.7281	0.5	6.6	3.0±0.5	109.2±1.5			
			1.0	6.2	1.9±0.3	94.9±1.3			
	1		2.5	6.0	2.3±0.4	74.4±1.2			
			5.0	5.8	1.5±0.2	59.5±1.1			

	Tabla V								
Resum	Resumen de datos de las trayectorias calculadas para la combinación OH $(v'_i, j'_i = 1) + O_2(v''_i < v''_r, j'_i = 1)$								
v'_i	v''_i	$E_{vib/rot}$	$E_{ m tr}$	b _{max}	$\sigma^{\uparrow,>v_r^{''}}\pm\Delta\sigma^{\uparrow,>v_r^{''}}$	$\sigma^{\scriptscriptstyle [O]_{\scriptscriptstyle Odd}} \pm \Delta \sigma^{\scriptscriptstyle [O]_{\scriptscriptstyle Odd}}$			
		kcal mol ⁻¹	kcal mol ⁻¹	Å	Å ²	$Å^2$			
4	6	71.6321	0.5	6.4	11.1±1.2				
			1.0	5.9	7.2±0.9				
			2.5	5.6	5.7±0.7				
			5.0	5.5	6.2±0.8				
6	6	87.8239	0.5	6.4	21.7±1.5	0.6±0.3			
			1.0	6.0	14.8±1.2	0.7±0.3			
			2.5	5.6	8.9±0.9	0.1±0.1			
			5.0	5.4	8.0±0.8	0.2±0.2			
9	2	91.2146	0.5	6.0	1.4±0.3				
			1.0	5.3	0.8±0.2				
			2.5	4.9	0.2±0.1				
			5.0	4.8	0.5±0.1				

9	4	99.8305	0.5	6.0	11.3±0.8	0.9±0.2
			1.0	5.3	7.9±0.6	0.5±0.1
			2.5	4.5	5.6±0.4	0.4±0.1
			5.0	4.4	4.7±0.4	0.8±0.1
9	6	108.1992	0.5	6.3	27.8±1.2	3.8±0.3
			1.0	5.9	18.1±0.9	3.5±0.3
			2.5	5.6	13.5±0.8	2.4±0.3
			5.0	5.4	11.1±0.7	2.0±0.2

Tabla VI

Valores numéricos de los coeficientes en las expresiones (26)-(27) para las funciones que describen la sección eficaz de desactivación.

j	a_{0j}	a _{1j}	a_{2i}	a _{3j}	a_{4j}	a _{5j}
0	4509.2	-18940.6	29723.9	-23161.6	9410.34	-1636.5
1	-334.747	1410.01	-2147.95	1560.37	-567.97	87.1339
2	7.4346	-31.9474	49.0231	-35.1382	12.2401	-1.73763
3	-0.0470762	0.209858	-0.328416	0.236834	-0.0815675	0.0111845
j	b _{0j}	b _{1j}	b _{2j}	b _{3j}	b _{4j}	b _{5j}
0	1713.76	-2546.64	-1664.03	5669.29	-4083.31	973.454
1	-140.35	242.457	-6.01073	-243.88	189.337	-45.502
2	3.5974	-6.79518	2.13002	3.4613	-3.06046	0.740294
3	-0.0291827	0.0601086	-0.0315941	-0.0111408	0.0152587	-0.00389661

Tabla VII Valores numéricos de los coeficientes en las expresiones (26)-(27) para las funciones que describen la sección eficaz de activación a_1 a_0 a_2 a3 a_4 a_5 -50.8334 -3851.44 21934.8 -42537.5 34745.7 -10231.8 b_4 b_3 b_5 b_1 b_2 b_0 68.5234 -1023.99

-211.067

-181.637

Tabla VIII

1023.31

325.483

Valores numéricos de los coeficientes de las funciones que describen la sección eficaz de formación de oxígeno impar según las expresiones (28)-(30) (ver el texto para la definición de los parámetros involucrados). Los rangos señalados son: I) 75.72 $\leq (E_i^{OH} + E_I^{O_2})/kcalmol^{-1} \leq 103.575$; II) ; 103.575 $\leq (E_i^{OH} + E_I^{O_2})/kcalmol^{-1} \leq 120.26$; III) 120.26 $\leq (E_i^{OH} + E_I^{O_2})/kcalmol^{-1} \leq 132.0$; IV); 132.0 $\leq (E_i^{OH} + E_I^{O_2})/kcalmol^{-1} \leq 177.73$.

(,				
Rango	c ₀	c1	c ₂	c ₃	c_4
Ι	45.2176	-419.86	1391.39	-1971.28	1051.86
Rango	d_0	d ₁	d ₂	d ₃	d_4
Ι	-7.9766	71.3975	-226.869	309.308	-151.458
Rango	t ₁	t ₂	ξı	ξ_2	E _{th} /kcalmol ⁻¹
Ι	1.73498	2.89917	1.0	1.4	70.0
Rango	c ₀	c1	c ₂	c ₃	c_4
II	12374.4	-37204.8	17968.7	32404.4	-25978.6
Rango	d_0	d ₁	d ₂	d ₃	d_4
II	-1061.82	3398.47	-2366.55	-1702.35	1779.57
Rango	t ₁	t ₂	ξı	ξ_2	E _{th} /kcalmol ⁻¹
II	1.73498	2.89917	1.1	1.05	70.0
Rango	c ₀	c1	c ₂	c ₃	c_4
III	-197.781	4215.24	-26283.5	48442.3	31974.5
Rango	d_0	d1	d ₂	d3	d_4
III	-482.835	10595.8	-74098.6	150538	89737.5
Rango	t_1	t ₂	ξı	ξ_2	E _{th} /kcalmol ⁻¹
III	0.0	0.0	1.0	1.0	111.0
Rango	c_0	c1	c ₂	C3	c_4
IV	25.1552	-191.141	1454.82	-2422.86	1263.6
Rango	d ₀	d1	d ₂	d ₃	d_4
IV	-15.6533	154.423	-403.56	423.856	28.6475
Rango	t_1	t ₂	ξı	$\overline{\xi}_2$	E _{th} /kcalmol ⁻¹
IV	0.0	0.0	1.0	1.0	111.0

Agradecimientos

Este trabajo tuvo soportes financieros parciales de la Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Portugal, de la German Academic Exchange Service (DAAD) y de la Third Academy of Sciences (TWAS Research Grant No. 97-144, RG/CHE/LA).

Referencias

- 1. B. J. Finlayson-Pitts , T. E. Kleindients, M. J. Ezell and D. W. Toohey, J. Chem. Phys. 74, 4533 (1981).
- 2. H. Ohoyama, T. Kasai, Y. Yoshimura and H. Kuwata, Chem. Phys. Lett. 118, 263 (1985).

3. J. I. Steinfeld, S. M. Adler-Golden and J. W. Gallagher, J. Phys. Chem. Ref. Data 16(4), 911 (1987).

- 4. D. Klenerman and I. W. M. Smith, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 16, 911 (1987).
- 5. R. L. Miller, A. G. Suits, P. L. Houston, R. Toumi, J. A. Mack and A. M. Wodtke, Science 265, 1831 (1994).

6. A. J. C. Varandas and W. Wang, Chem. Phys. 215, 167 (1997).

7. W. Wang, R. González-Jonte and A. J. C. Varandas, J. Phys. Chem. 102, 6935 (1998).

8. A. J. C. Varandas, Int. Rev. Phys. Chem. 19, 199 (2000).

9. J. Geiser, S. M. Dylewski, J. A. Mueller, R. J. Wilson, R. Toumi and P. L. Houston, J. Chem. Phys. 112, 1279 (2000).

10. A. J. C. Varandas, ChemPhysChem 3, 101 (2002).

- 11. A. J.C. Anlauf, R. G. Macdonald and J.C. Polayani, Chem. Phys. Lett. 1, 619 (1968).
- 12. J. C. Polayani and J. J. Sloan, Int. J. Chem. Kinet. Symp. 1, 51 (1975).

13. L. F. Keyser, J. Phys. Chem. 83, 645 (1979).

14. M. A. A. Clyne and P. B. Monkhouse, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 73, 298 (1977).

- 15. L. F. Phillips and H. I. Schiff, J. Chem. Phys. 37, 1233 (1962).
- 16. J. H. Lee, J. V. Michael, W. A. Payne and L. F. Stief, J. Chem. Phys. 69, 350 (1978).
- 17. G. D. Greenblatt and J. R. Wiesenfeld, J. Geophys. Res. 87, 11145 (1982).

18. N. Washida, H. Akimoto and M. Okuda, J. Chem. Phys. 72, 5781 (1980).

19. B. J. Finlayson-Pitts and T. E. Kleindients, J. Chem. Phys. 70, 4804 (1979).

20. C. J. Howard and B. J. Finlayson-Pitts, J. Chem. Phys. 72, 3842 (1980).

21. A. P. Force and J. R. Wiesenfeld, J. Chem. Phys. 74, 1718 (1981).

22. D. Klenerman and I. W. M. Smith, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 83, 229 (1987).

23. C. Zhurt, L. Zülicke and S. Y. Umansky, Chem. Phys. 105, 15 (1986).

24. C. Zhurt and L. Zülicke, Chem. Phys. Lett. 111, 408 (1984).

25. D. V. Shalashilin, S. Y. Umansky and Y. M. Gershenzon, Chem. Phys. 168, 315 (1992).

26. J. A. Dodd, S. P. Lipson and W. A. M. Blumberg, J. Chem. Phys. 95, 5752 (1991).

27. 30. D. V. Shalashilin, A. V. Michtchenko, S. Umanskii and Y. M. Gershenzon, J. Phys. Chem. 99, 11627 (1995).

28. M. E. Summers, R. R. Conway, D. E. Siskind, M. H. Stevens, D. Offerman, M. Riese, P. Preusse, D. F. Stobel and J. M. Russel III, Science 277, 1967 (1997).

29. P. Crutzen, Science 277, 1951 (1997).

30. M. Natarajan and L. B. M. Callis, Geophys. Res. Lett. 16, 473 (1989).

31. M. A. J. Eluszkiewicz and Allen M. J. J., Geophys. Res. 98, 1069 (1993).32. D. E. Siskind, B. J. Connor, R. S. E. E. E. Remsberg, J. J. Tsou and A. Parrish, J. Geophys. Res. 100, 11101 (1995).

- 33. K. W. Jucks, D. G. Johnson, K. V. Chance, W. A.Traub, R. J. Salawitch and R. A. Stachnik, J. Geophys. Res. 101, 28785 (1996).
- 34. A. E. Dessler, S. R. Kawa, D. B. Considine, J. W. B. Waters, L. Froidevaux and J. B. Kumer,

Geophys. Res. Lett. 23, 339 (1996).

- 35. L. Froidevaux, M. Allen, L. Y. J. Yung, J. Geophys. Res. 90, 12999 (1985).
- 36. M. Natarajan, L. B. M. Callis, R. E. Boughner, J. M. Russell III and J. D. Lambeth, J. Geophys. Res. 91, 1153 (1986).

37. L. B. M. Callis, M. Natarajan, R. E. Boughner, J. M. Russell III and J. D. Lambeth, J. Geophys. Res. 91, 1167 (1986).

38. C. H. Jackman, R. S. Stolarski and J. A. Kaye, J. Geophys. Res. 91, 1103 (1986).

39. J. M. Price, J. A. Mack, C. A. Rogaski and A. M. Wodtke, Chem Phys. 83, 175 (1993).

40. C. A. Rogaski, J. M. Price, J. A. Mack, and A. M. Wodtke, Geophys. Res. Lett. 20, 2885 (1993).

- 41. C. A. Rogaski, J. A. Mack, and A. M. Wodtke, Faraday Discuss. 100, 229 (1995).
- 42. Drabbels M., A. M. Wodtke, J. Phys. Chem. A 103, 7142 (1999).
- 43. J. D. Garrido, P. J. S. B. Caridade and A. J. C. Varandas, J. Phys. Chem. A 106, 5314 (2002).

44. J. D. Garrido, P. J. S. B. Caridade and A. J. C. Varandas, J. Phys. Chem. A 103, 4815 (1999).

45. P. J. S. B. Caridade, L. Zhang, J. D. Garrido and A. J. C. Varandas, J. Phys. Chem. A 105, 4395 (2001).

46. P. J. S. B. Caridade, Betancourt M., J. D. Garrido and A. J. C. Varandas, J. Phys. Chem. A 105, 7435 (2001).

47. J. A. Dodd, S. P. Lipson and W. A. M. Blumberg, J. Chem. Phys. 92, 3387 (1990).

48. J. A. Dodd, S. P. Lipson, D. J. Flanagan, W. A. M. Blumberg, J. C. Pearson and B. D. Green J., Chem. Phys. 94, 4301 (1991).

49. K. J. Rensberger, J. B. Jeffries and D. R. Crosley, J. Chem. Phys. 90, 2174 (1989).

50. A. D. Sappey and R. A. Copeland, J. Chem. Phys. 93, 5741 (1990).

- 51. B. R. Chalamala and R. A. Copeland, J. Chem. Phys. 99, 5807 (1993).
- 52. P. J. S. B. Caridade, J. Sabin, J. D. Garrido and A. J. C. Varandas, Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 4959 (2002).

53. A. J. C. Varandas, J. Phys. Chem. A 107, 3769 (2003).

54. A. J. C. Varandas, J. Phys. Chem. A 108, 758 (2004).

56. H. G. Yu and A. J. C. Varandas, Chem. Phys. Lett. 334, 173 (2001) .

57. W. L. Hase, MERCURY: A general Monte Carlo classical trajectory computer program, QCPE#453. An update version is VENUS96: W. L. Hase, et. al., QCPE Bull 16, 43 (1996).

58. Y. Guerrero, J. D. Garrido, Revista Cubana de Física 22, No. 1, (2006).

^{55.} A. J. C. Varandas and H. G. Yu, Mol. Phys. 91, 301 (1997).

Rev. Cub. Física vol. 23 No. 1 (2006) p. 116-121 ISSN: 0253-9268. Original paper

Revista Cubana de Física

Calle I No. 302 e/ 15 y 17 Vedado, La Habana. www.fisica.uh.cu/biblioteca/revcubfi/index.htm

Rol de los potenciales de interacción en la dinámica de relajación de la molécula de NO embebida en matrices de Ne

P. E. Martínez Fernández[†], Jesús Rubayo Soneira y Germán Rojas Lorenzo.

Facultad de Ciencias y Tecnologías Nucleares, INSTEC, Cuba; fulcrum@instec.cu, jrs@instec.cu, german@instec.cu † Autor para la correspondencia

Recibido el 1/06/2006. Aprobado en versión final el 1/12/2007.

Sumario. En el presente trabajo se realiza un estudio de la relajación de la molécula NO excitada a su primer nivel electrónico de Rydberg, dentro de una matriz de átomos de Ne. En el mismo se analizan las propiedades dinámicas y energéticas del sistema al utilizar diferentes superficies de energía potencial para el estado excitado de Rydberg. Desde el punto de vista energético fueron calculadas las bandas de absorción y emisión, así como el desplazamiento de Stokes. La característica dinámica analizada fue la evolución temporal del radio promedio de los doce vecinos más próximos a la impureza. Dos de las superficies de energía potencial que describen al estado de Rydberg reflejan las propiedades del complejo en fase gaseosa NO-Ne, mientras las otras dos fueron calculadas para reproducir correctamente las características energéticas del sistema. Las dinámicas realizadas con los potenciales del sistema en fase gaseosa condujeron a resultados diferentes a los reportados en el experimento. Este hecho indica la importancia de la contribución al potencial de términos que describen otras contribuciones energéticas a la hora de describir al sistema sólido.

Abstract. The aim of this work is to study the relaxation process that takes places in a Ne matrix doped with NO, when the impurity is fotoexcited to its first Rydberg state. The dynamical and energetic properties of the system were analyzed using different potential energy surfaces to describe the interactions established between the matrix atoms and the NO molecule in its Rydberg state. From the energetic point of view were calculated the absorption and emission bands, as well as the Stokes shift between these bands. The temporal behavior of the averaged distance among the impurity and its twelve nearest neighbors was the dynamical property studied. Two Rydberg state potential energy surfaces show the properties of the NO-Ne complex in gas phase, while the rest of them were calculated in order to reproduce correctly energetic characteristics of the system. Molecular dynamics calculations using gas phase potentials lead to results that disagree with experimental ones. This fact realizes the importance of other energetic terms contribution to potential in order to describe the solid system.

Palabras clave. Condensed matter molecular dynamics calculations, 71.15.Pd, *Ab initio* calculations (atoms and molecules), 31.15.Ar.

1 Introducción

Los procesos de confinamiento y relajación de la energía son de especial interés para la comunidad científica, dadas las múltiples aplicaciones tecnológicas que ha partir de ellos se han desarrollado¹⁻⁵. Como ejemplo de estas aplicaciones podemos citar la obtención de energía solar, los combustibles sólidos, la fusión nuclear, etc.⁶⁻⁹. Un aspecto interesante vinculado con estos procesos es la capacidad del medio de responder ante la excitación electrónica de impurezas embebidas en su seno. Entre las excitaciones electrónicas estudiadas la mayor atención recae en aquellas que conducen a estados con fuertes acoplamientos electrón-entorno.

Dada la complejidad de la estructura de los sistemas físicos de interés se hace necesario el estudio de sistemas modelos. Las matrices de gases nobles, así como las matrices de gases nobles dopadas, constituyen un modelo ideal para la descripción y entendimiento del papel del entorno, ya que presentan estructuras bien ordenadas, una baja densidad de estados producto de las bajas temperaturas en que se forman y un medio químicamente inerte.

En el presente trabajo estudiamos los efectos sobre el entorno de la fotoexcitación de una molécula de monóxido de nitrógeno a su primer nivel de Rydberg (A), embebida en una matriz sólida de neón. La molécula de monóxido de nitrógeno es pequeña y puede incorporarse fácilmente en las matrices sólidas de gases nobles, y tiene estados de Rydberg que se pueden alcanzar mediante excitación láser¹⁰⁻¹³. Esta molécula constituye un radical libre muy reactivo a temperatura ambiente. Sin embargo, a partir de un estudio cinético de la reacción NO + O3 \rightarrow NO2 + O2 y tomando de la literatura los valores de las constantes cinéticas involucradas¹⁴, el cálculo de los tiempos de vida medio muestran que para las condiciones de temperatura (4K) y concentraciones en que se rea-lizaron los experimentos¹⁰⁻¹³, esta molécula es muy estable [T1/2(4K)~10^145s y T1/2(298K)~10^(-5)s]. Además de estas propiedades de la molécula de NO, convenientes para el experimento, existen otras razones para su estudio. La molécula de monóxido de nitrógeno es un agente cancerígeno, destructor de la capa de ozono y precursor de las lluvias ácidas¹⁵. Por otro lado, estudios realizados en la pasada década sugieren que el NO desempeña un papel activo en el funcionamiento del cerebro, las terminaciones nerviosas, las arterias, el sistema inmune, el hígado, el páncreas y el útero¹⁵.

Las investigaciones sobre los cristales de gases nobles puros y dopados se han realizado por medio de técnicas experimentales novedosas, entre las que se encuentra la espectroscopia de femtosegundos¹⁶⁻¹⁸, y por métodos teóricos como la dinámica molecular clásica¹⁹⁻²⁴.

La principal herramienta utilizada en este trabajo fue la dinámica molecular clásica. Para esto fue necesario construir las superficies de energía potencial involucradas en el proceso. A partir de las publicaciones de trabajos experimentales y/o teóricos de este sistema fueron extraídos los parámetros que permiten definir la interacción entre los átomos de neón Ne-Ne²⁵, entre estos y la molécula de NO en su estado fundamental Ne-NO $(X)^{26}$. y entre estos y la molécula de NO en su primer nivel de Rydberg Ne-NO(A)²². Dado que hasta donde sabemos no existen datos experimentales sobre los potenciales Ne-NO(A), nos propusimos realizar el estudio de este sistema utilizando varias superficies de energías potencial, y así ver el papel que las mismas desempeñan en la dinámica de relajación de la matriz de neón. Las superficies fueron construidas a partir de diferentes métodos, entre los que se destacan el método de proyección semiclásica o método de reflexión para construir un potencial aditivo por pares del tipo Born-Mayer (BM)²², el método de las colocaciones sobre cálculos ab-initio al nivel Coupled Clusters²⁷, y más que métodos, procedimientos para obtener potenciales aditivos por pares del tipo BM²² y Morse a partir de un ajuste correcto de los datos espectroscópicos del sistema en estado sólido. Tanto con el

empleo del método de proyección semiclásica como con los cálculos *ab-initio* los potenciales obtenidos reflejan las propiedades del complejo Ne-NO(A) en fase gaseosa. En este trabajo solo se realizaron las dinámicas del sistema utilizando la superficie de energía potencial Ne-NO(A) obtenida con el método de las colocaciones, y el potencial de Morse ajustado para reproducir correctamente los datos espectroscópicos del sólido. Los resultados de las dinámicas utilizando las otras superficies que describen esta interacción fueron tomados de trabajos previos.

2 Métodos y materiales

Superficies de energía potencial del sistema Ne-NO(A). Los métodos utilizados en la construcción de las diferentes superficies de energía potencial están descritos en la literatura por lo que haremos un breve comentario de los mismos. La técnica de proyección basada en la aproximación semiclásica del principio de Frank-Condon parte de asumir que la transición entre estados electrónicos tendrá lugar con mayor probabilidad a partir de las coordenadas para las cuales el módulo al cuadrado de la función de onda electrónica sea máximo.



Figura 1. Técnica de proyección semiclásica.

Del análisis del espectro de absorción del complejo Ne-NO($X \rightarrow A$) se determina el valor de la energía de la transición más probable, y así se establece una correspondencia entre la energía y la posición. Esta técnica solo nos brinda información sobre una pequeña ventana de energía y no nos aporta datos sobre los valores del potencial a grandes distancias (>8 Å). El procedimiento se extiende a otras coordenadas, y a partir del conjunto de pares de valores de energía y posición se ajusta la función potencial (ver figura 1).

El método de las colocaciones utilizado en este trabajo para construir la superficie de energía potencial permite expresar a dicha superficie en series de polinomios de Legendre. En el mismo se considera la simetría del sistema y el uso de coordenadas de Jacobi para describir al complejo triatómico Ne-NO.

$$V(\mathbf{R}, \boldsymbol{\theta}) = \sum_{l=1}^{N} C(\mathbf{R}) \cdot P_{l}(\cos(\boldsymbol{\theta}))$$
(1)

La solución del problema está en encontrar la forma que toman los coeficientes C(R) del desarrollo, dado que los polinomios de Legendre son conocidos.

A partir de cálculos *ab-initio* se obtuvieron valores del potencial para diferentes distancias R y ángulos θ (ver figuras 2 y 3). La distancia R se tomó desde el átomo de neón hasta el centro de masas de la molécula de NO. El ángulo θ está comprendido entre la dirección interatómica de la molécula de NO y la dirección definida por el átomo de neón y el centro de masas de la molécula. Los detalles de los cálculos *ab-initio* aparecen explicados en un trabajo previo, y aquí solo haremos un resumen de los mismos. Los orbitales se obtuvieron utilizando un procedimiento *restricted open-shell* Hartree-Fock (ROHF), y la correlación electrónica fue incluida al nivel *Coupled Cluster* CCSD(T). El conjunto de bases escogida para todos los átomos fue el AVTZ²⁷.

Para realizar la interpolación partimos de que en el intervalo de variación analizado de la variable θ es válido el desarrollo presentado en la ecuación 1, que en forma matricial abreviada se puede escribir como:

$$\mathbf{V} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{P}_{\mathrm{I}} \tag{2}$$
$$\mathbf{C} = \mathbf{V} \cdot \mathbf{P}_{\mathrm{I}}^{-1} \tag{3}$$

Este método presenta un adecuado balance entre rigurosidad matemática y eficiencia en la economía de tiempo a la hora de efectuar los cálculos de la dinámica molecular clásica (ver figuras 4 y 5).

3 Dinámica molecular clásica

La dinámica molecular clásica permite analizar el comportamiento microscópico de sistemas de partículas que representan átomos y moléculas, a través de la solución numérica de las ecuaciones clásicas del movimiento. Las ecuaciones del movimiento se expresan con mayor frecuencia en la formulación Newtoniana, pero el método también es consistente con las formulaciones Lagrangiana y Hamiltoniana.

Para realizar una simulación de dinámica molecular clásica de un sistema se escoge un conjunto de N partículas clásicas con coordenadas \mathbf{r}_i y velocidades \mathbf{v}_i , i = 1,...,N. Las coordenadas se asignan de acuerdo a la información que se tenga sobre la estructura del sistema, mientras que las velocidades que se generan para las partículas deben cumplir varios requerimientos. Entre los requisitos está fijar una temperatura de simulación, a través del teorema de equipartición de la energía, que el momento total del sistema sea nulo, y que las velocidades se distribuyan según la función de Maxwell-Boltzmann.



Figura 2. Valor del potencial, calculado por métodos *abinitio*, para las diferentes direcciones angulares del sistema en el estado básico.



Figura 3. Valor del potencial, calculado por métodos *abinitio*, para las diferentes direcciones angulares del sistema en el estado excitado.



Figura 4. Superficie de energía potencial del sistema Ne-NO(X) obtenida mediante el método de las colocaciones.

El sistema evoluciona sobre una superficie de energía potencial V_N ($\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_N$), que depende solo de las posiciones y se expresa como:

$$V_{N}(\vec{r}_{1},...,\vec{r}_{N}) = \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{N-1} V^{II}(\vec{r}_{i},\vec{r}_{j}) +$$

$$+\sum_{\substack{i,j,k\\i\neq j\neq k}}^{N-1} V^{III}(\vec{r}_{i},\vec{r}_{j},\vec{r}_{k}) + V^{N}(\vec{r}_{1},...,\vec{r}_{N})$$
(4)

donde $V^{II}(\vec{r}_i,\vec{r}_j)$ representa un potencial de dos cuerpos, $V^{III}(\vec{r}_i,\vec{r}_j,\vec{r}_k)$ un potencial de tres cuerpos etc. Los términos más comúnmente usados son los potenciales de dos cuerpos, que representan las interacciones entre dos partículas. Los términos que incluyen a los potenciales de tres cuerpos constituyen una corrección a la energía, al satisfacer restricciones geométricas que involucran ángulos planos. Los potenciales de orden superior representan correcciones cada vez menores de la energía total.

Una vez que se conocen las posiciones de las partículas, se calculan las fuerzas presentes en el sistema a través de las ecuaciones:

$$\vec{F}_{j} = -\nabla \sum_{i=1}^{N} V_{ij} = -\sum_{i=1}^{N} \nabla V_{ij} = m_{j} \vec{a}_{j}$$
(5)

$$\vec{a}_{j} = -\frac{1}{m_{j}} \sum_{\substack{i=1\\i\neq j}}^{N} \nabla V_{ij}$$
(6)

Con las posiciones, las velocidades y las aceleraciones de todas las partículas del sistema en el instante de tiempo *t*, se pasa a calcular las nuevas posiciones y velocidades en un instante de tiempo posterior $t + \Delta t$, a través del algoritmo de Verlet de velocidades.

El sistema fue construido con 499 átomos de neón y una molécula de NO colocada en un sitio ocupacional de una red cúbica centrada en las caras. En los cálculos utilizamos las condiciones periódicas de frontera para simular un cristal infinito y despreciar los efectos de superficie. El paso de tiempo utilizado en la integración de las ecuaciones del movimiento fue de 1 fs.

En la primera etapa de la simulación la molécula de NO en su estado electrónico fundamental X se excita al estado electrónico A. Producto de la transición los núcleos dejan de evolucionar sobre la superficie de energía potencial $V_X(R, \theta)$ del estado electrónico fundamental X, y comienzan a evolucionar sobre la superficie de energía potencial $V_A(R, \theta)$ del estado electrónico excitado A.

En el trabajo se realizaron diferentes variantes de cálculo, de acuerdo a la forma del potencial de interacción Ne-NO(A) utilizado. En un caso se usó la superficie completa obtenida por el método de colocación (SEPcolocación), en otro solo el potencial isotrópico que se obtiene de considerar el primer término del desarrollo en polinomios de Legendre (SEP-isotrópico), en otro caso se utilizó un potencial isotrópico con el perfil de los datos *ab-initio* calculados en la conformación en forma de T ($\theta = \pi/2$) del complejo triatómico (SEP-T), y finalmente se utilizaron superficies construidas con potenciales de Morse (SEP-Morse) y Born-Mayer (SEP-BM) que fueron ajustados para reproducir correctamente las características espectroscópicas.

Solo para el caso en que se utilizó la SEP-colocación en las simulaciones se usó también en las mismas una superficie de energía potencial generada por el método de las colocaciones para describir las interacciones Ne-NO(X).



Figura 5. Superficie de energía potencial del sistema Ne-NO(A) obtenida mediante el método de las colocaciones.



Figura 6. Distancia promedio de la primera capa de vecinos más próximos a la molécula de NO promediada en 100 trayectorias durante 10 ps.



Figura 7. Distancia promedio de la primera capa de vecinos más próximos a la molécula de NO promediada en 100 trayectorias durante 10 ps.

En los cálculos fue empleada una corrección térmica en la aproximación armónica para considerar la energía de punto cero²⁸. Teniendo en cuenta que los experimentos se realizaron a 4K, como resultado de esta corrección las simulaciones fueron llevadas a cabo a 39K.

Queremos destacar que este incremento de la temperatura no afecta considerablemente la estabilidad de la molécula ($T_{1/2}(39K) \approx 5x10^{9}s$). Para analizar el comportamiento del entorno a la fotoexcitación de la impureza se calcularon las distancias promedios de las diferentes capas de vecinos a la molécula de NO. Estas distancias fueron promediadas en 100 trayectorias durante 10 ps.

4 Resultados y discusión

Los resultados arrojados por la dinámica los comparamos con los reportados previamente²² para los potenciales de Born-Mayer ajustados por el método de proyección semiclásica o reflexión (SEP-reflexión), y otra variante donde se modifica éste para reproducir correctamente los datos espectroscópicos (SEP-BM).

En el estudio del comportamiento temporal de la distancia promedio de la primera capa de solvatación a la impureza, encontramos que las respuestas obtenidas en todas las variantes de cálculo son similares, excepto para los casos en que se utilizaron los potenciales de Born-Mayer y Morse, donde el resultado se aproxima muy bien al experimento. Como se puede observar en las figuras 6 y 7, para las SEP-colocación, SEP-reflexión, SEP-isotrópico y SEP-T, la primera contracción aparece alrededor de los 2.3 ps, mientras que para las SEP-Morse y SEP-BM esta se observa alrededor de los 1.5 ps, resultado que está en muy buena concordancia con los valores experimentales¹⁶⁻¹⁷. Este resultado está dado por la similitud de las superficies de energía potencial construidas para el sistema triatómico en fase gaseosa. Por otra parte, en aquellas superficies ajustadas a partir de las propiedades espectroscópicas del sólido los resultados son mejores. Las principales diferencias entre estas últimas y las anteriores radican fundamentalmente en la región de corto alcance, donde la pendiente es más abrupta en las SEP-Morse y SEP-BM. Estas diferencias en las pendientes también son responsables del distinto comportamiento de las amplitudes iniciales de la expansión de la primera capa de vecinos. El impulso inicial que reciben los átomos al utilizar las SEP-Morse y SEP-BM es mayor. La pendiente del potencial en la región de corto alcance para la SEP-colocación es como promedio menor.

Respecto a los picos de absorción y emisión ninguno de los resultados obtenidos por la dinámica coincide con los reportes experimentales¹⁶⁻¹⁷ para todas las superficies de energía potencial empleadas, excepto para las SEP-Morse y SEP-BM. El desplazamiento de Stokes para el caso en que se utilizó el potencial isotrópico es el que peor resultado muestra respecto al experimento (ver figura 8).



Figura 8. Comparación de las bandas de absorción y emisión, calculadas usando las distintas superficies de energía potencial, entre si y con el resultado experimental

5 Conclusiones

Durante las simulaciones no se observó la formación de complejos moleculares Ne-NO_X, lo que está en total concordancia con la estabilidad de la molécula de NO a bajas temperaturas.

Del análisis de nuestros resultados encontramos que la anisotropía del estado fundamental no juega un papel importante en la dinámica del sistema, dado que desde el punto de vista dinámico las simulaciones realizadas utilizando las SEP-reflexión y SEP-colocación conducen a prácticamente los mismos resultados. Esto indica que las variaciones de energía que puede experimentar el sistema por considerar las interacciones Ne-NO(X) isotrópicas o anisotrópicas son mucho menores que las variaciones de energía del sistema durante la transición electrónica NO(X) \rightarrow NO(A).

La respuesta del medio a la fotoexcitación de la impureza presenta las mismas características cuando son utilizadas las SEP-reflexión, SEP-colocación, SEP-isotrópico y SEP-T, siendo la amplitud mayor cuando se utilizan las SEP-reflexión y SEP-T. Este resultado obtenido para la respuesta del medio no concuerda con el experimento. Las mayores amplitudes se aprecian al utilizar las SEP-Morse y SEP-BM, pues en la región de Franck-Condon la pendiente del potencial es mayor, siendo consecuentemente mayor el impulso transmitido a los átomos vecinos.

No son reproducidas correctamente las bandas de absorción y emisión, para ninguna de las superficies de energía potencial que describen al sistema en fase gaseosa (ver Fig. VIII). Este resultado indica que los potenciales obtenidos en fase gaseosa no permiten obtener una descripción correcta del sistema en fase sólida durante la fotoexcitación de la impureza.

El uso de la SEP-BM así como de la SEP-Morse recientemente propuesta, si reproducen correctamente la respuesta en femtosegundos de las diferentes capas de vecinos a la impureza así como las propiedades espectrales de este sistema. Todo esto nos hace pensar que en la construcción de las superficies de energía potencial a partir de los potenciales en fase gaseosa Ne-NO(A), es necesario incorporar otras contribuciones energéticas a la hora de describir al sistema sólido. No conocemos hasta ahora el origen de estas contribuciones.

Tanto los resultados obtenidos con el uso de la superficie de energía potencial generada por el método de colocación así como los obtenidos empleando el potencial de Born-Mayer ajustado con el método de reflexión son similares. Esto es consecuencia de que en ambos casos estos potenciales fueron obtenidos para describir las características del sistema Ne-NO(A) en fase gaseosa. Por un lado se aplicó el método de reflexión utilizando datos del sistema en fase gaseosa y por el otro lado se calcularon las energías del sistema triatómico (Ne-NO) para diferentes geometrías utilizando métodos *ab-initio*.

A partir de que los resultados obtenidos con las SEP-BM y SEP-Morse son similares concluimos que la región de corto alcance del potencial es la que juega el papel más importante en la conducción de la dinámica del sistema.

Agradecimientos

Queremos agradecer la colaboración de Lic. Pedro Pajón Suarez y Lic. Alejandro Amor Coarasa por sus provechosas discusiones y aportes a este trabajo.

