

Revista cubana de Física

Vol. 26, No. 2B, 2009

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

La sociedad cubana de física y la promoción del estudio de esta ciencia. <i>O. de Melo y E. Moltó</i>	227
Spinor field in generalized Krein space quantization. <i>F. Payandeh</i>	232
Dielectric and pyroelectric behavior of $(\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}]\text{O}_3$ ferroelectric ceramics. <i>A. Peláiz et. al.</i>	238
Automatización de un sistema de medición para el análisis de materiales ante la aplicación de campos eléctricos de corriente alterna. <i>Y. García et. al.</i>	242
Predicción de la agresividad del cáncer a partir de la morfología del tejido tumoral: aplicación en el estudio del carcinoma epidermoide de cuello uterino. <i>E. Izquierdo et. al.</i>	246
Influencia del tamaño de grano en el ruido magnético de Barkhausen en los aceros aisi/sae 1005-1070. <i>C. Torres y J.A. Perez</i>	251
Ondas cinemáticas regulares por piezas: análisis de las cadenas de Maslov I. <i>J.R. Talavera</i>	257
Distribuciones estadísticas “generalizadas” a partir del principio de máxima entropía. <i>O. Sotolongo et. al.</i>	262
Hacia una superficie de energía potencial global para el $\text{SO}_3(^3A)$; estudio cuasiclásico de la reacción $\text{S}(^3P)+\text{O}_3(^1A_1)$. <i>Y. Orozco et. al.</i>	267



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

Editor

Dra. 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

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

Edición WEB

Dr. Arnaldo González Arias
arnaldo@fisica.uh.cu



Instrucciones a los autores

1. Los manuscritos enviados a la RCF son contribuciones originales que no están bajo la consideración de otra revista. La revista publica artículos de tres categorías (a) de revisión, conciliados previamente con el Consejo Editorial, con una extensión máxima de 10 páginas; (b) de investigación, con un máximo de 6 páginas; (c) de divulgación, con extensión no mayor de 6 páginas. Se aceptan artículos en español e inglés.
2. El manuscrito deberá ajustarse a las instrucciones y formato de la plantilla que se proporciona, a descargar del sitio www.fisica.uh.cu/biblioteca/revcubfi/index.htm, usando cualquier versión de Microsoft Office Word. No se aceptan otros formatos. También es posible solicitar el envío de la plantilla por correo electrónico al editor correspondiente.
3. Hay una plantilla para artículos/revisiones y otro para divulgación. **Las instrucciones en el cuerpo de la plantilla se deben leer detenidamente** para evitar retrasos posteriores. *Los manuscritos que no se ajusten a las especificaciones de la plantilla serán devueltos sin iniciar proceso.*
4. El procedimiento de arbitraje consta de un sólo paso. El Comité Editorial, oído el criterio de los árbitros, aceptará o rechazará el artículo de forma definitiva. En caso de aceptación, y de acuerdo al arbitraje, el artículo podrá ser remitido al autor para correcciones.
5. Enviar el manuscrito por correo electrónico a rcf@fisica.uh.cu. Las figuras en formato .jpg ó .gif, ancho no mayor de 8.0 cm (instrucciones en la plantilla). Posibles excepciones en el tamaño a conciliar con el Consejo Editorial.

Correo ordinario:

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

RCF

REVISTA CUBANA DE FÍSICA

UNIVERSIDAD DE LA HABANA

Dos números al año



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

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

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

RCF

Ponencia presentada en el "Taller Nacional de Promoción del Estudio de las Ciencias", La Habana, Octubre 28 -29 de 2008.

La sociedad cubana de física y la promoción del estudio de esta ciencia

O. de Melo[†] y E. Moltó^a

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

a) Universidad Pedagógica "Enrique José Varona", Cuba

Recibido el 10/12/2008. Aprobado en versión final el 24/07/2009.

Sumario. Se hace un análisis de las diferentes actividades que ha realizado la Sociedad Cubana de Física en los últimos años para promover el estudio de esta ciencia en la sociedad cubana. También se examinan algunos de los problemas de la enseñanza de la Física en Cuba.

Abstract. An analysis is done about the activities of the Cuban Physics Society in the promotion of the study of this science. Also, some of the problems regarding physics teaching in Cuba are examined.

Palabras clave. Physics education, 01.40.-d, Physics careers, 01.85.+f

1 Introducción

Parece ser una opinión generalizada que en el presente, la enseñanza de las ciencias básicas y en particular de la Física es tan o más importante que en cualquier periodo anterior de la historia del hombre. Esta afirmación (que por cierto no resulta trivial "a priori") se sustenta en el hecho de que la Física está en la base del inmenso desarrollo tecnológico verificado durante el siglo XX y lo que va del XXI. Los grandes descubrimientos científicos de finales del XIX e inicios del XX en las ramas de la Termodinámica, el Electromagnetismo, la Teoría de la Relatividad y la Física Cuántica, han tenido un profundo efecto en la vida cotidiana del hombre moderno. Como algunos ejemplos concretos puede citarse: i) el uso extensivo del LASER y en general de la óptica en un amplio rango de aplicaciones que alcanzan la medicina, la industria y la investigación entre otros; ii) el vertiginoso desarrollo de la electrónica que ha hecho posible la fabricación de computadoras y equipamiento de automatización, con el consiguiente desarrollo de las comunica-

ciones y la información (lo que se conoce actualmente como las Tecnologías de la Informática y las Comunicaciones); iii) el desarrollo de la genética y la biotecnología y iv) los nuevos materiales. Incluso teorías cuyas aplicaciones se suponían muy distantes en el tiempo, como la Teoría General de la Relatividad, han encontrado uso en los dispositivos de posicionamiento global (GPS) que tienen cada vez un uso más extendido.

Una de las cualidades más significativas del hombre moderno, es que no puede escapar a la influencia de los avances que en el ámbito científico y tecnológico lo acompañan cotidianamente. Mientras el individuo medianamente culto del siglo XVIII podía contentarse con una buena capacidad para la apreciación de las artes; el hombre promedio de hoy sea cual fuere el ámbito en que se desempeña, aspira (o debería aspirar) a desarrollar una capacidad (también) para la apreciación de la ciencia y la tecnología, y al derecho a pensar con mayor racionalidad y rigor científico.

El estudio de la Física no busca únicamente el aprendizaje de los conceptos principales de esta ciencia y el dominio de las habilidades relacionadas a ella. Más bien,

para el hombre común (o el niño común) que no va a dedicar su vida al estudio de la Física, lo verdaderamente interesante es la posibilidad de apropiarse de una manera de enfrentar los problemas, de una capacidad para resolverlos y de lidiar con las ventajas del método científico. Es esto a lo que en nuestra opinión más puede contribuir la Física para formar una cultura verdaderamente moderna.

2 La sociedad cubana de física (SCF) y la promoción de la física

La Sociedad Cubana de Física (SCF)^a se fundó en 1978 hace 31 años. Los físicos y su sociedad se han preocupado tradicionalmente por los problemas relacionados con la enseñanza de la Física. De hecho, entre las diez secciones de la sociedad, una de las más numerosas (sin contar miembros que perteneciendo a otras secciones se interesan en el tema debido a su participación en las actividades de formación) es la sección dedicada a la enseñanza.

La SCF participa en los principales foros donde se debate el tema de la enseñanza. Por ejemplo, es ya tradicional el apoyo a los Talleres de Enseñanza de la Física que se realizan en el marco de los Congresos Internacionales de Didáctica de las Ciencias (que ya van por su décima edición), así como en los talleres Iberoamericanos de Enseñanza de la Física Universitaria de frecuencia bi-anual. Igualmente la SCF ha colaborado con otros eventos relacionados con el tema de la enseñanza como los congresos de Enseñanza de la Física en Ingeniería y otros encuentros aislados tanto de carácter nacional como internacional. Para ellos se ha brindado un apoyo con el cual se ha financiado la participación de profesores de enseñanza media y la de profesores de la educación superior que lo han necesitado.

Una contribución importante de la SCF a la promoción de esta ciencia es la publicación de la Revista Cubana de Física en colaboración con la Universidad de La Habana. Esta revista ha ido ganando en calidad y aunque por problemas de financiamiento dispone de una edición impresa muy limitada (unos 100 ejemplares); está íntegramente en la WEB con acceso libre^b. Se publican dos números anuales. En ella aparecen junto a artículos especializados otros de divulgación científica o de revisión. Vale la pena hacer notar que la página de la revista es la página más visitada de las que se encuentran alojadas en el servidor de la Facultad de Física de la Universidad de La Habana. Ha ido ganando prestigio entre los físicos cubanos que cada vez más envían sus trabajos. Del 2002 al presente se han recibido 180 artículos y a esto hay que sumar otro grupo de trabajos que han sido publicados en tres números especiales de memorias de eventos. Durante el año 2005, nombrado por la UNESCO Año Mundial de la Física, se realizaron un

conjunto de actividades de divulgación de esta ciencia.^c



Figura 1. Participantes en el IV Taller Internacional de la Física Universitaria celebrado en el Capitolio Nacional en enero del 2007



Figura 2. Exposición “A un siglo del año milagroso” en la Casa Alejandro de Humboldt.



Figura 3. Tarjeta telefónica en del Aniversario de la visita de Einstein a La Habana

^a <http://www.fisica.uh.cu/scf/index.html>

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

^c www.complexperiments.net/WYP/WYP_Cuba.htm

Los físicos han promovido un movimiento dirigido a divulgar la Física y a fomentar el pensamiento racional en oposición a la pseudociencia. En este sentido se han publicado varios trabajos de divulgación en periódicos y revistas como son el semanario Orbe, el periódico Juventud Rebelde, y las revistas “Juventud Técnica” y “Energía y Tú.”

Una colección de los trabajos relacionados con la pseudociencia puede encontrarse en Internet,^d asimismo puede consultarse el Vol. 25, No.1 del 2008 de la Revista Cubana de Física con una selección de los trabajos presentados en el evento Rationalis 07.

Se organizó la exposición “A un siglo del año milagro” en la Casa Alejandro de Humboldt. En esta participaron muchos niños y jóvenes de escuelas de la Habana Vieja, que pudieron ver experimentos interesantes de diferentes ramas de la Física e intercambiar con profesores e investigadores. En colaboración con ETECSA y con la Sociedad de Historia de la Ciencia y la Tecnología se realizó el lanzamiento de una tarjeta telefónica en conmemoración del Aniversario de la visita de Einstein a La Habana y del Año Internacional de la Física.

Igualmente se ha favorecido el intercambio de estudiantes con personalidades científicas que han visitado nuestro país. Se propició y coordinó en colaboración con la Facultad de Física de la Universidad de La Habana la visita del científico ruso condecorado con el Premio Nobel Zhores Alferov. También la Sociedad Cubana de Física propició y coordinó la visita del premio Nobel estadounidense Leon Lederman en dos ocasiones, en los años 2001 y 2003. En el marco de ambas visitas se realizaron varias conferencias y también un encuentro con los estudiantes del IPVCE “Vladimir Ilich Lenin”.

También se ha trabajado en el tema de Historia de la Física en Cuba que es igualmente una manera de promover la Física. Se han realizado eventos conmemorativos de importantes efemérides como lo fueron: el “Third Caribbean Workshop on Quantum Mechanics, Particles and Fields, Centennial of Planck’s Quantum and Seventieth Anniversary of Einstein’s Visit to Havana” (2000), el Simposio Internacional La Física en el 150 Aniversario de Max Planck (2008), así como las actividades arriba mencionadas durante el Año Internacional de la Física. Así mismo, los físicos han participado ocasionalmente en programas televisivos y radiales sobre divulgación de la ciencia. Un particular énfasis ha existido en los estudios sobre la historia de la Física donde han aparecido algunas publicaciones en revistas, cuyo mayor exponente es el artículo “An Outlook of Physics in Cuba” por A. Baracca, V. Fajer y C. Rodríguez aparecido en la prestigiosa revista Physics Today en septiembre de 2006.

La SCF ha tenido encuentros con los estudiantes preseleccionados para participar en Olimpiadas Internacionales y sistemáticamente entrega un premio al mejor trabajo de la Jornada Científica Estudiantil de la Facultad de Física de la Universidad de La Habana.

^d <http://www.fisica.uh.cu/rationalis/index.htm>

3 Lo malo y lo bueno en el estudio de la física en Cuba

En una ponencia anterior para un evento sobre el estudio de las ciencias básicas^e, siendo decano de la Facultad de Física de la Universidad de La Habana, uno de los autores de este trabajo presentó algunas opiniones generales sobre la situación actual de la Enseñanza de la Física. Parece no haber consenso para calificar la misma. Mientras que muchos ven con preocupación un claro deterioro en la calidad de la enseñanza de la Física en la enseñanza media, otros parecen tener una posición más optimista.

RCF



Figura 4. Visita del Premio Nobel Zhores Alferov.



Figura 5. Leon Lederman en un encuentro con un grupo de estudiantes universitarios

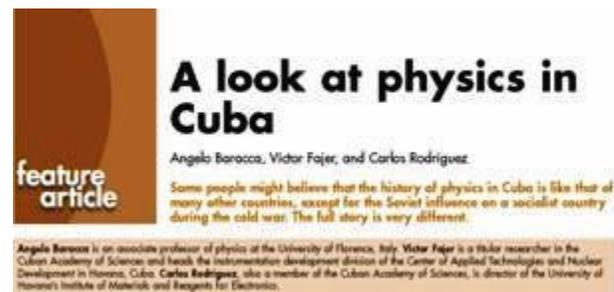


Figura 5. Se han publicado varios trabajos sobre la Historia de la Física en Cuba. En esta figura se presenta como ejemplo el trabajo “A look at physics in Cuba” publicado en Physics Today en septiembre de 2006.

^e O. de Melo, Taller del CITMA: Educación Formal y no formal para el fomento de una cultura científica en Ciencias Básicas”, La Habana, 18- 20 de enero de 2006, “SITUACIÓN ACTUAL DE LA FÍSICA EN CUBA”

Estas divergencias se pusieron de manifiesto recientemente en una mesa redonda durante el XI Simposio de la Sociedad Cubana de Física en Julio pasado. Esto es relativamente grave porque al no existir una visión más o menos consensuada no se puede llevar a cabo una proyección realmente participativa del problema. Aunque hay algo de subjetivo en una posición o en la otra, existen algunos aspectos que pueden dar idea del comportamiento de la enseñanza de la Física en Cuba. i) Cada vez más, los estudiantes acuden a profesores particulares (repasadores)^f para prepararse para las pruebas de ingreso de los diferentes niveles; ii) los resultados de pruebas de diagnóstico de Física realizadas al ingresar los estudiantes a la Universidad son muy malos; iii) no existe la figura del profesor de Física (ni de ninguna otra asignatura salvo los idiomas, la computación y la educación Física) en la secundaria básica (esto se ha defendido como una ventaja para la formación integral del estudiante); iv) hay mucha escasez de profesores de Física en los preuniversitarios; v) no se desarrollan prácticas de laboratorio ni demostraciones en la enseñanza media.

Hemos escogido estos cinco aspectos que parecen ser hechos objetivos. No tratamos aquí de asuntos que pueden ser mucho más controvertidos como el de la calidad de los libros y programas, por ejemplo.

Estos problemas hacen que en muchas ocasiones los estudiantes tengan una imagen distorsionada de lo que la Física es; que no se cree vocación hacia el estudio de esta disciplina, y que exista un bajo nivel de entrada, tanto en el preuniversitario como en la Universidad. Sin embargo, probablemente no sean estos problemas la única causa de la falta de vocación para el estudio de la Física, que es un fenómeno que se está verificando a nivel internacional. Otros factores, como el hecho de que estudiar Física implica un gran esfuerzo y no precisamente un porvenir laboral más motivador, o la creencia por la mayor parte de las personas de que la profesión del físico está vinculada solamente a la docencia hacen que muchos estudiantes con capacidades para la Física prefieran estudiar otras carreras casi siempre de corte ingenieril. También ha influido la gran explosión en el desarrollo de disciplinas “competidoras”, como la *informática*, las *telecomunicaciones* y la *bioquímica*, que están involucradas en carreras que ‘compiten’ en el aspecto vocacional con la física.