Referencias

1. V. V. Goldman, Phys. Rev. 174 (1968) 1041

2. E. Boursey, M. C. Castex, and V. Chandrasekharan, Phys. Rev. B 16, 2858 (1977)

3. I. Ya. Fugol, Adv. Phys. 27, 1 (1978)

4. I. Ya. Fugol, Adv. Phys. 37, 1 (1988)

5. C. M. Weinert, F. Forstmann, H. Abe, R. Grinter, and D. M. Kolb, J. Chem. . 77, 3392 (1982)

6. P. G. Carrick, en High Energy Density Matter Contractors Conference, ed. T. L. Thompson (USA Phillips Laboratory, Edwards Air Force Base, 1993)

7. M. E. Fajardo, J. Chem. . 98, 110 (1992)

8. M. E. Fajardo, P. G. Carrick, and J. W. Kenney III, J.

Chem. . 94, 5812 (1991)

9. P. C. Souers, en Hydrogen properties for fusion energy (University of California Press, Berkeley, 1986)

10. Tesis de Doctorado, Photoinduced structural dynamics in solid hydrogens and in solid neon, por Franco Vigliotti (Universidad de Lausana, Suiza, 2000)

11. E. Miescher and K. Huber, en Int. Review of Science, Physical Chemistry, vol. 3, 37 (Butterwoth, London, 1978)

12. M. Chergui, N. Schwentner, and W. Böhmer, J. Chem. 85, 2472 (1986)

13. M. Chergui, N. Schwentner, and V. Chandrasekharan, J. Chem. . 89, 1277 (1988).

14. E. Culotta and D. E. Koshland Jr., Science 258, 1862 (1992)

15. C. Jeannin, M. T. Portella-Orbeli, S. Jimenez, F. Vigliotti, B. Lang, and M. Chergui, Chem. 316, 51 (2000)

16. F. Vigliotti and M. Chergui, Chem. . Letters 296 (1998) 316 and Erratum 305, 187 (1999)

17. F. Vigliotti, L. Bonacina, and M. Chergui, Phys. Rev. B 67, 115-118 (2003)

18. S. Jimenez, A. Pasquarello, R. Car, and M. Chergui; Chem. 233, 343 (1998).

19. S. Jimenez, M. Chergui, G. Rojas-Lorenzo, and J. Rubayo-Soneira, J. Chem. Phys. 12, 5264 (2001).

20. F. Vigliotti, L. Bonacina, M. Chergui, G. Rojas-Lorenzo, and J. Rubayo-Soneira, Chem. Phys. Letters 362 31 (2002).

21. G. Rojas-Lorenzo, J. Rubayo-Soneira, F. Vigliotti, and M. Chergui, Phys. Rev. B67, 115-119 (2003).

22. V.S. Batista and D.F. Coker, J. Chem. Phys. 106, 6923 (1997).

23. Z. Li and V. A. Apkarian, J. Chem. 106, 942 (1997).

24. A. García-Vela, J. Rubayo-Soneira, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal, J. Chem. Phys. 104, 8405 (1996)

25. J. H. Thuis, S. Stolte, and J. Reuss, Chem. Phys. 43, 351 (1979).

26. P. Pajón-Suárez, G. Rojas-Lorenzo, J. Rubayo-Soneira, and R. Hernández-Lamoneda, Chem. Phys. Let. 421, 389 (2006).

27. J. P. Bergsma, P. H. Berens, K. R. Wilson, D. R. Fredkin, and E. J. Heller, J. Phys. Chem. 88, 612 (1994).

28. D.R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics (by CRC Press LLC 1999).

Rev. Cub. Física vol. 24 No. 2 (2007) p. 122-126 ISSN: 0253-9268. Original paper

Revista Cubana de Física

Calle I No. 302 e/ 15 y 17 Vedado, La Habana. www.fisica.uh.cu/biblioteca/revcubfi/index.htm

The magnetotherapy delusion

A. González Arias

Dpto. Física Aplicada, Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba. arnaldo@fisica.uh.cu

Received 1/04/2006. Approved in final version 28/03/07.

Sumario. En años recientes ha ocurrido una "resurrección" de las denominadas terapias magnéticas basadas en la aplicación de imanes en diferentes partes del cuerpo. La aplicación generalizada de estas "terapias", así como la difusión de información falsa asociada al tema, nos ha llevado a pensar que el engaño debía ser expuesto, o al menos mencionado, en los cursos de física básica. Se discuten algunos argumentos haciendo énfasis en la física del fenómeno, con la intención de que la información sea útil para todos aquellos que se dedican a la enseñanza de la física en ciencias e ingeniería. Se recuerda que un campo magnetostático no es capaz de transferir energía de ningún tipo a partículas en movimiento, mostrando la falsedad de algunos razonamientos usuales en la literatura pseudocientífica. El ignorar tanto la historia de la medicina como los métodos científicos y la bioética puede ser una posible explicación de por qué algunas de estas terapias aún sean consideradas de valor por algunos.

Abstract. In recent years there has been a "resurrection" of the so-called magnetic therapies, based on the application of permanent magnets in different parts of the body. The widespread application of these "therapies", as well as the distribution of false information connected to the subject, have led us to think that the hoax should be exposed, or at least mentioned, in the courses of basic physics. Some detailed arguments stressing the physics on the subject are discussed, with the feeling that the information could be helpful for all those who teach physics in science and engineering. It is recalled that a magnetostatic field cannot transfer magnetic energy to moving charged particles, showing the falsehood of some statements appearing in the pseudoscientific literature. Disregard of the history of medicine as well as scientific methods and bioethics could be the explanation of why some of these therapies are so far claimed as valuable for some people.

Keywords. Magnetostatic field 41.20.Gz, electromagnetism 41.20.-q.

1 Introduction

In recent years there has been a "resurrection" of the so-called "magnetic therapies", based on the application of permanent magnets to different parts of the body. You may visit a community therapy center –as I did– and some technician will put a magnet in your hand for a while "to see if there are not adverse reactions" (sic). Afterwards, you may go into a therapy session that simply consists in remaining a few minutes with one or more permanent magnets set in some place of your skin. Some doctors prescribe this "alternative medicine" for

the treatment of very different illness, from pain relief to prostate problems.

Even though it is not possible to find any endorsement in the standard medical literature for this kind of therapy, you may find many non-scientific reports about the supposed effectiveness of magnetotherapy in nonspecialized journals, medical congress, books and Internet. For instance, a magnetostatic device claiming to heal leg ulcers was released –and severely criticized by a former president of the British Society of the History of Pharmacy- in March 2006.¹ Undoubtedly, these reports may be very confusing for common people and for the non-specialists, even for physicist working in fields far off electromagnetism.

Unlike others more evident delusions such as the "pyramidal energy", where the scientific discussion endorsing their supporters' reports never shows up^{2,3}, the ability of permanent magnets to interact at distance with iron-related compounds may provide some sort of distorted technical arguing and a "veil of truthfulness" to what is not.

The term *resurrection* has been used here because it seems that there is some kind of cyclic pattern involved in the attempts to promote this "universal healing therapy". In a previous paper⁴ some historical facts were discussed showing that in fact there is nothing "new" about the subject (see Fig. 1). A more recent german paper discloses that, from the 1780s to the 1830s, physicians at the Charité hospital in Berlin conducted clinical trials designed to test the therapeutic effectiveness of "animal and mineral magnetism" -an earlier designation of what is known today as magnetotherapy. The paper reads: "Whereas in the 1790s the plausibility of therapeutic claims about animal magnetism demanded recourse to the magnetic practitioner's body, by the 1830s the embodied evidence on which those claims rested had lost it's persuasive power and been relegated to the netherworld of quacks and charlatans"⁵.

A detailed account of known "magnetotherapists" beginning with Paracelsus (1493-1541), may be found in many WEB sites (see, for instance, http://en.wikipedia. org/wiki/History_of_hypnosis or in http://www. world widecchool.org/library/books/relg/socialeccltheology/ MemoirsofPopularDelusionsV3/chap45.html). More negative evidence can be found anywhere^{6,7} including legal complaints issued by the U.S. Federal Trade Commission (http://www.ftc.gov/) against false magnetotherapy advertisements, and decisions of the U.S. Food and Drug Administration (www.fda.gov/) with similar aims.

The intention here is to discuss some detailed arguments stressing the physics on the subject, hoping that this information be helpful for all those who teach physics in science and engineering.

2 Time varying magnetic fields

It is important not to confuse magnetostatic therapies with electromagnetic ones. Magnetostatic therapies are based on the application of *motionless* magnetic fields to the patient's skin using *magnets* (and hence the name magnetotherapy). Electromagnetic therapies are based on the application of *time-varying magnetic fields*, usually generated at low frequencies by an alternating current passing through a coil. At ultra high frequencies (UHF) and beyond, *magnetrons* and similar devices are used for that purpose (see, for instance, http://en.wiki pedia. org/wiki/Magnetron).

The essential difference with static fields is that timevarying magnetic fields can generate *electric* fields with significant intensity inside the body, and its value may be estimated using the integral form of Faraday's law

$$\oint_{\ell} \vec{E} \cdot d\vec{\ell} = \frac{d}{dt} \int_{S} \vec{B} \cdot d\vec{s} ,$$

where B and E represent the magnetic and electric field respectively; S is the surface area defined by any closed curve taken in the region of space where B is present and ℓ the path bounding that area. It is important to notice that for a given area S, the intensity of the electric field generated –and hence its possible effects on the tissuesdo not depend on the magnitude of B, but rather on its rate of change dB/dt. Magnetostatic fields do not have an associated electric field (dB/dt = 0).



Figure 1. The delusion is not a new one. Magnetic corsets, patented in 1891 by Cornelius Bennett "for women of all ages". In the yellow fan you may read, "They cure wear back".

The reciprocal is also true, i.e., a time-varying electric field gives rise to an also time-varying magnetic one, every field continually generating one-another. The full description of the combined phenomenon is analytically given by the Maxwell's equations,

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{d\vec{B}}{dt}$$
$$\nabla \times \vec{B} = \mu \vec{J} + \mu \varepsilon \frac{d\vec{E}}{dt}$$

J is the current density at the considered point and μ , ϵ the magnetic and dielectric constants (permeability and

permittivity) of the material media where the fields are immersed. The arrangement of these equations when J = 0 leads to the wave equations,

$$\nabla^{2}\vec{E} = \mu\epsilon \frac{\partial^{2}\vec{E}}{\partial t^{2}}$$
$$\nabla^{2}\vec{B} = \mu\epsilon \frac{\partial^{2}\vec{B}}{\partial t^{2}}$$

whose solution shows that the generated electromagnetic pulse (or wave) of interlaced time-varying electric and magnetic fields will travel in all directions with a velocity given by $v_p = 1/\sqrt{\mu\epsilon}$, which is about 300 000 km/s in vacuum (the velocity of light). The Poynting's vector

$$\vec{S} = \frac{1}{\mu} \vec{E} \times \vec{B}$$

is a measure of the energy flow carried by the combined *electromagnetic radiation* in a given direction⁸.

Most waves used in medical applications are sinusoidal, and it has been estimated that arbitrarily shaped pulses will affect biology little differently than sinusoidal ones with the same frequency and intensity⁹. Hence, in the following we will refer only to sinusoidal waves. For these waves, the field intensity E at a distance x of the source in a given direction may be represented at any time t as

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{o} \operatorname{sen}(\mathbf{k}\mathbf{x} - \omega \mathbf{t}),$$

with a similar expression for the magnetic field B, where $B_o = E_o/v_p$. The alternating fields E and B are perpendicular to the direction of x, E_o is the *amplitude* or maximum value of E, k the *wave number* and $\omega = 2\pi f$, where f is the *frequency*, i.e., the number of times that the fields E and B reverse its direction in the time unit. It is measured in Hertz; (1 Hz = 1 oscillation per second).

The penetrations of electromagnetic radiation in tissues and its effects depend strongly on the wave frequency. Penetrations are fairly well known (Table I)¹⁰, but most effects and interactions with tissues are yet under study and remain unknown. Note that penetration is higher the lower the frequency and that at any frequency below 10 MHz the radiation will completely go throughout the human body. Microwave radiation with a frequency of about 2500 MHz, used regularly in diathermia therapy to induce heat in tissues by a similar mechanism as that taking place in a microwave oven, has an approximate penetration in tissues of 2 to11 cm.

Many papers have been published in the last years about therapies based on low frequency pulsed magnetic fields (60-100Hz). It is claimed, for instance, that it may speed up the healing of broken bones due to bones' piezoelectric properties, i.e., to their ability to stress and stretch under the influence of the changing induced electric field. Often, in this and other applications, it is assumed *a priori* that the low frequency therapy will not be injurious to the patient, and it has been often applied without the firm evidence of a previous full research¹¹. In respect to this matter, you can find reports, based on *theoretical* evaluations, stating that low-frequency electric fields cannot affect DNA or other internal cell organelles directly¹². However, there is also recent *experimental* evidence in support of the contrary; a 60 Hz sinusoidal magnetic field of low intensity (0.01 mT) applied for 24 hour to rats showed an increase in DNA single- and double-strand breaks in their brain cells.¹³ Therefore, low-frequency therapies should be at least considered with care, especially when applied near the head.

The case of the so-called "magnetotherapy" is a very different one, because there is not any true physics behind its proposals.

3 Magnetostatic fields and living tissues

Basic physics courses show that the magnetostatic field cannot interact with neutral particles or charged ones at rest, but it does with charged particles and ions in movement. However, it is well known that this type of interaction cannot transfer the field energy to the moving particles. Let us see this in detail¹⁴.

Table	Ι		
		Penetr depth	ation (cm)
Established bands according to absorption char- acteristics (1 MHz = 10 ⁶ Hz)	Frequency (MHz	Muscles, skin and tissues with high wa- ter content	Fat, bones and tissues with low water content
Subresonance band f < 30 MHz. Override surface absorption in body, but not in neck and legs. Absorption decreases fast with rising frequency.	1 10 27.12	91.30 21.60 14.30	- - 159.0
Resonance band 30 MHz < f < 400 MHz. High absorption due to resonances of the whole body (~70 MHz), or partial like in the head (~400 MHz)	40.68 100 200 300	11.20 6.66 4.79 3.89	118.0 60.4 39.2 32.1
Hot points band 400 MHz < f < 2000 MHz. There is local- ized absorption due to reso- nances or quasi-optical focus- ing. The size of the hot points change between 1 and several centimeters.	433 750 915 1500	3.57 3.18 3.04 2.42	26.2 23.0 17.7 13.9
Surface absorption band 2 GHz < f < 300 GHz. Energy is dissipated in the body surface in a similar way to infrared ra- diation. (1 GHz = 10^9 Hz).	2450 3000 5000 5300 8000 10000	1.70 1.61 2.78 0.72 0.41 0.34	11.20 9.74 6.67 5.24 4.61 3.39

The interaction or *Lorentz force* $\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$ is always normal to the magnetic induction \vec{B} and to the particle's velocity **v** (and therefore to its displacement). Here q is the particle electric charge. Since force and displacement are perpendicular at any time, the work done on the particle by F will always be null (dot product of perpendicular vectors). Analytically,

$$W = \int \vec{F} \cdot d\vec{r} = \int (q\vec{v} \times \vec{B}) \cdot \vec{v} dt = 0$$

But the also well known Work and Energy Theorem states that the resultant work done on a particle must be equal to the change of its kinetic energy; i.e.; $W_R = \Delta E_k$. Therefore, if there is no work, neither can be magnetostatic contribution to the kinetic energy E_k of the particle, and the particle energy will remain constant, as well as the absolute value of the velocity. There are many complex instruments, such as low-energy cyclotrons and mass spectrometers, which works based on this property of the magnetic field; i.e., that *a magnetostatic field may change the direction of particles, but not its energy* (see Fig. 2).

To avoid any possible misreading, let us show two more examples; that of the turning coil of a dynamo (Fig. 3, *left*) and a magnet moving in front of a coil (Fig. 3, *right*). Although the electric current is induced by the presence of the magnetostatic field, *the energy comes from the external agent moving the coil or the magnet, and not from the field itself.*

Besides, in each case the acting field is no longer magnetostatic, but a *time varying field* due to the change in the relative geometry of the system; i.e. the circuit "sees" a time-varying magnetic field, and not a static one.

Therefore, on the light of this brief discussion it becomes clear that statements like the following are absolutely false when referred to permanent magnets: "When the human body interacts with a magnet, a weak electric current is generated in the blood... the amount of ions notably increase ... (and) the general metabolic system is beneficiated visibly", or this other one, "the magnetic flux provides additional energy" ¹⁵. In respect to the first one, it is clear that the blood or the tissues have nothing to do with electrons in a moving coil. In a coil electrons are loosely bound sharing the same energy bands and free to move in the so-called metallic bond; in organic molecules and atoms electrons are tightly bounded in covalent or ionic bonds, and the electric currents that may appear are millionths times smaller than those in metals.

If we consider ionic conduction instead of electronic conduction, since the mass of an ion is millions of times larger that the one of an elemental particle like the electron, the effect of the magnetic forces on the particle direction can be completely disregarded when compared with other usual biological interactions. This is observed in practice in Magnetic Resonance Imaging (MRI) equipments every day, where patients are exposed to fields of about 2 Tesla or more, -many times larger than that of a common permanent magnet-, without any reported collateral effects. (A 10 Tesla magnetic field is predicted to change the vascular pressure in a human by no more than $0.2\%)^{16}$. Due to the magnitude of the forces and the mass of the particles involved, the same arguments are equally valid when you slowly move the magnet over the skin.

The second statement, "the magnetic flux provides additional energy" is false when referred to kinetic energy, since the interaction of the magnetostatic field with charged moving particles cannot affect it, as we have previously seen.



Figure 2. Forces acting on protons in a cyclotron. The magnetostatic field B goes into the plane of the paper \bigotimes . Magnetic forces are represented by **F**, and velocities by **v**.



Figure 3. Left. Moving coil. The coil rotates with constant angular velocity and an EMF appears in the contacts. The field is constant, but the coil "sees" a varying field. *Right. Moving magnet.* In a common cathedra experiment, an induced current appears in the circuit when the magnet is moved in front of the fixed coil.

The other possible energy type present would be the potential energy $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$, due to the interaction of the magnetostatic field \vec{B} with the magnetic moment $\vec{\mu}$ of any paramagnetic atom or ion present in the tissues. (In principle, diamagnetism is always present in all atoms, but the strength of diamagnetic forces is usually many times less than that of paramagnetic ones and completely negligible).

In any case, it is well known that the magnetostatic

field can be derived from a scalar potential, and hence magnetostatic forces forms a *conservative* field of forces. Therefore, *the total work done by the magnetic force on a magnetic dipole in any closed trajectory will always be zero*, and the increase in potential energy when a particle approaches the magnet will be cancelled by the decrease when the particle retreats; i.e., there is no way that some permanent magnetic energy could be transferred to the blood –or any other place– by means of this mechanism.

A last remark: in the world wide well-known 2006 Physics and Astronomy Classification Scheme (PACS), there are about 18 entries under the term "therapy" (including electrotherapy), but "magnetotherapy" is missing.

4 Conclusions

From the middle ages to present, firm medical evidence in support of magnetotherapy has not come out. In addition, a possible mechanism to explain the supposed effects of magnets on tissues does not exist. Then, why this -and others- false therapies are so far claimed as

References

4. A. González Arias, Magnetismo y Pseudociencia en la Medicina, Rev. Cubana de Física, Vol. 20, No. 1, p.59 (2003)

5 . Eric J Engstrom, Magnetic trials in Berlin, 1789-1835: on the disembodiment of magnetic credibility; Medizinhistorisches Journal (0025-8431), 41(3-4), 225-69, (2006)

6. E. A. Collacott et. al., Bipolar permanent magnets for the treatment of chronic low back pain, Journal of the American

Medical Association (JAMA) 283,10, p. 1322, March 8 (2000). 7 . M.H. Winmiller, Effect of Magnetic vs. Sham-Magnetic Insoles on Plantar Heel Pain, Journal of the American Medical Association (JAMA) 290,11, p. 1474, Sept 17(2003).

8. J.R. Reitz, F.J. Milford and R.W. Christy, Fundamentos de la Teoría Electromagnética, Addison-Wesley Iberoamericana, Washington, Delaware, p. 347 (1996)

9. Robert K Adair, Static and low-frequency magnetic field effects: health risks and therapies (review), Rep. Prog. Phys. 63 415–454 (2000)

10. Documento NTP 234 del Instituto de Seguridad e Higiene del Trabajo, Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales, España, http://www.mtas.es/insht/index.htm.

11. Private communication

13. Henry Lai and Narendra P. Singh, Environmental Health Perspectives, 112, 6, 687-694 May (2004)

14. R.K. Wangsness, Campos Electromagnéticos, Ed. Limusa, México, 6ta reimpresión, p. 621 (1992)

valuable for some people? Possibly due, in most cases, to the complete disregard of history of medicine, bioethics and scientific methods together, leaving entirely aside facts such as medical protocols of investigation or the *placebo effect*, very well known to research physicians -but usually not to physicists or engineers!-. The placebo is some inert substance used in medical control experiments instead of the active drug or therapy. A group receives the drug, and other the placebo, without knowing it. In any medical experiment of this kind, it is well known that always a significant amount of patients in the control group will show improvement. A 2005 paper on the subject has shown a definite connection between a placebo and the activity of the endogenous opioid system on µ-opioid receptors in the human brain, using molecular imaging techniques¹⁷.

Another source of deception may be the suggestion, of both patient and physician. For this reason, double blind experiments are common nowadays. In a double blind experiment, neither the patient nor the evaluating physician knows about who really received the therapy and who did not. For more details, see ref. [2].

16. Keltner J R, Roos M J, Brakeman P R and Budinger T F Mag. Resonance Med. 16 139 (1990).

17. Jon-Kar Zubieta et. al., Placebo Effects Mediated by Endogenous Opioid Activity on μ-Opioid Receptors, The Journal of Neuroscience, 25(34):7754 –7762, August 24, 2005.

^{1.} B. Jackson, The Pharmaceutical Journal (Vol 276) 22 April (2006)

^{2.} Luis Carlos Silva Almaguer, Las pautas para el debate científico: reflexiones a raíz de una controversia sobre la energía piramidal. Revista Cubana de Salud Pública, Vol. 32 No. 3 (2006)

^{3.} J. Álvarez González, El Lenguaje de la Pseudociencia y la Energía o Efecto Piramidal, Revista Habanera de Ciencias Médicas, 6,2, (2007)

^{12.} Adair R K Bioelectromagnetics 19 136-7 (1998)

^{15.} H.L. Bansal, Magnetoterapia, Ediciones Continente, Argentina, (1993)

Rev. Cub. Física vol .24 No. 2 (2007) p.127-132 ISSN: 0253-9268. Original paper

Revista Cubana de Física

Calle I No. 302 e/ 15 y 17 Vedado, La Habana. www.fisica.uh.cu/biblioteca/revcubfi/index.htm

Estudio teórico de la reacción multicanal HS $(v', j'=1)+O_2(v''=0, j''=1) \rightarrow \text{productos}$

Y. O. Guerrero, J. D. Garrido^{†a}, M. Y. Ballester^b

a) Dpto. de Física General y Matemáticas, Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (InsTEC), Salvador Allende y Luaces, Apdo. Postal 6163, Habana 10600, Plaza, Ciudad de La Habana, Cuba; garrido@instec.cu
b) Dirección permanente: Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos (CEAC).

[†] Autor para la correspondencia

Recibido el 9/04/2007. Aprobado en versión final el 14/07/2007

Sumario. En el presente trabajo se reporta un estudio teórico de la reacción tetratómica que titula este artículo, cubriendo un amplio rango de energías traslacionales y considerando a los reaccionantes en su estado básico, así como en algunos estados vibracionales excitados de la molécula de HS. Para la realización de los cálculos se empleó el método de las trayectorias cuasi clásicas y una superficie de energía potencial global para el estado electrónico básico del sistema HSO₂ recientemente publicada. Para considerar el problema de la energía del punto cero se utilizó un criterio intermedio para la energía vibracional. Se muestran las secciones eficaces, coeficientes específicos de velocidad y el coeficiente de velocidad de la reacción en estudio promediada con las distribuciones de población de los estados vibracionales del HS.

Abstract. We report a theoretical study of the title four-atom reaction for a wide range of translational energies, considering the reactants in the ground vibrational state and also in some vibrationally excited levels of the HS radical. All calculations have employed the quasiclassical trajectories method (QCT) and a recently reported double many-body expansion potential energy surface for the ground electronic state of HSO₂. Cross section, specific thermal rate coefficients and vibrationally averaged thermal rate coefficient are reported. To account the leak of zero point energies a QCT intermediate vibrational energy (IVEQMT) criteria is used.

Palabras clave. Ozone chemistry 82.33.Tb

1 Introducción

Desde hace varias décadas ha sido bien establecida la importancia del azufre como uno de los contaminantes principales del medio ambiente vinculado a diferentes eventos de interés como la lluvia ácida, polución del aire y cambios climatológicos globales¹. Su aparición en la atmósfera proviene tanto de fuentes naturales, como antropogénicas. Esta influencia no se limita a la troposfera porque hay componentes, como el COS, que pueden alcanzar la estratosfera y allí, participar en diferentes ciclos químicos, incluyendo el del ozono. Esta posibilidad adquiere carácter global en el caso de violentas erupcio-

nes volcánicas¹. La producción del radical HS a partir de la fotólisis

$$H_2S + h\nu \to HS(X^2\Pi, \nu') + H$$
(1)

y de la reacción

$$H_2S + OH \rightarrow HS + H_2O$$
(2)

ha sido extensamente estudiada²⁻⁸, pero el destino del radical HS producido aún está por esclarecerse, manteniéndose la necesidad de investigar los procesos de oxidación de dicho radical para entender su posible participación en diferentes eventos que tienen lugar en la atmósfera. Entre los eventos que provocan pérdida del HS, se encuentra la reacción:

$$\text{HS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{productos}$$
 (3)

que ha sido estudiada experimentalmente en varios trabajos⁹⁻¹⁶, pero éstos han permitido solamente definir límites superiores para el valor del coeficiente de la velocidad de reacción en un rango entre $1 \cdot 10^{-19}$ y $4 \cdot 10^{-14}$ cm³s⁻¹ a 298 K (el valor recomendado por la IUPAC *Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation* es el de Stachnik y Molina¹⁵ : $4 \cdot 10^{-19}$ cm³s⁻¹)

Desde el punto de vista teórico, se han realizado estudios de los isómeros de la súper molécula HSO₂ usando cálculos *ab initio* de orbitales moleculares (MO)¹⁷⁻²⁶ y de teoría del funcional de la densidad (DFT)²⁷, y recientemente se reportó la primera superficie de energía potencial (SEP) global para ese sistema²⁸. Los cálculos teóricos existentes de la constante de velocidad de la citada reacción²⁹⁻³¹ se han realizado utilizando superficies de dimensionalidad reducida y los valores obtenidos tienen grandes diferencias entre ellos. Toda esta situación descrita hace interesante realizar cálculos para determinar los coeficientes de velocidad de reacción de los diferentes canales de salida de (3) usando la superficie global²⁸. Otro aspecto importante, en relación al uso de la SEP, consiste en la posibilidad de realizar cálculos de los coeficientes específicos de velocidad de reacción para los estados vibracionalmente excitados de los reaccionantes, lo cual resulta de especial importancia para la

comparación con los experimentos y para la química atmosférica.

En los experimentos realizados para el estudio de la reacción (3), la fotólisis de la molécula H_2S se realiza usando láseres con radiación de 193 nm que produce radicales HS vibracionalmente excitados⁵⁻⁸. Teniendo esto en cuenta, resulta necesario considerar la posibilidad de las colisiones reactivas del HS vibracionalmente excitado y el O₂, lo que no ha sido tratado todavía en la literatura científica, de esta manera el objetivo fundamental de este trabajo es reportar un estudio teórico de la reacción multicanal

$$HS(v',j'=1) + O_2(v''=0,j'=1) \rightarrow productos \quad (4)$$

usando el método de las trayectorias cuasi clásicas (QCT) y la superficie de energía potencial global para el estado electrónico básico del sistema HSO_2^{28} .

El artículo está organizado de la manera siguiente: la sección 2 brinda un breve resumen de la superficie global de energía potencial del sistema HSO₂, mientras en la 3 se describe el método computacional. Los resultados son presentados y discutidos en la sección 4, mientras que las conclusiones son expuestas, en la 5.

2 Superficie de Energía Potencial

En todos los cálculos de este trabajo se empleó una superficie global de energía potencial de seis dimensiones (6-D) para el estado electrónico básico de la molécula HSO₂²⁸. Dicha función se obtuvo a partir del método de la expansión doble de muchos cuerpos $(DMBE)^{32-34}$ utilizando las funciones DMBE de los fragmentos de dos y tres cuerpos, términos eléctricos de cuatro cuerpos e interacciones de corto alcance introducidas para reproducir los cálculos *ab initio* a nivel FVCAS/CASPT2/AVXZ(X=2,3).



Figura 1. Vista en perspectiva de la superficie de energía potencial en la región topográfica de interés para el canal de formación del SO₂. El eje *x* denota la distancia interatómica de la especie HS, mientras que el eje *y* representa la distancia entre el átomo de azufre del radical HS y un átomo de oxígeno en la molécula O₂. En el eje *z* se representa la energía en Hartree.



Figura 2. Camino de mínima energía para la formación del radical HSO. El eje x denota la coordenada de reacción mientras que el y representa la energía configuracional de cada uno de los estados representados en el esquema.

La superficie, por construcción, es global (describe todas las configuraciones del sistema), continua y satisface los límites asintóticos. La Figura 1 muestra una vista en perspectiva de la superficie en la región topográfica de interés para el canal de formación de SO_2 , uno de los productos que aparecen en la reacción (4). El eje-**x** representa la distancia entre los dos átomos de la molécula de HS, mientras que el eje-**y** denota la distancia S-O entre un átomo de la molécula de oxígeno y el átomo de

azufre del radical HS. En el eje-z se refleja la energía en Hartree. Nótese que los ángulos HSO, SOO, de torsión y la distancia H-S han sido parcialmente relajados. Respecto al canal para la formación de HSO se muestra el camino de mínima energía en la Figura 2.

Por simplicidad se usa la misma nomenclatura que en la Ref. 28, así TS₃ denota el estado de transición para la formación de HSOO a partir de HS + O2. TS5 define la barrera de isomerización HS + $O_2 \rightarrow$ HSO + O. Para el rango de energías estudiado también se produce la apertura del canal HS + $O_2 \rightarrow HO$ + SO pero con una probabilidad mucho menor. En el presente trabajo no haremos diferenciación entre estos canales señalados y solamente atenderemos a la desaparición del radical HS durante las colisiones, para calcular la magnitud medida en los experimentos.

3 Procedimiento computacional

Para estudiar la reacción

 $HS(v',j'=l)+O_2(v''=0,j'=l)$ se utilizó el método de las trayectorias cuasiclásicas (QCT) implementado en el paquete de programas VENUS-MERCURY³⁵ y la superficie global de energía potencial descrita en la sección anterior. Se cubrió un rango de energías traslacionales de los reaccionantes entre $12.5 < E_{tr}/kcal mol^{-1} < 45.0$ para cuatro combinaciones diferentes de números cuánticos que permiten cubrir el conjunto de estados vibracionales que son reportados en la literatura⁵⁻⁸ como significativamente poblados en la fotólisis del H₂S a 193 nm , (ver Tabla 1). En todos los casos el número cuántico rotacional inicial de las moléculas reaccionantes se mantuvo en el estado básico (j' = j'' = 1). La determinación del paso temporal para la integración numérica se fijó en 1.5.10⁻¹⁶ s para garantizar la conservación de la energía en 2/10⁵. La separación inicial entre los diátomos fue fijada en 10 Å, un valor adecuado para hacer la interacción inicial suficientemente pequeña. La selección del parámetro de impacto máximo (b_{max}) se hizo siguiendo el procedimiento habitual³⁶⁻³⁷ garantizando un error en b_{max} de 0.1 Å. Los valores calculados se reportan en la Tabla 1. Para cada combinación de números cuánticos vibracionales y Etr se realizaron corridas de 5000 trayectorias, sumando un total de 1.45×10^5 trayectorias para garantizar una estadística aceptable teniendo en cuenta el valor bajo de las secciones eficaces. Para una energía traslacional específica, la sección eficaz viene dada por:

$$\sigma_{v'} = \pi b_{\max}^2 P_{v'} \tag{5}$$

1.10

y la incertidumbre asociada :

$$\Delta \sigma_{v'} = \left(\frac{N_{v'}^{total} - N_{v'}^{r}}{N_{v'}^{total} N_{v'}^{r}}\right)^{1/2} \sigma_{v'}$$
(6)

donde $N_{v'}^{r}$ es el número de trayectorias reactivas del total $N_{v'}^{total}$ y $P_{v'}$ representa la probabilidad reactiva. A

partir de la sección eficaz (5), y asumiendo una distribución de Maxwell- Boltzmann para la energía traslacional, el coeficiente específico de la velocidad de reacción se calcula como:

$$k_{v'}(T) = g_e(T) \left(\frac{2}{k_B T}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{\pi \mu}\right)^{1/2} \int E_{tr} \sigma_{v'} \exp\left(-\frac{E_{tr}}{k_B T}\right) dE_{tr} (7)$$
donde:

$$g_{e}(T) = \frac{1}{3\left(1 + \exp\left(-\frac{544.7}{T}\right)\right)}$$
(8)

es el factor de degeneración electrónica³⁸ de la reacción estudiada, k_b es la constante de Boltzmann, μ es la masa reducida de las moléculas diatómicas reaccionantes y T es la temperatura en Kelvin.

4 Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran los resultados de todas las corridas teniendo en cuenta un criterio predeterminado para la energía vibracional de los productos (IVEQMTintermediate vibrational quantum mechanical theory) para considerar el problema del punto cero. Según este criterio se desechan aquellas trayectorias en las cuales, después de la colisión, alguna de las moléculas diatómicas formadas tenga una energía vibracional por debajo de la mitad de su correspondiente energía del punto cero, o aquellas en que se formen moléculas triatómicas cuya energía vibracional esté por debajo de la mitad de la suma de las energías del punto cero de todos sus modos de vibración. La columna 1 indica el número cuántico vibracional. Las columnas 2 y 3 muestran los valores de energía traslacional y de los parámetros de impacto máximo correspondientes, mientras que en las columnas 4, 5, 6 se pueden observar el número de trayectorias aceptables desde el puno de vista físico y los valores de sección eficaz con su error. En la última columna, se indican los pesos tomados para el ajuste del modelo analítico a los puntos calculados.

En la Figura 3 se incluyen los valores de las secciones eficaces para la reacción en estudio calculadas según (5) junto a las desviaciones (6), también se muestran las curvas de ajuste provenientes de la siguiente función propuesta

$$\sigma(E_{tr}) = \begin{cases} 0 \quad \forall \quad E_{tr} < E_{umb} \\ b(E_{tr} - E_{umb})^{e} \exp\left[-d(E_{tr} - E_{umb})\right] \quad \forall \quad E_{tr} \ge E_{umb} \end{cases}$$
(8)

con *b* y E_{umb} dados por los polinomios $b = \sum_{n=0}^{\infty} b_n y^n y^n$

 $E_{umb} = \sum_{m=0}^{3} a_m y^m$ donde la variable y se define por la

ecuaciór

$$y = \frac{E_{\text{int}}^{HS} - E_{\text{int}}^{HS(v'=0)}}{E_{\text{int}}^{HS(v'=0)} + E_{\text{int}}^{O_2(v''=0)}}$$

donde el subíndice int indica que nos referimos a la energía interna de la especie correspondiente. En el modelo desarrollado d y e son independientes de la energía interna de los reactantes y fueron determinados junto con los coeficientes de los polinomios en un procedimiento de ajuste global.

Los valores de estas constantes, así como los correspondientes a los coeficientes de los polinomios, aparecen en la Tabla 2. Como se puede apreciar, el modelo reproduce bien los puntos calculados. En general se obtiene la presencia de una energía traslacional umbral E_{umb} (que decrece con el aumento de la energía interna) y un incremento de la sección eficaz de reacción con el crecimiento de la energía interna y de la energía traslacional, como debía ocurrir considerando que estamos en presencia de una reacción que ocurre en régimen de barrera³⁹. Se observa, igualmente, una tendencia de la sección eficaz a independizarse de la energía interna para valores elevados de energía traslacional (valores para los cuales la energía interna se vuelve poco significativa). A energías traslacionales por encima de 40.0 kcal mol⁻¹, producto de que para las trayectorias con el HS en el estado básico ocurre un incremento de hasta el 23 % de trayectorias físicamente no aceptables, se obtienen valores mayores para la sección eficaz en el estado básico que para los dos primeros estados excitados, por lo que no hemos considerado esos valores como aceptables (nótese que se está tratando con una sección eficaz de valores relativamente bajos y la cifra señalada tiene alta significación estadística, nótese igualmente que por estar al final de la distribución de Maxwell-Boltzmann estos valores tienen muy baja influencia en la determinación de los coeficientes específicos de las velocidades de reacción). Esta situación no aparece si se grafican las curvas con las secciones eficaces sin considerar la corrección de la energía del punto cero (no se muestra en este trabajo).

Utilizando la ecuación (8) en la integral (7) se obtiene, para los coeficientes específicos de velocidad de reacción, la expresión

$$k(v',T) = g_e(T) \left(\frac{8}{\pi \mu}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{(k_B T)^{e+1/2}}{(1+dk_B T)^{e+2}} b \left[\Gamma(e+2) + \Gamma(e+1)(1+dk_B T) \frac{E_{umb}}{k_B T}\right] \exp\left(-\frac{E_{umb}}{k_B T}\right)$$
(9)

donde Γ representa a la función gamma

En la Figura 4 se muestran las curvas de k(v',T) obtenidos a partir de (9) para el estado básico y estados excitados del HS correspondientes a números cuánticos vibracionales v' = 1,3,5. Se han incluido en la gráfica valores experimentales obtenidos con instalaciones en las cuales la molécula de HS se produce mediante la fotólisis de la molécula de H2 S con láseres a 193 nm. Se observa que a bajas temperaturas (por debajo de 600 K) hay varios órdenes de magnitud de diferencia entre los valores que se obtienen para el estado básico y los estados excitados, diferencia que va disminuyendo rápidamente al aumentar la temperatura por las mismas razones apuntadas en la discusión de la sección eficaz. El valor teórico calculado por Goumri *et al.*²⁰, utilizando la teoría perturbativa de Møller-Plesset a niveles de MP2=FULL/6-31G(d) y MP4/6-31G(d) con metodología G2 (2.3×10^{-14} cm³ s⁻¹), es varios órdenes de magnitud superior a los valores experimentales reportados.



Figura 3. Puntos calculados de la sección eficaz total de reacción para las cuatro combinaciones de números cuánticos vibracionales que se indican en el gráfico y curvas de ajuste usando la función representada por la ecuación (8). En cada uno de los puntos calculados se muestra su correspondiente barra de error.



Figura 4. Coeficientes específicos de velocidad de reacción para las combinaciones de números cuánticos que se indican en el gráfico. Se incluyen en la figura mediciones experimentales reportadas en la literatura.

En el trabajo teórico de Resende-Ornellas³⁰ no se reporta un valor para la constante de velocidad, sino que se indica que no es significativa para la química de la atmósfera. Nuestros cálculos también indican que el coeficiente específico de reacción es bajo (< 10^{-20} cm³ s⁻¹) para el estado vibracional básico utilizado por los mencionados autores.

Los coeficientes específicos que se muestran en la Figura 4 se encuentran por debajo del valor experimental recomendado, para las energías internas bajas, pero para v' = 5 sobrepasa al mencionado dato. Se conoce que la fotólisis del H₂S a 193 nm produce HS vibracionalmente excitado que puede alcanzar números cuánticos vibracionales en el rango $v' = 5 - 8^{5-8}$ por tanto debería considerarse la posibilidad de que, bajo las condiciones experimentales utilizadas para la investigación de la reacción (3)¹⁵, exista participación de radicales HS vibracionalmente excitados (independientemente que la presión de 730 tor utilizada pudiera parecer suficientemente alta para eliminar la excitación vibracional).

En la Figura 5 se muestran curvas para los coeficientes de velocidad de la reacción (3) promediados con las distribuciones de probabilidad de las poblaciones para $HS(\nu')$ obtenidas en los trabajos [5-8] según la expresión.

$$k(T) = \sum_{v'} \omega_{v'} k(v', T)$$
(10)

Puede verse que los coeficientes así obtenidos se mantienen cerca del valor experimental recomendado por la IUPAC. Recuérdese que este valor es un límite superior (de hecho resulta ser el menor de los límites superiores experimentales reportados) por lo que puede considerarse que hay buena correspondencia. Este hecho refuerza el criterio de que en los resultados obtenidos experimentalmente debe existir influencia de los radicales vibracionalmente excitados.

5 Conclusiones

Se reportan en el presente trabajo cálculos de dinámica quasi clásica para la reacción $HS + O_2 \rightarrow productos$ considerando estados vibracionales del radical HS con números cuánticos V'=0,1,3,5. Se muestran secciones eficaces y coeficientes específicos de velocidad, así como las constantes de velocidad promediadas utilizando las distribuciones de probabilidad para las poblaciones de HS(V') aparecidas en las Referencias [5-8]. Los resultados obtenidos concuerdan aceptablemente con los datos experimentales, considerando que los mismos representan topes superiores y que probablemente deben participar en la reacción radicales vibracionalmente excitados.

En los trabajos teóricos anteriores, o aparece un valor varios órdenes superior a los experimentales²⁰, o no se reporta el valor por considerarse que resulta muy pequeño para tener una influencia significativa en la química atmosférica³⁰. Estos trabajos se refieren al nivel vibracional básico del estado electrónico fundamental del radical HS y, para ese caso, nuestros cálculos también reportan un valor extremadamente bajo de la constante de velocidad a 300 K, del orden de 10⁻²⁶ cm³ s⁻¹. La posible influencia de la reacción en estudio en la físico-química de la atmósfera requiere de nuevos estudios, debido a la marcada dependencia de los resultados aquí presentados con la energía vibracional de los reaccionantes. Debe recordarse que especies vibracionalmente excitadas pueden aparecer en condiciones de desequilibrio local ter-

modinámico en diferentes niveles de la atmósfera⁴⁰. Trabajos en curso serán dedicados a este aspecto.



Figura 5. Coeficientes de velocidad de reacción promediados respecto a las poblaciones de los estados vibracionales para la reacción multicanal. Las diferentes curvas fueron obtenidas promediando los coeficientes específicos usando las distribuciones de población nacientes del HS reportadas por diferentes autores para la fotólisis del H₂S a 193 nm. Se incluyen en la figura mediciones experimentales reportadas en la literatura.

Table 1: Resultados de los cálculos

v	Ere	brons 6	NT	ora	$\Delta \sigma_{Tot}$	w
0	20.0	0.6	4690	0.01302	0.00176	0.5
	22.5	1.3	4702	0.02597	0.00540	0.1
	24.0	1.3	4547	0.04087	0.00688	0.1
	28.0	1.5	4278	0.12228	0.01603	1.0
	32.0	1.6	4271	0.20525	0.01941	0.8
	36.0	1.7	3917	0.45894	0.03178	1.0
	40.0	1.8	3925	0.79874	0.04369	1.0
1	17.5	0.8	4861	0.00372	0.00124	1.0
	25.0	1.6	4530	0.07812	0.01172	1.0
	30.0	1.8	4477	0.21826	0.02204	1.0
	40.0	2.0	4292	0.77295	0.04609	0.7
3	15.0	1.4	4910	0.00878	0.00332	1.0
	17.5	1.4	4766	0.03101	0.00631	1.0
	20.0	1.6	4716	0.04946	0.00916	1.0
	25.0	1.9	4562	0.15910	0.01975	1.0
	30.0	1.8	4367	0.27737	0.02508	1.0
	40.0	1.9	4194	0.80583	0.04499	1.0
5	12.5	1.3	4680	0.03290	0.00609	0.1
	15,0	1.4	4552	0.06628	0.00942	0.1
	17.5	1.6	4369	0.09020	0.01281	0.1
	20.0	1.7	4281	0.13149	0.01658	1.0
	22.5	1.7	4252	0.21353	0.02110	1.0
	25.0	2.0	4260	0.24779	0.02677	1.0
	30.0	2.2	4141	0.45704	0.04129	0.2
	40.0	2.0	4187	1.14949	0.05599	0.5

" en keal mol⁻¹, ^b en Å

Table 2: Coeficientes para el ajuste de la sección eficaz

$a_0 = 15.6219$	$b_0 = 0.000100932$	d = 0.00800001
$a_1 = -1.97967$	$b_1 = -1.93902 \times 10^{-5}$	e = 2.85843
$a_2 = 0.0789318$	$b_2 = 1.75081 \times 10^{-6}$	
$a_3 = -0.0233881$		

Referencias

1. R.P. Wayne, Chemistry of Atmospheres; Clarendon: Oxford, U.K., (1991).

2. X. Liu, D.W. Hwang, X.F. Yang, S. Harich, J.J. Lin and X. Yang, *J. Chem. Phys*, **111**, 3940, (1999).

3. B.R. Weiner, H.B. Levene, J.J. Valentini and A.P. Baronavski J. Chem. Phys., **90**, 1403, (1989).

4. L. Schnieder, W. Meier, K.H. Welge, N.N.R. Ashfold and C.M. Wester J. Chem. Phys. , **92**, 7027, (1990).

5. G.N.A. van Veen, K.A. Mohamed, T. Baller and A.E. De Vries, *Chemical Physics*, 74, 261, (1983).

6. Z. Xu, B. Koplitz and C. Wittig J. Chem. Phys., 87, 1062, (1987).

7. Xie Xiaoxiang, L. Schnieder, H. Wallmeier, R. Boettner and K.H. Welge J. Chem. Phys., **92**, 1608, (1990).

8. R.E. Continetti, B.A. Balko and Y.T. Lee *Chemical Physics Letters*, **182**, 400, (1991).

9. N.D. Sze and M. K. W. Ko Atmos. Environ. , 14, 1223, (1980).

10. I.J. Tice, F.B. Wampler, R.C. Oldenborg and W.W. Rice *Chemical Physics Letters*, **82**, 80, (1981).

11. M.T. Leu and R. Smith J. Chem. Phys., 86, 73, (1982).

12. G. Black J. Chem. Phys., 80, 1103, (1984).

13. R.R. Friedl, W.H. Brune and J.G. Anderson J. Chem. Phys., **89**, 5505, (1985).

14. G. Schoenle, M.M. Rahman, R.N. Schindler and B. Bunsenges J. Chem. Phys., **91**, 66, (1987).

15. R.A. Stachnik and M.J. Molina J. Chem. Phys., 91, 4603, (1987).

16. N.S. Wang, E.R. Lovejoy and C.J. Howard J. Chem. Phys., **91**, 5743, (1987).

17. P. Binns and P. Marshall J. Phys .Chem., A 95, 4940, (1991).

18. V.R. Morris and W.M. Jackson *Chem. Phys. Lett.*, **223**, 445, (1994).

19. D. Laakso, C.E. Smith, A. Goumri, J.D.R. Rocha and P. Marshall *Chem. Phys. Lett.*, **227**, 377, (1994).

20. A.Goumri , J.D.R. Rocha and P. Marshall J. Phys. Chem., A 99, 10834, (1995).

21. A.J. Frank, M. Sadìlek , J.G. Ferrier and J. Tureček J. Am. Chem. Soc., **118**, 11321, (1996).

22. J.X. Qi, W.Q. Deng, K.L. Han and G.Z. He J. Chem. Soc. Faraday Trans., 93, 25, (1997).

23. A.J. Frank, M. Sadìlek , J.G. Ferrier and J. Tureček J. Am. Chem. Soc., **119**, 12343, (1997).

24. A. Goumri, J.D.R. Rocha, D. Laakso, C.E. Smith and P. Marshall *J. Phys. Chem.*, A 103, 11328, (1999).

25. E. Isoniemi, L. Kriadchtchev, J. Lundell and M. Räsänen, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 563, 261, (2001).

26. E. Isoniemi, L. Kriadchtchev, J. Lundell and M. Räsänen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1549, (2002).

27. R.A. Denis and N.O. Ventura Chem. Phys. Lett., 344, 221, (2001).

28. M.Y. Ballester and A.J.C. Varandas *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 2305, (2005).

29. A. Goumri, J.D.R. Rocha and P. Marshall J. Phys. Chem., **99**, 10834, (1995).

30. S.M. Resende and F.R. Ornellas Chem. Phys. Lett., 349, 123, (2001).

31. S.M. Resende and F.R. Ornellas *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 4617, (2003).

32. A.J.C. Varandas Adv. Chem. Phys., 74, 255, (1988).

33. A.J.C. Varandas, in *Lecture Notes in Chemistry*, ed. A.

Lagana and A. Riganelli, (Springer, Berlin, 2000), vol. 75, p.3334. A.J.C. Varandas, in *Conical Intersections: Electronic*

Structure, Dynamics and Spectroscopy, ed. D. Yarkony , H. Köpell and W. Domcke, (World Scientific Publishing, Singapore, 2004).

35. W. L. Hase, R.J. Duchovic, X. Hu, A. Komornicki, K.F. Lim, D. Lu, G.H. Peslherbe, K.N. Swamy, S.R.V. Linde, A.J.C. Varandas, H. Wang and R.J. Wolf, QCPE Bull., 1996, **16**, 43.

36. J. D. Garrido, P. J. S. B. Caridade and A. J. C. Varandas *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 4815.

37. P. J. S. B. Caridade, L. Zhang, J. D. Garrido and A. J. C. Varandas J. Phys. Chem. A, 2001, **105**, 4395.

38. D. G. Truhlar *The Journal of Chemical Physics*, 1972, **56**, 3189.

39. Y. M. Gershienzon, E. E. Nikitin, V. B. Rozenshtein, S. Y. Umanskii, en Química del Plasma (Химия Плазмы), edi-

tado por B. M. Smirnova, (Atomizdat, Атомиздат, 1978), Vol. 5, pp 3-65.

40. Y. O. Guerrero, J. D. Garrido, *Revista Cubana de Física*, 2006, **29**, (en prensa).

Rev. Cub. Física vol. 24 No. 2 (2007) p. 133-137 ISSN: 0253-9268. Original paper

Revista Cubana de Física

Calle I No. 302 e/ 15 y 17 Vedado, La Habana. www.fisica.uh.cu/biblioteca/revcubfi/index.htm

Coexistencia de fases ferroeléctrica y antiferroeléctrica en cerámicas tipo PLZT

A. Peláiz Barranco^a[†], O. García Zaldívar^a, J. de los Santos Guerra^b, Ana Montalvo Bereau^a, F. Calderón Piñar^a, J. A. Eiras^c.

a) Facultad de Física-IMRE, Universidad de La Habana. San Lázaro y L, Vedado. La Habana 10400, Cuba; pelaiz@fisica.uh.cu

b) Departamento de Física e Química, Universidad Estadual Paulista. 15385-000, Ilha Solteira-SP, Brasil.

c) Departamento de Física, Universidad Federal de São Carlos, Rod. Wash. Luis, km. 235, 13.565-905-São Carlos-SP, Brasil. †Autor para la correspondencia

Recibido el 1/06/2007. Aprobado en versión final el 1/10/07.

Sumario. Se presenta el estudio sobre el comportamiento dieléctrico, ferroeléctrico y estructural en el sistema cerámico circonato titanato de plomo modificado con lantano con razón Zr/Ti=90/10 y 2,3,5,6 at% de lantano (PLZT x/90/10 x=2,3,5,6at%) y se discute su carácter ferroeléctrico y antiferroeléctrico, así como la dependencia de sus propiedades con la concentración del dopante. Se observa la coexistencia de dos fases a partir del análisis estructural realizado y el análisis de microscopia electrónica de barrido muestra que el tamaño de grano disminuye con la concentración del dopante. La permitividad dieléctrica con la temperatura presenta una asimetría alrededor de su valor máximo y las constantes de Curie a ambos lados de la temperatura de transición difieren en un orden de magnitud, características típicas del comportamiento antiferroeléctrico. Finalmente, la histéresis muestra un estrechamiento del lazo cuando se incrementa la concentración del dopante, característico del paso de un comportamiento ferroeléctrico a antiferroeléctrico.

Abstract. Study of dielectric, ferroelectric and structural behavior of the lanthanum modified PZT ceramic system is performed. The ferroelectric and antiferroelectric characteristics as well as the dependence of its properties with the lanthanum concentration are discussed. The structural analysis show two phases at room temperature. Asymmetrical curves are obtained in the temperature dependence of the dielectric permittivity around the transition temperature, which is characteristic of an antiferroelectric-paraelectric phase transition. On the other hand, the increment of the lanthanum concentration provides slim P-E loops.

Palabras clave. Antiferroelectric materials 77.84.-s, Hysteresis ferroelectricity 77.80.Dj, función dieléctrica 77.22.Ch.

1 Introducción

Los sistemas ferroeléctricos poseen gran importancia en el desarrollo de nuevas tecnologías debido al número de aplicaciones que poseen¹⁻². Entre los sistemas cerámicos ferroeléctricos de más amplia aplicación se encuentra el zirconato-titanato de plomo Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), tanto puro como modificado, debido a sus excelentes propiedades, que hace posible su uso en acelerómetros, sensores de radiación infrarroja, nebulizadores, sensores de temperatura a distancia, sensores de vibración para el diagnóstico en equipos de alto costo, etc¹.

Estos sistemas, bajo determinadas condiciones (presión, temperatura), pueden encontrarse en estado antiferroeléctrico (AFE)^{1,3-6}. Este estado se caracteriza por tener filas de dipolos donde los momentos dipolares de las filas adyacentes son iguales pero antiparale-

los³⁻⁴. Esto puede ser interpretado como dos subredes polarizadas opuestamente, donde la polarización espontánea neta es nula. Estos sistemas exhiben un comportamiento lineal en presencia de campo eléctrico hasta un determinado valor por encima del cual cambian a la fase ferroeléctrica (FE), lo cual se manifiesta en un doble lazo de histéresis con una región central lineal entre ambos⁷⁻⁸. El estudio del estado antiferroeléctrico resulta importante, debido a las aplicaciones que se derivan para el almacenamiento de energía, en especial las cerámicas AFE suaves (que cambian a fase ferroeléctrica con un menor campo externo aplicado)⁷⁻⁸.

El objetivo de nuestro trabajo es estudiar el comportamiento dieléctrico, ferroeléctrico y estructural de un sistema cerámico PZT modificado con lantano (PLZT x/90/10 x=2,3,5,6at% de lantano). Este sistema presenta estructura perovskita $(ABO_3)^1$, y las composiciones que se trabajan muestran características antiferroeléctricas y ferroeléctricas en función de la concentración del dopante.

2 Procedimiento Experimental

Se obtuvieron muestras con relación Zr/Ti=90/10 y x=2,3,5,6at% de lantano, donde la composición nodada por expresión minal está la (Pb_{1}) $_{x}La_{x})(Zr_{0.90}Ti_{0.10})_{1-x/4}O_{3}$, considerando la creación de vacancias en los sitios B de la estructura perovskita. Las cerámicas fueron preparadas a partir de óxidos de alta pureza, empleando el método cerámico tradicional¹⁻². Los polvos fueron mezclados y molidos durante dos horas en un mortero de ágata, calentados hasta 800°C por 1 hora y nuevamente molidos, luego se mezclaron con alcohol polivinílico como aglutinante. Los polvos fueron prensados a 2ton/cm² en una prensa hidráulica y finalmente sinterizados a 1250°C durante una hora, encapsulados en crisoles de platino en atmósfera de aire. Los polvos fueron analizados a través de la difracción de rayos-x a temperatura ambiente, empleando un difractómetro Rigaku Rotaflex RU200B y radiación CuK_a. El análisis del tamaño de grano se llevó a cabo mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) empleando un microscopio Cambridge-Leica Sterioscan 440 sobre muestras fracturadas.

Para la caracterización de las cerámicas se depositaron contactos óhmicos de plata a través de un tratamiento térmico a 590°C. Para el análisis dieléctrico se empleó un analizador de impedancias Hewlett-Packard 4194A controlado por una computadora. Las mediciones fueron efectuadas desde una temperatura de 40°C hasta los 350°C, cubriendo un intervalo de frecuencias desde los 100Hz hasta los 10MHz y aplicando un voltaje de 1V a las muestras. A partir de los valores de admitancia real (Y') e imaginaria (Y'') obtenidos mediante este montaje experimental, se determinaron la parte real (ɛ') e imaginaria (ɛ'') de la permitividad dieléctrica. Para la histéresis se empleó un montaje circuital basado en el circuito de Sawyer-Tower. Las mediciones se realizaron a diferentes temperaturas y frecuencia de 1Hz.

3 Resultados y Discusión

Los patrones de rayos-x a temperatura ambiente mostraron estructura perovskita para todas las composiciones (Figura 1), con la presencia de dos fases diferentes; romboédrica-ferroeléctrica y ortorrómbicaantiferroeléctrica. Esta evaluación está en concordancia con el diagrama de fases¹ del sistema; en el intervalo de concentraciones estudiado se pasa de una zona de fase FE (romboédrica) a una AFE (ortorrómbica)¹.



Figura 1. Patrón de difracción de rayos-x a temperatura ambiente para el sistema PLZT x/90/10. Se observa la presencia de dos fases: romboédrica-ferroeléctrica (R) y ortorrómbica-antiferroeléctrica (O).



Figura 2. Microscopia Electrónica de Barrido a temperatura ambiente sobre muestras fracturadas: a-PLZT 2/90/10; b-PLZT 3/90/10; c-PLZT 5/90/10; d-PLZT 6/90/10.

La Figura 2 muestra los resultados de SEM a tem-
peratura ambiente. Se observa la disminución del tamaño de grano con la concentración de lantano, resultado característico para este dopante¹. La Figura 3 muestra la dependencia de la permitividad dieléctrica real (ε) e imaginaria (ε ", factor de pérdidas) con la temperatura y la concentración de lantano para 1kHz, como ejemplo del comportamiento general observado para todo el intervalo de frecuencias analizado.

Los parámetros dieléctricos no mostraron dependencia con la frecuencia, y los valores de la temperatura del máximo de permitividad $(T_{s'})$ y de pérdidas (T ¿") muestran concordancia entre sí para todas las frecuencias, característico de transiciones de fase normales. También es notable una asimetría alrededor del máximo de permitividad dieléctrica real, característica típica de la transición antiferroeléctrica (AFE)paraeléctrica (PE)^{3,9}. A partir de los patrones de difracción de rayos-x a temperatura ambiente se discutió la presencia de dos fases, una ferroeléctrica y otra antiferroeléctrica. El análisis dieléctrico sugiere entonces una transición AFE-PE, por lo que consideramos que a temperaturas inferiores a esta transición podría producirse una transición ferroeléctrica (FE)antiferroeléctrica (AFE).

Tabla I						
Parámetros dieléctricos del sistema PLZT x/90/10						
PLZT x/90/10	$T_{\epsilon^{'}} \left({^o C} \right)$	έm	$T_{\epsilon^{"}}(^{o}C)$			
2/90/10	201	19389	201			
3/90/10	192	9483	192			
5/90/10	189	2319	186			
6/90/10	181	1858	179			

Por otro lado, con el aumento del lantano, se observa una tendencia a la disminución de T_{ϵ} , y de T_{ϵ} , como se muestra en la Tabla I. Esto se debe a que con la incorporación del lantano a la estructura, se afecta el momento dipolar de la celda, siendo menor la energía térmica que hay que entregarle a este para llevarlo a la fase paraeléctrica, lo que se refleja en la disminución de la temperatura a la cual ocurren estos máximos. Se observa además que disminuye el máximo de permitividad dieléctrica real (ϵ_m), asociado a la afectación del momento dipolar del sistema (y por tanto de su polarización) causado por la diferencia en la carga y el tamaño entre el Pb^{2+} y el La³⁺, lo que influye en la permitividad dieléctrica real del mismo. Debemos notar además la presencia de cierta anomalía adicional (inflexión alrededor de 100°C) en el comportamiento de la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica con la temperatura para la muestra de mayor concentración de lantano, asociado a contribuciones de la conductividad eléctrica a la respuesta dieléctrica, lo cual será objeto de estudio en un futuro trabajo.

En la Figura 3 se observa también que a medida que aumenta la concentración de lantano la temperatura a la cual ocurre el máximo de permitividad dieléctrica real o temperatura de transición está menos definida, producto del ensanchamiento de las curvas. Esto puede asociarse a la coexistencia de las fases romboédrica (FE) y ortorrómbica (AFE) y a la variación de la contribución de cada una de ellas en las propiedades del sistema con el incremento de la concentración de lantano.



Figura 3.- Dependencia de la permitividad dieléctrica real (ε ') e imaginaria (ε '', factor de pérdidas) con la temperatura y la concentración de lantano para el sistema PLZT x/90/10 a 1kHz.



Figura 4. - Cumplimiento de la Ley de Curie-Weiss para el sistema cerámico PLZT 2/90/10 a 1 kHz.

En la Figura 4 se muestra la dependencia $1/\epsilon'$ vs T para la muestra PLZT 2/90/10 para una frecuencia fija de 1kHz, como muestra del comportamiento general observado en todas las composiciones. Se aprecia que el sistema cerámico cumple con la Ley de Curie Weiss. En esta figura se observa como varía la pendiente, que se corresponde con la constante de Curie, a un lado y al otro de la temperatura de transición, lo que es característico de los sistemas en estado AFE^{3,9}. Nótese además una pequeña inflexión alrededor de los 100°C. Esta podría ser el indicio de la presencia de una transición FE-AFE, como discutimos previamente.

Los lazos de histéresis a temperatura ambiente se muestran en la Figura 5a para cada una de las composiciones. Aquí se observa como al aumentar la concentración de lantano el lazo se va estrechando, disminuyendo su polarización remanente. La presencia de lazos estrechos es característica de sistemas en estado AFE⁷⁻⁸. Para mayores campos eléctricos podría promoverse la rotación de los dipolos antiparalelos, pasando el sistema a fase FE, lo que llevaría a la aparición de un doble lazo a ambos lados de la región central⁷⁻⁸.

Con vistas a profundizar en este tipo de comportamiento se realizó el análisis de los lazos de histéresis a diferentes temperaturas. La muestra PLZT 2/90/10 mostró lazos cuadrados en todo el intervalo de temperatura analizado, mostrando un predominio de la contribución FE a la respuesta del sistema ante un campo eléctrico aplicado.

La Figura 5b muestra los lazos de histéresis para el PLZT 3/90/10 para diferentes temperaturas. Se evidencia la aparición de un doble lazo con el incremento de la temperatura, corroborándose la existencia de fase FE y AFE en este sistema. Para concentraciones de lantano superiores los lazos se mantuvieron muy estrechos para todas las temperaturas, propio del comportamiento AFE.

4 Conclusiones

Las cerámicas PLZT x/90/10 x=2,3,5,6at% mostraron estructura perovskita y coexistencia de fases ferroeléctrica-romboédrica antiferroeléctricaу ortorrómbica. El tamaño de grano promedio disminuvó con el incremento de la concentración de lantano. El análisis dieléctrico mostró la influencia del lantano sobre el comportamiento del sistema. La asimetría de las curvas correspondientes a la permitividad dieléctrica real y los diferentes valores de la constante de Curie a ambos lados de la temperatura de transición sugirieron la presencia de una transición antiferroeléctrica-paraeléctrica y la existencia de una transición ferroeléctrica-antiferroeléctrica a temperaturas inferiores al máximo de permitividad dieléctrica real observado. El estrechamiento de los lazos de histéresis con el incremento de la concentración del dopante mostró el comportamiento característico del paso de un comportamiento ferroeléctrico a antiferroeléctrico.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la Academia de Ciencias del Tercer Mundo (TWAS) por el financiamiento para los proyectos RG/PHYS/LA No. 99-050, 02-225 y 05-043, y al ICTP por el apoyo a la Red Latinoamericana de Materiales Ferroeléctricos (NET-43).



Figura 5. a-Lazos de Histéresis para el sistema PLZT x/90/10 a temperatura ambiente; b- PLZT 3/90/10 a 25° C, 68° C y 80° C.

Referencias

1. Y. Xu, en Ferroelectric Materials and Their Applications (Elsevier Science Publishers B.V., The Netherlands, 1991).

2. A. Peláiz Barranco, Propiedades Ferroeléctricas y Mecanismos de Conducción en el sistema PZT Modificado, Tesis de Doctorado en Ciencias Físicas, Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba (2001) y referencias incluidas.

3. F. Jona, F. Shirane, en Ferroelectric crystals (Dover Publications, INC, New York, 1993).

4. R. Blinc, B. Zeks, en Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics (North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1974).

5. D. A. Hall, J. D. S. Evans, E. C. Olivers, P. J. Withers, T. Mori, Phil. Mag. Lett. 87, No. 1, 41 (2007). 6. V. M. Ishchuk, V. N. Baumer, V. L. Sobolev, J. Phys. Cond. Matt. 17, No. 9, L177 (2005).

7. I. W. Kim, D. S. Lee, S. H. Kang, Ch. W. Ahn, Thin Solid Films 441, 115 (2003).

8. Y. Feng, Z. Xu, H. Li, X. Yao, Cer. Inter. 30, 1393 (2004).

9. R. Ranjan, D. Pandey, J. Phys. Cond. Matt. 13, 4239 (2001).

Rev. Cub. Física vol. 24 No. 2 (2007) p. 138-143 ISSN: 0253-9268. Original paper

Revista Cubana de Física

Calle I No. 302 e/ 15 y 17 Vedado, La Habana. www.fisica.uh.cu/biblioteca/revcubfi/index.htm

Modelo para curvas isotérmicas de humedad de equilibrio en semillas de interés agrícola

A. Socorro[†], E. Hernández, S. Calderón y H. Penichet

Instituto de Investigaciones Fundamentales en Agricultura Tropical "Alejandro de Humboldt" (INIFAT), Cuba; asocorro@inifat.co.cu (†Autor para la correspondencia)

Recibido el 1/6/2007. Aprobado en versión final el 27/09/2007.

Sumario. Se propone un modelo para representar el proceso de equilibrio hídrico de las semillas en el banco de germoplasma, a temperatura constante. El mismo refiere el comportamiento de los potenciales de agua de la semilla y del aire circundante y una ecuación para la actividad hídrica de la semilla respecto a su contenido de humedad. Se realizaron cálculos provenientes de la simulación del proceso de adsorción de la semilla, por medio de las ecuaciones del modelo y una computadora. Se obtiene una relación matemática entre la humedad de equilibrio de la semilla y la humedad relativa del aire exterior, la cual es comprobada experimentalmente en diez especies.

Abstract. A model to represent the seed water equilibrium process in the genebank to constant temperature is proposed. This model refers to the behaviour of the water potentials in seed and its surrounding air, using an equation for seed water activity with respect to seed water content. Mathematical calculations, from the sorption process simulation of the seed, were carried out through the model equations and a computer. A mathematical relationship, between the equilibrium moisture content of the seed and the relative humidity in the open air, is obtained and verified by experimental methods in ten plant species.

Palabras clave. Humedad 92.60.Jq y *92.60.jk, cinética en sistemas biológicos 82.39.–k, simulación y modelos en computación, 07.05.Tp.

1 Introducción

La humedad de equilibrio y la temperatura de las semillas que se almacenan en los bancos de germoplasma, son las magnitudes físicas que más influyen en la conservación de las mismas¹.

Para establecer una relación matemática entre estos dos factores abióticos y la longevidad de las semillas se han propuesto modelos dentro de los que figura el de Ellis y Robert $(1980)^2$, construido a partir de resultados experimentales para numerosas especies vegetales. De igual modo existen varias reglas de manejo de semillas en los bancos de germoplasma para su adecuado almacenamiento, como las de James o la de Harrington, las cuales ajustan los valores óptimos de humedad y temperatura para la conservación de los recursos fitogenéticos³.

En la práctica, para evaluar el contenido de humedad de las semillas en equilibrio "C*", resulta necesario tomar y procesar muestras del material biológico (método gravimétrico), lo cual implica gastar parte de la colección almacenada. Aunque existen varios modelos que relacionan matemáticamente valores de C* respecto a la humedad relativa "HR", no todos se ajustan de igual forma ni para todas las especies vegetales.

Por ello, este trabajo tiene como objetivo proponer un modelo teórico (ajustable a cultivares cubanos) acerca del proceso isotérmico de adsorción del vapor de agua por la semilla, así como la relación entre C* y HR dentro la cámara de almacenamiento. Esta relación representa una curva de calibración, que resulta útil desde el punto de vista práctico para el manejo del material biológico dentro del banco de germoplasma.

2 Presentación del modelo

2.1. *Potencial de agua.* De acuerdo con los principios de la Termodinámica Irreversible, el flujo de sustancias desde una región A hacia una región B depende de la afinidad o fuerza generalizada asociada a ese flujo, en ambas regiones. Cuando estas fuerzas son iguales, el flujo se hace cero y se llega a de cierto estado de "equilibrio"^{4,5}.