Como se ha visto en el epígrafe anterior, la Sociedad Cubana de Física ha estado involucrada en muchas actividades (ni mucho menos suficientes) relacionadas con la promoción de esta ciencia. Centros educativos cubanos también realizan actividades vocacionales sistemáticamente. De particular importancia consideramos el movimiento de las olimpiadas de Física donde un grupo de estudiantes de alto rendimiento recibe una formación especializada; es una actividad motivante, tanto para los estudiantes, como para los profesores que participan y contribuye decisivamente a la formación de jóvenes de

talento. Los estudiantes cubanos suelen tener resultados más que aceptables en estos eventos.

Otro aspecto positivo reciente es la inversión realizada por el Estado en la compra de equipamiento de laboratorio para las Universidades. Esto hace que el parque de equipamiento de los laboratorios docentes de Física se haya actualizado.

Por último queremos destacar que parece estarse observando un incremento en la apelación a la pseudociencia, y que esta comienza a aparecer en nuestros medios. La pseudociencia para los científicos, viene a ser el equivalente de la banalidad y la superficialidad en el arte, que tanto critican los artistas cubanos en sus congresos. Algunas iniciativas se han realizado a este respecto (donde por cierto los físicos han tenido un papel bastante importante). En nuestra opinión la mejor manera de combatir esta tendencia es ampliando al mismo tiempo la divulgación de la ciencia de verdad.

4 Propuestas

Con la esperanza de poder contribuir al mejoramiento de la enseñanza de la Física planteamos a continuación un grupo de propuestas que tal vez puedan incentivar el debate o motivar a los que deban ser implicados:

- Promover investigaciones para obtener valoraciones objetivas sobre la apreciación de la Física por parte de la población (un estudio reciente muy interesante relacionado con esto puede encontrarse en la revista *Juventud Técnica*)^g
- Involucrar a científicos y profesores destacados para presentar temas de divulgación científica en los medios de prensa y en general en espacios dirigidos a jóvenes. A estos puede ayudar la creación de mecanismos que propicien las relaciones de trabajo entre periodistas y científicos o educadores (como el evento donde este trabajo fue presentado, por ejemplo). Esto también pudiera incluir encontrar financiamiento para la realización de documentales “criollos” sobre Física
- Trabajar por el aumento de la tirada de las revistas de divulgación científica que existen en el país (que son pocas) como *Juventud Técnica* y *Giga*, para que realmente puedan llegar a la gente. Trabajar por la publicación de una proporción mayor de libros de divulgación científica
- Contribuir a la divulgación y reconocimiento público del trabajo de científicos y profesores destacados con vistas a elevar la imagen de su labor ante el público en general
- Tratar de encontrar maneras de mejorar la superación de los profesores de Física de nivel medio
- Incrementar la participación de estudiantes y profesores en el movimiento de olimpiadas por la repercusión que esto tiene en la motivación de los estudiantes de talento en Física y lo que el movimiento de concursos para la selección al equipo nacional conlleva. Esto se traduci-

^f “Repasador por cuenta ¿impropia?”, Periódico *Juventud Rebelde* 30 de marzo de 2008

^g Iramis Alonso, Daymaris Martínez y Yanel Blanco, *Juventud Técnica*, 4 de Septiembre de 2008

ría en encontrar el financiamiento para poder llevar equipos completos, por ejemplo, a todos los eventos

- Incluir algún curso de Física en Universidad para Todos. Es curioso que en los años que tiene ya este programa, no se haya explicado en él ningún curso propiamente de Física, aún cuando se han tocado temas de Física en cursos más generales. Claro, que sería necesario encontrar los organizadores adecuados para que el curso realmente tenga un efecto enriquecedor en la cultura de

las personas. Un curso de mala calidad podría resultar más bien contraproducente.

Agradecimientos

Este trabajo contó con las útiles sugerencias y opiniones de los miembros de la junta directiva de la Sociedad Cubana de Física.

Spinor field in generalized Krein space quantization

F. Payandeh^{a,b†}

a) Physics Dep., Amirkabir University of Technology, Tehran 15914, Iran; payandeh@aut.ac.ir

b) Physics Dep., Payame Noor University, Tehran 19395-4697, Iran

† Author for correspondence

Received July 01 2008. Final version approval: December 29, 2008

Abstract. In previous papers it has been shown that the presence of negative-norm states or negative-frequency solutions is indispensable for a fully covariant quantization (Krein space quantization) of the minimally coupled free scalar field in de Sitter spacetime. The new method of quantization has been extended to free boson fields (charged scalar field, massive and massless vector field) in Minkowski spacetime. In this paper, quantization of free spinor field is reformulated in generalized Krein space. The presence of unphysical negative-frequency states plays the role of an automatic renormalization tool for the theory.

Sumario. En artículos anteriores se ha demostrado que la presencia de estados de norma negativa o de soluciones de frecuencia negativa es indispensable para una cuantización totalmente covariante (cuantización del espacio de Krein) del campo libre escalar en el espacio-tiempo de de Sitter. El nuevo método de cuantización se ha extendido a los campos de bosones libres (campo escalar cargado, campos vectoriales masivos y sin masa) en el espacio-tiempo de Minkowski. En este artículo la cuantización del campo de spinores libres se reformula en el espacio generalizado de Krein. La presencia de estados de frecuencia negativa no físicos juega un papel en la herramienta automática de renormalización para la teoría.

Key words: QFT, Krein space, negative energy states; 03.70+k, 04.62.+v, 11.10.Cd, 98.80.H

1 Introduction

It has been shown that negative-norm states necessarily appear in a covariant quantization of the free minimally coupled scalar field in de Sitter spacetime.^{1,2} Consideration of the negative-norm states was proposed by Dirac in 1942.³ In 1950 Gupta⁴ and Bleuler⁵ applied the idea in QED to respect the Lorentz covariance of vector field quantization. The presence of higher derivatives in the Lagrangian also leads to ghosts; states with negative-norms⁶. Mathematically, for the minimally coupled scalar field in de Sitter spacetime², which plays an important role in the inflationary model as well as in the linear quantum gravity^{7,8}, it has been proven that the use of the two sets of solutions (positive and negative fre-

quency states) is unavoidable for preservation of (i) causality (locality), (ii) covariance, (iii) elimination of the infrared divergence. This causal approach was generalized further to the calculation of the graviton propagator in de Sitter spacetime⁹, and the one-loop effective action for the scalar field in a general curved spacetime¹⁰. In this process ultraviolet and infrared divergences have been automatically eliminated¹¹. The origin of divergences in standard quantum field theory lies in the singular character of the Green's function at short relative distances (ultraviolet divergence) or in the large relative distances (infrared divergence). The procedures of normal ordering and renormalization have been used for eliminating the divergences of physical quantities. In another word, the problem of divergence in QFT appears when the

negative frequency states which are also solutions of the field equation in the classical level, are discarded in the quantum level due to the principle of quantum field theory (positivity condition). This discarding breaks the elegance of the theory (standard QFT) and it causes the appearance of anomaly.

In a previous work it has been shown that the combination of quantum field theory in Krein space together with the consideration of quantum metric fluctuations results in quantum field theory without any divergences¹². Ignoring the positivity condition (for norm and energy), similar to the Gupta-Bleuler quantization of the electrodynamics in Minkowski spacetime, the free boson field quantization has been performed in Krein space resulting in both positive and negative norms for the unphysical (negative-energy) states¹³. However, in the case of spinor field they are positive-norm states moving forward in time (vise versa of antiparticles). Then, the space of quantization for spinor field is called generalized Krein space¹⁴.

Here we present the free spinor field, ($s = 1/2$), quantization in generalized Krein space. In this approach, the auxiliary negative-frequency states have been utilized, the modes of which do not interact with the physical states or the real physical world. Naturally these modes can not be affected by the physical boundary conditions. Following this scheme, the normal ordering procedure is rendered useless because the ultraviolet divergence in the stress tensor disappears and the vacuum energy remains convergent². The most interesting result of this construction is the convergence of the Green's function at large distances, which means that the infrared divergence is gauge dependent.^{2,11} Presence of the "unphysical" (negative-energy) states plays the role of an automatic renormalization tool for the theory. The physical interpretation however is not yet clear and any further progress calls for more investigations.¹⁵⁻¹⁸

It is noteworthy that by the new method of quantization, a natural renormalization of the following problems have been already attained:

- The massive free field in de Sitter spacetime².
- The graviton two-point function in de Sitter spacetime⁹.
- The one-loop effective action for scalar field in a general curved spacetime¹⁰.
- Tree level scattering amplitude for a scalar field with one graviton exchange in de Sitter spacetime¹⁹.
- The interacting QFT in Minkowski spacetime ($\lambda\phi^4$ theory).²⁰
- Casimir effect in Krein space quantization²¹.
- Free boson fields in Krein space quantization¹³.
- One-loop approximation of Møller scattering in generalized Krein space quantization¹⁴. Pursuing the above works and through the same new approach, quantization of free spinor

field, its vacuum energy and momentum, and the associated divergence-free two-point function in Minkowski spacetime are worked out in generalized Krein space. Again, it is seen that the presence of unphysical states plays the role of an automatic renormalization tool for QFT.

2 Dirac field quantization in Hilbert space

We briefly recall the spinor field quantization in standard quantum field theory. The Lagrangian density of a classical spinor field $\psi(x)$ with mass m is^{22,23}

$$L = \bar{\psi} (i \gamma^\mu \partial_\mu - m) \psi$$

The spinor field satisfies the Dirac equation

$$(i \not{\partial} - m) \psi(x) = 0 = (i \eta^{\mu\nu} \gamma_\mu \partial_\nu - m) \psi(x)$$

$$\eta^{\mu\nu} = \text{diag}(1, -1, -1, -1)$$

The two sets of solutions are²³

$$U^s(k, x) = \sqrt{\frac{m}{(2\pi)^3 \omega_k}} u^s(\vec{k}) e^{-ik \cdot x} \quad (\text{Positive energy})$$

$$V^s(k, x) = \sqrt{\frac{m}{(2\pi)^3 \omega_k}} v^s(\vec{k}) e^{ik \cdot x} \quad (\text{Negative energy})$$

with $s = 1, 2$ and $k^0 = \omega_k = (\vec{k} \cdot \vec{k} + m^2)^{\frac{1}{2}} \geq 0$.

These solutions are lot complex conjugate of each other but they satisfy the following relations²³

$$u^s(\vec{k}) = \gamma^5 v^s(\vec{k})$$

$$v^s(\vec{k}) = \gamma^5 u^s(\vec{k})$$

$$\bar{u}^s(\vec{k}) = \bar{v}^s(\vec{k}) \gamma^5$$

$$\bar{v}^s(\vec{k}) = \bar{u}^s(\vec{k}) \gamma^5$$

where $\bar{u} = u^\dagger \gamma^0$ is the Dirac adjoint. In order to quantizing the spinor field in the usual way one chooses the positive energy states (standard QFT), and the field operator is given by

$$\psi(x) = \int d^3\vec{k} \sum_{s=1,2} \left[b_{\vec{k}s} U^s(k, x) + d_{\vec{k}s}^\dagger V^s(k, x) \right]$$

where $b_{\vec{k}s}$ is the annihilation operator of one-particle state with positive energy and $d_{\vec{k}s}^\dagger$ is the creation operator of one-antiparticle state with negative energy ($b_{\vec{k}s}$ and $d_{\vec{k}s}^\dagger$ are two independent operators).

Defining the canonical conjugate field to $\psi(x)$ by (dot stands for time-derivative)

$$\pi(x) = \frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}} = i\psi^\dagger(x)$$

one obtains the nonzero (equal-time) anticommutation relation

$$\left\{ \psi_\alpha(x), \psi_\beta^\dagger(x') \right\}_{x^0=x'^0} = \delta_{\alpha\beta} \delta^3(\vec{x} - \vec{x}')$$

$$(\alpha, \beta = 1, 2, 3, 4)$$

Creation and annihilation operators are constrained to obey the following anticommutation rules

$$\left\{ b_{\vec{k}s}^-, b_{\vec{k}'s'}^\dagger \right\} = \left\{ d_{\vec{k}s}^-, d_{\vec{k}'s'}^\dagger \right\} = \delta_{ss'} \delta^3(\vec{k} - \vec{k}')$$

$$\left\{ b_{\vec{k}s}^-, b_{\vec{k}'s'}^- \right\} = \left\{ b_{\vec{k}s}^+, b_{\vec{k}'s'}^+ \right\} = \left\{ d_{\vec{k}s}^-, d_{\vec{k}'s'}^- \right\} =$$

$$\left\{ d_{\vec{k}s}^+, d_{\vec{k}'s'}^+ \right\} = 0$$

$$\left\{ b_{\vec{k}s}^-, d_{\vec{k}'s'}^- \right\} = \left\{ b_{\vec{k}s}^+, d_{\vec{k}'s'}^+ \right\} = \left\{ b_{\vec{k}s}^+, d_{\vec{k}'s'}^- \right\} =$$

$$\left\{ b_{\vec{k}s}^-, d_{\vec{k}'s'}^+ \right\} = 0$$

The vacuum state $|0\rangle$ is defined as a state that is destroyed by all annihilation operators,

$$b_{\vec{k}s}^- |0\rangle = 0, \quad d_{\vec{k}s}^- |0\rangle = 0, \quad \forall \vec{k}$$

One can obtain the one-physical particle/antiparticle state by letting creation operator act on the vacuum state

$$b_{\vec{k}s}^+ |0\rangle = |1_{\vec{k},s}^b\rangle, \quad d_{\vec{k}s}^+ |0\rangle = |1_{\vec{k},s}^d\rangle \quad \forall \vec{k}$$

Where $|1_{\vec{k}s}^b\rangle$ ($|1_{\vec{k}s}^d\rangle$) is called a one-physical particle (antiparticle) state. The anticommutation relations together with the normalization of the vacuum, $\langle 0|0\rangle = 1$, lead to positive norms for these physical parts

$$\langle 1_{\vec{k},s}^b | 1_{\vec{k},s}^b \rangle = +\delta^3(\vec{k} - \vec{k}'),$$

$$\langle 1_{\vec{k},s}^d | 1_{\vec{k},s}^d \rangle = +\delta^3(\vec{k} - \vec{k}')$$

The Hamiltonian and momentum operators of Dirac field are defined as

$$H = \int d^3\vec{x} (\pi \dot{\psi} - L) = \int d^3\vec{x} \bar{\psi} (i\gamma^0) \dot{\psi}$$

$$\vec{P} = -i \int d^3\vec{x} \psi \nabla \bar{\psi}$$

Calculating the energy and momentum operators in terms of Fourier modes gives

$$H = \int d^3\vec{k} \omega_{\vec{k}} \sum_s (b_{\vec{k}s}^\dagger b_{\vec{k}s}^- - d_{\vec{k}s}^- d_{\vec{k}s}^\dagger)$$

$$\vec{P} = \int d^3\vec{k} \vec{k} \sum_s (b_{\vec{k}s}^\dagger b_{\vec{k}s}^- - d_{\vec{k}s}^- d_{\vec{k}s}^\dagger)$$

In this case one constructs a covariant quantization but there appears an ultraviolet divergence in the vac-

uum energy. The imposition of normal ordering prescription is required to lead $\langle 0|H|0\rangle = 0$.