En la Fisiología Vegetal se emplea como afinidad la magnitud "Potencial de agua (Ψ)" que se define como la diferencia entre el potencial electroquímico del medio en cuestión y el potencial electroquímico del agua pura a esa misma presión y temperatura, dividido entre el volumen que ocupa un mol de agua pura "V_{PMA}". Ψ es una función que posee unidades de presión y constituye la fuerza generalizada asociada al flujo de masa de agua entre los tejidos vegetales o entre un tejido y un medio no biológico adyacente a él. En el caso de la semilla y el medio exterior formado por el aire circundante, se puede expresar matemáticamente⁶:

$$\frac{dm}{dt} = L \left(\Psi_E - \Psi(t) \right) \tag{1}$$

donde L es el coeficiente fenológico que representa la permeabilidad de la testa al vapor de agua, t es el tiempo mientras que m es la masa de agua contenida dentro de la semilla. Ψ_E es el potencial de agua del medio exterior y $\Psi(t)$ es el potencial de agua de la semilla que comienza a variar desde $\Psi(t=0)$ a partir de que comienza a fluir el vapor de agua hacia la semilla. El potencial de agua podemos expresarlo según⁷:

$$\Psi = \frac{RT}{V_{PMA}} \ln(a) \tag{2}$$

R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta (considerada constante), mientas que "a" es una magnitud denominada "actividad hídrica" del medio. Para el caso del aire circundante "a" puede ser sustituida por la humedad relativa, en procesos de equilibrio isotérmico^{8,9}, de modo que:

$$\Psi_{E} = \frac{RT}{V_{PMA}} \ln(HR) \tag{3}$$

donde HR está expresada en valores de 0 a 1.

2.2. Ecuación para la actividad hídrica. Obtener una expresión matemática para la actividad hídrica de la semilla es una tarea muy compleja. En el proceso de adsorción inciden no solo los factores relacionados con el contenido de humedad sino otros como las fuerzas de capilaridad, tensión superficial y viscosidad de las capas de agua en fase líquida dentro de la semilla. Establecer una relación considerando cada uno de estos parámetros sería una tarea engorrosa.

Simplifiquemos el problema introduciendo a la función f(a)=da/dC, donde C es el contenido de humedad de la semilla cuando aún no ha llegado al equilibrio. Esta función f(a) es dos veces diferenciable en el intervalo $a \in]0,1[$, por lo que podemos desarrollarla por medio de una serie de potencias hasta segundo grado. Teniendo en cuenta que da/dC solo se anula en los valores extremos de a, es decir, a=0 donde la semilla se encuentra completamente seca (Ψ =- ∞) y el caso a=1 que corresponde al agua pura (Ψ =0), el desarrollo en forma cuadrática se puede reducir a la forma:

$$f(a) = \frac{da}{dC} \cong -\lambda a(a-1) \tag{4}$$

donde λ es una constante que depende de las características de la semilla y varía con la temperatura y la especie vegetal. El signo negativo de (4) se debe a que con el incremento de C, la actividad hídrica aumenta, por lo que f(a)>0 para 0<a<1. De la integración de (4) se tiene:

$$a = \frac{1}{1 + AExp(-\lambda C)}$$
(5)

A es una constante de integración. La humedad de la semilla "C" se puede expresar a partir de la masa de agua contenida en la semilla y matemáticamente se puede definir como la diferencia de masa fresca (m_F) y la masa seca (m_S), dividido entre la masa fresca (m_F=m+m_S)¹⁰:

$$C = \frac{m_F - m_S}{m_F} = \frac{m}{m + m_S} \quad . \tag{6}$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{RTL}{V_{PMA}} \ln \left[HR \left(1 + AExp(-\lambda \frac{m}{m + m_s}) \right) \right] \quad . \tag{7}$$

Una vez obtenida la solución de (7), la relación m=m(t) se sustituye en (6), lo que permite obtener a la función C=C(t). Esta última representa la dependencia del contenido de humedad en la semilla respecto al tiempo, a partir de colocar a la misma en un medio con un potencial de agua mayor.

2.3. Isotermas de adsorción en el equilibrio. De acuerdo a las hipótesis formuladas, cuando ambos potenciales de agua alcanzan igual valor, se llega al estado de equilibrio donde dm/dt=0 y las actividades hídricas de ambos medios según (5) satisfacen la relación:

$$a^* = \frac{1}{1 + AExp(-\lambda C^*)} = HR \quad . \tag{8}$$

Los coeficientes a* y C* representan la actividad hídrica y el contenido de humedad, respectivamente, cuando el sistema ha alcanzado el correspondiente equilibrio. Si consideramos la constante $A = Exp(\lambda C_{50})$ po-

demos reducir (8) a la forma:

$$C^* = C_{50} - \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{1}{HR} - 1 \right] \quad . \tag{9}$$

La constante C_{50} (incluida en lugar de la constante A) se interpreta como el valor de humedad de equilibrio de una determinada especie para cierto valor de temperatura, colocada en una atmósfera al 50% de humedad relativa (HR=0.5).

3 Materiales y Métodos

Resolver directamente la ecuación diferencial (7) para

obtener la solución m=m(t) es una tarea muy compleja, debido a la presencia de 'm' dentro del logaritmo. Por tal razón se procedió a resolverla mediante el método de las diferencias finitas a través de una computadora, con intervalos de tiempo de 60 segundos. Los valores de las constantes que aparecen en dicha expresión, utilizados en la simulación, se exponen en la tabla I.

Tabla I				
Valores de las magnitudes que intervienen en la simu-				
lación para cada uno de los tres coeficientes fenológi-				
cos usados.				
Magnitud	Valor	Unidad*		
Temperatura, T	300	Kelvin		
Constante de los gases, R	8.31	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹		
Volumen parcial molar del agua, V _{PMA}	18 . 10 ⁻⁶	m ³ ·mol ⁻¹		
Masa seca de la semilla, m _s	4. 10 ⁻⁵	Kg		
Masa de agua inicial en la semilla, m(0)	8.16 . 10 ⁻⁷	Kg		
Coeficiente A	27.11			
Humedad relativa, HR	0.99 y 0.5			
Coeficientes λ	50 y 35			
Coeficiente $C_{50}=(1/\lambda) \cdot \ln(A)$	0.066 y 0.094			
Coef. fenológicos, L	$1.0 \cdot 10^{-17}$	m∙s		
	$0.2 \cdot 10^{-17}$	m∙s		
	$0.1 \cdot 10^{-17}$	m∙s		
*Sistema Internacional de Unidades				

A partir de los datos de la masa seca y la masa inicial de agua, se obtiene el valor inicial de humedad de la semilla (C₀=0.02). En este proceso, se plotearon cuatro paquetes de curvas con dos valores de λ para dos valores de humedad relativa del aire exterior: HR=0.99 (99%) y HR=0.50 (50%) y en cada paquete de curvas se utilizaron tres valores del coeficiente L. En total se procesaron 10 000 valores, desde t=0 hasta un máximo de aproximadamente 7 días.

Para validar la expresión (9) se procedió para obtener los valores del contenido de humedad de equilibrio C*, respecto a los valores de la humedad relativa del aire circundante a la semilla, en las siguientes especies: acelga *Beta vulgaris* L. cv: PK-7; berenjena *Solanum melongena* L. cv: FHB-1; berza *Brassica oleracea* L. cv: Georgia L-9; cebolla *Allium cepa* L. cv: Caribe-71; col China *Brassica pekinensis* Lour. cv: V-6; eneldo *Anethum graveolens* L. cv: Griboski; lechuga *Lactuca sativa* L. cv: GR-30; pimiento *Capsicum annum* L. cv: Chay L-3; tomate *Lycopersicum esculentum* Mill. cv: Cambell 28-V; zanahoria *Daucus carota* L. cv: P-29.

La humedad relativa en la atmósfera interior de la campana estuvo controlada a los valores de 0, 13, 33, 54, 64, 77, 87 y 100% mediante el empleo de soluciones saturadas de sales colocadas en su interior¹¹ y un higrómetro de 1% de error. La temperatura ambiente se man-

tuvo en el rango $26-28^{\circ}$ C hasta que las semillas alcanzaron el estado de equilibrio. Los valores de humedad de semillas en todos los casos fueron obtenidos por el método convencional expresado en la ecuación (6)¹⁰, luego de que estas alcanzaran el correspondiente equilibrio.

4 Resultados y Discusión

La figura 1 muestra como varía el valor del contenido de humedad de la semilla "C" (expresada en porcentaje), respecto al tiempo, de acuerdo a la simulación de la solución de (7) por diferencias finitas.

▼ Contenido de humedad: (C·100%)



Figura 1. Curvas teóricas del contenido de humedad obtenidas por simulación de la solución de la ecuación (7) mediante diferencias finitas, para tres valores del coeficiente fenológico L ($0.1 \cdot 10^{-17}$, $0.2 \cdot 10^{-17}$, $1.0 \cdot 10^{-17}$ m·s). En cada caso el valor de la humedad de equilibrio se calcula por (9) y se expresa en porcentaje (C*·100). A: HR=0.99, λ =35, C*=0.226. B: HR=0.99, λ =50, C*=0.158. C: HR=0.5, λ =35, C*=0.094. D: HR=0.5, λ =50, C*=0.066. En todos los casos se observa como las curvas convergen hacia el valor de la humedad de equilibrio C*.

Se observa que mientras más permeable es la testa (mayor valor de L), la curva se aproxima con mayor rapidez hacia el valor de humedad de equilibrio. Es decir, el coeficiente fenológico, al igual que la temperatura, interviene en la velocidad de aproximación hacia C*. Este último valor depende de los coeficientes C_{50} , λ y HR (ecuación 9) y por tanto influyen en el comportamiento de la curva. En la figura 1 se puede apreciar como en los 4 casos el valor del contenido de humedad de equilibrio coincide con el límite para t $\rightarrow\infty$.

Tabla II

Coeficientes obtenidos en el ajuste matemático realizado por la ecuación (9), para cada una de las especies vegetales utilizadas. El análisis de regresión lineal se realizó por medio de la transformada logarítmica de (9). De la pendiente e intercepto se obtienen λ y C₅₀ respectivamente mientras que el ajuste ofrece los valores de R².

Especie	R ²	λ	C ₅₀
Acelga	0.9585	42.55	0.0640
Berenjena	0.9464	55.87	0.0983
Berza	0.9931	49.75	0.0655
Cebolla	0.9220	45.25	0.0949
Col China	0.8875	39.22	0.0791
Eneldo	0.9579	36.50	0.0882
Lechuga	0.9345	37.31	0.0675
Pimiento	0.9685	36.23	0.0858
Tomate	0.8936	38.02	0.0741
Zanahoria	0.9424	47.85	0.0779

El comportamiento de las curvas de la figura 1 es muy similar a la expresión establecida para este tipo de proceso:

$$C(t) = C * - [C * -C_0]e^{-kt}$$
(10)

La cual es obtenida al integrar la ecuación de cinética de adsorción¹². C₀ es el contenido inicial de humedad, mientras que k es una constante que refleja la permeabilidad de la testa al flujo de vapor de agua, por lo que es un coeficiente muy vinculado a L. Experimentalmente se ha podido constatar que las semillas de tomate (*Lycopersicum esculentum* L. cv: Cambell 28V), Fruta Bomba (*Carica papaya* L. cv: Maradol) y Girasol (*Helianthus annus* L. cv: Caburé), así como otras especies vegetales¹³, a valores de temperatura ambiental (T=300 K), se ajustan con suficiente aproximación no solo a la ecuación establecida (10), sino también a las curvas de la figura 1 obtenidas a través del modelo, para valores de L cercanos a los empleados en la simulación.

En la figura 2 se muestran las curvas teóricas (ecuación 9) en conjunto con los datos experimentales, lo cual refleja el comportamiento de las isotermas de adsorción para cada cultivo y donde existe una estrecha dependencia entre la humedad de equilibrio C* y la humedad relativa. El trazo de las curvas teóricas, teniendo en cuenta los coeficientes obtenidos por ajuste, mostrados en la tabla II, reflejan que se corresponden en gran medida con los valores experimentales.

▼ Contenido de humedad de equilibrio (C*·100%)



Figura 2. Comportamiento de la humedad de equilibrio C* (expresada en porcentaje "C*·100") respecto a la humedad relativa del aire circundante (expresada en porcentaje "HR·100"), en diez especies vegetales. Los puntos representan los valores experimentales mientras que las curvas se obtienen a través de la ecuación (9) cuyos parámetros λ y C₅₀ se muestran en la tabla II.

La diferencia entre los valores de C* y HR obliga a conocer los parámetros de la ecuación (9) para cada especie vegetal, lo cual representa una herramienta de calibración a tener en cuenta durante el almacenamiento de las semillas. La secuencia de puntos en la figura 2, muestra en cada especie como las semillas alcanzan el equilibrio muy por debajo del valor de HR.

Walters *et al* han obtenido experimentalmente curvas isotérmicas de C*=C*(HR) en lechuga⁸, para varios valores de temperatura, donde comprobó que las semillas se equilibran a un contenido de humedad aproximadamente cuatro veces menor que la humedad exterior, mientras que otras especies oleaginosas como maní y el ajonjolí, se equilibran con valores aún mucho menores¹⁴. En el caso del contenido de grasa en las semillas (CGS) se ha comprobado que aquellas semillas con una mayor concentración de lípidos tienden a mostrar valores de humedad de equilibrio menores respecto a otras especies, para un mismo valor de humedad relativa. Los lípidos son sustancias hidrofóbicas que pueden favorecer una disminución de la adsorción de agua por parte de la semilla.

Por ejemplo en la zanahoria con un valor de CGS del $13\%^{15}$, el valor de C₅₀ obtenido es de 0.0779, el cual queda por encima del C₅₀=0.0675 que se obtuvo para la lechuga, el cual posee un valor de CGS de $37\%^{16}$. En general podemos plantear que mediante el empleo de semillas de especies oleaginosas, cuyos valores de CGS sea superior al 60%, la curva de C₅₀ respecto al contenido CGS deba describir un comportamiento lineal descendente, similar al obtenido en trabajos anteriores ^{14,17}.

Las diferencias entre los valores de humedad de equilibrio y la humedad relativa no solo se deben a las características de los medios y a su contenido de lípidos, sino también a las propiedades físicas del agua presente en ellos. En el caso el aire circundante, el agua se encuentra en forma de vapor, las moléculas poseen una mayor movilidad y tienden a poseer un mayor espacio molecular entre ellas. En el caso de los tejidos de la semilla, el agua se presenta en forma líquida describiendo una formación de múltiples capas de agua.

El trazo de las curvas la figura 2, a través de la ecuación (9), muestra claramente las tres zonas de las isotermas de adsorción¹⁸. La zona I (curva convexa) describe las interacciones fuertes entre las moléculas de agua y las macromoléculas biológicas. Al obtener la segunda derivada de C* respecto a HR en la ecuación (9), se obtiene el punto de inflexión que teóricamente para todas las curvas debe ser HR^{inf}=0.5, cerca del cual se ubica la zona II donde existe un límite para estas interacciones. Luego en la zona III (curva cóncava) tiene lugar en la semilla la aparición del "agua libre", y el sistema se encuentra en condiciones de retener un mayor número de moléculas de agua ante incrementos de la humedad relativa del aire exterior. Estas curvas obtenidas experimentalmente mediante el ajuste de (9), poseen una aplicación práctica para llevar los valores de contenido de humedad de semilla en los cultivares estudiados, a los valores de humedad que se deseen sin la aplicación del método gravimétrico.

A pesar de que se han formulado otras expresiones matemáticas que relacionan la humedad de equilibrio respecto a la humedad relativa del aire exterior^{19,20}, la expresión (9) es una ecuación relativamente mas senci-

lla y puede representar en gran medida el proceso de adsorción dada por la dependencia C*=C*(HR) (con un alto coeficiente de determinación, todos por encima de 0.88). Aunque existen otras especies, cuyos valores se aproximan a la ecuación de D'Arcy-Watt con mayor precisión², la ecuación (9) resulta válida no solo para las especies estudiadas experimentalmente, sino también para diferentes variedades de soya (*Glycine Max* Merr(L)).

Otras expresiones como la ecuación de Henderson modificada o la de Chung-Pfost, poseen a la temperatura de forma explicita²⁰. En el caso de (9), esta magnitud se encuentra implícitamente representada dentro de λ y C₅₀, por lo que el modelo debe avanzar en el establecimiento de la dependencia de estos coeficientes respecto a T.

Debemos tener en cuenta además que estos resultados serían válidos para el almacenamiento de semillas dentro del banco de germoplasma a espacio abierto, es decir sin el empleo de nylon, pomos de vidrio u otro envase.

5 Conclusiones

Se ha introducido un modelo matemático que propone una ecuación diferencial para el cálculo del proceso dinámico de adsorción isotérmica del agua por la semilla, desde la atmósfera adyacente a la misma con un mayor potencial de agua. La solución de esta ecuación por vía computarizada en diferencias finitas y de forma recurrente, muestra un resultado que se aproxima a la realidad experimental. Del propio modelo se deriva una ecuación que relaciona las humedades de la semilla y de la atmósfera circundante cuando el sistema ha llegado a alcanzar el equilibrio, la cual mediante sus propios parámetros, puede caracterizar la susceptibilidad de cada cultivar a retener las moléculas de agua dentro de sus semillas, en equilibrio con la humedad relativa exterior.

Agradecimientos

Los autores agradecen las Dras. Margarita Alfonso y Rosa Orellana por la revisión del manuscrito original, así como a la MSc. Maydelín Dorado por sus valiosas sugerencias.

Referencias

1. G.F. Chappell, D.A. Herbert, and S. McNeill, in Cooperative Extension Agronomy Handbook Part V. Seeds and Stored Grains. Virginia, pp. 59-68 (2001).

2. F.R. Hay, A. Mead, K. Manger and F.J. Wilson. J. of Experimental Botany. 54(384), pp. 993-1011 (2003).

3. L. Schmidt. Seed Storage. Extract from "Guide to Handling of Tropical and Subtropical Forest Seed". Cap. 8. www.dfsc.dk. (2000).

4. D. Jou y E. J. Llebot, in Introducción a la termodinámica de los procesos biológicos. Labor Universitaria. Barcelona. 164 pp. (1989). 5. S. R. De Groot, in Termodinámica de los procesos irreversibles. Alambra S.A. Madrid – Buenos Aires - México. 268 pp. (1968).

6. M. Schopfer, in Plant Physiology. Springer. Berlin Heidelberg. 652 pp. (1995).

7. J. Barceló, N. Rodrigo, B. Sabarter y R. Sánchez, Fisiología Vegetal. Ediciones Pirámide.S.A. Madrid. 662 pp (1992).

8. C. Walters, N. Kameswara and H. Xiaorong. Seed Science Research 8(1), pp. 12-22 (1998).

9. W. Q. Sun. Plant Physiology 124(4), pp 1203-1215 (2000).

10. R.H. Ellis, T.D. Hong and E.H. Roberts, in Handbook of seed technology for genebanks. International Board for Plant Genetic Resources. 1-Principles and Methodology. Rome. 667 pp (1985).

11. M. Fischler. Bean germoplasm conservation based on seed drying with silicageland low moisture storage. Occasional Publications Series (10). 31 pp. (1993).

12. G. Klaassen, in 12th Seed drying. International

course on seed production and seed technology. International Agricultural Centre. Wageningen, Netherlands. (1999).

13. Vertucci, C. W. y E. E. Roos. Seed Science Research 3(2), 201-213 (1993).

14. W. Walters and L.M. Hill. Seed Science Research 8(1), pp 69-73 (1998).

15. G.S. Jamieson, in Vegetable fats and oil. Reinhold Publishing Corporation. New York 508 pp. (1943)

16. C.W. Vertucci and E.E. Roos. Plant Physiology 94(3), pp. 1019-1023 (1990).

17. R.H. Ellis, T.D. Hond and E.H. Roberts. Annals of Botany 76, pp. 521-534 (1995).

18. F.J. Sundstrom. Seed Science & Technology 18(1), pp. 179-185 (1990).

19. B.S. Tiwari and S.N. Tripathi. Indian Journal of Biochemistry and Biophysics 35(1), pp. 52-61 (1998).

20. O. Resende, P.C. Correa, A.L. Duarte, y R. Martins. Revista Brasileña de Almacenamiento. 31(1), pp. 86-94 (2006). *Rev. Cub. Física vol. 24 No. 2 (2007) p.144-149 ISSN: 0253-9268. Original paper*

Revista Cubana de Física

Calle I No. 302 e/ 15 y 17 Vedado, La Habana. www.fisica.uh.cu/biblioteca/revcubfi/index.htm

Mechanical interpretation of existence theorems in a nonlinear Dirichlet problem

Augusto González

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

Recibido el 23/06/200. Aprobado en versión final el 2/12/07

Sumario. La existencia de soluciones radiales a un problema de Dirichlet no lineal en una región esférica es traducida al lenguaje de la Mecánica, es decir se expresa como requerimientos sobre el tiempo en que se mueve una partícula en un potencial externo y sujeta a la acción de una fuerza viscosa. Esta forma de abordar el problema nos brinda un método cualitativo, pero riguroso, de analizar el caso general. Teoremas conocidos son fácilmente reproducidos. Se dan ejemplos de nuevos teoremas, los cuales prueban la utilidad de este método cualitativo.

Abstract. The existence of radial solutions to a nonlinear Dirichlet problem in a ball is translated to the language of Mechanics, i.e. to requirements on the time of motion of a particle in an external potential and under the action of a viscosity force. This approach provides a qualitative, but rigorous, method for the analysis of the general case. Known theorems are easily reproduced and examples of new theorems are given, which prove the usefulness of this qualitative method.

Palabras claves: Ordinary differential equations 02.30.Hq, Nonlinear dynamics and chaos 05.45.-a, Formalisms in classical mechanics 45.20.-d.

1 Introduction

In the present paper, we consider the following nonlinear Dirichlet problem:

$$\begin{array}{rcl} \Delta u + f(u) &=& 0 & \mbox{in} & \Omega, \\ u &=& 0 & \mbox{on} & \partial \Omega, \end{array} \tag{1}$$

where *f* is a differentiable function and Ω is the ball of radius *R* in R^D. We look for conditions guaranteeing the existence of spherically symmetric solutions to (1-2).

The above mentioned problem has been extensively studied in the past (see, for example, ref. [1-5] and references therein). In this paper, our purpose is to develop a very simple picture, based on Mechanics, for the analysis of the existence of solutions to (1-2). This qualitative picture reproduces the existing results and, in principle, provides a frame for the analysis of the radial solutions to (1-2) in the presence of an arbitrary nonlinear function f. Examples of new theorems are given, which show the usefulness of the method.

To our knowledge, the analogy of the radial equation (1) with the Newtonian law of motion of a particle was first used by Coleman⁶ to obtain the approximate form of the solution connecting false and true vacua in scalar field theories. This solution enters the semiclassical expression for the decay probability of the false vacuum state. Application of this analogy to the analysis of the existence of solitary waves in nonlinear one-dimensional media has proven to be very useful too⁷.

The plan of the paper is as follows. In the next Section, the problem about the existence of solutions to (1-2) is translated to the language of Mechanics. Two limiting solvable cases, the one-dimensional problem and the linear equation, are considered and a few general results are given. Let us stress that the function f(u) is inter-

preted as the derivative of a potential, thus the linear equation describes the motion in a quadratic potential. Section 3 deals with potentials having a well around u = 0. The most interesting examples studied in this Section are, in our opinion, the potentials with barriers. In Section 4, we study the motion in a potential with a hill around u = 0. In Section 5, we consider singular (finite and infinite) potentials. Concluding remarks are given at the end of the paper.

2 The analogy with mechanics

We start by considering the spherically symmetric version of Problem (1-2):

$$\frac{d^{2}u}{dr^{2}} + \frac{D-1}{r}\frac{du}{dr} + f(u) = 0, \quad (3)$$

$$\frac{du}{dr}(0) = 0, \quad u(R) = 0.$$
 (4)

Written in this form, the analogy with Mechanics is evident. Equation 3 is nothing, but the Newton law for a particle of unit mass moving in a potential *V* which is the antiderivative of *f*, f(u) = dV/du, and under the action of a viscosity force inversely proportional to time. The particle should start with zero velocity from a position u(0) and arrive to u = 0 in a time *R* (Fig. 1(*a*)).

We have drawn in Fig. 1(*b*) a generic positive solution to (3-4) for a given V. In general, the particle will realize damped oscillations around the point u = 0 (Fig. 2). Let $T_n(u(0))$ be the time the particle spends to reach the point u = 0 n times starting from u(0). Thus, the existence of a solution to (3-4) may be formulated in the following terms:

"In the potential V, there exists a u(0) and a positive integer, n, such that $T_n(u(0)) = R$ "

The interesting point is that in many cases we may perform simple estimates, based on physical principles, of the dependence T_n vs u(0) and, consequently, we may give criteria for the existence of solutions to (3-4).

Let us first study two limiting cases in which equation (3) may be solved exactly. They will be very useful in the analysis below.

2.1 The one-dimensional (D = 1) problem. The D = 1 case is characterized by the absence of friction. Thus, the energy $E = (1/2)(du/dr)^2 + V(u)$ is conserved, dE/dr = 0, and the dependence r(u) may be expressed in the form of an integral in each interval where du/dr does not change sign,

$$r - r_a = \int_{r_a}^{r} dt = \{ \operatorname{sign}(du/dr) \} \int_{u_a}^{u} \frac{dx}{\sqrt{2(V(u(0)) - V(x))}}.$$
 (5)

In such conditions, the motion of a particle in a well is a periodic motion characterized by the function T_1

$$T_1(u^+(0)) = \int_0^{u^+(0)} \frac{\mathrm{d}x}{\sqrt{2(V(u^+(0)) - V(x))}}.$$
 (6)

(For negative u(0) the integration limits shall be re-

versed). Note that T_n may be expressed in terms of T_1 :

$$T_n(u^+(0)) = \left(2\left[\frac{n+1}{2}\right] - 1\right)T_1(u^+(0)) + 2\left[\frac{n}{2}\right]T_1(u^-(0)),\tag{7}$$

where [q] means the integer part of q, and u(0) is defined from V(u(0)) = V(u(0)) = E.

For a given potential, the equation $T_n = R$ may be explicitly written and the existence of solutions to Problem (3 - 4) may be explicitly investigated.

We are not going to give further details of the analysis in this simple case and turn out to the higher dimensional (D > 1) problem, i.e. motion with friction. In this situation, there is another exactly solvable problem: the motion in a quadratic potential.



Figure 1. (*a*) The analogy with Mechanics, (*b*) A positive solution to (3 - 4) corresponding to the situation depicted in (*a*).



Figure 2: A generic damped oscillating function u(r) describing the motion of a particle in V.

2.2 Motion in a quadratic potential (The linear equation). We consider a quadratic potential $V(u) = \frac{1}{2}\lambda u^2$. The equation of motion (3) takes the form

$$\frac{d^2 u}{dr^2} = -\lambda u - \frac{D-1}{r} \frac{du}{dr}.$$
(8)

The solution of this Eq. with initial condition du/dr(0) = 0 is expressed as

$$r^{1-n/2}J_{|D/2-1|}(\sqrt{\lambda}r)$$

where J is the Bessel function⁸. It is important to note that the main properties of the solution may be understood simply from the invariance properties of Eq. (8).

LEMMA: T_n does not depend on u(0) and is proportional to $\lambda^{-1/2}$.

PROOF: The Eq. is invariant under a change in the scale of u, and also under the transformation $r \to C_r r$, $\lambda \to C_{\lambda} \lambda$, where $C_r = C_{\lambda}^{-1/2}$.

According to this Lemma, the function $T_n(u(0))$ takes

a fixed value that depends only on λ and *n*. Varying appropriately the parameter λ (the potential), one may fulfill the requirement $T_n = R$. The corresponding set of parameters, { λ_n }, defines the eigenvalues of the linear problem.

2.3 Some useful results. In this subsection, we derive a few general results following from the analogy with Mechanics and classify the potentials to be studied.

In the presence of dissipation, the rate of change of the energy is written as

$$dE/dr = \frac{d}{dr} \left((1/2)(du/dr)^2 + V(u) \right) = -\frac{D-1}{r} (du/dr)^2 < 0, \quad (9)$$

i.e. u(r) is damped, as mentioned above. It means that E(u(0)) = V(u(0)) > E(0) > V(0) = 0 (we have supposed that *f* is integrable, so that V(u) may be defined as $\int_0^u f(x) dx$). Then, we arrive at the following

THEOREM (A necessary condition): If u(r) is a solution to (3 - 4) and f is integrable, then u(0) is such that

$$\int_0^{u(0)} \ f(x) \ \mathrm{d} x > 0, \quad \mathrm{sign}(f(u(0))) = \mathrm{sign}(u(0)).$$

The last condition on the sign of f(u(0)) means that the particle shall be pushed towards the origin at the initial position, u(0). Otherwise, it will never move to the origin passing through u(0) because of the energy losses.

More sophisticated versions of this Theorem will be formulated below when studying potentials with barriers.

A second important result concerns the retardation effect of friction. Let us suppose that the particle moves from u_a to u_b . The time it spends in this motion may be written as

$$r_b - r_a = \int_{u_a}^{u_b} \frac{\mathrm{d}x}{\sqrt{(\mathrm{d}u_a/\mathrm{d}t_a)^2 + 2V(u_a) - 2V(x) - 2(D-1)\int_{r_a}^t \frac{\mathrm{d}\tau}{\tau}(\mathrm{d}x/\mathrm{d}\tau)^2}}.$$
(10)

Of course, this is not a closed expression because the derivative in the time interval (r_a, r_b) enters the r.h.s. of it. However, it is evident that

$$r_b - r_a > \int_{u_a}^{u_b} \frac{\mathrm{d}x}{\sqrt{(\mathrm{d}u_a/\mathrm{d}t_a)^2 + 2V(u_a) - 2V(x)}},$$
 (11)

i.e.

LEMMA: The time interval $r_b - r_a$ is greater than the time the particle spends to move from u_a to u_b without friction.

Finally, let us classify the potentials according to their properties in the neighborhood of u = 0. In the present paper, we will study four classes of potentials having different behaviors in the vicinity of this point (Fig. 3):

(a) The wells are defined as concave potentials around u = 0.

(b) The hills are convex around u = 0. Of course, at large |u|, V(u) shall be positive (the necessary condition).

(c) and (d) correspond to singular potentials.

We will study below each class of potentials separately.



Figure 3. Different possibilities for the neighborhood of u = 0: (*a*) Well, (*b*) Hill, (*c*) Finite, but singular, (*d*) Infinite, singular potential.

3 Wells around u = 0

A well is defined as a region with only one local extremum, the minimum at u = 0. In this Section, we study some examples of potentials having a well around u = 0.

3.1 Potentials, quadratic in u = 0 and $|u| \rightarrow \infty$ Let V(u) be a potential such that

$$V|_{u \to 0} \approx \frac{1}{2}\lambda(0)u^2,$$

 $V|_{|u|\to\infty} \approx \frac{1}{2}\lambda(\infty)u^2,$ (12)

additionally, we will assume that the only zero of f is at u = 0. Then, we have the following

THEOREM: If $\lambda(0) < \lambda_1$ and $\lambda(\infty) > \lambda_k$, then Problem (3 - 4) has at least 2k + 1 solutions.

This Theorem was obtained in ref. [5]. We will give a detailed proof of it by means of our method as an illustration. For the incoming Theorems, the proof will be shortened.

The statement is that the function T_n vs u(0) has the form depicted in Fig. 4 for $1 \le n \le k$, i.e. for each T_n there are two solutions.

Indeed, the very small amplitude motion is governed by the $u \to 0$ behavior of *V*. T_n depends very smoothly on u(0) in this region and $T_n \ge T_1 > R$. The latter inequality comes from $\lambda(0) < \lambda_1$.

On the other hand, the large amplitude motion is governed by the $|u| \rightarrow \infty$ asymptotic behavior and, according to the inequality $\lambda(\infty) > \lambda_k$, we have $T_n \ge T_k < R$. The point to clarify is why T_n for large u(0) is not affected by the small-*u* behavior of *V*.

The answer is that, when u(0) is large, the time the particle spends to move in the small-*u* region is negligible. This result comes from the scale invariance of the quadratic potential as shown in Fig. 5. Shadowed areas correspond to motion in the region $|u| < u_a$. It is seen that when $|u(0)| \rightarrow \infty$ the time spent in this motion shrinks to zero. It means that one can deform V(u) at low

|u| without changing significantly T_n .

Thus, Problem (3 - 4) has 2k nontrivial solutions plus the trivial u = 0.

3.2 Potentials with barriers. In the previous Subsection, we assumed continuity of T_n vs u(0). However, continuity is broken when V has local extrema, others than u = 0. The point is that, as may be seen from Eq. (5) and the retardation Lemma of Section 2.3, the time the particle spends to move out of a local maximum tends to infinity when u(0) approaches the position of the maximum.

Then, let us first suppose that f has a unique second zero at a point a > 0. The following Theorem may be formulated

THEOREM. If $\lambda(0) > \lambda_k$ and $V \mid_{u(0) \to -\infty} > V(a)$, then Problem (3 - 4) has at least k solutions with 0 < u(0) < a.

To prove it, we draw again the function $T_n(u(0))$, with $1 \le n \le k$ and positive u(0). At low u(0), $T_n \le T_k < R$. When $u(0) \rightarrow a$ from below, $T_n \rightarrow \infty$. The condition on $V(-\infty)$ guarantees that the motion is oscillatory around u(0) and the particle does not escape to $-\infty$.

Note that it is difficult to draw the dependence T_n vs u(0) for negative u(0) without knowledge of the potential. The following Theorem, contained in ref. [5], states that for asymptotically quadratic potentials one can say much more.

THEOREM. If *f* has positive zeros, the first of which is at u = a, and $\lambda(0)$, $\lambda(\infty) > \lambda_{k}$, then Problem (3 - 4) has at least 4k - 1 solutions.

We have drawn in Fig. 6 the potential and the functions T_1 , T_n , $1 \le n \le k$. The points b_+ and b_- are defined in the monotone regions. They satisfy $V(a) = V(b_+) =$

 $V(b_{-})$. Dashed lines means that the curves are conditionally drawn, while shadowed intervals of u(0) mean physically impossible initial conditions.

The dependence of T_1 on u(0), when 0 < u(0) < a, is the same as in the previous Theorem. For very large positive u(0), T_1 is determined by $\lambda(\infty)$, i.e. $T_1 |_{u(0)} \rightarrow \infty < T_k < R$. On the other hand, because of energy losses, if the particle starts from b_+ it will not reach the origin. By continuity, there exists $c_1 > b_+$ such that the particle arrives at *a* with zero velocity. This corresponds to an infinite T_1 . When $u > c_1$ the particle reaches the origin and the dependence $T_1(u(0))$ is shown. Note that we can not say anything about T_1 for negative u(0). Thus, the equation $T_1 = R$ will have, at least, two solutions.

Similar arguments are used in the analysis of T_n , $1 < n \le k$. C_n is now defined such that when $u(0) > c_n$ the origin is reached *n* times. Note that $T_n(c_n) = \infty$ and also that $c_1 = c_2 < c_3 = c_4 < c_5 \dots$ On the l.h.s. of the origin, we can define the points $e_n < d < b_1 d$ is such that when the particle arrives to *a* it does so with zero velocity, while e_n is such that for $u(0) < e_n$, the particle reaches the origin *n* times. Note that $e_2 = e_3 > e_4 = e_5 > e_6 \dots$ In other words, for each *n* there are 4 solutions. This proves the theorem.

Notice that, unlike papers in ref. [1-5], we are able to indicate forbidden regions for u(0). This is a generalization of the necessary condition of Section 2.3.