3 Dirac field quantization in generalized Krein space

In the new method of quantization both sets of solutions

$$U^s(k, x) = \sqrt{\frac{m}{(2\pi)^3 \omega_{\vec{k}}}} u^s(\vec{k}) e^{-ik \cdot x} \quad (\text{Positive energy})$$

$$V^s(k, x) = \sqrt{\frac{m}{(2\pi)^3 \omega_{\vec{k}}}} v^s(\vec{k}) e^{ik \cdot x} \quad (\text{Negative energy})$$

are needed for obtaining a naturally renormalized theory. These modes are orthogonal and normalized. It is worthwhile to note that in the standard quantization of Dirac field, the creation and annihilation of positive frequency modes (i.e. Positive energy states) are considered in the field operator expansion. However, in the new approach the creation and annihilation of both positive and negative frequency modes (i.e. Positive and negative energy states) are applied for the expansion of field operator. Then, the new field operator is defined (subscript K shall, hereafter, always stands for quantities in generalized Krein space)

$$\psi_K(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_p(x) + \psi_n(x)] \quad \text{where}$$

$$\psi_p(x) = \int d^3\vec{k} \sum_{s=1,2} [b_{\vec{k}s} U^s(k, x) + d_{\vec{k}s}^\dagger V^s(k, x)]$$

(positive energy solution)

$$\psi_n(x) = \int d^3\vec{k} \sum_{s=1,2} [a_{\vec{k}s} V^s(k, x) + c_{\vec{k}s}^\dagger U^s(k, x)]$$

(negative energy solution)

and hence

$$\psi_K(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \int d^3\vec{k} \sum_{s=1,2} \left[(b_{\vec{k}s}^- + c_{\vec{k}s}^\dagger) U^s(k, x) + (d_{\vec{k}s}^\dagger + a_{\vec{k}s}^-) V^s(k, x) \right]$$

Similar to the standard QFT one can obtain the nonzero (equal-time) anticommutation relation

$$\left\{ \psi_\alpha(x), \psi_\beta^\dagger(x') \right\}_{x^0=x'^0} = \delta_{\alpha\beta} \delta^3(\vec{x} - \vec{x}'),$$

$$(\alpha, \beta) = (1, 2, 3, 4)$$

Creation and annihilation operators are also constrained to obey the following anticommutation rules

$$\{b_{\vec{k}s}^-, b_{\vec{k}'s'}^\dagger\} = \{d_{\vec{k}s}^-, d_{\vec{k}'s'}^\dagger\} = \delta_{ss'} \delta^3(\vec{k} - \vec{k}')$$

$$\{a_{\vec{k}s}^-, a_{\vec{k}'s'}^\dagger\} = \{c_{\vec{k}s}^-, c_{\vec{k}'s'}^\dagger\} = \delta_{ss'} \delta^3(\vec{k} - \vec{k}')$$

$$\begin{aligned}
\{b_{\vec{k}s}, b_{\vec{k}'s}\} &= \{b_{\vec{k}s}^\dagger, b_{\vec{k}'s}^\dagger\} = \{d_{\vec{k}s}, d_{\vec{k}'s}\} = \{d_{\vec{k}s}^\dagger, d_{\vec{k}'s}^\dagger\} = 0 \\
\{a_{\vec{k}s}, a_{\vec{k}'s}\} &= \{a_{\vec{k}s}^\dagger, a_{\vec{k}'s}^\dagger\} = \{c_{\vec{k}s}, c_{\vec{k}'s}\} = \{c_{\vec{k}s}^\dagger, c_{\vec{k}'s}^\dagger\} = 0 \\
\{a_{\vec{k}s}, b_{\vec{k}'s}\} &= \{a_{\vec{k}s}^\dagger, b_{\vec{k}'s}^\dagger\} = \{a_{\vec{k}s}^\dagger, b_{\vec{k}'s}\} = \{a_{\vec{k}s}, b_{\vec{k}'s}^\dagger\} = 0 \\
\{a_{\vec{k}s}, c_{\vec{k}'s}\} &= \{a_{\vec{k}s}^\dagger, c_{\vec{k}'s}^\dagger\} = \{a_{\vec{k}s}^\dagger, c_{\vec{k}'s}\} = \{a_{\vec{k}s}, c_{\vec{k}'s}^\dagger\} = 0 \\
\{a_{\vec{k}s}, d_{\vec{k}'s}\} &= \{a_{\vec{k}s}^\dagger, d_{\vec{k}'s}^\dagger\} = \{b_{\vec{k}s}, c_{\vec{k}'s}\} = \{b_{\vec{k}s}^\dagger, c_{\vec{k}'s}^\dagger\} = 0 \\
\{b_{\vec{k}s}, c_{\vec{k}'s}\} &= \{b_{\vec{k}s}^\dagger, c_{\vec{k}'s}^\dagger\} = \{b_{\vec{k}s}^\dagger, c_{\vec{k}'s}\} = \{b_{\vec{k}s}, c_{\vec{k}'s}^\dagger\} = 0 \\
\{b_{\vec{k}s}, d_{\vec{k}'s}\} &= \{b_{\vec{k}s}^\dagger, d_{\vec{k}'s}^\dagger\} = \{b_{\vec{k}s}^\dagger, d_{\vec{k}'s}\} = \{b_{\vec{k}s}, d_{\vec{k}'s}^\dagger\} = 0
\end{aligned}$$

The vacuum state $|0\rangle$ is defined as a state that is destroyed by all annihilation operators

$$\begin{aligned}
b_{\vec{k}s} |0\rangle &= 0, d_{\vec{k}s} |0\rangle = 0 \quad \forall \vec{k} \\
a_{\vec{k}s} |0\rangle &= 0, c_{\vec{k}s} |0\rangle = 0 \quad \forall \vec{k}
\end{aligned}$$

One ‘‘physical’’ and one ‘‘unphysical’’ particle states are obtained by acting the creation operators on vacuum state

$$\begin{aligned}
b_{\vec{k}s}^\dagger |0\rangle &= |1_{\vec{k}s}^b\rangle = |one\ physical\ particle\ state\rangle \quad \forall \vec{k} \\
c_{\vec{k}s}^\dagger |0\rangle &= |1_{\vec{k}s}^c\rangle = |one\ unphysical\ particle\ state\rangle \quad \forall \vec{k} \\
d_{\vec{k}s}^\dagger |0\rangle &= |1_{\vec{k}s}^d\rangle = |one\ physical\ antiparticle\ state\rangle \quad \forall \vec{k} \\
a_{\vec{k}s}^\dagger |0\rangle &= |1_{\vec{k}s}^a\rangle = |one\ unphysical\ antiparticle\ state\rangle \quad \forall \vec{k}
\end{aligned}$$

Comparing the four statements $b_{\vec{k}s}^\dagger, d_{\vec{k}s}^\dagger$ are called the creation operators of physical one-particle and one-antiparticle states with positive energy, respectively, running forward in time.

$c_{\vec{k}s}^\dagger, a_{\vec{k}s}^\dagger$ are also called the creation operators of unphysical one particle and one-antiparticle with negative energy, respectively, running backward in time.

The commutation relations together with the normalization of the vacuum, $\langle 0 | 0 \rangle = 1$, lead to positive norms for both physical and unphysical parts

$$\begin{aligned}
\langle 1_{\vec{k}s}^b | 1_{\vec{k}'s}^d \rangle &= \delta_{bd} \delta^3(\vec{k} - \vec{k}') \\
\langle 1_{\vec{k}s}^a | 1_{\vec{k}'s}^c \rangle &= \delta_{ac} \delta^3(\vec{k} - \vec{k}')
\end{aligned}$$

It is seen that the unphysical (negative-energy) states for spinor field vice versa of the boson fields’ (which have both positive and negative norms and therefore are defined in Krein space), are positive-norm states moving forward in time (vice versa of antiparticles¹⁴). Hence, the space of quantization for spinor fields is called generalized Krein space.

Since the Dirac equation is one degree less than

the Klein-Gordon equation, therefore the norm of spinor field in generalized Krein space is positive. However, the unphysical positive-norm states of spinor field are different from physical antiparticles. Physical antiparticles (e.g. positron), although having negative energy, move backward in time, and therefore they are observable particles. But, unphysical negative energy states of spinor field move forward in time and are not observable.

It is noteworthy that the two sets of solutions of the scalar and vector (boson) fields are complex conjugate of each other. However, in the case of spinor field there is no such relation between them. It is due to the Dirac equation which is not real.

The calculation of the Hamiltonian and momentum operator of Dirac spinor field in terms of the new Fourier modes defined in generalized Krein space leads to

$$\begin{aligned}
H &= \int d^3\vec{k} \omega_{\vec{k}} \sum_{s=1,2} \left[b_{\vec{k}s}^\dagger b_{\vec{k}s} + b_{\vec{k}s}^\dagger c_{\vec{k}s}^\dagger + c_{\vec{k}s} b_{\vec{k}s} + c_{\vec{k}s} c_{\vec{k}s}^\dagger - \right. \\
&\quad \left. d_{\vec{k}s}^\dagger d_{\vec{k}s} - d_{\vec{k}s} a_{\vec{k}s} - a_{\vec{k}s}^\dagger d_{\vec{k}s}^\dagger - a_{\vec{k}s}^\dagger a_{\vec{k}s} \right] \\
\vec{P} &= \int d^3\vec{k} \vec{k} \sum_{s=1,2} \left[b_{\vec{k}s}^\dagger b_{\vec{k}s} + b_{\vec{k}s}^\dagger c_{\vec{k}s}^\dagger + c_{\vec{k}s} b_{\vec{k}s} + c_{\vec{k}s} c_{\vec{k}s}^\dagger - \right. \\
&\quad \left. d_{\vec{k}s}^\dagger d_{\vec{k}s} - d_{\vec{k}s} a_{\vec{k}s} - a_{\vec{k}s}^\dagger d_{\vec{k}s}^\dagger - a_{\vec{k}s}^\dagger a_{\vec{k}s} \right]
\end{aligned}$$

It is immediately seen that the energy and momentum of the vacuum state are automatically zero, $\langle 0 | H | 0 \rangle = 0$, $\langle 0 | \vec{P} | 0 \rangle = 0$, and the imposition of normal ordering prescription is not required. (This prescription is vital for the vacuum energy in the Hilbert space quantization.)

The Feynman propagator of spinor field in standard quantum field theory is defined as the time-ordered product of fields

$$iS_F^p(x, x') = \langle 0 | T \bar{\psi}(x) \psi(x') | 0 \rangle$$

giving

$$S_F^p(x, x') = (i\not{\partial} + m) G_p^F(x, x') =$$

$$\int \frac{d^4k}{(2\pi)^4} \frac{\not{k} + m}{k^2 - m^2 + i\epsilon} e^{-ik \cdot (x-x')}$$

which suffers from an ultraviolet divergence. The time-ordered propagator of spinor field in generalized Krein space is defined

$$iS_T(x, x') = \langle 0 | T [\bar{\psi}_K(x) \psi_K(x')] | 0 \rangle$$

yielding

$$\begin{aligned}
S_T(x, x') &= (i\not{\partial} + m) \frac{1}{2} [G_F^p(x, x') + G_F^{p*}(x, x')] = \\
&(i\not{\partial} + m) G_T(x, x') \quad (1)
\end{aligned}$$

or

$$S_T(x, x') = \frac{1}{2} (S_F^p(x, x') + \gamma^5 \gamma^0 S_F^{p\dagger}(x, x') \gamma^0 \gamma^5)$$

In the momentum space for the new propagator we

obtain^{23,24}

$$\begin{aligned} \tilde{S}_T(k) &= \tilde{S}_F^P(k) - \gamma^0 \tilde{S}_F^{P\dagger}(k) \gamma^0 \\ \frac{1}{\not{k} - m + i\varepsilon} - \frac{1}{\not{k} - m - i\varepsilon} &= \\ -i2\pi(\not{k} + m) \delta(k^2 - m^2) &= PP \frac{1}{\not{k} - m} \end{aligned}$$

where PP is the principal part symbol. It has been shown that the time-ordered propagator of the scalar field in Krein space is^{12,20}

$$\begin{aligned} G_T(x, x') &= \frac{1}{2} [G_F^P(x, x') + G_F^{P*}(x, x')] = \\ \int \frac{d^4k}{(2\pi)^4} e^{-ik \cdot (x-x')} PP \frac{1}{k^2 - m^2} & \\ \text{giving} & \\ G_T(x, x') = \text{Re} G_F^P(x, x') &= \\ -\frac{1}{8\pi} \delta(\sigma_0) + \frac{m^2}{8\pi} \theta(\sigma_0) \frac{J_1(\sqrt{2m^2\sigma_0})}{\sqrt{2m^2\sigma_0}}, & \quad (2) \end{aligned}$$

$$\sigma_0 \geq 0$$

where $2\sigma_0 = \eta_{\mu\nu}(x^\mu - x'^\mu)(x^\nu - x'^\nu)$. This function is singular only on the light cone. However it has been shown that the incorporation of quantum metric fluctuations removes the singularities of Green's functions on the light cone²⁵. In a previous work it has been established that the combination of QFT in Krein space together with the consideration of quantum metric fluctuations results in QFT without any divergence¹²:

$$\begin{aligned} \langle G_T(x-x') \rangle &= -\frac{1}{8\pi} \sqrt{\frac{\pi}{2 <\sigma_1^2>}} \times \\ \exp\left(-\frac{\sigma_0^2}{2 <\sigma_1^2>}\right) + \frac{m^2}{8\pi} \theta(\sigma_0) \frac{J_1(\sqrt{2m^2\sigma_0})}{\sqrt{2m^2\sigma_0}} & \end{aligned}$$

where $<\sigma_1^2>$ is related to the density of gravitons. When $\sigma_0 = 0$, due to the metric quantum fluctuation $<\sigma_1^2> \neq 0$, and we have

$$\langle G_T(0) \rangle = -\frac{1}{8\pi} \sqrt{\frac{\pi}{2 <\sigma_1^2>}} + \frac{m^2}{16\pi}$$

Inserting (2) into (1) the time-ordered propagator of Dirac spinor field in generalized Krein space is obtained

$$\begin{aligned} S_T(x, x') &= \frac{1}{8\pi} i\gamma^\mu (x_\mu - x'_\mu) \times \\ \left\{ \sqrt{\frac{\pi}{2 <\sigma_1^2>}} e^{-\frac{\sigma_0^2}{2 <\sigma_1^2>}} \left[\frac{\sigma_0}{<\sigma_1^2>} + m^2 \frac{J_1(\sqrt{2m^2\sigma_0})}{\sqrt{2m^2\sigma_0}} \right] + \right. & \\ \left. \frac{m}{2\sqrt{2}} \theta(\sigma_0) \left[\sqrt{2m^2\sigma_0} J_0(\sqrt{2m^2\sigma_0}) - 2J_1(\sqrt{2m^2\sigma_0}) \right] \right\} & \\ + \frac{m}{8\pi} \left[-\sqrt{\frac{\pi}{2 <\sigma_1^2>}} e^{-\frac{\sigma_0^2}{2 <\sigma_1^2>}} + m^2 \theta(\sigma_0) \frac{J_1(\sqrt{2m^2\sigma_0})}{\sqrt{2m^2\sigma_0}} \right] & \end{aligned}$$

which is free of any divergence. It should be noted that the auxiliary negative-frequency states can not propagate in the physical world, and they only play the role of an automatic renormalization tool for the theory.

4 Conclusions

In standard quantum field theory, to eliminate the divergences that appear in the physical quantities, the normal ordering (renormalization) procedure has been adopted for free (interacting) fields. However, the divergences seem to disappear once the requirement of the positivity of norm and energy is relaxed. The addition of the new unphysical states, thus, leads us to the Krein/generalized Krein space quantization for boson/spinor fields. In this paper the quantization of free spinor field is reformulated in generalized Krein space. Once again it is found that the theory is automatically renormalized. The new method has also been applied successfully to reformulate QED in Krein space¹⁴.

The physical interpretation of the unphysical negative energy states is not yet clear. However, in the case of spinor field one can interpret as the unphysical particle and antiparticle running in the inverse time direction! This case will need a careful consideration, which will be discussed in the coming papers. But the most important question is that: Does this quantization only regularize the theory without changing the physical content of the theory?

References

1. De Bievre S., Renaud J., "The Massless Quantum Field on the 1+1 Dimensional de Sitter Space", Phys. Rev. D, 1998, 57 : 6230-6241.
2. Gazeau J. P., Renaud J., Takook M. V., "Gupta-Bleuler Quantization for Minimally Coupled Scalar Field in de Sitter space", Class Quantum Gravity, 2000, 17 : 1415-1434.
3. Dirac P. A. M., "A Theory of Electrons and Protons", Proc. Roy. Soc. A, 1942, 180 : 1-40.
4. Gupta S. N., "Theory of Longitudinal Photons in Quantum Electrodynamics", Proc. Phys. Soc. A, 1950, 63 : 681-691.
5. Bleuler K., "A New Method of Treatment of the Longi-

- tudinal and Scalar Photons”, *Helv. Phys. Acta*, 1950, 23: 567-586.
6. Hawking S. W., Hertog T., “Living with Ghosts”, *Phys. Rev. D*, 2002, 65 : 103515-103527.
 7. Takook M.V., Théorie quantique des champs pour des systèmes élémentaires “massifs” et de “masse nulle” sur l’espace-temps de de Sitter (Thèse de l’université Paris VI, 1997).
 8. Garidi T., Gazeau J. P., Takook M. V., “Massive Spin-2 Field in de Sitter Space”, *J. Math. Phys.*, 2003, 44 : 3838-3862.
 9. Takook M.V., “Covariant Two-point Function for Linear Gravity in de Sitter Space”, Proceedings of the 6th International Wigner Symposium (WIGSYM6), Istanbul, Turkey, 16-22 August 1999.
 10. Takook M. V., *Int. J. Mod. Phys. E* 14, 219 (2005).
 10. Takook M. V., “A Natural Renormalization of the One-loop Effective Action for Scalar Field in Curved Space-time”, *Int. J. Mod. Phys. E*, 2005, 14 : 219-224.
 11. Takook M. V., “Covariant Two Point Function for Minimally Coupled Scalar Field in de Sitter Space-time”, *Mod. Phys. Lett. A*, 2001, 16 : 1691-1698.
 12. Rouhani S., Takook M. V., “A Naturally Renormalized Quantum Field Theory”, 2006, gr-qc/0607027
 13. Payandeh F., Mehrafarin M., Takook M.V., “Field quantization in Krein space”, “13th International Symposium on Particles, Strings, and Cosmology” (London, 2-7 July 2007), AIP conference proceedings, 2007, 957 : 249-252.
 14. Payandeh F., Mehrafarin M., Takook M. V., “One-loop Approximation of Møller Scattering in Generalized Krein Space Quantization”, to be published in “Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy, issue 2”.
 15. Ramirez A., Mielinik B., “The Challenge of Non-hermitian Structures in Physics”, *Rev. Mex. Fis.*, 2003, 49S2: 130-133.
 16. Helfer A. D., “The Physics of Negative Energy Densities”, *Mod. Phys. Lett. A*, 1998, 13: 1637.
 17. Visser M., Barcelo C., “Energy conditions and their cosmological implications”, *Class. Quantum Grav.*, 2000, 17: 3843.
 18. Blinnikov S., “Cosmic Gamma-ray Bursts”, *Surv. High Energy Phys.* 2000, 15: 37.
 19. Rouhani S., Takook M. V., “Tree-level Scattering Amplitude in de Sitter Space”, *Europhys. Lett.*, 2004, 68 : 15-20.
 20. Takook M. V., “Negative Norm States in de Sitter Space and Quantum Field Theory without Renormalization Procedure”, *Int. J. Mod. Phys. E*, 2002, 11 : 509-518.
 21. Khosravi H., Naseri M., Rouhani S., Takook M. V., “Casimir Effect in Krein Space Quantization”,
 22. Greiner W., Reinhardt J., “*Field quantization*” (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
 23. Itzykson C., Zuber J. B., “*Quantum Field Theory*”, (McGraw-Hill, 1980).
 24. Takook M. V., “Negative Norm States in de Sitter Space”, 2002, gr-qc/0006019.
 25. Ford H. L., “Quantum Field Theory in Curved Space-time”, 1997, gr-qc/9707062.

Dielectric and pyroelectric behavior of $(\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}]\text{O}_3$ ferroelectric ceramics

A. Peláiz-Barranco, I. González-Carmenate, F. Calderón-Piñar.

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

†autor para la correspondencia

Recibido el 20/01/2009. Aprobado en versión final el 29/06/2009.

Sumario. Cerámicas basadas en PZN han sido obtenidas por el método cerámico tradicional a partir de la composición nominal $(\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}]\text{O}_3$. Una estructura perovskita romboédrica fue obtenida a partir del estudio estructural y el análisis dieléctrico mostró un comportamiento relajador para la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica con una temperatura de transición muy cercana a la temperatura ambiente. La histéresis ferroeléctrica mostró finos lazos de histéresis, característico de materiales con este tipo de comportamiento relajador. La figura de mérito piroeléctrica y la respuesta piroeléctrica dinámica mostró muy buenos resultados para aplicaciones de tipo piroeléctrica.

Abstract. Pyroelectric ceramics based on PZN have been obtained by standard ceramic technique. Samples of composition $(\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}]\text{O}_3$ were studied, showing a pure rhombohedral related-perovskite phase. Dielectric measurements exhibit a relaxor ferroelectric behavior with a transition temperature closed to room temperature. Slim hysteresis loops with only small remanent polarizations were found. The figure of merit ($R_V=9.7 \times 10^{-10} \text{C/cm}^2\text{C}$) and the dynamical pyroelectric response show a suitable material to be used in pyroelectric applications. The room temperature value of the dielectric permittivity shows that the studied system could be considered for potential application in the manufacture of multilayer ceramic capacitor.

Keywords. Ferroelectric Materials 77.84.-s; Dielectric Function 77.22.Ch; Pyroelectric Effects 77.70.+a.

1 Introduction

Pyroelectric materials have been used since the early 60's in the detection of radiation and for laser power measurements as well as in solar energy technology, especially complex ferroelectric composites of perovskite structure¹⁻². In the last years the interest for the development of new ternary systems with the same structural characteristics and with best properties to be used as infrared sensors, especially for night vision equipment, has been grown³. One of the main properties for this application is a high value of the figure of merit at the operation

temperature (usually room temperature), which it is possible when the ferroelectric transition temperature is closed to room temperature².

Modified lead titanate (PT) represents a typical sensor, whose modification with Zn and Nb (PZN-PT) has shown excellent piezoelectric properties⁴. However, the preparation of PZN system usually needs the addition of BaTiO_3 (BT) to obtain pure phases (without pyrochlore phase). Therefore, the ternary system PZN-PT-BT has received wider attention, showing high values of the dielectric permittivity and the pyroelectric coefficient². This material shows lower diffuseness of the phase tran-

sition and weaker frequency dispersion of the dielectric response than that of the PZN-BT system⁵. It has been shown that it could be interesting try to decrease the transition temperature and to grow the value of the figure of merit⁶ in order to obtain better materials for practical applications.

The aim of the present paper was to investigate the dielectric and pyroelectric properties of samples of the PZN-PT-BT ceramic system obtained by the ceramic method, showing better results than those previous reports².

2 Experimental procedure

Ceramic samples of nominal composition $(\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}]\text{O}_3$ were prepared by using the ceramic standard method. The reagent powders (PbO , BaCO_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 and ZnO with Sr and Ca impurities in 0.5 % weight) were milled and calcined at 900°C during 2 hours in air. After that the powders were re-milled and pressed into cylindrical pellets with binder. The sintering process was carried out in suitable atmosphere at 1160°C during 1.5 hours. X-ray diffraction patterns on powder samples were made by using a Siemens D500 X-ray diffractometer and Cu-K radiation. By using a scanning electron microscope (SEM) (Cambridge-Leica Stereoscan 440), microstructural evaluation was performed on fractured samples. Ceramic samples of high density ($7.45\text{g}/\text{cm}^3$) and lower average grain size ($2.5\ \mu\text{m}$) than that of previous report² were obtained, showing a pure rhombohedral phase in the x-ray pattern (Figure 1). The lower grain size has been associated to a lower sintering time in our study.

Electrodes were fabricated on the parallel faces by using Au strips and an organogold paste. The dielectric properties were measured as a function of frequency by using an impedance analyzer HP 4192A, applying 1V to the samples. The measurements were made from 18 to 175°C and from 5 to 13 MHz for the frequency range. A Sawyer-Tower circuit was used at 1 Hz and several temperatures⁷. For pyroelectric measurements the samples were poled by cooling from 60 to 25°C under a dc bias field of $2\text{kV}/\text{mm}$. The pyroelectric current was measured by using a Takeda TR 8651 as the sample temperature was changed at a constant rate ($3^\circ\text{C}/\text{min}$). Then, the pyroelectric coefficient (p_i) and the figure of merit ($R_v = p_i/\epsilon$) were calculated. For the dynamical pyroelectric study, the samples were subjected to light radiation, illuminating perpendicularly the facing layers of each sample from the same distance. The samples response (voltage output), at room temperature, were measured by using the Takeda TR 8651.

2 Results and discussion

The temperature dependence of the dielectric permittivity (ϵ) at several frequencies is shown in Figure 2. One

of salient features is the enhanced frequency-dependence of dielectric permittivity, which might be related to the widening of size distribution of polar microregions.

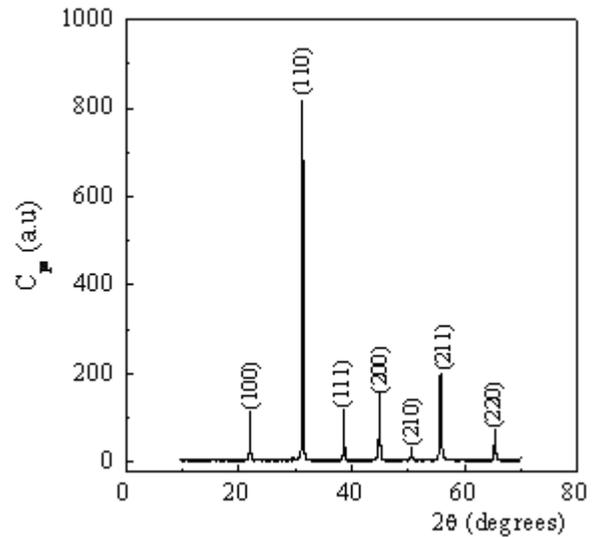


Figure 1. X-ray diffraction pattern at room temperature for the PZN-PT-BT ceramic system.

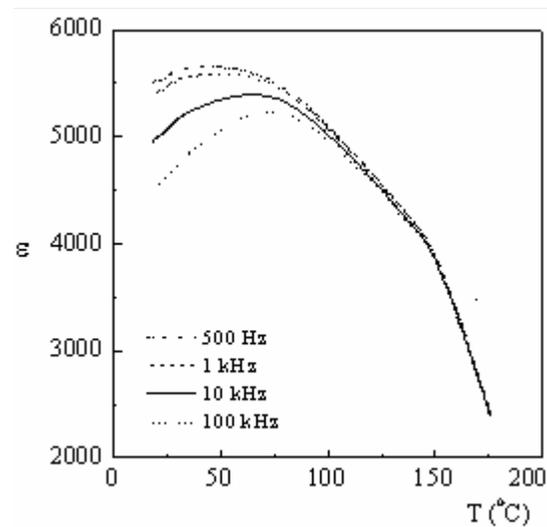


Figure 2. Temperature dependence of the dielectric permittivity at several frequencies for the PZN-PT-BT ceramic system.

Ceramic system	ϵ_{max} (1 kHz)	ϵ (25°C)	T_m ($^\circ\text{C}$)
PZN-PT-BT ^a	9969	4600	74
PZN-PT-BT	5620	5400	51

^a) Reference [2]

The studied system exhibits typical ferroelectric relaxor behavior, i.e. the paraelectric-ferroelectric phase transition extends over a broad temperature region⁸⁻¹² in

contrast with the sharp phase transition frequently observed in normal ferroelectrics; the temperature of the dielectric permittivity maximum (T_m) shifts toward higher temperature while its value decreases as the measuring frequency is increased over several order of magnitude; the temperature dependence of the dielectric losses shows its maximum below T_m (also studied but not shown here). For relaxors, smearing-out of paraelectric to ferroelectric phase transition has been attributed to the presence of local compositional fluctuation on a microscopic scale, giving rise to a distribution of phase transition temperatures. Some microstructural studies reveal that the compositional inhomogeneity in $\text{Pb}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ -type perovskites, in particular, originates from the existence of B-site 1:1 short-range ordered nanodomains¹³. These nonstoichiometric domains are rich in B' cations and embedded in B''-rich matrix. Moreover, strong charge imbalance develops where the ordered domains carry a net negative charge as opposed to the disordered matrix.

Table I shows some dielectric properties for the studied ceramics and previous report without Ca and Sr impurities². The presence of the Sr and Ca impurities provides a decrement of $\epsilon(T_m)$ and T_m . The higher ϵ value at room temperature is associated to the lower T_m value, which is much closed to room temperature. The advantage of this better result at room temperature is, when this relaxor ferroelectric is considered for potential application in the manufacture of multilayer ceramic capacitor (MLCC), which is one of the dominant application areas for relaxors, the value of room temperature capacitance is improved in conjunction with its reduced temperature coefficient. The room temperature value of the dielectric permittivity is larger than that of the previous report²; hence, this composition is suitable for MLCC application given its phase transition behavior.

It is important to note that the rhombohedral phase shows a relaxor behavior and the transition temperature is closed to room temperature¹⁴ as we have seen from the dielectric studies. Therefore, the polar clusters are more independent and disordered and it is difficult to induce a long-range ferroelectric order even by using a high electric field.

On the other hand, the hysteresis loops of the studied system at several temperatures were obtained. Figure 3 shows the results at 0°C and 30°C, as examples of the general behavior when the temperature increases. Slim P-E loops with only small remanent polarizations were found. The values of remanent polarization and coercive field decreased with increasing temperature.

The slim-loop nature of the P-E curves suggests that most of the aligned dipole moments switch back to a randomly oriented state upon removal of the field. This behavior has previously been observed in ferroelectric relaxors, being interpreted in terms of correlated polar nanodomains embedded in a paraelectric matrix¹⁵. A detailed study of the relaxor behavior has been previously published¹⁶.

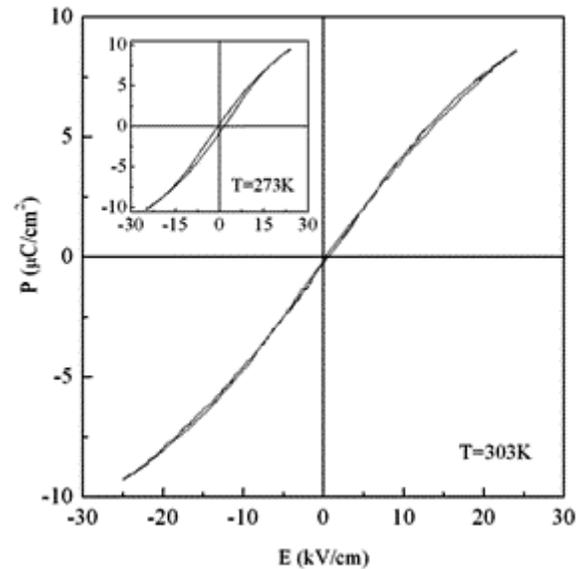


Figure 3. Hysteresis loops at 0°C and 30°C for the PZN-PT-BT ceramic system.

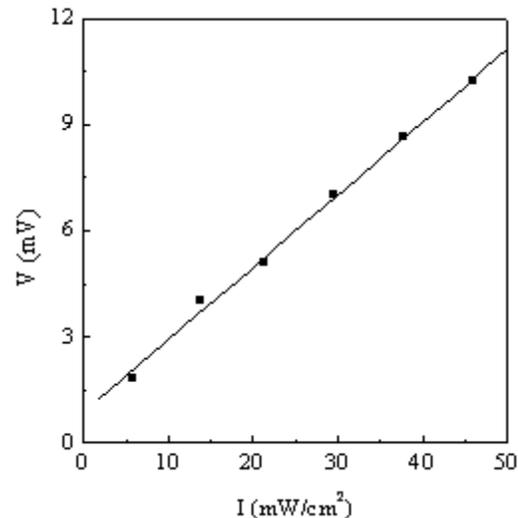


Figure 4. Voltage output (V) versus intensity of the light radiation (I) for PZN-PT-BT system, measured at room temperature.