Figure 4. Dependence T_n vs u(0) for the potential considered in Section 3.1.



Figure 5. A consequence of the scale invariance of the quadratic potential. The shadowed areas correspond to motion in the region $|u| < u_a$. When $|u(0)| \rightarrow \infty$, the time spent in this motion shrinks to zero.

3.3 The potentials $V = g | u |^{\beta}$. Let us now consider the potentials $V = g | u |^{\beta}$, with g > 0, $\beta > 1$. We shall first prove that, whatever β be, u(r) will have the form drawn in Fig. 2. After that, we will use scale-invariance properties of the equation of motion to obtain the dependence T_n vs u(0). Let us prove the following general

LEMMA. In a potential well, u(r) is an oscillating function of decaying amplitude.

PROOF. It is evident that the particle will reach the origin whatever the initial position is. It can not stop in an intermediate point where the force is not zero. Thus, the question is how long it takes to reach the origin and what is the final velocity. If this time and the velocity are finite, we can repeat the argument to conclude that u(r) will have infinite zeros.

Let r_a be an intermediate time such that $|du/dr(r_a)| > 0$. Due to the particular form of the friction, we can obtain an upper bound for the time to reach the origin starting from $u(r_a)$, r_b , and a lower bound for $|du/dr(r_b)|$, if we neglect the potential for $r > r_a$ and solve the problem:

$$\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}r^2} + \frac{D-1}{r} \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r} = 0 \quad , \tag{13}$$

$$u(r_a) = u_a, \quad \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}(r_a) = v_a \quad , \tag{14}$$

which has the following solution

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}(r) = v_a (r_a/r)^{D-1} \quad , \tag{15}$$

$$u(r) = u_a + v_a \frac{r_a^{D-1}}{D-2} \left\{ r_a^{2-D} - r^{2-D} \right\} \quad . \tag{16}$$

It means that u = 0 will be reached in a finite r_b with a finite velocity and u(r) will have infinite zeros.

Thus, let us now turn out to the dependence T_n vs u(0) in the potentials $V = g \left| u \right|^{\beta}$. The equation of motion takes the form

$$\frac{d^2 u}{dr^2} = -g\beta(\text{sign } u)|u|^{\beta-1} - \frac{D-1}{r}\frac{du}{dr} \quad .$$
(17)

The properties of T_n following from the scale invari-

ance of the equation are given in the next Lemma: LEMMA. For fixed g, $T_n \sim |u(0)|^{1 - \beta/2}$, while for fixed $u(0), T_n \sim g^{-1/2}$.

Thus, for every *n*, the equation $T_n = R$ will have two solutions, and we arrive to the following

THEOREM. Problem (3-4) with $V = g | u |^{\beta}, g > 0, \beta$ > 1 has infinite solutions³.

One can now combine these with previous results. In quality of example, let us formulate the following

THEOREM. Let $\lambda(0) < \lambda_k$ and $V|_{|u| \to \infty} \sim |u|^{\beta}$, with $\beta > 2$, then solutions to Problem (3-4) with any $n \ge 1$ k zeros exist.

The curve T_n vs u(0) for $n \ge k$ may be easily drawn in this case. Note that the dependence of $T_n \mid |u| \to \infty$ on the low-u(0) properties of V is, for $\beta > 2$, weaker than in the quadratic potential.

4 Hills around u = 0

We now study the motion in a potential like that one shown in Fig. 3 b. For simplicity, we assume that V is quadratic near zero $(\lambda(0) < 0)$ and also quadratic at large values of u. No additional zeros of f exist. Then one can formulate the following

THEOREM. If $\lambda(0) < 0$ and $\lambda(\infty) > \lambda_k$, then Problem (3 - 4) has 2k + 1 solutions.

We have drawn in Fig. 7 the curve T_n vs u(0) for $1 \le n$ $\leq k$. The large-u(0) behavior of it is evident. The points b_+ and b_- are the zeros of V. The points c_n and e_n are defined as in the previous Section, i.e. starting from the right of c_n (the left of e_n) the particle may reach the origin *n* times.

Note that would it start from c_n (e_n), then it would arrive to u = 0 with zero velocity, i.e. $T_n(c_n) = T_n(e_n) = \infty$. Note also that $b_{+} < c_{1} < c_{2}..., b_{-} > e_{1} > e_{2} > ...$ Thus, for each n there are two solutions and the Theorem is proved.

Other potentials could be analyzed, but we think the given example is enough to show the advantages of the method.

5 Singular potentials

The main property of the singular potentials, Figs. 3 c) and d), is that the force, -dV/du, at u = 0 is ill-defined. So, the motion is not well defined right after the particle reaches the origin, and we can only analyze the existence of positive solutions to (3 - 4).



Figure 6. A potential with barriers and the corresponding $T_1(u(0)), T_n(u(0)), 1 < n \le k.$



Figure 7. The curves T_n vs u(0), $1 \le n \le k$, for the potential of Section 4. Notations are the same as in Fig. 6.

An example of a potential like 3 c) is $V = g | u |^{\beta}$, with g > 0 and $0 < \beta < 1$. Let us stress that the upper bound for r_b and the dependence $T_1 \sim |u(0)|^{1-\beta/2}$, obtained in the Lemmas of Section 3.3, are valid, so that the equation $T_1 = R$ has always a solution in this case.

The same analysis holds for the potential

 $V = -g |u|^{-\beta}$, with $g, \beta > 0$. This is a potential of the form 3 d). Scale invariance in this case leads to $T_1 \sim$ $|u(0)|^{1 + \beta/2}$, so that the equation $T_1 = R$ will always have a solution too.

We can now combine possibilities to obtain interesting situations. Let, for example, the potential V be quadratic at the origin with $\lambda(\mathbf{0}) > \mathbf{0}$, while at long distances $V \sim V_0 - g |u|^{-\beta}$. No zeros of f exist, except the trivial at u = 0. Then, we obtain the following

THEOREM. If $\lambda(0) > \lambda_{1}$, then Problem (3 - 4) has at least 2k + 1 solutions. The proof is trivial.

3 Concluding remarks

In the present paper, we used the analogy of Eq. (3) with the second Newton's law in order to obtain existence theorems to Problem (3 - 4). In addition to reproducing existing results, we give new examples of potentials (of f) in which it is relatively easy to analyze the existence of solutions.

We think the given examples show that the method is general enough to provide a first insight to the problem for any reasonable function f. After that, we may go further on in two ways: i) Use more rigorous methods to complete the proof and/or ii) Obtain numerical solutions to the equation.

Acknowledgments

The author acknowledges support by the Caribbean

Network for Quantum Mechanics, Particles and Fields (ICTP-TWAS).

References

1. M. Esteban, Multiple Solutions of Semilinear Elliptic Problems in a Ball, J. Diff. Eqs. 57 112 - 137, (1985)

2. D.G. Costa and D.G. de Figueredo, Radial Solutions for a Dirichlet Problem in a Ball, J. Diff. Eqs. 60 80 - 89, (1985)

3. A. Castro and A. Kurepa, Infinitely Many Radially Symmetric Solutions to a Superlinear Dirichlet Problem in a Ball, Proc. Amer. Math. Soc. 101 57 - 64, (1987)

4. S. Kichenassamy and J. Smoller, On the existence of radial solutions of quasilinear elliptic equations, Nonlinearity 3 677 - 694, (1990)

5. A. Castro and J. Cossio, Multiple radial solutions for a semilinear Dirichlet problem in a ball, Revista Colombiana de Matematicas 27 15-24, (1993)

6. S. Coleman, Fate of the false vacuum, Phys. Rev. D 15 2929 - 2934, (1977)

7. J. Gonzalez and J.A. Holyst, Solitary waves in onedimensional damped systems, Phys. Rev. B 35, 3643 - 3646, (1987)

8. M. Abramowitz and I. Stegun, (Handbook of Mathematical Functions, Chapter 9, Dover Publications, New York, 1972). *Rev. Cub. Física vol.24, No. 2 (2007) p.148-153 ISSN: 0253-9268. Original paper*

Revista Cubana de Física

Calle I No. 302 e/ 15 y 17 Vedado, La Habana. www.fisica.uh.cu/biblioteca/revcubfi/index.htm

Ondas cinemáticas regulares por piezas: obtención de las cadenas de Maslov.

José R. Talavera Hurtado

Facultad de Matemática, Universidad de La Habana, Cuba; talavera@matcom.uh.cu

Recibido el 15/7/2007. Aprobado en versión final el 6/12/2007

Sumario. Se aplica el método de las cadenas de Maslov al estudio de las ondas cinemáticas suaves por piezas. Para cada intervalo temporal estructurado y cada trayectoria singular asociada al mismo, la solución física presenta una pieza suave superior y otra inferior. El método presupone que ellas admiten desarrollos en serie de potencias centrados en tal trayectoria, pudiendo así ser prolongadas hacia la otra parte de la misma. La diferencia (función salto) entre las piezas matemáticamente prolongadas -de la solución física- admite entonces un desarrollo en serie similar. Imponiendo la forma diferencial de la ley de conservación -a ambos lados de tal trayectoria – y la condición de salto de Hugoniot; se obtienen las condiciones de cadena de Maslov, en una forma preliminar no standard. Ellas conforman un conjunto de infinitas ecuaciones diferenciales con infinitas funciones incógnitas: la trayectoria singular y los coeficientes de los desarrollo de las función salto. Estas relaciones nos ayudan a resolver la indeterminación que se presenta en la condición de Hugoniot cuando el orden de ruptura no es nulo. Las condiciones de cadena de Maslov se rescriben entonces en forma equivalente pero standard.

Abstract. The Maslov chains method is applied to the study of smooth by pieces kinematics waves. For any structured time interval and any associated singular path, we have an upper and a lower (physically meaningful) smooth piece of the solution. The method presupposed that they admit power series expansions centered at the singular path; in consequence, both pieces of the physical solution can be -mathematically- continued to the other side of that path. Then, the difference (jump function) between these mathematically extended pieces has a similar expansion. By imposing the differential form of the conservation law -at both sides of the singular path- and the Hugoniot jump condition, the Maslov chain conditions (in a preliminary -non standard- form) are obtained. They are a set of infinitely many differential equations with infinitely many unknowns: the singular path and the coefficients of the expansions of the two associated smooth pieces. Recursive relations involving the coefficients of the expansion of the jump function are also derived. These relations help us to resolve the indetermination who is present in the Hugoniot jump condition when the rupture order is not cero. The Maslov chains are then rewritten in an equivalent but standard form.

Palabras clave. Leyes de conservación dinámica fluidos 47.10.ab, Kinematics deformation (rheology) 83.10.Bb, Optical Ray Tracing 42.15.Dp, Perturbation theory applied to continuum mechanics 46.15.Ff.

1 Introducción

Las ondas cinemáticas suaves por piezas¹ son de gran interés en física e ingeniería² y pueden -en principioestudiarse con el auxilio de diversas técnicas matemáticas¹⁻⁴. El enfoque básico consiste en construir dichas soluciones generalizadas¹ (clásicas) auxiliándose del método de las características y de las condiciones de salto de Hugoniot^{1, 2}. El estudio de ejemplos concretos muestra, no obstante, que en muchos casos se necesita apelar a consideraciones adicionales² que pueden ser de carácter tanto geométrico como analítico, o bien, de naturaleza física.

Los desarrollos (formales) en series³ han aportado una herramienta analítica la cual, más allá de su probada eficacia o potencia, debe considerarse igualmente básica por su capacidad para iluminar diversos aspectos que son de interés esencial. Aplicando dichos desarrollos en serie, estudiaremos las soluciones suaves por piezas para una clase bastante amplia de leyes de conservación escalares: aquellas donde el flujo es una función (real) entera de la densidad.

El eje temporal, o la parte del mismo que sea de interés, puede subdividirse¹ en intervalos temporales estructurados I con los cuales se conforman bandas disjuntas y rampantes $I \times \mathbb{R}_x$, las que a su vez se subdividen en regiones (donde existen soluciones suaves clásicas) delimitadas por trayectorias singulares. Eligiendo un intervalo temporal estructurado I y -en este- una trayectoria singular $x = \chi(t)$; tenemos las llamadas¹ regiones de suavidad superior S_{χ}^+ e inferior S_{χ}^- y las correspondientes "piezas suaves" $\rho^+(t,x) \ge \rho^-(t,x)$ de la densidad, que pueden prolongarse suavemente^{1, 5} desde el interior de la correspondiente región de suavidad- hasta la trayectoria singular $x = \chi(t)$.

La técnica de las cadenas de Maslov³ introduce una hipótesis de trabajo adicional: en nuestro caso debemos suponer que cada pieza suave de la densidad - $\rho^+(t,x) \ge \rho^-(t,x)$ - puede prolongarse hacia la otra parte de la trayectoria singular $x = \chi(t)$ mediante un desarrollo en potencias de $x - \chi(t)$. Dichos desarrollos resultan válidos, en determinadas vecindades (fajas) en derredor de la trayectoria singular.

Además, se trata de desarrollos de carácter formal con los cuales operamos de modo "natural". Conforme a la metodología más usual de la física-matemática, se postergan las justificaciones exhaustivas para el momento en que se halla resuelto un problema (o una clase de problemas) de forma acabada. En nuestro caso esto es particularmente necesario pues, en dependencia del problema concreto, los desarrollos en serie pueden resultar de distinta naturaleza: convergentes (en el sentido usual), o bien asintóticos, por ejemplo. De hecho, utilizamos el término de "solución regular por piezas" para referirnos a las soluciones suaves por piezas que se avienen a esta técnica de trabajo.

Las condiciones de cadena se obtienen (como condiciones necesarias) al imponer que los desarrollos propuestos satisfagan la ley de conservación en forma diferencial –a cada lado de la trayectoria singular, donde los valores del desarrollo en serie de la correspondiente pieza suave tienen sentido físico - y la condición de Hugoniot. Dichas condiciones de cadena conforman un sistema de infinitas ecuaciones diferenciales con infinitas funciones incógnitas: la trayectoria singular y los coeficientes de ambos desarrollos en serie.

De forma directa, las ecuaciones aparecen en forma estándar tan solo para ondas de choque; posiblemente esta es la causa de que las cadenas de Maslov prácticamente no se hallan empleado para el estudio de rupturas de orden superior¹. En el presente trabajo, demostraremos - después de algunos desarrollos y análisis- que su aplicación es también posible en tales casos.

Las prolongaciones mediante series de las "piezas suaves de la solución" hacia la otra parte de la trayectoria singular, facilitan estudiar el salto que experimenta la densidad al cruzar dicha trayectoria, pues permiten considerar la función $\rho^{\pm}(t,x) = \rho^{+}(t,x) - \rho^{-}(t,x)$ que resulta definida - mediante un desarrollo en serie- en toda una vecindad (faja) que cubre la trayectoria de la singularidad.

Al encontrar las relaciones recursivas -a las que también podemos referirnos como condiciones de cadenapara los coeficientes del desarrollo en serie de $\rho^{\pm}(t,x)$, se abre el camino para resolver la indeterminación que aparece en la condición de Hugoniot. Con esto, dicha condición -y con ella todo el sistema de condiciones de cadena- se puede escribir en forma standard con toda generalidad.

2 Desarrollos en serie

Consideraremos flujos que admitan desarrollos en serie del tipo:

$$\Phi(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \rho^n \quad (\rho \in \mathbb{R})$$
(1)

limitando así nuestro estudio al caso en que los flujos sean funciones reales enteras de la densidad.

En el caso de las ondas cinemáticas suaves por piezas¹ el eje temporal "t" -o bien, la parte del mismo que nos interese para nuestro estudio, usualmente un intervalopuede particionarse en intervalos (abiertos) temporales estructurados¹. Concentremos nuestra atención en cierto intervalo temporal estructurado I y cierta trayectoria singular $x = \chi(t)$ ($t \in I$). En cada una de las regiones de suavidad¹ superior e inferior, S_{χ}^+ y S_{χ}^- , la densidad $\rho(t, x)$ es una solución clásica suave y las restricciones de $\rho(t, x)$ a S_{χ}^+ y S_{χ}^- (respectivamente) pueden prolongarse de forma suave^{1,5} desde el interior de dichas regiones hasta la curva $x = \chi(t)$ ($t \in I$); obteniendo así las funciones $\rho^+(t, x)$ y $\rho^-(t, x)$, de forma que:

$$\frac{\partial \rho^{+}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \Phi(\rho^{+}) = 0; \quad (t, x) \in S_{\chi}^{+}$$
(2)

$$\frac{\partial \rho^{-}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \Phi(\rho^{-}) = 0 ; \quad (t, x) \in S_{\chi}^{-}$$
(3)

En lo que sigue supondremos que, para cada $t \in I$, resulta válido el desarrollo:

$$\rho^{+}(t,x) = \sum_{s=0}^{\infty} \rho_{s}^{+}(t) [x - \chi(t)]^{s}$$
(4)

para $|x - \chi(t)| < \varepsilon^+(t)$ donde $\varepsilon^+(t) > 0$ ($t \in I$). Los coeficientes del desarrollo (4) vienen dados por:

$$\rho_s^+(t) = \frac{1}{s!} \frac{\partial^s \rho^+}{\partial x^s}(t, \chi(t)) = \frac{1}{s!} \frac{\partial^s \rho}{\partial x^s}(t, \chi(t) + 0)$$
(5)

Similarmente, supondremos que para cada $t \in I$:

$$\rho^{-}(t,x) = \sum_{s=0}^{\infty} \rho_{s}^{-}(t) \left[x - \chi(t) \right]^{s}$$
(6)

para $|x - \chi(t)| < \varepsilon^{-}(t)$ donde $\varepsilon^{-}(t) > 0$ ($t \in I$). Los coeficientes del desarrollo (6) vienen dados por:

$$\rho_s^{-}(t) = \frac{1}{s!} \frac{\partial^s \rho^{-}}{\partial x^s}(t, \chi(t)) = \frac{1}{s!} \frac{\partial^s \rho}{\partial x^s}(t, \chi(t) - 0)$$
(7)

Debe tenerse presente que las funciones $\rho^+(t,x)$ y $\rho^-(t,x)$, dadas por los desarrollos en serie (4) y (6), son auxiliares matemáticos cómodos, que solo se corresponden con los valores físicos reales de la densidad $\rho = \rho(t,x)$ en las regiones $S^+_{\chi} \cap \{|x-\chi(t)| < \varepsilon^+(t)\}$ y $S^-_{\chi} \cap \{|x-\chi(t)| < \varepsilon^-(t)\}$ respectivamente. Los desarrollos (4) y (6) tienen carácter formal y operaremos con ellos de modo "natural".

En lo que sigue sobreentenderemos que $\rho^+(t,x)$ y $\rho^-(t,x)$ provienen de los desarrollos (4) y (6), por ello la información que nos dan las ecuaciones (2) y (3) - directamente - resulta ser:

$$\frac{\partial \rho^{+}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \Phi(\rho^{+}) = 0; S_{\chi}^{+} \cap \left\{ \left| x - \chi(t) \right| < \varepsilon^{+}(t) \right\}$$
(8)

$$\frac{\partial \rho^{-}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \Phi(\rho^{-}) = 0; S_{\chi}^{-} \cap \left\{ \left| x - \chi(t) \right| < \varepsilon^{-}(t) \right\}$$
(9)

Por su parte, la condición de Hugoniot^{1, 2} puede escribirse en la forma:

$$\begin{bmatrix} \rho^+(t,\chi(t)) - \rho^-(t,\chi(t)) \end{bmatrix}^{\bullet}_{\chi(t)} =$$

$$= \Phi[\rho^+(t,\chi(t))] - \Phi[\rho^-(t,\chi(t))] \quad (t \in I)$$
(10)

3 Condiciones de cadena: forma preliminar no standard

Usando el desarrollo (1) en la ecuación (8):

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho^+(t,x) + \frac{\partial}{\partial x}\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \left[\rho^+(t,x)\right]^n = 0$$

La suma comienza con n = 1 pues $\frac{\partial}{\partial x} \Phi(0) = 0$. Sustitu-

yendo (4) obtenemos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{s=0}^{\infty} \rho_s^+(t) [x - \chi(t)]^s + \frac{\partial}{\partial x} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \left\{ \sum_{s=0}^{\infty} \rho_s^+(t) [x - \chi(t)]^s \right\}^n = 0$$

Desarrollando la potencia de orden n de la serie:

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{s=0}^{\infty} \rho_s^+(t) [x - \chi(t)]^s + \frac{\partial}{\partial x} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{|m|=s} \prod_{i=1}^n \rho_{m_i}^+(t) [x - \chi(t)]^s = 0$$

Aquí se suma para $|m| = m_1 + \dots + m_n = s$ donde $0 \le m_i \le s$ para $i = 1, \dots, n$. Derivando dentro de las series:

$$\sum_{s=0}^{\infty} \left\{ \frac{d\rho_s^+(t)}{dt} [x - \chi(t)]^s - s \frac{d\chi(t)}{dt} \rho_s^+(t) [x - \chi(t)]^{s-1} \right\} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \sum_{s=0}^{\infty} s \sum_{|m|=s} \prod_{i=1}^n \rho_{m_i}^+(t) [x - \chi(t)]^{s-1} = 0$$

Acomodando los índices (mudos) de suma:

$$\sum_{s=0}^{\infty} \left\{ \frac{d\rho_{s}^{+}(t)}{dt} - (s+1)\frac{d\chi(t)}{dt}\rho_{s+1}^{+}(t) + (s+1) \times \right.$$

$$\times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \sum_{|m|=s+1} \prod_{i=1}^{n} \rho_{m_{i}}^{+}(t) \left. \right\} \left[x - \chi(t) \right]^{s} = 0$$
("8")

Para cada $t \in I$, la serie anterior se anula, de conformidad con (8), para todo valor de x en el rango o intervalo tal que $(t,x) \in S_{\mathcal{X}}^+ \cap \{ |x - \mathcal{X}(t)| < \varepsilon^+(t) \}$. Por ello sus coeficientes tienen que ser nulos $(t \in I)$:

$$\frac{d\rho_s^+(t)}{dt} = (s+1)\frac{d\chi(t)}{dt}\rho_{s+1}^+(t) + -(s+1)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!}\sum_{|m|=s+1}\prod_{i=1}^{n}\rho_{m_i}^+(t)$$

En el rango $s = 0, 1 \cdots, +\infty$. Desplegando el producto:

$$\frac{d\rho_s^+(t)}{dt} = (s+1)\frac{d\chi(t)}{dt}\rho_{s+1}^+(t) + -(s+1)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!}\sum_{|m|=s+1}\rho_{m_1}^+(t)\cdots\rho_{m_n}^+(t)$$
(11)

En forma completamente análoga se obtiene que, también para el rango $s = 0, 1..., +\infty$ ($t \in I$):

$$\frac{d\rho_{s}^{-}(t)}{dt} = (s+1)\frac{d\chi(t)}{dt}\rho_{s+1}^{-}(t) + -(s+1)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!}\sum_{|m|=s+1}\rho_{m_{1}}^{-}(t)\cdots\rho_{m_{n}}^{-}(t)$$
(12)

La condición de Hugoniot (10) puede expresarse equivalentemente, usando (1), (4) y (6), como:

$$[\rho_0^+(t) - \rho_0^-(t)] \chi(t) =$$

= $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \{ [\rho_0^+(t)]^n - [\rho_0^-(t)]^n \} \quad (t \in I)$

Desarrollando la diferencia de potencias y agrupando, podemos escribirla como $(t \in I)$:

$$[\rho_{0}^{+}(t) - \rho_{0}^{-}(t)] \times \begin{cases} \bullet \\ \chi(t) + \\ -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \sum_{i=0}^{n-1} [\rho_{0}^{+}(t)]^{n-1-i} [\rho_{0}^{-}(t)]^{i} \end{cases} = 0$$
(13)

CONCLUSIÓN I: Las relaciones (11), (12) y (13) son ya, las condiciones de cadena de Hugoniot-Maslov (en forma preliminar no standard).

No se presentan en forma standard debido a que en

(13) la derivada $\chi(t)$ no aparece despejada. Para el caso particular en que la trayectoria singular considerada $x = \chi(t)$ ($t \in I$) sea un frente de onda de choque – orden de ruptura nulo¹ - tendremos que para todo $t \in I$:

$$\rho_0^+(t) - \rho_0^-(t) = \rho^+(t, \chi(t)) - \rho^-(t, \chi(t)) \neq 0$$

En este caso la derivada $\chi(t)$ puede despejarse fácilmente de (13) y las condiciones de cadena quedan

después de sustituir la expresión resultante para $\chi(t)$ en (11) y (12)- en forma standard.

Pero nuestro propósito (ondas cinemáticas regulares por piezas) es bastante más amplio: incluye la posibilidad de trayectorias singulares donde existan puntos con orden de ruptura¹ no nulo. Para poder obtener las condiciones de cadena en forma standard en el caso general, necesitamos de algunos desarrollos y análisis previos.

4 Relaciones recursivas para el salto de la solución al cruzar una trayectoria singular

En la sección anterior se obtuvieron las condiciones de cadena (11), (12) y (13) partiendo de los desarrollos en serie (1), (4) y (6) y de las ecuaciones (8), (9) y (10). Concretamente, haciendo uso de (1) y (4), la ecuación (8) toma la forma ("8") de un desarrollo en potencias de $x - \chi(t)$ que resulta nulo en el rango de validez común a (4) y (8). Para cada $t \in I$ fijo, la serie obtenida -el miembro izquierdo de ("8")- se anula entonces en todo un intervalo –no vacío- de variación de x. Por tanto dicha serie tiene que ser nula en todo su rango de validez (moviéndose x con t fijo). De aquí se deduce sin dificultad que las funciones $\rho^+(t,x) = \gamma^-(t,x)$, dadas por los desarrollos en serie (4) y (6), satisfacen ecuaciones análogas a (8) y (9) en todo el rango de validez de los desarrollos en serie (4) y (6):

$$\frac{\partial \rho^{+}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \Phi(\rho^{+}) = 0; \quad \{t \in I; |x - \chi(t)| < \varepsilon^{+}(t)\}$$
(14)

- 1

$$\frac{\partial \rho^{-}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \Phi(\rho^{-}) = 0; \quad \{t \in I; |x - \chi(t)| < \varepsilon^{-}(t)\} \quad (15)$$

Restando tendremos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho^+ - \rho^- \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left[\Phi(\rho^+) - \Phi(\rho^-) \right] = 0$$

Que resulta válida para $\{t \in I; |x - \chi(t)| < \varepsilon(t)\}$ donde

 $\mathcal{E}(t) = \min{\{\mathcal{E}^+(t), \mathcal{E}^-(t)\}} > 0$ ($t \in I$). Usando el desarrollo (1) en la ecuación anterior:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho^+ - \rho^- \right) + \frac{\partial}{\partial x} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \left[\left(\rho^+ \right)^n - \left(\rho^- \right)^n \right] = 0$$

Factorizando la diferencia de potencias:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho^{+} - \rho^{-} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\rho^{+} - \rho^{-} \right) \times \right] \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \sum_{i=0}^{n-1} \left(\rho^{+} \right)^{n-1-i} \left(\rho^{-} \right)^{i} = 0$$
(16)

En la región $\{t \in I; |x - \chi(t)| < \varepsilon(t)\}$ está definida la función diferencia:

$$\rho^{\pm}(t,x) = \rho^{+}(t,x) - \rho^{-}(t,x)$$
(17)

cuyo desarrollo en serie resulta inmediato:

$$\rho^{\pm}(t,x) = \sum_{s=0}^{\infty} \rho_{s}^{\pm}(t) [x - \chi(t)]^{s}$$

$$\rho_{s}^{\pm}(t) = \rho_{s}^{+}(t) - \rho_{s}^{-}(t)$$
(18)

Introduciremos también la función auxiliar: F(t,x) =

$$=\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \sum_{i=0}^{n-1} [\rho^+(t,x)]^{n-1-i} [\rho^-(t,x)]^i$$
(19)

Cuyo desarrollo en serie es:

$$F(t,x) = \sum_{s=0}^{\infty} F_s(t) [x - \chi(t)]^s$$
(20)

Obsérvese que en particular:

$$F_{0}(t) = F(t, \chi(t)) =$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \sum_{i=0}^{n-1} [\rho_{0}^{+}(t)]^{n-1-i} [\rho_{0}^{-}(t)]^{i}$$
(21)

De (17) y (19) vemos que (16) puede escribirse:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho^{\pm}(t,x) + \frac{\partial}{\partial x}\left(\rho^{\pm}(t,x)F(t,x)\right) = 0$$

O bien, usando los desarrollos (18) y (20):

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{s=0}^{\infty} \rho_s^{\pm}(t) [x - \chi(t)]^s + \\ + \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_{s=0}^{\infty} \rho_s^{\pm}(t) [x - \chi(t)]^s \sum_{s=0}^{\infty} F_s(t) [x - \chi(t)]^s \right) = 0$$

Derivando respecto al tiempo dentro de la primera serie y efectuando el producto de series indicado dentro del paréntesis precedido por el operador $\partial/\partial x$:

$$\sum_{s=0}^{\infty} \left\{ \frac{d\rho_s^{\pm}(t)}{dt} \left[x - \chi(t) \right]^s - s \frac{d\chi(t)}{dt} \rho_s^{\pm}(t) \left[x - \chi(t) \right]^{s-1} \right\} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_{s=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{s} \rho_{s-j}^{\pm}(t) F_j(t) \left[x - \chi(t) \right]^s \right) = 0$$

Derivando respecto a la variable espacial x dentro de la segunda serie:

$$\sum_{s=0}^{\infty} \left\{ \frac{d\rho_s^{\pm}(t)}{dt} [x - \chi(t)]^s - s \frac{d\chi(t)}{dt} \rho_s^{\pm}(t) [x - \chi(t)]^{s-1} \right\} + \left\{ \sum_{s=0}^{\infty} s \sum_{j=0}^{s} \rho_{s-j}^{\pm}(t) F_j(t) [x - \chi(t)]^{s-1} \right\} = 0$$

Luego, acomodando los índices (mudos) de suma y arreglando:

$$\sum_{s=0}^{\infty} \left\{ \frac{d\rho_s^{\pm}(t)}{dt} - (s+1) \frac{d\chi(t)}{dt} \rho_{s+1}^{\pm}(t) + (s+1) \sum_{j=0}^{s+1} \rho_{s+1-j}^{\pm}(t) F_j(t) \right\} [x - \chi(t)]^s = 0$$

La igualdad anterior es válida en la región $\{t \in I; |x - \chi(t)| < \varepsilon(t)\}$. Luego todos los coeficientes del desarrollo del miembro izquierdo tienen que anularse; es decir $(t \in I; s = 0, 1, \dots, +\infty)$:

$$\frac{d\rho_s^{\pm}(t)}{dt} = (s+1)\frac{d\chi(t)}{dt}\rho_{s+1}^{\pm}(t) + -(s+1)\sum_{j=0}^{s+1}\rho_{s+1-j}^{\pm}(t)F_j(t)$$
(22)

Teniendo en cuenta (13) y (18b):

$$\rho_0^{\pm}(t) \left\{ \chi(t) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \sum_{i=0}^{n-1} [\rho_0^+(t)]^{n-1-i} [\rho_0^-(t)]^i \right\} = 0$$

Lo cual, recordando (21) puede escribirse en forma más breve como:

$$\rho_0^{\pm}(t) \left\{ \chi(t) - F_0(t) \right\} = 0$$
 (23)

CONCLUSIÓN II: Las condiciones (22) y (23) son relaciones recursivas de interés que involucran a los coeficientes de la función diferencia:

$$\rho^{\pm}(t,x) = \rho^{+}(t,x) - \rho^{-}(t,x)$$

5 Condiciones de cadena: forma general standard

Supongamos – para llegar a un absurdo – que para cierto $t_0 \in I$:

•
$$\chi(t_0) - F_0(t_0) \neq 0$$

Entonces existe $\tau > 0$ tal que

$$\chi(t) - F_0(t) \neq 0$$
; $\forall t \in (t_0 - \tau, t_0 + \tau)$

De (23) se deduce entonces que

$$\rho_0^{\pm}(t) = 0 \; ; \; \forall \; t \in (t_0 - \tau, t_0 + \tau)$$

Tomando s = 0 en (22) obtenemos

$$\rho_1^{\pm}(t)[\frac{d\chi(t)}{dt} - F_0(t)] = 0 \; ; \; \forall \; t \in (t_0 - \tau, t_0 + \tau)$$

Luego

$$\rho_1^{\pm}(t) = 0; \ \forall \ t \in (t_0 - \tau, t_0 + \tau)$$

Tomando
$$s = 1$$
 en (22) obtenemos

$$0 = \left[\frac{d\chi(t)}{dt} - F_0(t)\right]\rho_2^{\pm}(t) \; ; \; \forall \; t \in (t_0 - \tau, t_0 + \tau)$$

Luego

$$\rho_2^{\pm}(t) = 0 \; ; \; \forall \; t \in (t_0 - \tau, t_0 + \tau)$$

Continuando así vemos que:

•

 $\rho_s^{\pm}(t) = 0$; $\forall t \in (t_0 - \tau, t_0 + \tau)$; $s = 0, 1, \dots, +\infty$ O bien:

$$\rho_{s}^{+}(t) = \rho_{s}^{-}(t) \; ; \forall t \in (t_{0} - \tau, t_{0} + \tau) \; ; \; s = 0, 1, \cdots, +\infty$$

En particular $\rho_s^+(t_0) = \rho_s^-(t_0)$ ($s = 0, 1, \dots, +\infty$). De donde, por (5) y (7):

$$\frac{\partial^{s} \rho}{\partial x^{s}}(t_{0}, \chi(t_{0}) + 0) = \frac{\partial^{s} \rho}{\partial x^{s}}(t_{0}, \chi(t_{0}) - 0)$$

para $s = 0, \dots, +\infty$. Hemos llegado a una contradicción pues entonces el perfil $\rho(t_0, x)$ no posee orden de ruptura finito en el punto singular $x = \chi(t_0)$. Esto demuestra que:

$$\chi(t) - F_0(t) \equiv 0 \ (t \in I)$$
 (24)

Sustituyendo (19) y recordando (9) y (10), las condiciones de Maslov quedan en forma standard $(t \in I)$:

$$\chi(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \sum_{i=0}^{n-1} [\rho_0^+(t)]^{n-1-i} [\rho_0^-(t)]^i$$
(25)

$$\frac{d\rho_{s}^{+}(t)}{dt} = (s+1)\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \times \left\{ \rho_{s+1}^{+}(t) \sum_{i=0}^{n-1} [\rho_{0}^{+}(t)]^{n-1-i} [\rho_{0}^{-}(t)]^{i} - \sum_{|m|=s+1} \rho_{m_{1}}^{+}(t) \cdots \rho_{m_{n}}^{+}(t) \right\}$$
(26)

$$\frac{d\rho_{s}^{-}(t)}{dt} = (s+1)\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \times \left\{ \rho_{s+1}^{-}(t) \sum_{i=0}^{n-1} [\rho_{0}^{+}(t)]^{n-1-i} [\rho_{0}^{-}(t)]^{i} - \sum_{|m|=s+1} \rho_{m_{1}}^{-}(t) \cdots \rho_{m_{n}}^{-}(t) \right\}$$

$$(27)$$

CONCLUSIÓN III: Las condiciones de cadena de Maslov -para el caso de ondas cinemáticas regulares a piezas, cualquiera sea el intervalo temporal estructurado que se elija, y cualquiera sea –dentro del mismo- la trayectoria singular $x = \chi(t)$ que se considere - se pueden escribir en la forma standard (25), (26) y (27).