Table II

Pyroelectric coefficient and figure of merit at room temperature (RT), for the studied PZN-PT-BT ceramic and other materials, which have been reported for pyroelectric applications.

Compounds	P_i ($\mu\text{C}/\text{cm}^{20}\text{C}$)	R_V ($\times 10^{-10}$) ($\text{C}/\text{cm}^{20}\text{C}$)
PZN-PT-BT ^a	0.82 (peak of p_i)	1.34 (peak of p_i)
PZN-PT-BT	5.31 (RT)	9.70 (RT)
Modified PbTiO_3	0.04 (RT)	1.73 (RT)
PLZT 6/65/35	0.07 (RT)	0.62 (RT)
PLZT 12/40/60	0.05 (RT)	0.44 (RT)

^a) Reference [2]

Finally, from pyroelectric measurements the pyroelectric coefficient (p_i) and the figure of merit ($R_v = p_i/\epsilon$) were calculated at room temperature (RT) and collected in Table II. There is included other materials, which have been reported for pyroelectric applications^{2,17-18}. The value of R_v for the studied ceramics is specially higher, showing their suitability as pyroelectric detector materials. Note that previous report for this material² has showed a maximum figure of merit (at the peak of the pyroelectric coefficient) lower than that of the studied ceramics at room temperature.

For the dynamical pyroelectric study, as we have commented in the Experimental Procedure, the samples were subjected to light radiation, illuminating perpendicularly the facing layers of each sample from the same distance. The samples response (voltage output), at room temperature, exhibits a linear behavior with the intensity of the light radiation (Figure 4), showing a suitable material for pyroelectric applications.

3 Conclusions

As summary, pure rhombohedral related-perovskite of PZN-PT-BT was obtained, showing excellent properties to be used in dielectric and pyroelectric applications. The presence of Sr and Ca decreases the transition temperature towards room temperature, remaining the relaxor characteristics. Slim P-E loops with only small remanent polarizations were found, which has been previously observed in ferroelectric relaxors. The pyroelectric properties show a suitable material to be used in pyroelectric applications.

Acknowledgements

The authors wish to thanks to the Third World Academy of Sciences for financial support (RG/PHYS/LA No. 99-050, No. 02-225 and No. 05-043) and to the ICTP, Trieste-Italy, for financial support of Latin-American Network of Ferroelectric Materials (NET-43).

References

1. S. B. Lang and D. K. Das-Gupta, "News in photonics", in Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, edited by H. S. Nalwa Vol. 4 (Academic Press, 2001).
2. K. K. Deb, M. D. Hill, R. S. Roth and J. F. Kelly, "Di-

electric and pyroelectric properties of doped lead zinc niobate (PZN) ceramic materials", *Am. Ceram. Bull.* 71, 349-354 (1992).

3. R. W. Whatmore, P. C. Osbond and N. M. Shorrocks, "Ferroelectric materials for thermal IR detectors", *Ferroelectrics* 76, 351- 367 (1987).

4. K. Uchino, "High electromechanical coupling piezoelectrics: relaxor and normal ferroelectric solid solutions", *Sol. Sta. Ionics* 108, 43-52 (1998).

5. H. Q. Fan, L. B. Kong, L. Y. Zhang and X. Yao, "Structure-property relationships in lead zinc niobate based ferroelectric ceramics", *J. Appl. Phys.* 83, 1625-1630 (1998).

6. A. Krumins, "Specific solid state features of transparent ferroelectric ceramics", *Ferroelectrics* 69, 1-16 (1986).

7. B. Jaffe, W. Cook and H. Jaffe, in *Piezoelectric Ceramics* (Academic Press, London-New York, 1971).

8. Z. G. Lu and G. Calvarin, "Frequency dependence of the complex dielectric permittivity of ferroelectric relaxors", *Phys. Rev. B* 51, No. 5, 2694-2702 (1995).

9. D. Viehland, S. J. Jang and L. E. Cross, "From Curie-Weiss behavior in relaxor ferroelectrics", *Phys. Rev. B* 46, No. 13, 8003-8006 (1992).

10. H. T. Lin, D. C. Van Aken and W. Huebner, "Modeling the dielectric response and relaxation spectra of relaxor ferroelectrics" *J. Am. Ceram. Soc.* 82, No. 10, 2698-2704 (1999).

11. X. Duan, W. Luo, W. Wu and J. S. Yuan, "Dielectric response of ferroelectric relaxors", *Sol. Sta. Comm.* 114, 597-600 (2000).

12. A. A. Bokov and Z. G. Ye, "Phenomenological description of dielectric permittivity peak in relaxor ferroelectrics", *Sol. Sta. Comm.* 116, 105-108 (2000).

13. J. Chen, H. M. Chanand and M. P. Harmer, "Electrostrictive and dielectric response in lead magnesium niobate-lead titanate (0.9PMN-0.1PT) and lead lanthanum zirconate titanate (PLZT 9.5/65/35) under variation of temperature and electric field", *J. Am.Ceram.Soc.* 72, 593-604 (1989).

14. W. Z. Zhu, A. Kholkin, P. Q. Mantas and J. L. Baptista, "Ferroelectricity of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -BaTiO₃-PbTiO₃ ceramics in the vicinity of morphotropic phase boundary", *J. Mat. Sci.* 36, 3447-3451 (2001).

15. D. Viehland, J. F. Li, S. J. Jang, L. E. Cross and M. Wuttig, "Dipolar-glass model for lead magnesium niobate", *Phys. Rev. B* 43, 8316-8320 (1991).

16. A. Peláiz-Barranco, I. González-Carmenate and F. Calderón-Piñar, "Relaxor behaviour in PZN-PT-BT ferroelectric ceramics", *Sol. Stat. Comm.* 134, 519-522 (2005).

17. A. H. Lozinski, in *Proceeding of the Photovoltaic and Optoelectric Processes*, Bucharest, Romania, July 4-7) p. 69, (1998)

18. N. Ichinose, in *Introduction to fine Ceramics* (Wiley, New York, 1987).

Automatización de un sistema de medición para el análisis de materiales ante la aplicación de campos eléctricos de corriente alterna

Y. García-Puentes, A. Santana-Gil, A. Peláiz-Barranco†.

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

†autor para la correspondencia

Recibido el 3/01/2009. Aprobado en versión final el 24/07/2009.

Sumario. Este trabajo describe el programa “Puente RLC”, desarrollado utilizando LabVIEW, como parte de la automatización de un puente RLC Wayne Kerr que permite obtener de manera precisa la respuesta de diversos tipos de materiales ante la aplicación de campos eléctricos de corriente alterna (“ac”) en diferentes intervalos de frecuencia. Se presentan los resultados obtenidos en diversas muestras, que corroboran la confiabilidad del programa desarrollado.

Abstract. The paper describes the program named “Puente RLC”, which has been developed by using LabVIEW for a Wayne Kerr RLC bridge. By using the program the electrical response of many materials can be obtained when an “ac” electric field is applied in wide frequency ranges. The measurements made in some materials have showed very good results.

Palabras clave. Dielectric loss and relaxation 77.22.Gm; Capacitance measurements 84.37.+q; Measurement of impedance 43.58.Bh.

1 Introducción

En el desarrollo de la industria electrónica son múltiples las aplicaciones que se desarrollan empleando diversos tipos de materiales metálicos, dieléctricos, semiconductores, piezoeléctricos, piroeléctricos, ferroeléctricos, etc., ya sea en forma cerámica, capas delgadas, polímeros o los llamados “composites” (materiales compuestos).

Para el desarrollo de muchas de estas aplicaciones, de entre los diversos estudios que deben llevarse a cabo, es necesario evaluar el comportamiento de los materiales ante la aplicación de campos eléctricos de corriente alterna (“ac”) en diferentes intervalos de frecuencia, temperatura e incluso bajo condiciones de vacío, presión hidrostática, etc. Es por ello que el estudio de la respuesta eléctrica de materiales en estas diversas condiciones es

hoy una investigación básica de gran importancia y que abarca una parte importante de la literatura científica especializada en la actualidad¹⁻¹⁰.

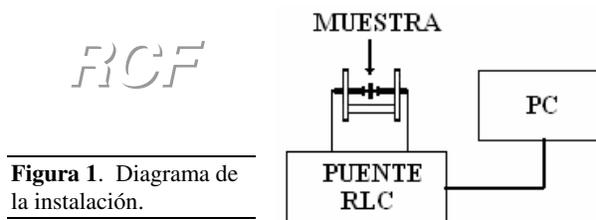


Figura 1. Diagrama de la instalación.

En los laboratorios de nuestra Universidad, donde se estudian materiales de diverso tipo, se han realizado hasta el momento este tipo de mediciones utilizando puentes RLC con limitado nivel de automatización, con el inconveniente de no poder controlar todas las variables a me-

dir de manera automática, ni los intervalos de frecuencias deseadas, ni el paso de variación de la frecuencia. Todo esto debido en gran medida a las características propias del equipamiento y las posibilidades de programación.

En la actualidad se cuenta con un puente RLC Wayne Kerr que trabaja en un amplio intervalo de frecuencias y con una alta sensibilidad en la medición de diferentes parámetros, con lo cual se garantiza el estudio en una gama muy amplia de materiales. Sin embargo, para garantizar una lectura precisa de los parámetros deseados en un amplio intervalo de frecuencias, se hace necesario contar con un sistema automatizado que permita medidas confiables, en particular cuando se requiere un número grande de frecuencias en intervalos muy precisos o cuando se trata de medidas que deben realizarse a diferentes temperaturas o diferentes campos de “ac” aplicados a los materiales en estudio. Precisamente, con el objetivo de poder controlar y garantizar la adquisición, el muestreo y el procesamiento de los datos experimentales se desarrolló el programa “*Puente RLC*” utilizando LabVIEW, el cual describiremos en este trabajo.

2 Descripción de la instalación y del programa

Con el desarrollo alcanzado por la computación se han difundido ampliamente los sistemas o lenguajes de programación como el C, Pascal y BASIC. Estos son lenguajes que permiten desarrollar programas de computación. El LabVIEW¹¹, no es más que un sistema de desarrollo con una diferencia importante, en él no se teclea instrucciones textuales, se emplea un lenguaje de programación gráfico denominado G por medio del cual se crean programas en forma de diagramas de flujo. En estos diagramas de flujo cada bloque componente cumple una función específica, análogo a como lo hacen las instrucciones en los lenguajes textuales.

Los programas desarrollados en LabVIEW se denominan instrumentos virtuales (IV), ya que su apariencia y operación imitan a un instrumento real. Los IV presentan una interfase de usuario llamada “panel frontal” en el cual aparece un conjunto de controles e indicadores que el usuario puede manipular por medio del teclado o el ratón (mouse) y que imitan los del instrumento real. El IV funciona según el diagrama de flujo creado en otra pantalla llamada diagrama. Luego, creando diferentes instrumentos virtuales se puede convertir la computadora en los correspondientes instrumentos reales, que funcionen y presenten los datos como el instrumento original.

El montaje experimental empleado para este trabajo consta de un puente RLC Wayne Kerr 4270, un portamuestras y una computadora (Figura 1). El puente se acopla a la computadora (PC) a través de un puerto RS232.

El programa descrito en este trabajo constituye un instrumento virtual que ha sido desarrollado empleando LabVIEW 7.0 y se puede subdividir en cuatro grandes

bloques interrelacionados entre sí de manera adecuada (Figura 2).

Figura 2.- Algoritmo general del programa. F_i y $F_{m\acute{a}x}$ se refieren a las frecuencias iniciales y finales de la medición, respectivamente.



El primer bloque (*Inicialización*) es el encargado de inicializar el puente RLC y el puerto serie de la PC a través del cual se realizará la “comunicación”, estableciéndose parámetros como el número del puerto serie que se va a utilizar, la paridad, velocidad de transmisión, número de bits de datos y otros.

Durante la ejecución del segundo bloque (*Datos Iniciales*) el usuario introduce dos parámetros que se desean medir de la muestra de manera simultánea (capacidad, pérdidas dieléctricas, impedancia eléctrica, resistencia eléctrica o fase), el intervalo de frecuencia deseado dentro de un intervalo entre 100Hz y 1MHz, el voltaje “ac” que se le aplicará a la muestra, el circuito que se considerará para la medición (serie, paralelo o selección automática) y el nombre del fichero donde se guardarán los datos, mediante las cajas de diálogo (2.1), (2.2), (2.3), (2.6) y (2.4), respectivamente, que aparecen en la Figura 3 (Panel frontal del IV). También se puede dentro del intervalo de frecuencias seleccionado fijar el paso con que variará la frecuencia (2.7) y el número de veces que se repetirá cada medición (2.5). Por medio del botón “Medir” (2.8), se indica al IV que comience la medición.

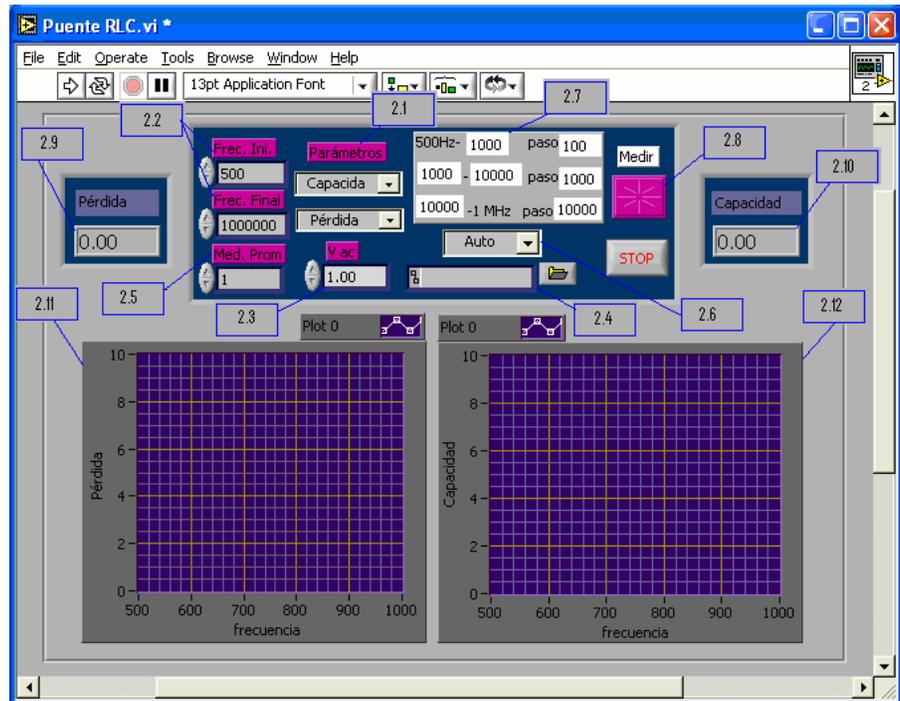
A partir de este momento comienza a ejecutarse el tercer bloque (*Medición y Muestreo de los Datos*), tomándose del puente los valores de las magnitudes que se están midiendo, en el intervalo de frecuencias fijado, al tiempo que se van mostrando en los indicadores (2.9) y (2.10). Así mismo, en las pantallas (2.11) y (2.12) se grafican los puntos experimentales. Esta pantalla presenta ejes autoajustables para posibilitar que se actualice con cada nuevo punto y se muestre completamente la data experimental almacenada.

La frecuencia (F) irá variando con el paso seleccionado y se ejecutará el tercer bloque en cada caso; una vez alcanzada la frecuencia máxima deseada ($F > F_{m\acute{a}x}$) se ejecuta el cuarto y último bloque (*Salvar Datos*) y quedan guardados los datos experimentales en un fichero de tipo texto para que puedan ser procesados por graficadores comerciales. Este fichero contiene en tres columnas los datos experimentales (frecuencia y ambos parámetros medidos). Luego, el programa queda listo para la próxima medición.

La Figura 4 presenta el panel de diagrama donde aparece un fragmento del programa. En el mismo se muestra

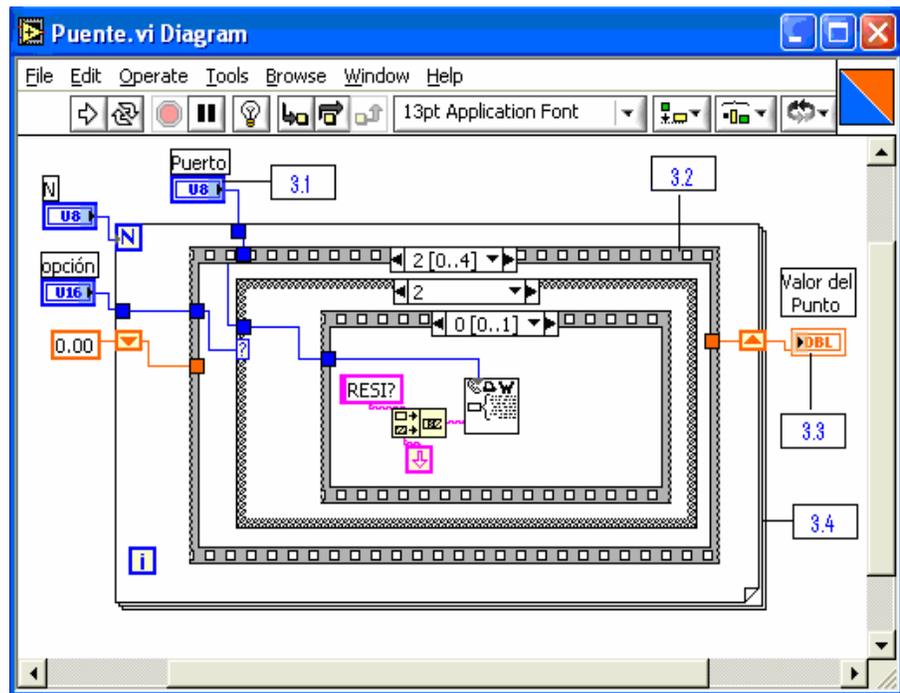
como se obtiene del puente el valor de la magnitud que se está midiendo con el uso de ciclos, secuencias, controles, indicadores y otros.

Figura 3. Panel frontal del programa "Puente RLC". Se muestra como ejemplo la selección de los parámetros "capacidad" y "pérdidas" para ser medidos desde 500Hz hasta 1MHz, aplicando 1V al material.



RCF

Figura 4.- Panel de diagrama donde se muestra un fragmento del programa.



3 Resultados

Empleando la automatización desarrollada se han realizado mediciones de diversos materiales obtenidos en nuestra Universidad. En las Figuras 5 y 6 mostramos dos ejemplos de las mediciones realizadas. En un caso (Figura 5) una muestra ferroeléctrica para la cual se muestra la

dependencia de la resistencia eléctrica y la capacidad con la frecuencia, parámetros a partir de los cuales puede obtenerse igual dependencia para parámetros como la permitividad dieléctrica, el factor de pérdidas dieléctricas, la conductividad o la resistividad eléctrica, el modulo eléctrico, la impedancia eléctrica, entre otros. El segundo ejemplo (Figura 6) es una muestra piezoeléctrica polari-

zada que muestra el fenómeno de la resonancia electromecánica en los dos parámetros medidos, a partir de lo cual se pueden determinar diversos parámetros electromecánicos, de gran utilidad para la valoración de aplicaciones piezoeléctricas¹². Es importante destacar que los

resultados obtenidos están en correspondencia con lo que debía esperarse para estos materiales y fueron corroborados por mediciones realizadas mediante otras técnicas experimentales.

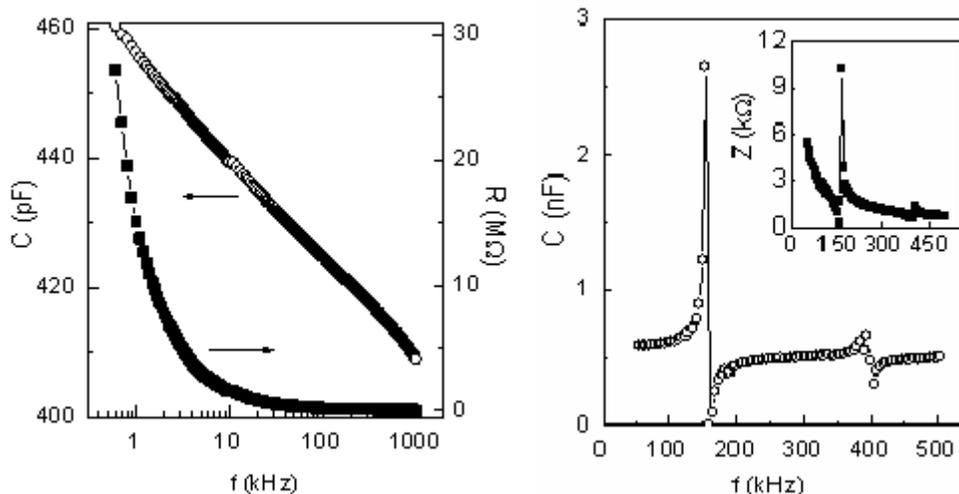


Figura 5 y 6.- Medidas realizadas en un material ferroeléctrico (izq) y en uno piezoeléctrico polarizado (der).

4 Conclusiones

Se desarrolló el programa “Puente RLC“, utilizando LabVIEW, para el análisis de la respuesta eléctrica de diversos tipos de materiales ante la aplicación de campos eléctricos de corriente alterna (“ac”). El programa ofrece muchas facilidades al usuario al permitirle establecer los parámetros que desea medir, los intervalos de frecuencias deseadas, su paso de variación, el voltaje que se aplicará a la muestra, entre otras. Las medidas realizadas con el programa desarrollado mostraron muy buenos resultados.

Agradecimientos

Agradecimientos a la Academia de Ciencias del Tercer Mundo (TWAS) por los proyectos Research Grant: RG/PHYS/LA No. 99-050, No. 02-225 y No. 05-043, y al ICTP por el apoyo a la Red Latinoamericana de Materiales Ferroeléctricos. Gracias a Regina de Lahaye Torres y MSc. René López Noda por la preparación y polarización de las muestras ferroeléctricas y piezoeléctricas que se utilizaron en el trabajo, respectivamente.

Referencias

1. A. K. Jonscher, en *Dielectric Relaxation in Solids* (Chelsea Dielectric Press, London, 1983).
2. A. K. Jonscher, en *Universal Relaxation Law* (Chelsea Dielectrics Press, London, 1996).

3. J. Ross Macdonald, en *Impedance Spectroscopy* (John Wiley & Sons, 2005).

4. N. Zhong, S. Okamura, K. Uchiyama y T. Shiosaki, “Single-ionized-oxygen-vacancy-related dielectric relaxation in $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric films”, *Appl. Phys. Lett.* 87, 252901 (2005).

5. Chen Ang, Zhi Yu y L. E. Cross, “Oxygen-vacancy-related low-frequency dielectric relaxation and electrical conduction in Bi:SrTiO_3 ”, *Phys. Rev. B* 62, No. 1, 228-236 (2000).

6. J. P. Calame, “Finite difference simulations of permittivity and electric field statistics in ceramic-polymer composites for capacitor applications”, *J. Appl. Phys.* 99, 084101 (2006).

7. R. K. Grubbs, E. L. Venturini, G. A. Samara, Y. Wang y N. Setter, “Dielectric properties of Zr-modified $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ceramic: Influence of pressure, biasing electric field, and B-site cationic order”, *J. Appl. Phys.* 100, 114505 (2006).

8. W. H. Han, X. K. Chen, E. Q. Xie, G. Wu, J. P. Yang, R. Wang, S. Z. Cao y Y. L. Wang, “High negative temperature coefficient of resistance of heteroepitaxial $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ single crystal films prepared by pulsed laser deposition”, *Surf. Coat. Tech.* 201, 5680-5683 (2007).

9. J. E. Kim, H. W. Choi, S. J. Kim, Ken-ichi Ohshima y Y. S. Yang, “Electrical anomaly in $2\text{SrTiO}_3\text{-SiO}_2$ glass”, *Mat. Sci. Eng. A* 449-451, 302 (2007).

10. G. Xu, Z. Zhong, Y. Bing, Z.G. Ye y G. Shirane, “Electric-field-induced redistribution of polar nano-regions in a relaxor ferroelectric”, *Nature* 5, 134-140 (2006).

11. G. W. Johnson, en *LabVIEW Graphical Programming. Practical Applications in Instrumentation and Control* (McGraw-Hill, Inc., 1994).

12. B. Jafee, W. Cook y H. Jafee, en *Piezoelectric Ceramics* (Academic Press, London-New York, 1971).

Predicción de la agresividad del cáncer a partir de la morfología del tejido tumoral: aplicación en el estudio del carcinoma epidermoide de cuello uterino

E. Izquierdo-Kulich, M. Amigó de Quesada^a, C. M. Pérez Amor^b, O. Casanella Saint-Blancard^a y J. M. Nieto-Villar.

Facultad de Química, Universidad de La Habana, Cuba. elenaik@fq.uh.cu†,

a) Instituto Nacional de Oncología y Radiobiología, Cuba. mamigo@infomed.sld.cu

b) Facultad de Física, Universidad de la Habana, cp@fq.uh.cu

†autor para la correspondencia

Recibido el #####. Aprobado en versión final el 10/12/2009.

Sumario. El diagnóstico del cáncer se realiza esencialmente a partir de la imagen histopatológica del patrón celular, por lo que se han realizado estudios para caracterizar esta morfología a partir de la dimensión fractal y su relación con la prognosis. Los mismos parecen evidenciar que en una misma localización la dimensión fractal de los tejidos neoplásicos es mayor que la de los tejidos sanos. A partir de estos resultados se desarrolló un modelo matemático para predecir la dinámica del cáncer a partir de la dimensión fractal. El modelo propuesto se aplicó para correlacionar la agresividad del carcinoma de cuello uterino con la edad del paciente, encontrándose que la velocidad de propagación de este tipo de tumor disminuye con el envejecimiento, lo que se corresponde con los resultados obtenidos en los estudios clínicos realizados.

Abstract. Cancer cells diagnose is essentially made from the histopathological image of the cell pattern and based on this, studies have been made to characterize this morphology using its fractal dimension and its relation with the prognosis. The results show that in a same location the fractal dimension of neoplastic tissues is greater than that of healthy tissues. A mathematical model was developed from these results to predict the cancer's growth using its fractal dimension. The model was used to relate the aggressiveness of cervical cancer with the age of the patients showing that the growth rate decreases with the age, similarly to what was obtained from clinical studies.

Palabras clave. Cancer 87.19.xj, morphogenesis 87.17.Pq, Stochastic models in biological physics 87.10.Mn.

1 Introducción

En los tejidos biológicos normales tienen lugar un conjunto de procesos bioquímicos complejos que dependen del tipo celular, de la acción de hormonas, factores de crecimiento, el sistema inmune, radicales libres y otros estímulos que, en conjunto, determinan si se induce la división celular (mitosis), la muerte programada o suici-

dio celular (apoptosis) o si las células se encuentran fuera del ciclo celular (sin dividirse ni morir), de tal forma que se mantenga la homeostasis o equilibrio fisiológico. Cuando fallan los mecanismos de control del ciclo celular, de reparación del ADN, el mecanismo apoptótico y el sistema inmune, las mutaciones en el ADN se acumulan y propagan a través de una división celular descontrolada provocando la aparición del cáncer^{1,2}.

El diagnóstico de esta enfermedad se basa en la imagen histopatológica del patrón celular en el tejido biológico de una localización determinada y en los síntomas clínicos que presentan los pacientes, entre otros factores³. Este patrón presenta una estructura compleja, por lo que se han hecho estudios para su cuantificación a través de la dimensión fractal⁴. Aunque estos estudios aún resultan insuficientes para llegar a conclusiones válidas para todos los tipos de cáncer, los resultados obtenidos hasta el momento parecen evidenciar que la dimensión fractal de los tejidos tumorales es mayor que en los sanos^{5,6}.

Este resultado es lógico si se toma en cuenta que un predominio de la mitosis sobre la apoptosis debe manifestarse en un incremento en la densidad de las células⁷ y que los tejidos neoplásicos exhiben mayor proliferación celular que los sanos. Por esta razón, resulta interesante explorar la posibilidad de cuantificar la agresividad del cáncer a partir de la morfología del tejido tumoral.

Para analizar esta hipótesis se propone un formalismo matemático que se fundamenta en dos aspectos esenciales:

1) el desarrollo de un modelo mesoscópico a partir del cual se propone una relación teórica entre la dimensión fractal y los parámetros que determinan la dinámica del sistema y

2) un modelo macroscópico que describe el comportamiento del tamaño del tumor con respecto al tiempo y la influencia de los factores de crecimiento y el sistema inmune sobre la dinámica del metabolismo celular.

2 Modelo utilizado

Para obtener el modelo el tumor se visualiza en 2D y en dos escalas de observación diferentes (ver Figura 1), una escala mesoscópica de tamaño Ω [L^2], donde el número n de células promedio se encuentra en estado estacionario, y una escala macroscópica de tamaño Ψ [L^2] que representa al tumor en su totalidad. En la escala mesoscópica se toma en cuenta que Ω es de un orden equivalente al tamaño α [L^2] de las células, por lo que la influencia de las fluctuaciones internas producto del carácter aleatorio de los procesos de mitosis y apoptosis no se debe despreciar^{8,9,10}. Suponiendo *a priori* que la probabilidad de transición por unidad de tiempo $W_{n+1/n}$ [t^{-1}] de que n se incremente en 1 debido a la mitosis es proporcional n :

$$W_{n+1/n} = un \quad (1)$$

y que la probabilidad de transición por unidad de tiempo $W_{n-1/n}$ [t^{-1}] de que n disminuya en 1 debido a la apoptosis depende de n y de la competencia por el espacio:

$$W_{n-1/n} = b \left(1 + \frac{n\alpha}{\Omega} \right) n, \quad (2)$$

se obtiene la ecuación maestra^{9,10} que describe el comportamiento de la probabilidad $P(n;t)$ de tener n células al tiempo t :

$$\frac{\partial P(n;t)}{\partial t} = (E^{-1} - 1)unP(n;t) + (E^{+1} - 1)b \left(1 + \frac{n\alpha}{\Omega} \right) nP(n;t)P(n_0;0) = 1 \quad (3)$$

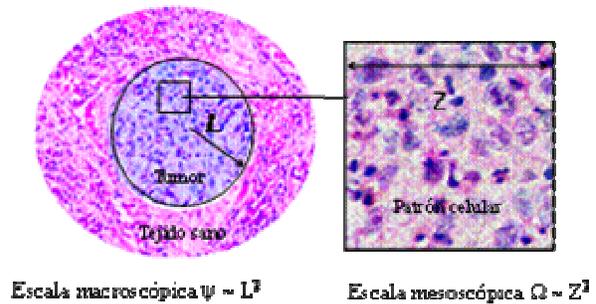


Figura 1. Escalas de observación del tumor que son consideradas para la descripción de su comportamiento

En la ecuación maestra (3) u es la constante de velocidad de mitosis [t^{-1}], b es la constante de velocidad de apoptosis [t^{-1}] y E^j representa el operador de ascenso-descenso que actúa sobre funciones de variables discretas. Debido a que las probabilidades de transición por unidad de tiempo son funciones no lineales de n , para la solución de la ecuación (3) se aplica el método de desarrollo en Ω de van Kampen⁹. Definiendo como variable intensiva la fracción Φ del área Ω ocupada por las células:

$$\Phi = \frac{n\alpha}{\Omega} \quad (4)$$

y, considerando que la probabilidad $\Pi(\Phi)$ asociada a Φ [-] se encuentra en estado estacionario, se obtiene una función gaussiana^{8,9} con valor esperado:

$$\langle \Phi \rangle = (k-1) \quad (5)$$

y varianza σ :

$$\sigma_{\Phi} = \epsilon \frac{((k+1)\langle \Phi \rangle + \langle \Phi \rangle^2)}{2(1-k+2\langle \Phi \rangle)}, \quad (6)$$

donde $k = u \cdot b^{-1}$ representa el cociente dinámico o índice de proliferación del tumor y $\epsilon = \alpha \cdot \Omega^{-1}$ el factor de escalado mesoscópico que determina la importancia de la magnitud de las fluctuaciones internas. Como a escala mesoscópica estas son significativas, el valor de Φ no es el mismo en todos los sitios del sistema, de tal manera que la morfología observada del patrón celular presenta una estructura compleja que se caracteriza a través de la dimensión fractal f .