6 Conclusiones

Las ondas cinemáticas suaves por piezas¹ -como soluciones generalizadas de leyes de conservación escalarespueden estudiarse conjugando el método clásico de las características y las condiciones de salto de Hugoniot^{1, 2}. Para el caso de las ondas de choque también se ha aplicado el método de cadenas de Maslov, que resulta muy llamativo por su potencia para encarar problemas de mayor complejidad analítica^{3, 6, 7}. La finalidad de nuestro trabajo consiste en extender la aplicabilidad del método de las cadenas al estudio de ondas cinemáticas regulares por piezas en general.

El método que estudiamos se apoya en una hipótesis de trabajo natural: dadas dos piezas suaves de la solución física (separadas entre si por una trayectoria singular) se supone que cada una de ellas puede prolongarse (hacia la otra parte de tal curva) mediante un desarrollo en serie de potencias centrado en la misma.

Por su parte, las condiciones de cadena no son más que la expresión –en términos de los coeficientes de las series- de la ley de conservación en forma diferencial -a cada lado de la trayectoria singular, donde el desarrollo en serie de la correspondiente pieza suave tiene sentido físico - y la condición de Hugoniot. De forma directa, las cadenas de Maslov aparecen en forma estándar tan solo para ondas de choque; en el caso de rupturas de orden positivo la condición de Hugoniot se nos presenta indeterminada.

Para cumplir nuestro propósito, hemos considerado la diferencia (función salto) entre las piezas de la solución física -matemáticamente prolongadas- notando que se trata de una función suave que admite igualmente ser desarrollada en tal tipo de serie. Así, conjuntamente con las condiciones de cadena, hemos hallado relaciones recursivas que involucran a los coeficientes de la función salto. Debe observarse que para lograr tales relaciones recursivas se necesita usar no solo la condición de Hugoniot, sino también las leves de conservación en forma diferencial y las prolongaciones de las piezas suaves mediante desarrollos en serie. A su vez, tales relaciones recursivas son las que nos ayudan a (mediante un razonamiento recursivo y por reducción al absurdo) "resolver la indeterminación"que presenta la condición de cadena de Hugoniot en el caso de rupturas de orden no nulo (finito) y expresar en forma standard las condiciones de cadena con toda generalidad.

El resultado alcanzado no es más que el primer paso para poder aplicar el método de Maslov al estudio de las ondas cinemáticas suaves por piezas. Es natural no obstante esperar que, la forma standard general que hemos hallado para las condiciones de cadena, nos facilite tanto su estudio analítico como su aplicación numérica mediante el truncamiento de las cadenas y las series^{6,7}.

La hipótesis de trabajo sobre la prolongación de las piezas suaves, solo puede justificarse una vez que se haya resuelto un problema concreto en detalles. La misma es característica del método y –según la experiencia del autor- está presente también (aunque algo más "oculta"en el formalismo matemático) cuando estos problemas se encaran con el auxilio de las funciones generalizadas⁵. De hecho, utilizamos el término de "solución regular por piezas" para referirnos a las soluciones suaves por piezas que se avienen a tal hipótesis.

Referencias

1. J. R. Talavera, Ondas cinemáticas suaves por piezas: condiciones de Hugoniot (Rev. Cubana de Física, 2007)

2. G. B. Whitham, Linear and Non linear Waves (John Wiley & Sons, 1974).

3. V. P. Maslov, Propagation of a shock wave in a non viscous isentropic gas (VINITI, 199-271, 1977).

4. Yu. V. Egorov, A contribution to the theory of generalized functions (Russian Math Surveys, 1-49, 1990).

5. A. E. Taylor, W.R. Mann, Advanced Calculus (Xerox, 1972).

6. V. G. Danilov, G. A. Omelyanov, Truncation of a chain Hugoniot – type conditions and its justification for the Hopf equation (Preprint ESI 502, Vienna, E. Schrödinger Inst. for Math Phys, 1997)

7. R. Ravindran, P. Prasad, A New Theory of Shock Dynamics I and II (Applied Math Letters, Vol. 3, 1990).

Rev. Cub. Física vol.24 No. 2 (2007) p.154-160 ISSN: 0253-9268. Original paper

Revista Cubana de Física

Calle I No. 302 e/ 15 y 17 Vedado, La Habana. www.fisica.uh.cu/biblioteca/revcubfi/index.htm

Ondas cinemáticas suaves por piezas: condiciones de Hugoniot

José R. Talavera Hurtado

Facultad de Matemática, Universidad de La Habana, Cuba; talavera@matcom.uh.cu

Recibido el 1/06/07. Aprobado en versión final el 15/1/08.

Sumario. Se considera el problema de la propagación unidimensional de cierto tipo de "material" conservativo. Realizando un balance de material obtenemos la formulación integral de la ley de conservación. Para las regiones donde la densidad y el flujo son suaves se demuestra la equivalencia de la ecuación de continuidad y la ley de conservación integral. Las ondas cinemáticas se caracterizan por ser el flujo una función dada de la densidad; en este caso la ecuación de continuidad toma la forma de una ley de conservación (diferencial). Se analizan en detalle las peculiaridades de las líneas características. Se explica el concepto de solución generalizada clásica. Se proponen algunas definiciones: perfiles regulares a trozos, puntos singulares, orden de la ruptura de un perfil dado en un punto singular del mismo, trayectorias singulares, intervalos temporales estructurados, regiones de suavidad superior e inferior asociadas a una trayectoria singular en un intervalo estructurado, y soluciones suaves por piezas. Usando la formulación integral de la ley de conservación, se presenta una demostración rigurosa de las condiciones de salto de Hugoniot. Para flujos cuadráticos y cúbicos, se dilucida la posibilidad de que aparezcan ondas de choque, partiendo de condiciones iniciales suaves.

Abstract. The problem of one-dimensional propagation of some kind of conservative "material" is considered. By making a material balance, the integral formulation of the conservation law is obtained. For regions where the density and the flux are smooth, the equivalence between the continuity equation and the integral form of the conservation law is proved. Kinematics waves are characterized by the fact that the flux is a known function of the density; in this case the continuity equation takes the form of a (differential) conservation law. The particularities of the characteristics lines are analyzed in details. The classical concept of generalized solution is explained. Some new definitions are proposed: regular by sections profiles, singular points, the rupture order associated to a singular point in a given profile, singular paths, structured time intervals, higher and lower –for a singular path along a structured time interval- regions of smoothness, and smooth by pieces solutions . As a consequence of the integral formulation of the conservation law, a rigorous proof of the Hugoniot jump conditions is provided. For quadratic and cubic fluxes, the formation of shock waves (starting with smooth initial conditions) is elucidated.

Palabras clave. Leyes de conservación dinámica fluidos 47.10.ab, Kinematics deformation (rheology) 83.10.Bb, Optical Ray Tracing 42.15.Dp, Distribution theory 02.50.Ng.

1 Introducción

Como punto de partida, en el presente trabajo se considera un modelo físico muy sencillo: la propagación unidimensional de un "material"cuya distribución espacial evoluciona con el tiempo, en ausencia de fuentes o sumideros para el mismo ("material" conservativo). Este modelo es de muy fácil visualización y, simultáneamente, puede traducirse a situaciones muy diversas que guardan una completa analogía físico-matemática con el

mismo.

Al efectuar el balance¹ de dicho material, para cierto segmento del eje espacial considerado, y cierto lapso temporal, obtenemos una relación integral que expresa justamente la ausencia de fuentes o sumideros para tal material, es decir, la forma integral de la ley de conservación. Por razones estéticas y de comodidad matemática, la relación integral obtenida la expresamos, en forma equivalente, como la anulación de cierta integral curvilínea, que involucra a la densidad y al flujo, sobre toda

trayectoria rectangular del plano (t, x) con lados paralelos a tales ejes. En todo caso, hay un concepto que debe subrayarse: la ley de conservación física se formula matemáticamente por medio de una relación integral.

Para las regiones del plano (t, x) donde la densidad ρ y el flujo ϕ sean funciones suaves de dichas variables, la ley de conservación puede escribirse, en forma equivalente mediante una relación diferencial: la ecuación de continuidad. Ella involucra dos funciones que son, en principio, incógnitas: la densidad y el flujo.

Esta situación nos recuerda a la mecánica y la electrodinámica de los medios continuos; en ambos casos las ecuaciones diferenciales fundamentales deben ser complementadas o "cerradas" con relaciones adicionales que concreten la situación física: ecuaciones de estado, leyes constitutivas, etc.

Regresando a nuestra ecuación de continuidad escalar, supongamos que el "material que se conserva" es la energía calorífica. En este caso podemos emplear como información adicional, por ejemplo, la ley fundamental de la calorimetría y la ley de Fourier. De proceder así, dicha ecuación de continuidad deviene en la ecuación clásica de propagación del calor.

Pero nuestro propósito actual se centra en las llamadas <u>ondas cinemáticas</u>. Estas se caracterizan por ser el flujo una función conocida y suave de la densidad. En consecuencia, la ecuación de continuidad deviene en una EDP de primer orden cuasilineal y homogénea (no sin cierto abuso de lenguaje, se le llama ley de conservación) susceptible de ser estudiada, por ejemplo, mediante el método de las características². No obstante, en muchos casos de interés -quisiéramos decir en los de mayor interés- la solución no puede ser completada tan solo con la ayuda de las características.

Esto se debe a la existencia de ondas cinemáticas con perfiles no suaves e incluso discontinuos¹: ondas de choque, ondas de rarefacción o de compresión, ondas tipo N, etc. En estos casos hay que apelar necesariamente a la información adicional que nos brinda el principio de conservación en forma integral.

Por tanto, el estudio de las ondas cinemáticas no se reduce tan solo a buscar soluciones clásicas de EDP, sino a encontrar lo que suelen llamarse soluciones generalizadas (en el sentido clásico o si se prefiere físico) de las mismas. En cuanto a la información adicional que extraemos de la forma integral de la ley de conservación, el punto más importante es, con mucho, la llamada condición de Hugoniot¹.

En lo esencial, la condición de Hugoniot juega el papel de facilitar el "empalme con sentido físico" de las distintas "piezas suaves" que componen la solución. En el plano (t, x) aparecen como regla curvas o puntos en los que se pierde la suavidad pero que delimitan regiones donde hay soluciones suaves clásicas; la condición de Hugoniot suele permitirnos, por ejemplo, conocer el salto en los valores de la densidad justo al cruzar una de tales fronteras y así, continuar la solución hacia la otra región, construyendo el nuevo sistema de características.

Una vez analizadas las particularidades de las características para las EDP tipo ley de conservación escalar; conviene introducir una terminología apropiada para describir con mayor claridad los problemas globales asociados al estudio de las ondas cinemáticas. Para ello, damos las definiciones de: soluciones generalizadas clásicas, perfiles regulares (suaves) a trozos, puntos singulares, orden de ruptura de un perfil en un punto singular del mismo, trayectorias singulares (o sea, de los puntos singulares), intervalos temporales estructurados, regiones de suavidad por encima y por debajo de una trayectoria singular a lo largo de un intervalo temporal estructurado y, soluciones suaves por piezas. La utilidad de estas definiciones va bastante más allá de los límites del presente artículo.

Seguidamente, ofrecemos una demostración de corte clásico (parte de la forma integral de la ley de conservación) de las condiciones de Hugoniot, en forma exhaustiva y rigurosa (desafortunadamente, la demostración usual¹ no es completamente satisfactoria).

Este acento en el rigor matemático es de particular importancia en el presente pues, con la aparición de las teorías no lineales de funciones generalizadas^{3,4}, se aplican nuevos conceptos (muy naturales) sobre soluciones generalizadas débiles, a partir de los cuales también se puede llegar a la condición de Hugoniot (siguiendo esta línea de pensamiento, el autor ha logrado dos demostraciones independientes de la condición de Hugoniot). Las teorías no lineales de funciones generalizadas tienen un carácter (moderadamente) abstracto y, por ello, las demostraciones en este contexto quedan forzadas a encontrar su apoyo en la pureza lógica.

Ahora, nuestro propósito es unificador. Desde el punto de vista físico¹ el orden correcto es justamente el que seguimos en el presente artículo: a partir del principio de conservación, y mediante el balance de "material", se obtiene la expresión integral de la ley de conservación, y de aquí como corolarios siguen (de modo riguroso) tanto la ecuación de continuidad (EDP tipo ley de conservación) como la condición de Hugoniot. Desde el punto de vista de la teoría de funciones generalizadas se parte de la EDP (tipo ley de conservación) y, a través del concepto natural de solución débil, se llega igualmente a la condición de Hugoniot. Esto último es un éxito de la teoría más moderna, pero para nada un fracaso del punto de vista físico-matemático clásico. Simplemente, con la teoría no lineal de funciones generalizadas se llega al resultado correcto aunque por otro camino, algo más abstracto pero también natural.

Finalmente, pasamos a aclarar un punto de la literatura que llama la atención. Una de las cualidades más llamativas de las EDP no lineales, particularmente las del tipo ley de conservación, es la posibilidad de que aparezcan soluciones discontinuas de tipo onda de choque, partiendo de datos iniciales suaves. En la literatura esto se ejemplifica para flujos cúbicos² pero no para flujos cuadráticos; en la última sección explicamos el porque y el como.

2 Formulación integral de las leyes de conservación

Consideremos, a título de ejemplo, un material cuya distribución espacial evoluciona con el tiempo. Supondremos que no existen fuentes o sumideros para dicho material. Nos limitaremos al caso unidimensional, de forma que las magnitudes relevantes para describir el proceso sean, para cada instante de tiempo fijo, funciones de una sola variable espacial (eje x).

Sea $\rho = \rho(t, x)$ la densidad por unidad de longitud y $\phi = \phi(t, x)$ el flujo por unidad de tiempo. Realizando el balance de material en el intervalo $[x_1, x_2]$ entre los instantes t_1 y t_2 , obtenemos la condición:

$$\int_{x_1}^{x_2} \rho(t_2, x) dx - \int_{x_1}^{x_2} \rho(t_1, x) dx = \int_{t_1}^{t_2} \phi(t, x_1) dt - \int_{t_1}^{t_2} \phi(t, x_2) dt$$

que es válida cualesquiera sean x_1 , x_2 , t_1 y t_2 . Es fácil comprobar que tal condición se puede escribir en la forma equivalente:

$$\oint_{\partial R} \phi(t, x) dt - \rho(t, x) dx = 0 \tag{1}$$

válida para toda región rectangular $R = [t_1, t_2] \times [x_1, x_2]$.

La condición (1) expresa, en forma integral, la ley de conservación (ausencia de fuentes o sumideros para el material considerado).

3 Ecuación de continuidad

Supongamos que las funciones $\rho = \rho(t, x)$ y $\phi = \phi(t, x)$ son suaves en cierta región *S* del plano (t, x). Partiendo de (1) y aplicando el teorema de Green, obtenemos directamente que:

$$\iint_{R_{S}} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) dt dx = 0$$
⁽²⁾

para toda región rectangular R_S contenida, conjuntamente con su frontera, en el interior de la región S.

Pero entonces, el integrando de (2) tiene que anularse idénticamente en el interior de S. En efecto, si el integrando no fuese nulo en algún punto interior a S, bastaría construir un rectángulo con centro en tal punto y de lados suficientemente pequeños (de forma que el signo del integrando no varíe en el interior del rectángulo y que la clausura de tal región rectangular sea interior a S) para obtener una contradicción con (2). En conclusión:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0$$
 (en el interior de S) (3)

La ecuación (3) es conocida, particularmente en los textos de física, como ecuación de continuidad.

En las regiones donde la densidad y el flujo sean funciones suaves se puede demostrar el recíproco: partiendo de la ecuación de continuidad (3) y aplicando el teorema de Green, se llega a la ley de conservación en forma integral (1). Por ello, la ecuación de continuidad es la forma diferencial de la ley de conservación, válida para las regiones donde ρ y ϕ sean suaves.

En diversos problemas de interés ocurre en cambio que la densidad o el flujo no son suaves (incluso pueden ser discontinuos) en determinados arcos o puntos del plano (t, x). En tal caso la información que nos aporta (3) hay que complementarla con información adicional proveniente de (1). Pero en primer lugar, notemos que la ecuación de continuidad (3) es una relación diferencial donde aparecen dos funciones, la densidad y el flujo, que son, en general, incógnitas; por ello lo más urgente es "cerrar" el problema.

4 Ondas cinemáticas

Las ondas cinemáticas se caracterizan por ser el flujo una función conocida (suave) de la densidad:

$$\phi(t, x) = \Phi[\rho(t, x)] \tag{4}$$

En tal caso la ecuación de continuidad (3) toma el aspecto (ley de conservación en forma diferencial):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \Phi(\rho) = 0$$
 (5) o

bien, equivalentemente:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \Phi'(\rho)\frac{\partial \rho}{\partial x} = 0 \tag{6}$$

y, por su parte, la ley de conservación en forma integral (1) queda:

$$\oint_{\partial R} \Phi[\rho(t,x)]dt - \rho(t,x)dx = 0$$
(7)

5 Método de las características

Obsérvese que (6) es una EDP de primer orden cuasi lineal y homogénea. Por ello, en las regiones donde la densidad varía suavemente, resulta apropiado usar el método de las características. Las curvas características en el plano (t, x) satisfacen el sistema de EDO²:

$$\frac{dt}{1} = \frac{dx}{\Phi'(\rho)} = d\tau \tag{8}$$

y, sobre cada curva característica $\rho \equiv cte$, debido a que la EDP (6) es homogénea. De aquí sigue en forma inmediata que la característica que pasa por el punto (t_0, x_0) es simplemente la recta con pendiente $\Phi'(\rho(t_0, x_0))$, es decir, la recta:

$$x - x_0 = (t - t_0)\Phi'[\rho(t_0, x_0)]$$
(9) y

que, a lo largo de ella, la densidad tiene el valor constante:

$$\rho(t, x) \equiv \rho(t_0, x_0)$$
 (10) Es-

ta conclusión nos facilita resolver los problemas de Cauchy, asociados a la EDP (6). Partiendo, por ejemplo, de una condición inicial dada:

$$\rho(t_0, x) = \rho_0(x) \tag{11}$$

vemos que las características son las rectas:

$$z = s + (t - t_0)\Phi'[\rho_0(s)]$$
(12)

donde el parámetro *s* es el valor de *x* en el punto donde la característica corta a la recta $t = t_0$; como sabemos, en todo punto de una misma recta característica de la familia (12) la densidad se mantiene constante:

$$\rho(t,x) \equiv \rho_0(s) \tag{13}$$

En otras ocasiones aparecen problemas donde los valores de ρ se conocen sobre una cierta curva Γ del plano (t, x) que se expresa en forma paramétrica:

$$t = t_{\Gamma}(s); x = x_{\Gamma}(s) \tag{14}$$

donde el parámetro *s* varía en cierto rango, usualmente un intervalo, dado. En este caso se construyen las características que pasan por cada punto de Γ , es decir la familia de rectas:

$$x - x_{\Gamma}(s) = (t - t_{\Gamma}(s))\Phi'[\rho(t_{\Gamma}(s), x_{\Gamma}(s))]$$
(15)
sobre cada una de las cuales:

$$\rho(t, x) \equiv \rho(t_{\Gamma}(s), x_{\Gamma}(s)) \tag{16}$$

lo que permite hallar $\rho(t, x)$ en cierta región del plano (t, x).

No obstante, pueden presentarse dificultades que impidan construir por esta vía la solución para todo el plano (t, x), o bien, en toda la zona que nos interese. Las características pueden, por ejemplo, poseer una envolvente a un lado de la cual las conclusiones que se derivan de (9) y (10) – es decir, (12) y (13), o bien, (15) y (16) - no ofrezcan información sobre los valores de $\rho(t, x)$. También pueden aparecer regiones tales que, por cada uno de sus puntos pase más de una característica, lo que puede dar lugar a una solución multievaluada, físicamente sin sentido. Para el caso de datos iniciales discontinuos, pueden aparecer regiones por las que no pasen rectas características que puedan derivarse de los datos del problema de Cauchy, incluso en ausencia de envolventes.

Con todo, el método de las características es una herramienta que suele ser útil, sobre todo cuando se complementa adecuadamente con la información adicional que proporciona (como veremos después) la forma integral (7) de la ley de conservación.

6 Ondas cinemáticas suaves por piezas: terminología descriptiva

Resulta necesario, o al menos cómodo, emplear algunos términos o definiciones para facilitar la conceptuación y la visión geométrica de los distintos problemas que aparecen al estudiar las ondas cinemáticas. En particular, esta terminología se aplicará en la demostración de la condición de Hugoniot, que daremos en la sección siguiente.

En muchos casos de gran interés práctico son objeto de estudio ondas cinemáticas cuyos perfiles no son suaves: ondas de choque, ondas de rarefacción, ondas tipo N, etc. Como en estos casos, u otros similares, la función $\rho = \rho(t, x)$ no resulta suave en todo su dominio y por ello se hace imposible estudiarla tan solo con la ayuda de la ecuación de continuidad (6); necesitaremos emplear, adicionalmente, conclusiones que se derivan de la ley de conservación en su forma integral (7). Las soluciones así obtenidas suelen denominarse soluciones generalizadas, en el sentido clásico, de la ecuación (6). Con mayor generalidad, la función $\rho = \rho(t, x)$ se dice que es solución generalizada en sentido clásico de la ecuación (6), en cierta región del plano (t, x), si ella satisface la condición integral (7) para toda región rectangular cuya clausura este contenida en el interior de la región de nuestro interés.

Diremos que el perfil de ondas $\rho = \rho(t_1, x)$ es **regu**lar a trozos cuando se satisfagan las condiciones siguientes. En primer lugar, $\rho = \rho(t_1, x)$ es una función infinitamente suave de la variable x, para todo $x \in \mathbb{R}$, con la posible excepción de un conjunto de puntos <u>aisla-</u> <u>dos</u> en el eje x, a los que nos referiremos como **puntos singulares** del perfil en cuestión. En segundo lugar, en cada punto singular del perfil ($x = x_0$ digamos) tienen que <u>existir</u> y ser <u>finitos</u> todos los límites laterales:

$$\lim_{\delta x \to 0^+} \frac{\partial^n \rho}{\partial x^n} (t_1, x_0 + \delta x) \equiv \frac{\partial^n \rho}{\partial x^n} (t_1, x_0 + 0)$$
$$\lim_{\delta x \to 0^-} \frac{\partial^n \rho}{\partial x^n} (t_1, x_0 + \delta x) \equiv \frac{\partial^n \rho}{\partial x^n} (t_1, x_0 - 0) \qquad \text{pa-}$$

ra $n \in \mathbb{N} = \{0, 1, \dots, +\infty\}$. Y si, en tercer lugar y finalmente, en cada punto singular del perfil ($x = x_0$ digamos) existe un **orden de ruptura** finito, entendiéndose como tal al menor $n \in \mathbb{N}$ tal que $\frac{\partial^n \rho}{\partial x^n}(t_1, x)$ presente una discontinuidad de salto finito para $x = x_0$:

$$\frac{\partial^m \rho}{\partial x^m}(t_1, x_0 - 0) = \frac{\partial^m \rho}{\partial x^m}(t_1, x_0 + 0) \quad (m = 0, \dots, n - 1)$$
$$\frac{\partial^n \rho}{\partial x^n}(t_1, x_0 - 0) \neq \frac{\partial^n \rho}{\partial x^n}(t_1, x_0 + 0)$$

Así, una onda de choque posee (en cada perfil) un único punto singular con orden de ruptura cero. Una onda tipo N posee (en cada perfil) dos puntos singulares, ambos con orden de ruptura cero. Las ondas de rarefacción exhiben (en cada perfil) dos puntos singulares, ambos con orden de ruptura uno.

Al transcurrir el tiempo, los perfiles varían su aspecto continuamente y los puntos singulares se van desplazando por el eje x. La curva $x = \chi(t)$ que describe un punto singular en el plano (t, x) la llamaremos **trayectoria de la singularidad** o también **trayectoria singular**. Un intervalo <u>abierto</u> *I* del eje *t*, se dirá que es un **in**tervalo temporal estructurado cuando se satisfagan las condiciones siguientes. En primer lugar, para todo $t_1 \in I$ el perfil $\rho = \rho(t_1, x)$ es regular a trozos. En segundo lugar, si $t_1 \in I$ y $x_1 = \chi(t_1)$ es (algún) punto singular del perfil $\rho = \rho(t_1, x)$, entonces, la trayectoria singular correspondiente ($x = \chi(t)$ digamos) está definida y es una función suave para todo $t \in I$. En tercer lugar, dos trayectorias singulares distintas no poseen ningún punto común para $t \in I$. En cuarto lugar y finalmente, en cada una de las regiones abiertas, comprendidas en la banda $I \times \mathbb{R}_x$ por las que no pasen trayectorias singulares, la función $\rho = \rho(t, x)$ es suave.

Sea *I* un intervalo temporal estructurado y sea $x = \chi(t)$ la trayectoria de una singularidad $(t \in I)$. Llamaremos **región de suavidad superior** S_{χ}^+ a la subregión maximal de $\{x > \chi(t); t \in I\}$ donde $\rho(t, x)$ sea suave. Llamaremos **región de suavidad inferior** S_{χ}^- a la subregión maximal de $\{x < \chi(t); t \in I\}$ donde $\rho(t, x)$ sea suave. Denotaremos por $\rho^+(t, x)$ y $\rho^-(t, x)$ a las restricciones de $\rho(t, x)$ a S_{χ}^+ y S_{χ}^- respectivamente; prolongadas de forma continua y suave <u>desde adentro</u>⁵, hasta la curva $x = \chi(t)$. Entonces:

$$\frac{\partial \rho^{+}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \Phi(\rho^{+}) = 0; \quad (t, x) \in S_{\chi}^{+}$$
(17)

$$\frac{\partial \rho^{-}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \Phi(\rho^{-}) = 0; \quad (t, x) \in S_{\chi}^{-}$$
(18)

Diremos que una onda cinemática es **suave por piezas** cuando, en primer lugar, el eje temporal "*t*" -o bien, la parte del mismo que nos interese para nuestro estudio, usualmente un intervalo- pueda particionarse en (un conjunto de) intervalos temporales estructurados (disjuntos y rampantes). En segundo lugar pedimos que, si t_1 limita a dos de tales intervalos temporales estructurados -uno a la izquierda y otro a la derecha- o bien, si en $t = t_1$ se da la condición inicial; entonces el perfil $\rho = \rho(t_1, x)$ sea regular a trozos.

La técnica general de estudio de las ondas cinemáticas suaves por piezas, incluye el arte de realizar la partición del eje temporal en intervalos temporales estructurados (maximales), dividiendo así el problema total en un conjunto de problemas más sencillos.

7 Condiciones de Hugoniot

Sea *I* un intervalo temporal estructurado. Sea $x = \chi(t)$ la trayectoria de una singularidad ($t \in I$). Elijamos un cierto instante (cualquiera) $t_1 \in I$.

El perfil de onda $\rho = \rho(t_1, x)$ es regular a trozos por

lo que el punto singular $\chi(t_1)$ estará aislado en dicho perfil. Por ello, existe cierto $\delta > 0$ tal que el perfil $\rho = \rho(t_1, x)$ no presenta ningún otro punto singular para $|x - \chi(t_1)| \le \delta$.

Como las trayectorias singulares son todas suaves para $t \in I$, podemos afirmar que (como consecuencia de la conservación local del signo para las funciones continuas) existe un $\varepsilon > 0$ tal que, por la región rectangular $R = [t_1 - \varepsilon, t_1 + \varepsilon] \times [\chi(t_1) - \delta, \chi(t_1) + \delta]$ no pasa ninguna otra trayectoria singular - salvo la que hemos considerado $x = \chi(t)$ - y que $|\chi(t_1 \pm \varepsilon) - \chi(t_1)| < \delta$.

En la frontera de la región rectangular cerrada R tenemos seis puntos que queremos destacar:

$$A(t_1 - \varepsilon, \chi(t_1 - \varepsilon)); B(t_1 - \varepsilon, \chi(t_1) - \delta);$$

$$C(t_1 + \varepsilon, \chi(t_1) - \delta); D(t_1 + \varepsilon, \chi(t_1 + \varepsilon));$$

$$E(t_1 + \varepsilon, \chi(t_1) + \delta) y F(t_1 - \varepsilon, \chi(t_1) + \delta)$$

Llamaremos R^+ y R^- a las partes <u>cerradas</u> de R que se ubican, respectivamente, por encima y por debajo de la curva $x = \chi(t)$, en el plano (t, x).

Aplicando el teorema de Green⁵ en la región cerrada R^+ y teniendo en cuenta (17):

$$\oint_{ADEFA} \Phi(\rho^+) dt - \rho^+ dx = -\iint_{R^+} \left(\frac{\partial \rho^+}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \Phi(\rho^+) \right) dt dx = 0$$

Similarmente, aplicando el teorema de Green⁵ en la región cerrada R^- y teniendo en cuenta (18):

$$\oint_{ABCDA} \Phi(\rho^{-}) dt - \rho^{-} dx = -\iint_{R^{-}} \left(\frac{\partial \rho^{-}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \Phi(\rho^{-}) \right) dt dx = 0$$

Por tanto, la suma de las integrales curvilíneas se anula:

$$\oint_{ADEFA} \Phi(\rho^+) dt - \rho^+ dx + \oint_{ABCDA} \Phi(\rho^-) dt - \rho^- dx = 0$$

Teniendo en cuenta las definiciones de $\rho^+(t, x)$ y $\rho^-(t, x)$, obtenemos, recordando (7), que:

$$\int_{A}^{D} \left[\Phi(\rho^{+}) - \Phi(\rho^{-}) \right] dt - \left[\rho^{+} - \rho^{-} \right] dx = 0$$

Usando $x = \chi(t)$ como parametrización del arco AD:

$$\int_{t_1-\varepsilon}^{t_1+\varepsilon} \{ \Phi[\rho^+(t,\chi(t))] - \Phi[\rho^-(t,\chi(t))] - \Phi[\rho^-(t,\chi(t))] - \rho^-(t,\chi(t))] \} dt = 0$$

Como el integrando es continuo y $\varepsilon > 0$ es tan pequeño como se quiera, podemos proceder como sigue. Primeramente aplicamos el teorema del valor medio, a continuación dividimos ambos miembros entre $2\varepsilon > 0$, y finalmente, pasamos al límite cuando $\varepsilon \rightarrow 0^+$. Con esto:

$$\begin{bmatrix} \rho^+(t_1, \chi(t_1)) - \rho^-(t_1, \chi(t_1)) \end{bmatrix} \overset{\bullet}{\chi}(t_1) = \\ = \Phi[\rho^+(t_1, \chi(t_1))] - \Phi[\rho^-(t_1, \chi(t_1))]$$

Como t_1 es un punto arbitrario del intervalo I, concluimos que, para todo $t \in I$ se cumple la **Condición de Hugoniot**:

$$\left[\rho^{+}(t, \chi(t)) - \rho^{-}(t, \chi(t)) \right] \overset{\bullet}{\chi}(t) =$$

= $\Phi[\rho^{+}(t, \chi(t))] - \Phi[\rho^{-}(t, \chi(t))]$ (19)

En **conclusión**: siempre que *I* sea un intervalo temporal estructurado y $x = \chi(t)$ ($t \in I$) sea la trayectoria de una singularidad, la condición de Hugoniot (19) se cumplirá $\forall t \in I$.

8 Formación de choques a partir de condiciones iniciales suaves

En la literatura¹ existe una considerable cantidad de ejemplos (relativamente sencillos) que están resueltos e ilustran muy diversas situaciones y técnicas de trabajo (sobre todo de carácter geométrico). Por otra parte, suele reconocerse que construir problemas es al menos tan importante como resolverlos.

Un fenómeno típico y muy llamativo de las EDP no lineales, en particular las del tipo ley de conservación, es la aparición de soluciones discontinuas, de tipo onda de choque por ejemplo, a partir de condiciones iniciales suaves.

Para las ondas cinemáticas esto puede ocurrir cuando la familia de rectas características, construida a partir de las condiciones iniciales - ver (12) y (13) - posee una envolvente. En este caso, los datos iniciales nos dan la solución directamente tan solo hacia la parte de la envolvente en que se encuentran las características. Posteriormente, haciendo uso de la condición de Hugoniot, existe la posibilidad de calcular los valores a los que se acerca la función incógnita ρ cuando nos acercamos a la envolvente por la otra parte de la misma. Con estos valores podemos aplicar nuevamente el método de las características - ver (15) y (16) - para completar la solución del problema.

Si se pretende ilustrar lo anterior con ejemplos concretos, es natural el intentarlo con flujos lo más sencillos posibles: polinomios de segundo o tercer grado de la variable ρ (los de primer grado dan lugar a EDP lineales). Al revisar la literatura llama la atención que las ilustraciones se hacen tan solo con polinomios de tercer grado. Analicemos el porque.

Supongamos que $x = \xi(t)$ es envolvente de las características que se construyen partiendo de las condiciones iniciales suaves. Para fijar ideas supongamos que dicha envolvente es cóncava hacia abajo ($\xi(t) < 0$, por ejemplo). En este caso los valores de $\rho^+(t, x)$ - esto es los valores de $\rho(t, x)$ para $x \ge \xi(t)$ - pueden calcularse directamente de las condiciones iniciales usando la citada familia de características.

Consideremos un punto $(\tau, \xi(\tau))$ de la envolvente.

La característica que pasa por dicho punto es tangente, en tal punto, a la envolvente $x = \xi(t)$. Por tanto

 $\xi(\tau) = \Phi'[\rho^+(\tau,\xi(\tau))]$. Aplicando la condición de Hugoniot en el punto analizado de la envolvente:

$$(\rho^{+} - \rho^{-}) \Phi'(\rho^{+}) = \Phi(\rho^{+}) - \Phi(\rho^{-})$$

Para flujos del tipo:

$$\Phi(\rho) = \alpha \rho^3 + \beta \rho^2 + \gamma \rho + \delta$$

la condición anterior queda:

$$(\rho^{+} - \rho^{-})[3\alpha(\rho^{+})^{2} + 2\beta\rho^{+} + \gamma] =$$

= $\alpha[(\rho^{+})^{3} - (\rho^{-})^{3}] + \beta[(\rho^{+})^{2} - (\rho^{-})^{2}] + \gamma(\rho^{+} - \rho^{-})$

Pero $\rho^+ \neq \rho^-$ pues suponemos que la envolvente es el frente de una onda de choque. Luego, podemos dividir ambos miembros entre $\rho^+ - \rho^-$, con lo que, agrupando:

$$\alpha[(\rho^{-})^{2} + \rho^{+}\rho^{-} - 2(\rho^{+})^{2}] + \beta(\rho^{-} - \rho^{+}) = 0 \qquad (20)$$

Suponiendo un flujo cuadrático, $\alpha = 0$ y la condición (20) nos da $\beta(\rho^- - \rho^+) = 0$; luego (ya que suponemos una onda de choque) resulta que $\beta = 0$ y el flujo sería lineal, en este caso es fácil ver que las características que parten de la condición inicial son rectas paralelas y no hay ni tan siquiera envolvente.