Para estimar f se selecciona Ω de tal forma que $\Phi_{n \rightarrow 1} \sim \epsilon$ y la varianza $\sigma_{\Phi \rightarrow \epsilon}$ se expresa como una función de potencias de ϵ . Si la probabilidad se visualiza desde el punto de vista del conjunto, entonces el valor esperado de $\Pi(\Phi)_{\Phi \rightarrow \epsilon}$ constituye una medida de la densidad ρ de las células en una región de longitud característica Z , por lo que $\rho(Z) \cdot Z^2 \sim Z^f$. Tomando en cuenta estos aspectos y sustituyendo apropiadamente se obtiene entonces⁸:

$$f = \frac{1}{2} \frac{k(5-2k)+13}{(k+2)(3-k)}. \quad (7)$$

Para describir la dinámica de crecimiento del tumor en la escala macroscópica se establecen las siguientes suposiciones i) el incremento del área Ψ depende principalmente de la proliferación de las células que se encuentran en la interfase entre el tejido tumoral y el sano; ii) las fluctuaciones internas son despreciables y iii) la morfología del tumor es aproximadamente circular. Si N es el número total de células entonces:

$$\Psi = N\alpha = \pi.L^2 \quad (8)$$

y como el número de células m cuya proliferación determina el incremento de Ψ depende de la longitud del perímetro, la relación entre m y N está dada por:

$$m = 2\sqrt{\pi}\sqrt{N}. \quad (9)$$

A partir de estas consideraciones y las ecuaciones (8) y (9) se obtiene que el tamaño del tumor, caracterizado a través de la longitud L , evoluciona temporalmente de acuerdo a:

$$\frac{dL}{dt} = \alpha^{0.5}(u-b), \quad (10)$$

$$L(0) = L_0$$

donde $\alpha^{0.5}(u-b)$ [$L.t^{-1}$] representa la velocidad de crecimiento. Las constantes u y b expresan la dinámica global de los procesos metabólicos que ocurren a nivel de las células, por lo que dependen de la producción de factores de crecimiento y la acción del sistema inmune¹¹, los que disminuyen significativamente con la edad^{2,7,12}.

Debido a que hasta el momento solo existe un conocimiento parcial sobre como la dinámica de los procesos metabólicos en las células se manifiesta en la morfología y en la dinámica del tejido tumoral, los comportamientos de u y b con respecto a la edad x se describen en el contexto de este trabajo a través de ecuaciones que se establecen *a priori* a partir de las siguientes consideraciones matemáticas basadas en evidencias empíricas: 1) $u(x)$ y $b(x)$ son funciones que toman siempre valores positivos; 2) se supone que $u(x)$ y $b(x)$ disminuyen con x , por lo que las derivadas $\partial_x u$ y $\partial_x b$ tienen ambas signo negativo y 3) debido a que todos los sistemas biológicos tienen un tiempo de vida limitado, cuando x tiende a infinito la función $k(x) = u(x)/b(x)$ tiende a cero.

De acuerdo a la suposición 2) se escriben las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\frac{du}{dx} = -k_1 u^\nu \quad (11)$$

$$u(x_0) = u_0$$

$$\frac{db}{dx} = -k_2 b^p, \quad (12)$$

$$b(x_0) = b_0$$

donde ν y p son números enteros positivos. De la solución analítica de las ecuaciones diferenciales (11) y (12), considerando que $\nu > 1$ y $p > 1$ se infiere:

$$u \sim x^{-\frac{1}{\nu-1}} \quad (13)$$

$$b \sim x^{-\frac{1}{p-1}},$$

de tal forma que la condición 3) se escribe:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x^{-\frac{1}{\nu-1}}}{x^{-\frac{1}{p-1}}} = \lim_{x \rightarrow \infty} \left[x^{\frac{\nu-p}{(\nu-1)(p-1)}} \right] = 0, \quad (14)$$

por lo que esta condición se cumple cuando $\nu < p$.

Teóricamente existen muchas funciones que satisfacen estas condiciones y es imposible desde el punto de vista práctico considerarlas a todas, por lo que se va a suponer que $p = \nu + 1$, y que el valor de ν se encuentra en el intervalo [0,3], donde la selección del modelo más apropiado para un tipo de cáncer específico dependerá de los resultados experimentales observados.

3 Estudio cuantitativo de la agresividad del carcinoma epidermoide de cuello de útero a partir del modelo propuesto

En esta sección se describe como el modelo propuesto se aplicó en el estudio del comportamiento del carcinoma de cuello de útero con respecto a la edad para analizar si sus predicciones se corresponden con los resultados de los estudios clínicos realizados.

Se seleccionaron 35 casos de pacientes diagnosticadas con carcinoma de cuello de útero con grado de malignidad II y en etapa clínica III. Los tejidos biológicos fueron tratados por el procedimiento químico de rutina para diagnóstico utilizando hematoxilina y eosina. Para obtener las imágenes se utilizó con un microscopio Olympus CX21FS con aumento $\times 40$ y una cámara digital Cannon de 8 Mpíxeles de resolución. Para cada campo se tomaron 3 fotos y para cada caso se analizaron 3 campos. La dimensión fractal de cada imagen se determinó con el programa ImageJ 1.40g Wayne Rasband, National Institute of Health, USA, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>. El máximo error asociado a un mismo campo es de $\pm 0,003$, y el asociado a diferentes campos de un mismo caso $\pm 0,05$. Se tomaron también imágenes de tejido normal, por lo que en total fueron procesadas 342 imágenes. En todos los casos la dimensión fractal del tejido tumoral (f : [1.45,1.75]) fue superior al sano ($f = 1,21 \pm 0,05$), lo que se corresponde con los resultados encontrados en otros tipos de tumor⁷. Una vez calculado el promedio de f para cada caso se determinó el cociente de proliferación correspondiente a partir de la ecuación (7), lo que permitió obtener la curva experimental del comportamiento de k con respecto a la edad x .

Resultados experimentales y discusión. Los resultados experimentales del comportamiento del índice de proliferación k con respecto a la edad x del paciente en el momento del diagnóstico fueron procesados mediante el programa estadístico STATGRAPHICS Plus 5.1. La relación estadística entre k y x se determinó mediante regresión polinomial, obteniéndose un valor de p en la Tabla ANOVA inferior a 0.05 y una correlación igual a 0,5642 lo que indica que existe correlación estadística significativa entre x y k con un nivel de confian-

za de 95%. Los modelos propuestos *a priori* se ajustaron mediante regresión no lineal por el método de estimación Marquardt. La selección del modelo más apropiado se basó en criterios estadísticos, siendo en este caso el correspondiente a $\nu = 0$:

$$k = \frac{u_0 - xk_1}{b_0 \exp(-xk_2)}$$

donde los resultados del ajuste son: $u_0/b_0 = 1,37465 \pm 0,07034$, $k_1/b_0 = 0,01149 \pm 0,00054$, $k_2 = 0,01551 \pm 0,00214$, $\text{Corr.} = 0,4250$, $R^2 = 27,99\%$, $R^2_{(g.l.)} = 23,49\%$, Coeficiente Durbin-Watson = 1,77

En la Figura 2 se muestran los valores de k con respecto a x para todos los casos analizados, los promedios dentro de grupos de edades y el modelo ajustado mediante métodos estadísticos.

De los resultados estadísticos se obtienen 3 ecuaciones que se relacionan con 4 de los 5 parámetros que se involucran en las ecuaciones (10), (11) y (12), por lo que es necesario escribir estas ecuaciones de tal manera que involucren solamente los parámetros que se pueden determinar experimentalmente. Para esto, se definen las variables adimensionales $\tau = t.u_0$ y $\beta = L.\alpha^{-0,5}$ y, combinando la ecuación (10) expresada en función de τ y β con las soluciones de las ecuaciones diferenciales (11) y (12) para $\nu = 0$, $p = 1$, se obtiene:

$$\begin{aligned} \beta &= V.\tau + \beta_0 \\ V &= 1 - 0,0083.x \\ &\quad - 0,7274.\exp(-0,0155.x) \end{aligned} \quad (15)$$

donde V es un parámetro adimensional proporcional a la velocidad de crecimiento, que en el contexto de este trabajo se identifica con la agresividad. En la Figura 3 se muestra el comportamiento de V con respecto a x , donde se predice cuantitativamente que la agresividad de este tipo de tumor disminuye con la edad, lo cual se corresponde con los resultados de los estudios clínicos^{11,12}, ya que se ha encontrado que este tipo de tumor es más agresivo cuando se desarrolla en las mujeres más jóvenes, las que además presentan una peor prognosis.

A pesar de que, para este tipo de tumor, los resultados predichos por el modelo se corresponden con los resultados obtenidos en los estudios clínicos realizados, es necesario señalar que el modelo presenta las siguientes limitaciones: 1) se considera que el único factor que influye sobre la agresividad es la edad del paciente, por lo que para obtener un modelo que permita particularizar mejor el diagnóstico hay que tomar en cuenta además otros factores clínicos; 2) las funciones que se establecen para describir el comportamiento de las constantes de velocidad de mitosis y apoptosis se establecen *a priori*, donde el modelo más apropiado se selecciona a partir de criterios estadísticos, por lo que no es posible explicar desde el punto de vista fenomenológico la estructura matemática de las ecuaciones obtenidas y 3) es necesario aplicar el formalismo propuesto a otros tipos de cáncer y en otras localizaciones para poder generalizar si la hipótesis establecida es correcta. En este sentido, es impor-

tante señalar que la cuantificación *in vivo* de la agresividad del cáncer no es prácticamente posible, ya que una vez que se realiza el diagnóstico el paciente es sometido a una terapia de tratamiento, que no se toma en cuenta en el modelo, y que obviamente influye sobre la agresividad y la dinámica de crecimiento del tumor.

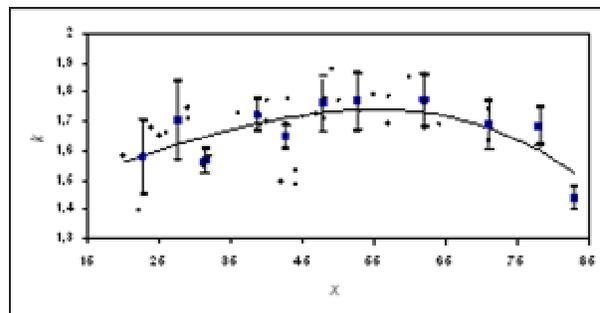


Figura 2. Comportamiento del índice de proliferación con respecto a la edad. Todos los casos analizados (●), promedio en grupos de edades (■) y modelo estadístico ajustado (—).

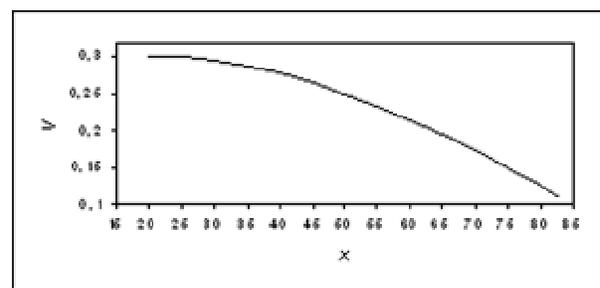


Figura 3. Predicción de la agresividad o velocidad de crecimiento adimensional del carcinoma de cuello de útero con respecto a la edad.

Conclusiones

A partir de visualizar la dinámica del comportamiento de las células tumorales en dos escalas de observación diferentes, fue obtenido un modelo que permite describir la dinámica de crecimiento del cáncer a partir de la dimensión fractal de la imagen histopatológica del tejido tumoral. Considerando que las constantes de velocidad asociadas a los procesos de mitosis y apoptosis dependen de factores de crecimiento y de la acción del sistema inmune, se proponen *a priori* ecuaciones para describir el comportamiento de estas constantes de velocidad con respecto a la edad del paciente, donde la selección del modelo apropiado para un tipo histológico de cáncer en una localización dada se realiza mediante criterios estadísticos a partir de los resultados experimentales relacionados con el comportamiento del índice de proliferación del tumor con respecto a la edad. El formalismo matemático fue aplicado para analizar cuantitativamente la agresividad del carcinoma epidermoide de cuello de útero

con respecto a la edad, obteniéndose que las predicciones cuantitativas se corresponden con los resultados observados en los estudios clínicos realizados.

Referencias

1. R.S. Cotran, V. Kumar, T. Collins, "Patología Estructural y Funcional". Sexta edición. McGraw-Hill España,; (1999)
2. S.A. Frank, "Dynamics of Cancer", Ed. H. Allen Orr; Princenton, Series in evolutionary biology; USA; (2007)
3. Robbins and Cotran Eds, "Pathologic basis of disease". Elsevier (2005)
4. G. Landini, "Complexity in Tumour Growth Patterns", Fractals in Biology and Medicine vol.II, Birkhauser Verlag, Basel, (1998)
5. E. Sabo, A. Boltenko, Y. Sova, A. Stein, S. Kleinhaus, M. B. Resnick, "Microscopic Analysis and Significance of Vascular Architectural Complexity in Renal Cell Carcinoma", Clinical Cancer Research; 7, 533-537, (2001)
6. R. Sedivy, Ch. Windischberger, K. Svozil, E. Moser, G. Breiteneker., "Fractal Analysis: An Objective Method for Identifying Atypical Nuclei in Dysplastic Lesions of the Cervix Uteri"; Gynecologic Oncology, 75, 78-83, (1999)
7. L. Norton, "Conceptual and Practical Implications of Breast Tissue Geometry: Toward a More Effective, Less Toxic Therapy", Oncologist, 10, 370-381, (2005)
8. E. Izquierdo-Kulich., M. Amigó de Quesada, C.M. Pérez-Amor, M. Lopes-Teixeira, J. M. Nieto-Villar, "The dynamics of tumor growth and cells pattern", Mathematical Biosciences and Engineering, 6, 3, 547-559, (2009)
9. N.G. van Kampen, "Stochastic processes in physics and chemistry", N.H Publications, (1992)
10. C. W .Gardiner, "Handbook of stochastic methods", Springer-Verlag, (2004)
11. R. W. Tsang, A. W. Fyles, Y. Li, M. M. Rajaraman, W. Chapman, M. Pintilie, C. S. Wong, "Tumor proliferation and apoptosis in human uterine cervix carcinoma I: correlations between tumor proliferation and apoptosis", Radiother Oncol 50: 85-92 (1999)
12. T. Prempre, V. Patanaphan, W. Sewchand, R. M. Scott, "The Influence of Patients' Age and Tumor Grade on the Prognosis of Carcinoma of the Cervix", Cancer, 51, 1, 764-177, (1983).

Influencia del tamaño de grano en el ruido magnético de Barkhausen en los aceros aisi/sae 1005-1070

Carlos Torres Pupo^a y Jose Alberto Perez Benítez^b

a) Facultad # 9, Departamento de Ciencia básicas, Universidad de Las Ciencias Informáticas; carlostp@uci.cu

b) Facultad de Ciencias Naturales, Universidad de Oriente.

Recibido el 15/07/2008. Aprobado en versión final el 17/04/2009.

Sumario. En este trabajo se estudia la dependencia del Ruido Magnético de Barkhausen (RMB) con los diferentes parámetros micro-estructurales de los aceros AISI/SAE 1005, 1020, 1045, 1070; Determinando la dependencia de varios parámetros de la señal de RMB como son: la densidad espectral, la amplitud del pico máximo, la envolvente del ruido y la forma de los picos del ruido, con el tamaño de grano. Además se emplea un modelo para explicar la dependencia de los mencionados parámetros del RMB con el tamaño del grano.