En conclusión, para que se de una onda de choque (a partir de datos iniciales suaves) el flujo tiene que ser de orden cúbico al menos.

Un caso sencillo se da cuando el flujo es cúbico sin término cuadrático ($\alpha \neq 0$ y $\beta = 0$). La ecuación (20) tiene dos soluciones: $\rho^- = \rho^+$ y $\rho^- = -2\rho^+$; la primera no da lugar a una onda de choque, pero la segunda sí. Luego con flujos cúbicos (sin término cuadrático) se pueden formar ondas de choque partiendo de condiciones iniciales suaves. Es fácil construir ejemplos de este tipo. Escogemos $x = \xi(t)$ monótona creciente y cóncava hacia abajo. La familia de sus rectas tangentes es enton-

ces $x - \xi(\tau) = \xi(\tau)(t - \tau)$ y a lo largo de cada una de

ellas (o sea para cada τ) $\rho \equiv \sqrt{\xi(\tau)}/3\alpha$ (suponemos $\alpha > 0$ y $\beta = \gamma = 0$). La condición inicial -que necesita-

mos- es entonces $\rho(0,\xi(\tau) - \tau \xi(\tau)) = \sqrt{\xi(\tau)/3\alpha}$; que, de ser necesario, puede completarse suavemente al resto del eje x (de manera que las características por estos x "sobrantes" no corten a la envolvente). El estudio detallado de un ejemplo concreto² puede servir para redondear lo expuesto en esta sección.

Referencias

1. G. B. Whitham, Linear and Nonlinear Waves (John Wiley & Sons, 1974).

2. A. N. Tikhonov, A. B. Vasil'eva and A.G. Sveshnikov, Differential Equations (Springer, 1985).

3. Yu. V. Egorov. A contribution to the theory of generalized functions (Russian Math Surveys, 1990, 1-49).

applications to partial differential equations (Innsbruck, 1991)

5. A. E. Taylor, W.R. Mann, Advanced Calculus (Xerox, 1972).

4. M. Oberguggenberger, Multiplication of distributions and

Rev. Cub. Física vol. 24 No. 2 (2007) p.161-164 ISSN: 0253-9268. Original paper

Revista Cubana de Física

Calle I No. 302 e/ 15 y 17 Vedado, La Habana. www.fisica.uh.cu/biblioteca/revcubfi/index.htm

Fabricación y caracterización de guías ópticas planas con perfil gradual de índice de refracción

Y. Berencén y O. Hidalgo

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

Recibido el 1/09/07. Aprobado en versión final el 15/1/08.

Sumario. Se desarrolla un sistema de fabricación de guías ópticas mediante el proceso de intercambio iónico y se obtienen guías de onda ópticas planas en función de los distintos parámetros de fabricación controlables en el proceso. Adicionalmente, se desarrolla una instalación experimental para la caracterización óptica de las guías, que permite realizar mediciones semi-automatizadas de los diferentes valores de las posiciones angulares de los modos de propagación. Se implementa una interfaz en Delphi 6.0 para el programa IWKB (Inverse Wentzel-Kramers-Brillouin) que permite determinar los perfiles de índice de refracción de las guías fabricadas. Como resultado de los procesamientos realizados se obtienen las cartas tecnológicas del proceso de fabricación, para los diferentes parámetros de las guías.

Abstract. An experimental setup for the fabrication of optical waveguides by means of ion exchange process is developed and the planar optical waveguides by the different controllable parameters in the fabrication process are obtained. Additionally, an experimental setup for the optics characterization of waveguides is developed, that allows accomplish semi-automated measurements of different angular position values of the propagation modes. An interface in Delphi 6.0 for the IWKB (Inverse Wentzel Kramers Brillouin) program is developed, that allows the determination of the refractive index profiles of waveguides fabricated. As result of the developed processings, the technological letters of fabrication process for the different parameters of waveguides are obtained.

Palabras clave. Guías ópticas 42.82.Et, intercambio iónico 82.39.Wj, acople por prisma 42.79.Gn.

1 Introducción

En los últimos años, un gran número de investigaciones han estado encaminadas a la fabricación y caracterización de guías de onda planas con perfil de índice de refracción gradual ^{1,2,3,4}. Esto ha sido motivado, fundamentalmente, por el hecho de que estos dispositivos han mostrado poseer diversas aplicaciones en las ramas de las telecomunicaciones, la medicina y la industria^{5,6,7}; tal es el caso, de la construcción de lentes de GRIN, fotocopiadoras, endoscopios, entre otros.

Desde que en el año 1972 Izawa y Nakagome⁸ obtuvieron por primera vez, guías de onda con perfil de índice de refracción gradual, por migración de iones talio desde una mezcla fundida de sales, a través de un vidrio de borosilicato, el proceso de intercambio iónico ha sido ampliamente investigado y difundido^{8,9,10}. Actualmente, este proceso se continua utilizando en la fabricación de guías de ondas, pero empleando otros materiales e iones, tales como Ag^+ y $K^{+1,11}$. Esto se debe fundamentalmente a su sencillez, bajo costo y otras múltiples ventajas, que lo hacen aconsejable para la fabricación de dispositivos de la óptica integrada en condiciones específicas, respecto al resto de las técnicas existentes¹⁰.

Paralelamente a lo anterior, se desarrollaron técnicas de caracterización de guías de ondas, puesto que la gran mayoría de las aplicaciones de estos dispositivos, requieren, por lo general, del conocimiento de los índices efectivos y de la forma del perfil de índice de refracción, debido a que estos determinan, en buena medida, las propiedades ópticas de dichos dispositivos.

En el presente trabajo se reportan los resultados experimentales obtenidos, relacionados con los procesos de fabricación y caracterización de guías ópticas planas, con perfil de índice de refracción gradual y, se crean las bases, para en un futuro, desarrollar y estudiar dispositivos para la óptica integrada.

2 Aspectos teóricos

En el proceso de intercambio iónico en vidrio¹⁰, generalmente el Na⁺ u otro ión de la estructura interna del vidrio, es reemplazado por otro presente en una mezcla de sales, con mayor tamaño y/o polarizabilidad como Ag⁺, K⁺, Cs⁺ o Ti⁺. En consecuencia, el índice de refracción del sustrato (vidrio), crece localmente generando así una zona superficial de índice de refracción mayor y transparente a las ondas electromagnéticas, en el rango de las frecuencias ópticas. Esta zona constituye el núcleo de la guía.

En la mayoría de los casos el proceso es térmicamente espontáneo, sin embargo, también podría ser asistido aplicando un campo eléctrico a fin de acelerarlo o retardarlo. En general, este proceso genera guías de ondas con geometría plana y con un perfil de índice de refracción que varía en la coordenada transversal (profundidad)^{9,10}, según la función $n(x) = n_s + \Delta n f(x)$, donde n_s es el índice de refracción del sustrato, Δn es la diferencia entre el índice de refracción del sustrato y el índice de refracción de la cubierta (en nuestro caso es el aire) y f(x) es una función que depende de la profundidad y que generalmente es de tipo gaussiano o función de error complementaria.

Si tomamos las ecuaciones de Maxwell, con las condiciones de simetría que presenta la estructura plana y consideramos un perfil de índice dependiente de x, obtenemos la ecuación de ondas (2.1) para dicha guía^{12,13,14}, para modos transversales eléctricos (TE). Esta es una ecuación diferencial en la cual sólo un conjunto discreto de M soluciones, de las infinitas posibles, se caracteriza por tener el campo eléctrico $E_m(x)$, confinado mayoritariamente en el núcleo, es decir, fuera del núcleo, su intensidad decae exponencialmente al alejarnos de las fronteras y constituye lo que se conoce como campo evanescente.

$$\frac{d^2 E}{dx^2} + (k_0^2 n^2(x) - \beta_m^2) E_m(x) = 0 \qquad (2.1)$$

Estas *M* soluciones para el campo electromagnético son los modos de propagación y a cada uno de ellos le corresponde un autovalor β_m (constante de propagación efectiva); sin embargo, por cuestiones prácticas se emplea un parámetro adimensional denominado índice efectivo (n^*) , definido como $n^*_m = \beta_m / k_o$, donde k_o es el vector de onda en el vacío.

El modelo de propagación por reflexiones múltiples, se aplica cuando existen varios modos de propagación; según este modelo, el rayo asociado a cada modo *m* se curva progresivamente hasta alcanzar una profundidad máxima llamada punto de retorno x_m y que viene definido según $n_m^* = n(x_m)$; aunque en la práctica existen dos puntos de retorno: uno en la superficie y otro en el interior de la guía, y la conexión de los campos en ambos puntos obliga al cumplimiento de la ecuación (2.2).



Figura 1. Dependencia del número de modos con el tiempo y la temperatura. (Las curvas continuas son sólo para orientación visual)

Temperatura [C]

320

340



Figura 2. (a) Foto del controlador del multímetro digital Protek-506. (b) Intensidad de la luz colectada por el detector contra posición angular en grados para cada modo acoplado a la guía A5m350p4.

Si asumimos n(x) como una función de *m* parámetros, y aplicamos el formalismo de WKB¹⁵ a una guía de ondas con *M* modos, podemos calcular los parámetros de dicha función, ajustando los índices efectivos medidos según la ecuación (2.2). Este procedimiento es conocido como "recuperación de perfiles de índice de refracción" o IWKB.

En el método de acople por prisma^{8.9.10.11} se usa un prisma específico, con un índice de refracción superior al del núcleo de la guía en estudio y de baja absorción para la longitud de onda de trabajo. Colocando el prisma en la superficie de la guía y utilizando el campo evanescente, pueden acoplarse a la guía algunos modos para ciertos ángulos de incidencia. Usando un ángulo sólido de incidencia, el patrón obtenido podrá ser medido fácilmente determinando las posiciones angulares de las líneas paralelas obtenidas, según el montaje experimental (líneas oscuras por la reflexión con un prisma, o líneas claras por la transmisión con dos prismas). La aplicación más frecuente de este método es en la determinación del número de modos guiados, los índices efectivos de propagación de cada modo y, en ocasiones, para la determinación del perfil del índice.

En las caracterizaciones mediante acople por prisma^{11,16,17,18}, se puede demostrar teóricamente que el ángulo de incidencia de la luz sobre la cara frontal del prisma (respecto de la normal), θ_m para cada modo acoplado, está relacionado, según la Ley de Snell y principios básicos de geometría, con los índices efectivos de los modos de propagación, n_m^* mediante la expresión (2.3), donde n_{prism} es el índice de refracción del prisma y θ_{prism} el ángulo base.

$$n_{m}^{*} = n_{prism} \cdot \sin\left[\theta_{prism} + Arc\sin\left(\frac{\sin[\theta_{m}]}{n_{prism}}\right)\right] \qquad (2.3)$$

3 Resultados experimentales

3.1 Fabricación de las guías. Se fabricaron varias guías ópticas planas en vidrio tomándose, para el presente trabajo, un total de doce, divididas en dos grupos. Las muestras del primer grupo se obtuvieron fijando la temperatura en 350° C y variando el tiempo de intercambio en 1, 5, 10, 20, 30 y 60 min., mientras que en las del segundo grupo se fijó el tiempo en 60 min. y se varió la temperatura desde 250° C hasta 375° C en intervalos de 25° C.

El montaje experimental implementado para la fabricación de las guías, consta básicamente, de un horno en posición vertical, cuyo rango de temperaturas de trabajo está entre 0 °C y 600 °C, y en el interior del mismo se encuentra un tubo de ensayo de cuarzo que contiene la mezcla de sales. El horno es controlado por un controlador EuroTherm modelo 017-002-03-023-01, que brinda una precisión de \pm 1°C, con un termopar tipo k (Cromel&Alumel), conectado a un multímetro digital Fluke 45, que permite monitorear el proceso.

En la figura 1 (a) se muestra la carta tecnológica del proceso de fabricación de las guías, en nuestras condiciones experimentales. De la misma se puede observar cómo el número de modos acoplados para cada una de las guías fabricadas, aumenta en función de la temperatura y el tiempo de fabricación. Este resultado, es de esperarse, debido a que el intercambio iónico es un proceso de difusión y por tanto, la longitud de difusión de los iones plata o espesor de la zona de guiado, debe aumentar conforme aumente el tiempo y la temperatura, y por consiguiente, el número de modos que soporten las guías también. Por otra parte, de la propia figura 1 (a) se puede apreciar una tendencia a la saturación del número de modos para tiempos de intercambio iónico superiores a 60 min., a la temperatura de 350°C. Esto es debido a que en la superficie de la guía se crea una zona de acumulación de iones plata, que constituyen una barrera para los iones restantes que intentan difundir, y por tanto, no se consigue un cambio apreciable en la longitud de difusión o espesor de la zona de guiado.

3.2 Caracterización de las guías. Una vez fabricadas las guías, se procedió a la caracterización de estas mediante el montaje experimental de acople por prisma similar al utilizado en¹¹. El mismo consta de tres bloques fundamentales: la fuente de luz láser de 632,8 nm y potencia menor de 1 mW, un sistema óptico expansorconcentrador, un porta-muestras diseñado y fabricado con fines multipropósito y un goniómetro, que permite determinar la posición angular de cada uno de los modos acoplados a la guía. Por otra parte, el mismo montaje, retirando el banco óptico y activando el sistema de detección, puede utilizarse para mediciones automatizadas^{11,16}. El sistema de detección implementado consta de un detector DET-110 colocado en el canto de la guía, un multímetro digital Protek-506 y un ordenador con puerto RS-232. Para la adquisición de los datos experimentales se desarrolló un controlador confeccionado en LabView 6.1 mostrado en la figura 2 (a). La figura 2 (b) muestra el gráfico característico de las mediciones semiautomáticas en el caso de la muestra 30m350p4, donde los picos de voltaje, para determinadas posiciones angulares, corresponden a cada modo acoplado en función del ángulo de incidencia, según (2.3).



Figura 3. (a) Interfaz Windows del programa "Visual IWKB". (b) Variación del índice de refracción de las guías con el espesor de la zona de guiado (perfiles de índice de refracción). (Ab); Dependencia de n_o y d con el tiempo de fabricación para muestras con T=350°C.

3.3 Procesamiento por IWKB y resultados derivados. Se confeccionó en Delphi 6.0 la interfaz Windows "Visual-IWKB" (Figura 3(a)) para el programa IWKB 2,4], que calcula el perfil de índice de refracción a partir de los índices efectivos determinados por (2.3) para cada guía fabricada. El mismo resuelve el problema inverso de la aproximación WKB de la mecánica cuántica, construyendo una función de índices de refracción, mediante interpolación de los índices efectivos medidos, que posteriormente se ajustan a la ecuación (2.2). Dicha interfaz permite la entrada y salida de datos con gran facilidad y la visualización de los resultados del procesamiento, como el índice de refracción superficial y espesor de las zonas de guiado.

A modo de ejemplo, mostramos en la figura 3(b) los perfiles de índice de refracción de las guías A20m350p4 y A30m350p4 determinados mediante el procesamiento por IWKB. Puede apreciarse que dichos perfiles cumplen con la función $n(x) = n_s + \Delta n f(x)$, típica de un proceso de intercambio iónico y que cualitativamente tienen forma de función gaussiana o función error complementaria.

Por último, como resultado del procesamiento de los perfiles de índice de refracción obtenidos para el conjunto de guías fabricadas, se muestra en la figura 3(c) el aumento del espesor de la zona de guiado y del índice de refracción superficial de las guías, con el tiempo de fabricación, para una misma temperatura de intercambio iónico. Esta figura además, constituye una carta tecnológica para los parámetros n_o y d.

4 Conclusiones

- El proceso de intercambio iónico realizado en nuestras condiciones experimentales, permite obtener de manera controlable, guías de onda con parámetros de propagación adecuados en un amplio rango de tiempos de difusión.
- La instalación experimental para realizar mediciones semi-automáticas es factible para la caracterización de los parámetros ópticos de las guías, específicamente, la determinación de las posiciones angulares de los modos de propagación y a partir de estos los índices efectivos.
- La implementación de la interfaz del programa IWKB permite obtener los perfiles de índice de refracción y los espesores de la zona de guiado para las guías fabricadas.
- Las guías fabricadas presentan perfiles de índice de refracción gradual y tienen la forma $n(x) = n_s + \Delta n$ f(x).
- Se obtuvieron las cartas tecnológicas para los parámetros fundamentales de las guías, a saber, número de modos, índice de refracción superficial y espesor de la zona de guiado.

Agradecimientos

Agradecemos al profesor José A. Rodríguez por la crítica revisión del manuscrito y las fructíferas discusiones en torno al tema.

Referencias

1. J. Liñares, A. A. Lipovskii, D. K. Tagantsev, and J. Turunen, Optical Materials. 14, 115 (2000)

2. F. Horowitz, M. B. Pereira, S. Pelli, and G. C. Righini, Thin Solid Films. 460, 206 (2004)

3. S. Sebastiani, S. Berneschi, M. Brenci, G. Nunzi Conti, S. Pelli, and G. C. Righini, Optical Engineering. 44(5), 054602 (2005)

4. M. Monir, H. El-Refaei, and D. Khalil, Fiber and Integrated Optics. 25, 69 (2006)

5. C. Florea and K. A. Winick, Journal of Lightwave Technology. 21, 246 (2003)

6. D. Cullemann, A. Knuettel and E. Voges, IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics. 6, 730 (2000)

7. J. R. Salgueiro, V. Moreno, and J. Liñares, SPIE: Integrated Optics Devices IV. 3936, 164 (2000).

8. T. Izawa, and H. Nakagome, Applied Physics Letter, 21, 584 (1972)

9. S. I Najafi, Introduction to glass Integrated Optics, (Artech House, London, 1992)

10. R. Ramaswamy et al., IEEE Journal of Quantum Electronics. 24, 780 (1988).

11. O. Hidalgo, and Y. Berencén, phys. stat. sol. (c) 10, 3746 (2005).

12. R. G. Hunsperger, Integrated optics: theory and technology, (Academic Press, 1974)

13. Marcuse. Theory of dielectric optical waveguides, (Academic Press Inc., 1974)

14. T. Tamir, Guided-Wave Optoelectronics, 2nd Ed, (Springer-Verlag, 1990)

15. K. S. Chiang, Journal of Lightwave Technology. 3, 385 (1985)

16. O. Hidalgo, Phd thesis, Science Materials Department, University of Oviedo, (2003).

17. P. K. Tien, and R. Ulrich, Journal of Optical Society of Americam. 60, 1325 (1970).

18. R. Ulrich, and R. Torge, Applied Optics. 12, 2901 (1973).

Rev. Cub. Física vol. 24 No. 2 (2007) p.165-169 ISSN: 0253-9268. Original paper

Revista Cubana de Física

Calle I No. 302 e/ 15 y 17 Vedado, La Habana. www.fisica.uh.cu/biblioteca/revcubfi/index.htm

Influencia de la adición de plata (Ag) en las propiedades termoeléctricas del compuesto Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO₃

M. Mederos¹[†], O. Arés² y A. Pentón²

 Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad de la Habana (IMRE-UH). melissa@imre.oc.uh.cu†
 Focultad de Eícica, Universidad de La Habana

2) Facultad de Física, Universidad de La Habana.

Recibido el 14-11-2007. Aprobado en versión final el 14-01-2008.

Sumario. El efecto de la adición de polvo metálico de plata (10 % en peso) en la propiedades termoeléctricas (TE) de pastillas cerámicas de $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$ son estudiadas en el presente trabajo. Los patrones de rayos X, muestran que la plata no se introduce dentro de la red de la perovskita, sin embargo, su presencia parece cambiar la estequiometria de oxígeno. Como resultado de esta variación, la concentración de iones Mn^{3+} varia provocando una disminución tanto en la resistividad como en la pendiente de la dependencia del coeficiente Seebeck (o termofem) S con la temperatura. La plata además incrementa el Factor de Potencia $S^2/$.

Abstract. The effect of silver metallic powder (10 % in weight) in the thermoelectric (TE) properties of $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$ pellets are studied. XDR patterns show that the silver does not enter in the perovskyte lattice, but seems to change the oxygen stoichiometry. Then the concentration of Mn^{3+} changes, producing a reduction of resistivity ρ and the slope of temperature dependence of Seebeck coefficient (or termpower) S. The silver addition increases the Power Factor S^2/ρ .

Palabras clave. Thermoelectric effects 72.15.Jf, electronic conduction 72.15.-v, manganites 75.47.Lx.

1 Introducción

El uso del calor residual proveniente de autobuses, fábricas y concentradores solares como fuente para generadores termoeléctricos, resulta una alternativa tentadora como vía no convencional de producción de energía. La eficiencia en la conversión termoeléctrica viene determinada por la figura de mérito Z = FP/k donde $FP = S^2/\rho$ es el llamado Factor de Potencia. Luego, según estas expresiones, los dispositivos termoeléctricos requieren del desarrollo de materiales tipo n y p que en general posean un alto coeficiente Seebeck (S), una baja conductividad térmica (k) y una baja resistividad eléctrica (ρ). En este sentido, óxidos metálicos han sido reconocidos recientemente como buenos compuestos termoeléctricos con una alta estabilidad incluso a altas temperaturas y un bajo costo de producción, donde resaltan como muy prometedores las perovskitas cerámicas¹. En los últimos años han sido objeto de estudio generadores termoeléctricos elaborados en base a estos óxidos, entre los que podemos citar al desarrollado por I. Matsubara y colaboradores donde se emplean los compuestos $Gd_{0.25}Ca_{2.75}Co_4O_9$ y $La_{0.08}Ca_{0.92}MnO_3$ como elementos tipo p y n respectivamente², así como el confeccionado por J. G. Noudem y colaboradores cuyo generador utiliza al Ca₃Co₄O₉ como componente p y al $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$ como n³.

Por otro lado, el dopaje con plata (Ag) ha sido muy utilizado en superconductores de alta temperatura crítica (High *Tc* Superconductors)^{4,5} y manganitas de *Ca/La*^{6,7}, alcanzando resultados muy satisfactorios en cuanto a la morfología y las propiedades eléctricas de estos materiales. Recientes estudios sobre el efecto de la adición de plata metálica en cobaltitas han sido reportados ⁸⁻¹⁰, los cuales evidencian un aumento del Factor de Potencia (*FP*) con la presencia de *Ag*. Esta última no entra dentro de la red, pero tiene una importante influencia en la microestructura, la cristalinidad y la estequiometría de oxígeno de estos óxidos.

No es de nuestro conocimiento que con anterioridad se hayan realizado estudios sobre la influencia de la adición de plata en manganitas de *Ca/Sm*, de ahí que el presente trabajo dedique su estudio al efecto que provoca este elemento, en las propiedades TE del $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$.

2 Parte experimental

Muestras policristalinas de $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$ fueron preparadas a partir de métodos convencionales de reacciones mecanoquímicas combinando en las proporciones adecuadas los compuestos madre: CaCO₃ (99.0% de pureza), Sm_2O_3 (99.0% de pureza) y MnO_2 (85% de pureza) cuya mezcla se realizó en un molino de bolas Fritsch Pulverisette, por un período de 48 horas. Posteriormente se efectuaron precocidos a 1200 °C en ciclos de 4 horas con molidas manuales intercaladas. Del polvo resultante, parte se dopó con un 10% de plata metálica (Fluka con 99.99 % de pureza) para obtener finalmente pastillas con dimensiones de 13 mm de diámetro y 5 mm de altura dopadas y sin dopar, prensadas a $2 \cdot 10^8$ Pa y sinterizadas a 1300 °C durante 4 horas. Para los procesos de precocidos y la sinterización final se utilizó un horno tubular Carbolite 1500 con control euroterm modelo 815.

Los patrones de rayos X fueron obtenidos de un difractómetro Siemens D-5000, donde un blanco de cobre fue usado como fuente (*CuKa*, *l*= 1.5418 Å) a 34 kV y 25 mA. Los polvos fueron montados en un portamuestras de silicona de fondo cero y registrados en el rango 5°<2 θ <100°, con un paso de barrido para el tiempo de 10 s y para el espacio de 0.02° (2 θ).

La resistividad ρ fue determinada por el método de cuatro puntas con una variación de temperatura desde ambiente hasta 400 K para lo cual se empleó un multímetro Philips PM2519 (de sensibilidad 0.001 V) y un control de temperatura Eurothem 815 (de sensibilidad 1°C) acoplado a una horno. Durante las mediciones muestras en forma de barras con dimensiones: 10 x 2 x 2 mm fueron utilizadas.

La termofem fue estimada de la expresión: $S = \partial V/\partial T$ con la que se obtuvo un comportamiento lineal de *S* en función de *T* como resultado directo de la dependencia parabólica evidenciada por el voltaje (*V*) con dicho parámetro. Durante el proceso de medición, se mantiene constante la temperatura en uno de los extremos de la muestra (punta fría) mediante la circulación de agua a través de un bloque metálico, mientras se hace variar la temperatura del otro extremo (punta caliente) desde la ambiente hasta 670 K. El esquema del montaje experimental se ilustra en la Figura 1. Para la medición, las caras de las muestra fueron cubiertas con capas de plata crecidas por "Sputtering" en un Sputter Coater 5150B.

Las micrografías SEM (Scanning Electron Microscopy) fueron observadas en un microscopio electrónico Philip modelo XL-30 ESEM. Es importante señalar el hecho de que aunque en la literatura se reportan temperaturas de sinterización de hasta 1500 °C ¹¹ para compuestos similares al nuestro, en este estudio empleamos una temperatura mucho menor (200°C por debajo) con la finalidad de obtener un material más asequible desde el punto de vista tecnológico.



Figura 1. Montaje experimental para la determinación de la Termofem.

3 Resultados y discusión

Con el objetivo de determinar la distribución final de la plata metálica, los patrones de rayos X fueron obtenidos a partir de polvos de muestras ya sinterizadas. La Figura 2 ilustra estos resultados para muestras con y sin plata.



Figura 2. Patrones de difracción de rayos X para muestras de $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$ con (superior) y sin plata (inferior).

Las líneas de difracción adicionales observadas en el patrón superior de la Figura corresponden a la fase de la plata metálica permaneciendo invariable el resto del patrón. Esto evidencia un predominio de fase donde podemos indexar al $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$ en una estructura cristalina ortorrómbica de grupo espacial P_{nma} y parámetros de red: a=5.280 Å, b=7.457 Å y c=5.278 Å, además de sugerir la posibilidad de que la plata no se introduzca dentro de la red de la perovskita.

Micrografías SEM de nuestro compuesto con y sin plata se muestran en la Figura 3 donde en ambos casos estructuras de alta porosidad son apreciadas. Esto podría estar dado por la baja temperatura de sinterización empleada durante nuestra investigación en comparación con la reportada por la literatura (1500 °C¹¹, aunque no se reportan en este trabajo microestructuras por SEM para las muestras sinterizadas a esta temperatura). Otro aspecto importante observado en los SEM es el hecho de que para la muestra sin plata una mejor densificación del compuesto es apreciada (2.58 ± 0.02 gr/cm³ (con *Ag*) vs 2.49 ± 0.02 gr/cm³ (sin *Ag*)).

Ha sido argumentado por la literatura que la presencia de Ag en óxidos metálicos con estructura tipo perovskita, puede influir en la estequiometría de oxígeno de estos compuestos. Por ejemplo, para el YBCO se ha reportado que la presencia de plata metálica puede cambiar la difusión de oxígeno y con ello la estequiometría final de este elemento en la muestra ⁴. En el caso del $Ca_3Co_4O_9$ con Ag, igualmente se han reportado variaciones en la estequiometría de oxígeno⁸ donde los autores suponen como causa de ello a efectos de oxidación en el grano debido a la reducción del Ag_2O lo cual, de algún modo, compensan las vacancias intrínsecas de oxígeno. Para perovskitas como la que nos ocupa en este trabajo, se reportan variaciones en alrededor un 1% (*CaMnO*_{3± δ}, $\delta \le 0.02$)¹² Como veremos más adelante, los efectos de las variaciones en la estequiometria de oxígeno están en perfecta correspondencia con los resultados obtenidos de las mediciones de resistividad y termofem.

La Figura 4 muestra la dependencia de la resistividad con la temperatura para muestras con y sin Ag, donde los valores de resistividad obtenidos son 2 órdenes de magnitud por encima del reportado en la literatura para este mismo compuesto ¹²

Este resultado podría estar muy vinculado a la alta porosidad vista en nuestras muestras (tal y como se comentó en el análisis de los SEM) lo cual sugiere una baja conectividad intergranular y con ello un aumento de la resistividad. De la Figura 4 podemos observar además, que la plata reduce los valores de resistividad sin influir considerablemente en el tipo de dependencia de esta magnitud con la temperatura. Más adelante discutiremos el posible mecanismo relacionado con esta disminución.

El comportamiento de la termofem con la temperatura así como la influencia de la plata en esta, es ilustrado en la Figura 5 donde resalta a primera vista, que ambas dependencias pueden ser perfectamente ajustadas a una línea recta con intercepto distinto de cero, así como que en ambos casos la termofem aumenta con la temperatura. Similares resultados han sido obtenidos para compuestos tales como $Ca_{4-3x}Ce_{3x}Mn_3O_{10}^{-13}$ con x=0.01 y 0.03 y $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$ (alrededor de los 150 K) con x=0, 0.05 y 0.10⁻¹². En nuestro caso los valores de termofem reportados son modulares, pues es conocido que este tipo de perovskita presenta una conductividad tipo *n* para la estequiometria empleada, de modo que el signo de *S* será negativo.

Se ha demostrado en la literatura ¹² que para este tipo de dependencia (lineal) entre la termofem y la tempera-

tura, el modelo de banda de un metal es perfectamente admisible, donde *S* viene determinada por la expresión:





(b) **Figura 3.** Micrografías SEM de muestras con (a) y sin (b) plata de $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$.



Figura 4. Dependencia de la temperatura con la resistividad para muestras de $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$ con y sin *Ag*.

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} T \left\{ \frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right\}_{E=E_F}$$
(1)

y la conductividad por:

$$\sigma = ne\mu.$$
 (2)
De modo que sustituyendo (2) en (1) nos queda:
$$\pi^{2}k_{e}^{2} = \left[N(E) - \partial \ln \mu(E)\right]$$

$$S = \frac{B}{3e}T\left\{\frac{\partial F(E)}{\partial E} + \frac{\partial F(E)}{\partial E}\right\}_{E=E_F}$$
(3)

donde *n*, *e*, N(E) y μ , son: la densidad de portadores, la carga del electrón, la densidad de estados y la movilidad respectivamente. De (3) queda demostrada la relación inversamente proporcional existente entre la termofem y la concentración de portadores *n*.

Otro aspecto a tener en cuenta de la Figura 5 es que las pendientes de las dependencias de S con la temperatura son diferentes para muestras con y sin plata. Considerando a S una magnitud intrínseca, su comportamiento con la temperatura deberá estar determinado por la estructura electrónica del material. Luego (y partiendo del hecho de que la plata no se introduce dentro de la red) si suponemos que la presencia de Ag es la responsable de la variación estequiométrica que experimenta el oxigeno (dentro del limite establecido para nuestra perovskita: δ =0.02) podemos explicar bastante bien nuestros resultados. Bajo esta hipótesis, la concentración de iones Mn^{3+} (*n*) deberá cambiar. Entonces podemos escribir la siguiente fórmula para la manganita:

 $Sm_{0.05}Ca_{0.95}yMn^{3+}(1-y)Mn^{4+}O_{(3-\delta)}$ (4)donde se ven claramente los estados de valencia del manganeso en la perovskita y sus proporciones relativas dadas por y. Teniendo en cuenta la neutralidad eléctrica, es posible establecer la dependencia de y (que nos dará *n*) como función de δ , es decir: $y = -(6 - 2\delta) + 6.05$, donde, evaluando en los valores de δ establecidos para nuestro sistema ($\delta \le 0.02$) obtendremos la variación de y. De (2) vemos entonces que esta variación de y (y por ende de n) debería conducir a una caída de la resistividad en un factor de 1.8. Experimentalmente obtenemos 1.7, de modo que el formalismo usado se ajusta en buena medida a los reportes experimentales adquiridos. Por lo que, la hipótesis de que la plata varía la estequiometria de oxígeno podemos considerarla cierta. Para una mejor validación de este resultado, un estudio mas riguroso del contenido de oxigeno se prevé para el futuro.

De lo anterior tenemos que para la resistividad, aunque su decrecimiento en presencia de plata podría venir dada por la posible mejoría que esta proporciona a la conexión intergranular, el mecanismo que más parece contribuir a éste comportamiento es el del aumento de la densidad de vacancias de oxigeno a partir de la variación δ y su relación con *n*.

Para el caso de *S*, la presencia de partículas de plata podría anular el voltaje termoeléctrico de los granos de la perovskita, creando como un corto circuito⁸. Esto es, si las partículas de *Ag* están lo suficientemente cerca unas de otras formarían como una especie de circunvalación a través de los cuales se moverían los portadores dentro del material, provocando con ello una disminución de la termofem. No obstante, en nuestro caso, pensamos que el mecanismo causante de esta disminución es intrínseco, es decir: la pendiente de S(T) decrece en la misma medida que cae ρ , como resultado de la variación de *n*.

La Figura 6 muestra la dependencia del Factor de Potencia (*FP*) con la temperatura.



Figura 5. Dependencia de la termofem con la temperatura para muestras de $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$ con y sin *Ag*.



Figura 6. Factor de Potencia en función de la temperatura para muestras de $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$ con y sin plata.

En ella un aumento de este parámetro con la presencia de plata es reportado, manteniéndose la misma dependencia con la temperatura. Este resultado es de esperar dado que *FP* fue determinado de los valores de *S* y ρ obtenidos, donde a pesar de la caída de la termofem con *Ag*, la disminución de la resistividad en presencia de plata es mucho más significativa, provocando el un aumento del *FP* en un factor de 1.4.

Tal y como se comentó en la introducción de nuestro trabajo, la figura de mérito (Z) depende directamente del Factor de Potencia (FP) e inversamente de la conductividad térmica. Ya que la plata tiene una alta k, es importante estudiar los efectos que ello traería a este paráme-
tro. Mikio Ito y colaboradores reportan, para el caso del compuesto $Na_xCo_2O_4/Ag$ (con un 10% en peso de Ag), que Z permanece prácticamente invariable independientemente de la presencia o no de Ag debido a que k aumenta en la misma medida en que ρ disminuye (*FP* aumenta). Estimaciones del coeficiente k en nuestras muestras condujeron a resultados similares por lo que estudios sobre los efectos de la distribución de partículas de Ag en nuestro material así como de temperaturas de sinterización, están en curso.

4 Conclusiones

La adición de plata metálica (10 % en peso) a perovskitas cerámicas de $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$ reduce la resistividad en 1.7 veces con respecto a su contraparte sin plata, al tiempo que incrementa el Factor de Potencia (1.4 veces) y disminuye la termofem. Ello se debe a que tal y como indican los patrones de rayos X, la plata no se introduce dentro la red de la perovskita, pero, al parecer, influye en la estequiometría de oxígeno propiciando la formación de vacancias Como resultado, la concentración de iones Mn^{3+} varía provocando la disminución de ρ , y por ende, de la pendiente de la dependencia de S con la temperatura según evidencia la ecuación (3). El problema del incremento de la conductividad térmica deberá tenerse en cuenta a fin de aprovechar el aumento del Factor de Potencia con la plata, de modo que ocurra un mejoramiento en la figura de mérito Z.

Agradecimientos

Agradecemos a Daniel Aguilar y a Wiliam Cauich por sus asistencias técnicas en la obtención de patrones de rayos X y micrografías SEM, respectivamente. A la Dra. Mayra P. Hernández Sánchez por su total asistencia en la confección de este artículo. A los compañeros Osmany García, Francisco Calderón y César F. Sánchez, por sus respectivas colaboraciones en la edición de este trabajo.

Referencias

1. A. Weidenkaff, et al. Development of thermoelectric oxides for renewable energy conversion technologies. doi:10.1016/j.renene.2007.05.032, Renew Energy (en impresión) (2007).

2. I. Matsubara, R. Funahashi, T. Takeuchi, S. Sodeoka, T. Shimizu y K. Ueno, Appl. Phys. Lett. vol. 78 No 23, 3627-3629 (2001).

3. J.G. Noudem, et al., Thermoelectric ceramics for generators, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.05.012, J. Eur. Ceram. Soc. (en impresión) (2007).

4. J. Yun, M. P. Harmer y Y. T. Chou, J. Mater. Res. vol. 9 No 6, 1342-1349 (1994).

5. B. Aït Salah, M. Mansori, M. A. Fremy, M. H. Pischeldda, M. Roubin, A. Benlhachemi, H. Benyainch y J. R. Gavarri, Physica C. 262, 111-119 (1996).

6. J. Li, Q. Huang, Z. W. Li, L. P. You, S. Y. Xu y C. K. Ong, J. Appl. Phys. vol. 89 No 11, 7428-7430 (2001).

7. C. Hart, C. Martínez, R. Cobas, A. D. Hernández y O. Arés, Physica B. 320, 60-63 (2002).

8. M. Mikami, N. Ando and R. Funahashi, Journal of Solid State Chemistry. 178, 2186–2190 (2005).

9. P.-H. Xiang et al., doi:10.1016/j.jallcom.2006.12.102, J. Alloys Compd. (en impresión) (2007).

10. M. Ito, D. Furumoto, doi:10.1016/ j.jallcom. 006.12.081 J. Alloys Compd. (en impresión) (2007).

11. J. Hejmánek, Z. Jirák, M. Maryško, C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu y B. Raveau, Phys. Rev. B. vol. 60 No 20, 14057-14065 (1999).

12. A. Maignan, C. Martin, F. Damay y B. Raveau, Phys. Rev. B. vol. 58 No 5, 2758-2763 (1998).

13. Y. Zhou, I. Matsubara, R. Funahashi, G. Xu and M. Shikano, Materials Research Bulletin. 37, 1123-1131 (2002).



Optica precolombina del Perú

J.J. Lunazzi

Instituto de Física - Universidad Estatal de Campinas-Campinas-SP-Brasil; lunazzi@ifi.unicamp.br

Sumario. Es común encontrar espejos arqueológicos en América y también que en los artículos de los arqueólogos se refieran a la calidad de estas imágenes. Pero registros fotográficos certificando esta calidad son raros, casi inexistentes. Por lo que conocemos, existen solamente dos trabajos fotográficos de esta naturaleza para espejos Olmecas, y sólo uno para el caso de las culturas preincaicas. Más imágenes serían necesarias para destacar y, consecuentemente concientizar, la importancia que tienen estos sofisticados elementos formadores de imágenes en la evaluación del nivel cultural de las civilizaciones precolombinas. Mostramos en este artículo imágenes registradas por medio de espejos y de la acción de lente del elemento de un collar. Los trabajos fueron realizados en tres museos de Lima: Museo Nacional de Arqueología, Antropología e Historia del Perú; Museo Larco y Museo del Oro y Armas del Mundo de Lima.

Abstract. Archaeological American mirrors are common findings and the images obtained with them are often described by archaeologists as possessing high quality. However, photographs attesting this fact are rare, if any. To the best of my knowledge, only two papers show that quality concerning the Olmeca culture, and only one of them mentions the pre-Inca cultures case. Certainly more images are needed to increase awareness of the importance of the existence of sophisticated imaging elements, particularly when evaluating the cultural degree of the pre-Columbian civilizations. In this paper we show images made in three museums in Lima, Peru, by means of mirrors and the lens action on a necklace element.

1 Introducción

En visitas al Museo Nacional de Antropología en la ciudad de Méjico, realizadas en los años 2002 y 2005 respectivamente, se observó que en dos salas había expuestos en sus vitrinas espejos de increíble calidad que correspondían a la civilización Olmeca. Sin embargo, no había ninguna indicación escrita o comentada por los guías que permitiera al público informar de que se trataban esas piezas. Aparentando así, ser medallas u objetos de importancia menor. La distribución de los elementos hecha por el escaparatista fue lo que permitió deducir que estaba frente a espejos y así ver mi rostro reflejado^{1,2}. De la ref. [1] puede encontrarse una versión en http://www.arxiv.org/pdf/physics/0701328 . De la ref. [2] en http://www.arxiv.org/pdf/physics/0701328 . Buscando en la bibliografía fueron encontrados varios artículos sobre el tema^{3,4,5,6} pero ningún trabajo donde imágenes hechas con espejos arqueológicos fuesen mostradas, con excepción de una⁷ que mostraba un espejo plano con una figura de cerámica al lado, correspondiente a un espejo Chavín del Museo Chileno de Arte Precolombino de Santiago de Chile.



Figura 1. Espejo de antracita donde la falta de iluminación no permite obtener imágenes reflejadas.



Figura 2. Collar preincaico con un elemento central con suficiente esfericidad como para constituir una lente.

Encontramos la ref. [4] en: http://www.doaks.org/ QU-GO.html , la [5] en: http://www.doaks.org/ Gender/gen05.pdf , la [6] en: http://www.angelfire.com/ zine/meso/meso/ mochemaya-conf.txt .

En 2006 en visita a museos en la capital del Perú constaté que allí sí los espejos estaban indicados como

tales en las vitrinas, recibiendo una ref. importante⁸ de más de sesenta años atrás sobre el tema del que también se trata más recientemente^{9,10,11}.

Encontramos la ref. [9] en: http://www.ucm.es/ BUCM/revistas/ghi/05566533/articulos/REAA99991100 65A.pdf , la [10] en: http://www.optvissci.com/ pt/re/ovs/abstract.00006324-200610000-00017.htm y la [11] en: http://www.ucm.es/info/giboucm/Download/ refCubanaFisi.pdf . Pero en estas ref.s, en ningún momento se mostraba una imagen ni se daba la oportunidad de que el público viera su propia imagen reflejada, algo que sin duda haría que todos se interesaran mucho más por las piezas expuestas. Entre las réplicas que se vendían tampoco había un único espejo, lo que se interpreta como una falta de conocimiento y que llevó al autor a querer obtener, mostrar y disponibilizar en la internet esas valiosas imágenes que son tan poco conocidas, para que sean más apreciadas por el público y hasta para que quienes buscan en las excavaciones no se equivoquen tomando esos elementos como simples medallas, por ejemplo. Para esto visitó tres museos en Lima: Museo Nacional de Arqueología, Antropología e Historia del Perú, Museo Arqueológico Rafael Larco Herrera, Museo de Oro y Armas del Mundo. En la visita al primero, los elementos que presentan efectos de óptica no pueden ser apreciados, tanto por su ubicación como por su calidad. Vemos en la figura 1 un espejo del que no fue posible obtener ninguna imagen reflejada.

La falta de calidad o deterioro del elemento principal del collar que mostramos en la figura 2 y la falta de un elemento por detrás que sirviese como generador de una figura impiden una imagen refractada que podría pretenderse en su elemento principal central:

2 Imágenes obtenidas con espejos preincaicos

La visita al Museo Larco fue extremadamente afortunada: la gentileza y respeto de sus empleados para el investigador universitario y la calidad del material que se pudo manipular fuera de la vitrina permitió obtener imágenes de buena calidad usando una iluminación simple como muestra la figura 3. La figura 4 nos muestra la imagen de una mano en espejo plano de antracita donde a pesar de las fracturas y rayas se puede apreciar que la calidad es próxima a la de buenos espejos modernos. Sus dimensiones son entre 121 y 126 mm y pertenece a la cultura Cupisnique, periodo (Rowe-1960) Horizonte Temprano (900-200 a.C.). Peso 262 g.

La figura 5 nos muestra la imagen reflejada por otro espejo de antracita, éste de formato rectangular y con calidad algo mayor que la del anterior. Tiene 127 mm de largo y 95 de ancho, espesor de 17 mm y también es de la cultura Cupisnique. Para dar una idea mejor de la calidad recurrimos a un objeto con líneas que si bien algunas tienen curvatura todas tienen bordes bien definidos, como se ve en la figura 6. Una impresionante cantidad de espejos dignos de análisis de su calidad y propiedades

ópticas se encuentra en exhibición en el Museo del Oro y Armas del Mundo de Lima. Vemos sólo algunos de una centena que se encuentran en una vitrina, en la figura 7.



Figura 3. Espejo circular de antracita visto frontalmente, lámpara de filamento iluminadora y dorso del soporte de un pequeño espejo, que no contiene espejo. Arriba: mano del autor.



Figuras 4 y 5. Imágenes de una mano reflejadas en un espejo circular y otro rectangular de antracita.



Figura 6. Imagen reflejada en espejo de antracita de un objeto con bordes bien definidos. No se debe confundir la curvatura original de las franjas con un defecto del espejo.

Resulta oportuno comentar que los espejos tenían diferente poder reflectivo, y que esto podría deberse a la manera como el mineral fue cortado, si a lo largo de su línea de clivaje o perpendicularmente a ella^{12,13} (Incluvendo la antracita en la lista de materiales de espejos arqueológicos en América, sumada a la hematita, ilmenita, magnetita² de los Olmecas, a la pirita de los Mayas y de la civilización de Teotihuacan¹⁴, agreguemos también que existen espejos hechos de obsidiana, como por ejemplo en la arqueología de Chorrera, Ecuador¹⁵, y en la de los Aztecas¹⁶. Tenemos acceso a las ref. 13 y 14 en: http://www.ucm.es/info/giboucm/Download/ Calvo_Atti_2007.pdf y http://www.blackwellpublishing. com/seriesbyseries.asp?ref=BGAZ; a la 15 en: http:// www. doaks.org/Ecuador/Ecuador10.pdf. En algunas civilizaciones de América del Norte se han encontrado espejos, pero de menos calidad, hechos de mica o de pizarra (siendo que esta última sólo refleja cuando está mojada).

3 Espejos metálicos

Un colega peruano comentó que era prohibido mirar a los ojos del Inca, y que éste tenía una medalla en el pecho donde la persona se veía invertida y por lo tanto debía considerarse avasallada por su poder. Viendo los pectorales que se encuentran en los museos tenemos que todos ellos son metálicos, seguramente hechos de oro o aleaciones. Planos, y sin generar imágenes reconocibles. Resulta difícil por otra parte decir si algún espejo curvo podría tener la calidad suficiente como para generar una imagen, al igual que los espejos olmecas la tienen². A pesar del reducido tiempo y espacio de que se dispuso, y sin poder posicionar la muestra por el lado cóncavo, entendemos que el elemento de la figura 8, existente en el Museo del Oro y Armas del Mundo de Lima, tendría condiciones de realizar una imagen invertida y también de quemar por los rayos solares, la función que parece más probable para ese espécimen.

Una escena filmada obstruyendo la iluminación que incidía directamente sobre el espejo permitió analizar la calidad de éste, viendo la imagen de la cámara (imagen divergente de tamaño reducido). Si bien ésta presentaba baja calidad, es un indicio de que no sería imposible realizar imágenes convergentes que además de invertidas aparecerían flotando en el aire entre el espejo y el observador. Ese aumento puede llegar a cinco veces como se observa en una dirección más que en la otra, el elemento funciona como una lupa y también tiene poder concentrador de la luz, nótese el haz de luz que se forma saliendo de la lente y yendo hacia la parte inferior de la figura es consecuencia de la lámpara de filamento estrecho que iluminaba.

Compartiendo otras opiniones¹⁷, se podría afirmar que es improbable que los dos efectos no hayan sido notados y utilizados intencionalmente en su época, ya sea para ver la estructura de la piel, de insectos, hojas, etc., bien como para hacer fuego con el sol. La pieza pertenece al Museo Larco y corresponde a la cultura Mochica, medallón de cuarzo que podría haber sido realizado entre 2200 y 1400 años atrás.



Figura 7. Algunos espejos, en su mayoría todos planos, y que llegan a medir 20 cm. Nótese la imagen completa de uno de ellos reflejada en otro.



Figura 8. Medalla o probable espejo metálico de unos 9 cm de diámetro.



Figura 9. Aumento por refracción conseguido con un elemento de collar de forma ovoide.

4 Polarización: otro efecto óptico existente en estas culturas

Se completa esta breve reseña con un relato que al autor, como físico, le resulta sumamente interesante pero que no puede dejar de merecer la atención por parte de la arqueología: el conocimiento de figuras que son creadas en la retina por efecto de la polarización de la luz, su vibración transversal en una única dirección.

5 Lentes preincaicas

El resultado más novedoso sin embargo fue el realizado con la cuenta principal de un collar, que si bien es de forma ovoide amplia imágenes por refracción casi como un elemento esférico. Colocado sobre papel milimetrado se nota el gran aumento (Figura 9)

Es muy fácil probar que en un día de cielo limpio la luz azul que la atmósfera nos envía está polarizada, y que si miramos en una dirección determinada recibiremos una polarización suficientemente pura como para la realización de cualquier experimento con ella. Sabemos que las abejas usan esta dirección para orientarse en su vuelo y que la visión humana es prácticamente insensible a la polarización luminosa. Hay sin embargo un efecto residual conocido por el que la luz polarizada en condiciones adecuadas genera en el observador una figura, y esta figura, que se denomina "Cruz de Heidinger", tiene un formato parecido al de la Cruz de Malta. Pues bien, según el profesor Aníbal Valera, hay diversos ejemplos de un tipo de estatuilla donde un individuo está colocando los ojos sobre una vasija y en su frente está dibujada con los colores correspondientes esa que sería la Cruz de Heidinger¹⁸. El texto citado trata de la óptica ondulatoria e incluye el asunto citado en las páginas 21 a 23, incluyendo la foto de una estatuilla de la cultura Chao donde un hombre está mirando en un "espejo de agua", vasija chata y ancha. Según su ref., el "Génesis de la Cultura Andina". Carlos Milla, 1992, las culturas del sur de Perú Moche y Nazca representaron con frecuencia esa cruz. Las condiciones para ver la cruz serían la de tener un cielo nublado reflejándose en el agua en un ángulo de unos 60 grados (sería de aproximadamente el llamado "Ángulo de Brewster").

6 Detalles experimentales

Las fotos fueron tomadas con iluminación artificial y dos cámaras digitales en modo de exposición automática. Filmadora SONY Handycam DCR-DVD301 en modo fotografía a 1.152 x 864 pixeles y la otra Olympus FE-100, 5 Megapixel, nitidez 1.600 x1.200.

7 Comentarios

El autor desea comentar que el análisis científico de los espejos arqueológicos no puede quedar limitado al campo de los arqueólogos: un trabajo interdisciplinar sería oportuno. Se necesita también personal que se proponga recrear las técnicas, construyan los espejos de modo intuitivo y supongan maneras de uso. Y de físicos que constaten ese uso, como por ejemplo, en el caso específico de hacer fuego. Éstos, junto a especialistas en materiales podrían intentar evaluar el grado de degradación que la superficie de las piezas ha sufrido con el uso y el tiempo y reconstruir espejos que dieran la noción más cabal de la calidad de las imágenes posibles. Los museos por otro lado, deberían dar importancia al asunto colocando en las vitrinas buenos indicadores del objeto especial de que se trata y una iluminación que se encienda con la presencia del visitante e, iluminando a éste, le muestre su imagen reflejada. Además de hacer más atractiva la visita, de esa manera el tema se difundiría mucho ayudando a que se trabaje más en él. Las revistas de divulgación científica también deberían no solamente incluirlo dentro de los artículos sobre estas civilizaciones como publicar artículos dedicados exclusivamente a la óptica de nuestros antepasados. Dentro de este cuadro entra el más general: la necesidad que existe de que haya más recursos para el estudio de las civilizaciones precolombinas que aproximen el interés de los propios investigadores americanos al que tienen por civilizaciones antiguas como las de Grecia y Egipto. Establecer hipótesis de analogía en base a las tecnologías ópticas utilizadas podría ayudar a establecer mejor la contemporaneidad e interacción de las civilizaciones precolombinas de hasta 3000 años atrás. Toda la precisión de las maravillosas paredes y muros incas se completa con el trabajo de menor tamaño constituido por el pulido de espejos y elementos de cuarzo, y todos los esfuerzos que lleven a conocer mejor como fueron realizados puede aumentar en mucho nuestro conocimiento. En Méjico se ha encontrado al menos un taller donde se fabricaban los espejos³, parecería que lo mismo no se ha dado en el Perú.

8 Conclusiones

Parece innegable que la óptica tuvo en América su mayor desarrollo y que no solamente se debe hablar de espejos como también de elementos refractivos, lentes. Que se debe profundizar su estudio porque ello vendría a enriquecer el campo de trabajo de los arqueólogos.

Agradecimientos

El autor agradece a la Comisión Organizadora de la III Reunión Peruana de Óptica por conducirlo a visitar al Museo Nacional de Arqueología, Antropología e Historia del Perú. En particular a la Dra. Carmen Eyzaguirre de la Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú. Al Dr. Aníbal Valera de dicha Universidad por las interesantes conversaciones mantenidas. Al Dr. Jay M. Enoch de la Escuela de Optometría de Bérkeley-CA-EUA por llamarle la atención sobre la existencia de un collar con elemento de cuarzo pulido en el Museo Larco de Lima. Al Museo Larco, que le brindó acceso a la manipulación de sus piezas. Al Dr. G. Baldwin de la Pontifícia Universidad Católica de Lima por la bibliografía adicional. A todos los museos visitados por permitir tomar las fotografías, algo que, considera, debería ser norma en todos los museos del mundo pues las piezas exhibidas son patrimonio de la humanidad y sus fotografías ayudan a divulgar el conocimiento humano y también al museo que las exhibe. A Eladia C.C. de Lunazzi por la revisión idiomática del texto.

Referencias

1. J.J. Lunazzi, "*On the Quality and Utilization of Olmec Mirrors*", in Proc. of the II Reunión Iberoamericana de Óptica, Guanajuato, Mexico, 24-27.09.95, SPIE V 2730 p.2-7.

2. J.J. Lunazzi, "Olmec Mirrors: an Example of Archaeological American mirrors", capítulo 22 del libro "Trends in Optics" V3, publicado por la International Commission for Optics - ICO, Ed. Anna Consortini, Ac. Press. 1996, pp. 411-421ISBN 0-12-186030-2.

3. Bibliografía citada en la ref. 2.

4. N.J. Saunders, "Catching the light": Technologies of Power and Enchantment in Pre-Columbian Goldworking", In, J. Quilter and J.W. Hoopes (eds), Gold and Power: In Ancient Costa Rica, Panama, and Colombia. Washington D.C.: Dumbarton Oaks pp. 15-34, p.19.

5. R.A. Joyce, "*Negotiating Sex and Gender in Classic Maya Society*", extract from "Gender in pre-Hispanic America", Dumbarton Oaks Research Library and Collection 2001,Klein, C.F, Quilter, J., editors.

6. Notes on the conference: Parallels, Patterns & Politics: Art of the Moche & Maya, sponsored by the Center for Latin American Art & Archaeology, Denver Art Museum, with assistance from the Humanities Institute at the University of Denver. Held 15-16 October, 1994.

7. N.J. Saunders, "Chatoyer, Anthropological Reflections on Archaeological Mirrors", in "Recent Studies in Pre-Columbian Archaeology" Vol. I, N.J. Saunders, O. de Montmollin editors, I-39, BAR International Series 313, Oxford, 1-37, (1988).

8. Muelle, Jorge C., "*Espejos Precolombinos del Perú*", Revista del Museo Nacional, Perú, Tomo IX, No 1, p. 5-12, (1940). 9. M. Rivera Dorado, *"Espejos mágicos en la cerámica maya"*, Universidad Complutense de Madrid, Revista Española de Antropología Americana,1999, nc 29: 65-tOlO,ISSN: 0556-6533

10. Enoch, J.M., "History of Mirrors Dating Back 8000 Years. Historical Perspective", Optometry & Vision Science. 83(10):775-781, October 2006 (texto não gratuito).

11. M.L. Calvo, J.M. Enoch, "Introduction to the History of Lensesand Visual Corrections: A Reference to Spain and the Spanish Colonies in the New World (XV-XVI C.)", Rev. Cubana de Física, Vol. 22, No. 1, 2005

12. M.L. Calvo et al, "Optical Properties of Anthracite Coal Mirrors: An approach to Chavin Technologies", Presentación ante la III Reunión Peruana de Óptica, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 05/10/06.

13. M.L. Calvo, J.M. Enoch, "Ancient Peruvian optics with enphasis on Chavin and Moche cultures", in Atti Della "Fondazione Giorgio Ronchi", ANNO LXII, 2007.

14. R. A. Joyce, "*Mesoamerica: A Working Model*", preface to "Mesoamerican Archaeology Theory and Practice", edited by: JULIA A HENDON (Gettysburg College) and RO-SEMARY A JOYCE (University of California, Berkeley), Series: Blackwell Studies in Global Archaeology, USA, USA: Oct 2003

15. T. Cummins, "Nature as Culture's Representation: A Change of Focus in Late Formative Iconography", in "Archaeology of Formative Ecuador", Raymond, J.S, and Burger, LR. Editors, Dumbarton Oaks Research Library and Collection, Washington D.C., (2003).

16. N.J. Saunders, ref. personal al autor, Abril de 2006.

17. Enoch, Jay M., Calvo, M.L., "*Chavin of Huantar and Moche Cultures: Capability for Lens Optics*", Presentación ante la III Reunión Peruana de Óptica, Universidad de Ingeniería, Lima, Perú, 05/10/06.

18. A.P. Valera, C. Eyzaguirre, libro de texto "*Óptica Física*", Ed. Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 1997.





A. González Arias

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

Sumario. Los primeros tratamientos médicos utilizando irradiación de protones datan de hace más de 50 años. Sin embargo, el desarrollo de métodos más precisos para obtener imágenes y aplicar la terapia, unido a un conjunto de resultados positivos reportados recientemente y a una mejor perspectiva económica, ha causado en los últimos años una "explosión" de nuevos centros de aplicación. Técnicas novedosas como la *radiografía de protones* y el *barrido de haz estrecho*, que utiliza un haz concentrado conjuntamente con el control selectivo de la intensidad de la radiación, permitirán aplicar la dosis sólo allí donde sea necesario y con la intensidad requerida para evitar al máximo los efectos secundarios.

Abstract. The earliest medical treatments using proton radiation began more than 50 years ago. However, the development of more precise methods of imaging and for applying the treatments, together with positive results reported recently, and better economic perspectives, have given rise to an "explosion" of new centers offering this therapy. New techniques such as *proton radiography* and *pencil-beam scanning*, which use a narrow bean in conjunction with the careful control of the radiation intensity, will allow applying the radiation only in the crucial places and with the required power to avoid most of secondary effects.

1 ¿Una técnica reciente?

La terapia de protones es la terapia de partículas subatómicas más utilizada actualmente. Aunque algunas de sus técnicas auxiliares son muy recientes, en realidad la terapia en sí no tiene nada de novedosa (fig. 1). Los primeros tratamientos experimentales tuvieron lugar hace más de 50 años en el Cyclotron Laboratory de la Universidad de Berkeley, y ya a partir del comienzo de los años 60 en el Harvard Cyclotron Laboratory de Cambridge se aplicaron terapias con protones regularmente, hasta que la instalación fue reemplazada con otra más moderna en el Massachusetts General Hospital en el año 2002.

En 2004 existían unos 20 centros en todo el mundo con posibilidades de aplicar esta técnica, y el número total de pacientes tratados ascendía a 36 000, la mayoría con carácter experimental. Sin embargo, en los últimos años esta terapia ha comenzado a expandirse, con cierta cantidad de nuevos centros programados o en construcción, principalmente en los EE.UU. La "explosión" de nuevos centros de terapia protónica es atribuida a tres factores: 1) acumulación de resultados positivos sobre estudios clínicos aplicando la terapia; 2) las compañías de seguros establecieron tarifas de reembolso para compensar a quienes la aplican y; 3) una vez que se hizo evidente que los centros de terapia protónica podrían cobrar por sus servicios, más empresas se interesaron en diseñarlos y construirlos.



Figura 1. Ciclotrón de protones para tratamientos de cáncer en el Instituto Paul Scherrer, Suiza.

A lo anterior se debe añadir el desarrollo de métodos más precisos para diseñar y aplicar los tratamientos y para obtener imágenes dentro del cuerpo humano.

Durante mucho tiempo las aplicaciones estuvieron limitadas a unos pocos sitios anatómicos, a causa de las limitaciones de energía y de la dificultad de definir el volumen del tumor a tratar. Sin embargo, desde finales de la década de los años setenta, mejores modalidades de sistemas de obtención de imágenes y medios de contraste mejoraron la visualización de los tumores. Estas mejoras, combinadas con un mejor entendimiento de la biología tumoral y el acceso a computadoras más potentes para la planificación del tratamiento, han contribuido a justificar el esfuerzo y el costo requeridos para construir nuevos centros clínicos de terapia con protones.

2 ¿Como se aceleran los protones?

El principio de operación de un acelerador de partículas o *ciclotrón* es el siguiente (fig. 2). Dos cavidades huecas en forma de letra D (designadas usualmente por "las des") guían las partículas emitidas por una fuente apropiada, ubicada en el centro del instrumento. Un campo magnético perpendicular a la trayectoria, producido por un potente electroimán, hace que las partículas se muevan en una trayectoria curva.

Las partículas cargadas son aceleradas por una fuente pulsante de voltaje alterno cada vez que atraviesan el hueco o "gap" entre las "des". A medida que acumulan energía, se mueven en espiral hacia el borde externo del acelerador, por donde se pueden extraer utilizando sistemas auxiliares que no aparecen en la figura. En el ciclotrón - tal como predice la teoría especial de la relatividad - cuando la velocidad de las partículas se acerca a la de la luz, se requiere cada vez más energía para lograr incrementos adicionales de la velocidad. Este comportamiento da lugar a que, en cada vuelta, las partículas se retrasen y no lleguen al gap en el momento preciso para recibir el pulso de aceleración, lo que impide el aumento de la energía más allá de ciertos límites.

El problema quedó resuelto por el ciclotrón de frecuencia modulada o *sincrociclotrón*. En este instrumento la fuente pulsante de voltaje alterno va incrementando automáticamente el intervalo de los pulsos, a fin de compensar el retraso de las partículas en cada vuelta. Así se logra acelerar partículas hasta alcanzar energías de radiación mucho mayores.

En una carta enviada en 1948 a su amigo Lincoln Barnett, Einstein escribió: "No es bueno introducir el concepto de la masa $\mathbf{M} = \mathbf{m}/(1-\mathbf{v}^2/\mathbf{c}^2)^{1/2}$ de un cuerpo, para la que no se puede dar una definición clara. Es mejor no introducir otra masa más que la "masa en reposo" **m**. En vez de introducir **M**, es mejor mencionar la expresión del momento y la energía del movimiento. (Ver http://math.ucr.edu/home/ baez/physics/Relativity/SR/mass.html)

Otros instrumentos de la misma familia son el *betatrón* y el *sincrotrón*, diseñados para obtener muy altas energías en otras aplicaciones, donde el diámetro del recorrido circular puede ser de varios km. La fig. 3 muestra un ciclotrón moderno para aplicaciones médicas. El equipamiento requiere de instalaciones auxiliares de control y programación que no aparecen en el esquema.

3 ¿Que ventajas tiene sobre los rayos X o gamma?

En esencia, no existe diferencia biológica entre los rayos X y los protones generados por un ciclotrón. La mayor diferencia radica en que la radiación fotónica -rayos X o gamma- disipa gran parte de su energía en los tejidos sanos antes de llegar al tumor y después de atravesarlo. Por su parte, los protones entregan la mayor parte de su energía al interaccionar con el tumor, disipando muy po- ca energía fuera de esos límites.

El resultado es una dosis mucho menor para los tejidos sanos circundantes, lo que permite la aplicación de mayores dosis de radiación con menos efectos secundarios. Los efectos secundarios comunes incluyen pérdida temporaria del cabello, reacciones en la piel en la ruta directa de la radiación y fatiga, especialmente cuando se está tratando un área grande. La reducción de los efectos secundarios es de especial importancia en el tratamiento de niños, ya que reduce la radiación emitida a los tejidos sanos en crecimiento y desarrollo.

La terapia de protones se considera altamente eficaz para los tumores en cabeza y cuello, ojos, pulmones, próstata y cerebro. El principal impedimento para su generalización es el alto costo que trae aparejado. Un centro clínico de terapia con protones requiere de una inversión superior a los 100 millones de dólares.

4 ¿Quiénes llevan a cabo la terapia?

La terapia de protones requiere usualmente de un equipo que incluye a un *radioncólogo*, un *físico radiólogo*, un *dosimetrista*, un *especialista en inmovilización*, un *radioterapeuta*, y una *enfermera*.



Figura 2. Esquema de un sincrotrón



Figura 3. Esquema del ciclotrón superconductor de 90 toneladas y 250 MeV construido por ACCEL Instruments GmbH. El diámetro es de 3.4 m.

El radioncólogo evalúa al paciente y determina la terapia apropiada, el área específica de tratamiento y la dosis de radiación. Junto al físico radiólogo, el dosimetrista y el radioterapeuta, establece la mejor manera de aplicar la dosis prescrita. El físico de radiación y el dosimetrista realizan los cálculos detallados del tratamiento. Los radioterapeutas son tecnólogos especialmente capacitados para llevar a cabo los tratamientos diarios. Como los estudios por imágenes son muy importantes para la aplicación de este tratamiento, por lo general también participa en ellos un radiólogo de diagnóstico, incluyendo la planificación. Las enfermeras de radioterapia son miembros del equipo que se ocupan de sus necesidades diarias y asisten en el tratamiento de los efectos secundarios.

5 Nuevos avances

En la terapia con protones convencional, los protones se dispersan a formar un haz amplio, uniforme, que trata de cubrir la forma del tumor. La dispersión genera neutrones, que podrían causar efectos secundarios, incluyendo nuevos tumores, después del tratamiento. Estos efectos pueden llegar a ser comparables a los de la radioterapia con fotones. Sin embargo, un equipo de investigadores del M.D. Anderson Cancer Center de la Universidad de Texas está aplicando técnicas novedosas de *intensidad modulada* usando métodos computarizados para la planificación de los tratamientos.

Este método emplea una boquilla de barrido de haces estrechos o concentrados (pencil-beam scanning), diseñada al efecto para lograr que un único haz, de cerca de un centímetro de diámetro, pueda llegar al tumor desde diversas direcciones. Utilizando imanes es posible lograr que el haz vaya escaneando el tumor a la vez que se hace variar su energía para penetrar a distintas profundidades. Algunos describen el proceso a algo similar a usar un pincel para pintar el tumor, depositando una dosis aquí y luego otra allá, sólo donde sea necesario y con la intensidad requerida. La planificación del tratamiento implica hacer ajustes y calcular la dosis óptima mediante la simulación en una computadora. Actualmente se trabaja en incorporar a esa planificación otros aspectos, tales como la compensación del movimiento causado por la respiración del paciente.

Las radiografías utilizando protones son mucho más recientes que las terapias. El esquema de la fig. 4 ilustra perfectamente la diferencia entre ambas. La aplicación principal de la radiografía de protones es la de verificar indirectamente la precisión de los tratamientos administrados.

Se utilizan detectores de centelleo para registrar la radiación residual que abandona al paciente. Así se obtiene una imagen radiográfica de transmisión en dos dimensiones, que se puede comparar con los algoritmos predichos para cada tratamiento y recurrir a ella para hacer correcciones.

6 Otras terapias con partículas subatómicas

Otras partículas utilizadas frecuentemente en radiotera-

pia incluyen *neutrones*, *antiprotones*, *hadrones* y *electrones*.

La terapia de neutrones rápidos se puede utilizar en el tratamiento de determinados tumores recurrentes o inoperables. Existen sólo unos pocos centros en el mundo en los que se ofrece este tipo de terapia.

La de antiprotones es el tipo más nuevo de radioterapia con partículas bajo investigación. Se considera promisoria para su uso en técnicas radioquirúrgicas.

En la terapia de hadrones por captura neutrónica en boro, se inyecta un compuesto de boro al paciente. El boro se concentra en el tumor o tejido canceroso. Al enviar un haz de neutrones al tumor, se produce una reacción en el tumor que desprende partículas secundarias y destruye las células cancerosas. La ventaja de la terapia de hadrones es que puede utilizarse para tratar el cáncer que se ha propagado en gran medida por el cuerpo.

La terapia de electrones permite administrar durante la cirugía altas dosis de radiación directa al tumor expuesto Se aplica cuando los tumores no pueden ser eliminados totalmente por vía quirúrgica, por estar muy cercanos o adheridos a tejido sano que no puede ser dañado. Primero se extrae lo más posible del tumor y después se irradian las zonas aledañas de forma muy intensa y localizada. Para generar la radiación y aplicar el tratamiento se utilizan aceleradores lineales, de complejidad mucho menor que la de un ciclotrón.



Figura 4. Esquema de la diferencia entre la terapia y la radiografía con protones.

Referencias

1. The use of protons in cancer therapy at PSI and related instrumentation, J.M. Schippers, J. Duppich, G. Goitein, M. Jermann, A. Lomax, E. Pedroni, H. Reist, B. Timmermann and J. Verwei, Journal of Physics: Conference Series 41, 61–71 (2006).

2. U. Schneider and E. Pedroni, "Proton Radiography as a tool for quality control in proton therapy", Med. Phys. 22 (4) (1995).

- 3. OncoLog, Vol.49 No. 7/8, julio/agosto (2004)
- 4. M. Cantero, Radiobiología 3, 47-58 (2003).