Abstract. In this paper we study the dependence of magnetic Barkhausen noise (RMB) with the various microstructural parameters of the steel AISI / SAE 1005, 1020, 1045, 1070; Determining the dependence of various parameters of the signal RMB as are the power spectral density, the amplitude of the peak, the noise envelope and shape of the peaks of noise, with the size grain. Besides using a model to explain the dependence of the above parameters RMB with the grain size.

Palabras clave. Barkhausen effect, 75.60.Ej; crystal microstructure, 61.72.-y

1 Introducción

Cuando los materiales ferromagnéticos se someten a campos magnéticos variables, el aumento en la inducción se presenta de manera discontinua, como respuesta al movimiento de las paredes de dominio magnético¹. Estos aumentos bruscos de inducción se conocen como Ruido Magnético de Barkhausen (RMB). La señal se detecta como un pulso de voltaje eléctrico cuando una bobina se coloca sobre la superficie de la muestra mientras está ocurriendo el movimiento de las paredes de dominio. El RMB es sensible a la microestructura del material. En este trabajo se presenta los estudios realizados a varios tipos de aceros comerciales, desde el AISI/SAE 1005 al 1070 (1005, 1020, 1045, 1070).

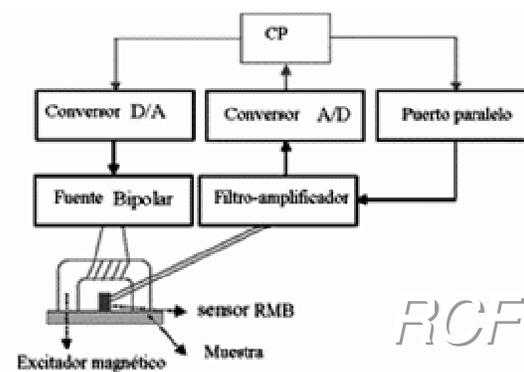


Figura 1 Esquema del sistema de medición empleado para adquirir la señal de RMB.

Para ello se realiza un análisis de la densidad espectral (contribución de las diferentes frecuencias de la señal a la energía de la señal de RMB, DE), la dependencia del número de saltos de RMB con el área de estos saltos, la variación de la envolvente de RMB, curva que pasa por los picos de la señal, con el tamaño de grano, y las formas de los saltos de RMB correspondientes a las paredes de 180° y a las de 90°.

2 Material y método

Las muestras fueron obtenidas de planchas de acero al carbono: 1005, 1020, 1045 y 1070, con forma de paralelepípedos (200mm x 15mm x 2 mm).

Se realizó un tratamiento térmico de altas temperaturas con el objetivo de obtener diferentes tamaños de grano. Las muestras fueron pulidas usando pastas de diamante, luego fueron expuestas a una solución de Nital al 2% para revelar la microestructura, que se observó con un microscopio Olympus BX60M.

	1005	1020	1045	1070
Fino	22	26	20	18
Médio	32	35	30	31
Grueso	45	40	42	39

Para la determinación del tamaño de grano se utilizó el software profesional correspondiente al Microscopio Olympus BX60M: Olympus Imaging Software BX6-SW versión 1.02

En la figura 1 se muestra un esquema del sistema de medición empleado para adquirir la señal de RMB. Una computadora personal con ayuda del conversor digital/analógico (D/A) proporciona una onda sinusoidal de 1 Hz que es aplicada a la bobina del yugo magnético generando un campo magnético variable hasta 25 kA/m, suficiente para excitar la señal de RMB. En la superficie de la muestra, un sensor tipo bobina capta los pulsos electromagnéticos, correspondientes a la señal de Barkhausen. Estos pulsos son amplificados, filtrados y después digitalizados por medio de una placa de adquisición de datos analógica/digital. El programa que permite enviar la señal de excitación y permite la adquisición de la señal se realizó en MATLAB 6.5, así como todo el procesamiento de la señal.

2.1 Magnitudes fundamentales del RMB. La figura 2 muestra los parámetros básicos de un salto de RMB. Para definir estas magnitudes se denota la señal del RMB por $F(t)$ como una función del tiempo t .

1. La duración del salto de RMB, T , está dada por el intervalo de tiempo entre el primer instante de tiempo t_1 , en el cual la señal alcanza determinado nivel (nivel base) y, el instante de tiempo cuando la señal vuelve a

tomar este valor, t_2 . La duración se da en unidades de $\tau = 1/f_s$, donde $f_s = 200$ kHz es la frecuencia de muestreo.

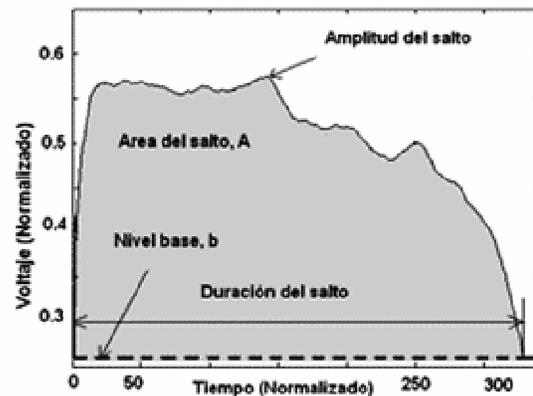


Figura 2 Parámetros básicos de un salto de RMB

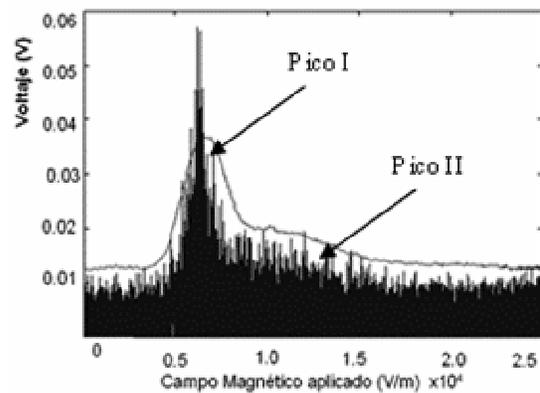


Figura 3. Ejemplo de la parte positiva de una señal de RMB del acero 1005 y envolvente correspondiente a esta señal.

2. El área del salto es el área definida entre la señal y el nivel base b (generalmente se toma el nivel de ruido de fondo), entonces el área puede ser escrita como:

$$\int [F(t) - b] dt$$

Físicamente el área del salto es proporcional al cambio de la magnetización ocurrido en la muestra durante un salto de RMB.

3. La energía del salto E es proporcional a la integral:

$$E \propto \int [F(t) - b]^2 dt$$

4. La raíz cuadrada media de la señal y la amplitud máxima de la señal también conocida como el máximo voltaje de pico (V_{rms} y MVP respectivamente). Éstas se definen de la siguiente forma:

$$V_{rms} = \sqrt{\left(\frac{\sum V_i^2}{n} \right)}, \quad MVP = \max |V_i|$$

donde V_i es el máximo de cada salto de la señal y n es la cantidad de saltos de RMB. El V_{rms} caracteriza lo que se suele denominar como “actividad de Barkhausen”. Si el V_{rms} es alto, entonces, la actividad de Barkhausen es alta.

Otra magnitud que se usa para estudiar la contribución de las diferentes frecuencias de la señal a la energía de la señal de RMB es la densidad espectral, DE, la cual se da por la expresión

$$S(f) = \int_{-\infty}^{\infty} R(\tau) e^{-j\pi f\tau} d\tau$$

donde $R(\tau)$ es la función de autocorrelación temporal de la señal de RMB.

La señal de RMB no sólo está compuesta por saltos elementales debido al movimiento de una sola pared, sino que, también existen secuencias coordinadas de saltos provocados por un efecto “dominó”. A estos saltos se les llaman avalanchas.

El análisis de la envolvente de la señal de RMB, es otro aspecto que aporta mucha información sobre el comportamiento temporal del RMB. La figura 3 muestra la parte positiva de una señal de RMB del acero 1005 y la envolvente correspondiente. En ésta se puede apreciar la presencia de doble pico en la envolvente.

En el caso de estas dos últimas magnitudes (la densidad espectral y la envolvente), muchos softwares profesionales contienen funciones que permiten obtener las mismas de manera rápida. En el presente trabajo se usaron las funciones PWELCH y HILBERT ambas del MATLAB 6.5 para calcular la densidad espectral y la envolvente respectivamente.

3 Estudio de la densidad espectral

En la figura 4 se muestra la curva de la dependencia de la DE con la frecuencia para diferentes tamaños de grano en el acero AISI/SAE 1005. No aparece la grafica para los aceros AISI/SAE 1020, 1045 y 1070 pues la relación observada es la misma.

En la gráfica se puede apreciar que la DE decrece con el incremento del tamaño de grano. Esta dependencia se mantiene prácticamente para todas las frecuencias. Este resultado tiene dos implicaciones fundamentales:

La DE para las bajas frecuencias está relacionado con saltos de muy larga duración^{2,3}. Como se ve del gráfico, las diferencias entre las DE de los diferentes tamaños de grano es mayor para bajas frecuencias. Es decir, con la disminución del tamaño de grano crece notablemente la energía de las avalanchas y, por tanto, el número de paredes de dominio que participan en ella⁴.

Como la dependencia se mantiene para casi todo el espectro de frecuencias, significa que este proceso se mantiene tanto en la superficie como en el interior de las láminas de acero. Esto se puede atribuir a que el tamaño de grano se mantenga relativamente uniforme en todo el espesor de las muestras.

4 Dependencia del número de saltos de RMB con el área de estos saltos

La figura 5 muestra la dependencia del número de saltos de RMB con el área de estos saltos para el acero 1005,

sólo se representa este ya que el comportamiento de los otros tres es análogo.

Esta figura muestra que, con el incremento del tamaño de grano, además de disminuir la energía de las avalanchas, también disminuye la cantidad de saltos de RMB de todas las dimensiones, o sea, tanto saltos pequeños como avalanchas.

Figura 4. Dependencia de las DE con la frecuencia para diferentes tamaños de grano en el acero 1005.

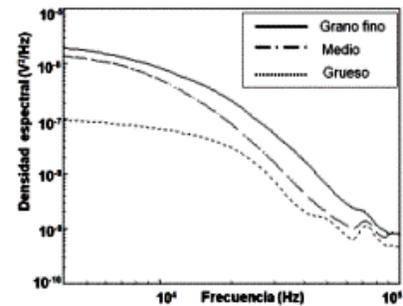
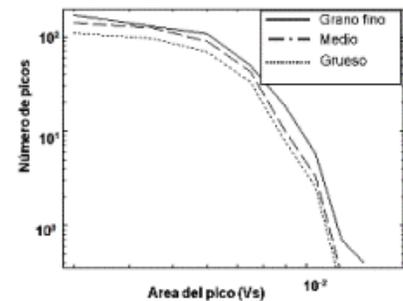


Figura 5. Distribución de las áreas de los saltos RMB para el acero 1005.



RCF

5 Variación de la envolvente

Por otro lado, la figura 6 muestra la variación de la envolvente de RMB con el tamaño de grano para los aceros 1005 y 1045. Se presentan sólo los resultados para estos aceros, pues uno presenta el caso típico de doble pico y el otro de simple pico, y los demás presentan un comportamiento intermedio.

Como se puede apreciar de esta figura el incremento del tamaño de grano tiene tres efectos fundamentales sobre la envolvente:

- Disminuye la amplitud máxima de la envolvente.
- En el caso de una envolvente con doble pico (figura 6 a)), con el incremento del tamaño de grano tiende a una de un solo pico.
- En el caso de la envolvente con un solo pico (figura.6 b), con el incremento del tamaño de grano disminuye el ancho del pico de la envolvente y hay un ligero desplazamiento hacia $H=0$.

En el caso de la envolvente de un solo pico, estudios realizados en hierro puro^{5,6} mostraron un comportamiento similar. Esto se atribuye a que el incremento del tamaño de grano produce una disminución del campo coercitivo⁷, por lo que se requiere menos intensidad de campo para que se produzcan eventos de RMB. Esto trae consigo un desplazamiento de la envolvente hacia

H=0. Los resultados a) y b) han sido reportados en la literatura por Gatelier-Rothea⁶ para muestras de hierro de alta pureza.

6 Modelo

Para explicar estos procesos, partimos del modelo propuesto por J.A. Pérez Benitez, J. Capó Sánchez, J. Anglada Rivera, L.R. Padovese⁸ y teniendo en cuenta que para el caso de los dominios de 90° grados Jiles⁹ dedujo otra expresión para el campo coercitivo que actúa sobre las paredes de estos dominios, la cual toma en cuenta la influencia que tienen las tensiones residuales que se generan en los bordes de grano producto de la magnetostricción, la cual esta dada por:

$$h_R = \frac{\pi \bar{T}}{\mu_0 I_s d_g}$$

donde \bar{T} es el valor medio de tensiones residuales presentes en el material, d_g es el diámetro del grano, I_s la magnetización de saturación.

Además, Chikazumi¹⁰ tomando en cuenta la influencia de la magnetostricción dedujo otra expresión para el ancho de los dominios de 90° dada por

$$D = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{\gamma d_g}{\lambda_{100} c_{11}}}$$

donde γ es la energía por unidad de área de la pared, C_{11} es el módulo de elasticidad y λ_{100} es la magnetostricción en la dirección $\langle 100 \rangle$, en la cual se orientan los dominios en los monocristales de hierro; Se obtiene una ecuación que representa el voltaje RMB producido, en función del campo aplicado H, cuando las paredes de dominio se liberan de los sitios de anclaje debido a los bordes de grano y a las partículas de segunda fase

$$V(H) = R \sqrt{1/c_{11} \lambda_{100}} (1/\bar{d}_g^2) F\left(\frac{1}{H}, \bar{d}_g, \sigma_R^2\right) H^{1/2} + P \alpha^{5/3} (1/\bar{d}_g^{3/2}) \cdot (1/\bar{d}_p^3) F\left(\frac{1}{H}, \bar{d}_p, \sigma_p^2\right) H$$

donde: R, P son constantes que dependen del material, α es la fracción de contenido carbono.

$$F\left(\frac{1}{H}, \bar{d}_p, \sigma_p^2\right)$$

función de distribución, normal, de probabilidades de encontrar una partícula de segunda fase con diámetro d_p por unidad de área, \bar{d}_p el diámetro medio y σ_p su dispersión.

$$F\left(\frac{1}{H}, \bar{d}_g, \sigma_R^2\right)$$

función de distribución, normal, de probabilidades de encontrar un grano con diámetro d_g por unidad de área, \bar{d}_g el diámetro medio y σ_R su dispersión, en este caso dada por

$$\sigma_R = \frac{\pi \bar{T}}{\mu_0 I_s} \sigma_g$$

La figura 7 a) muestra la evolución de una envolvente de un solo pico y la figura 7 b) la envolvente de dos picos con el tamaño de grano, obtenidos usando el modelo propuesto. El diámetro de los granos, d_g , está en U.R, porque no se ha realizado la identificación experimental de los parámetros.

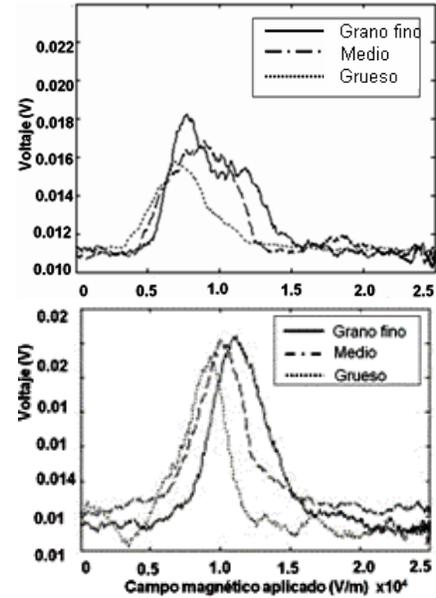


Figura 6. Envolvente de la señal de RMB para diferentes tamaños de grano. Aceros 1005 (arr.) y 1045 (ab).

RCF

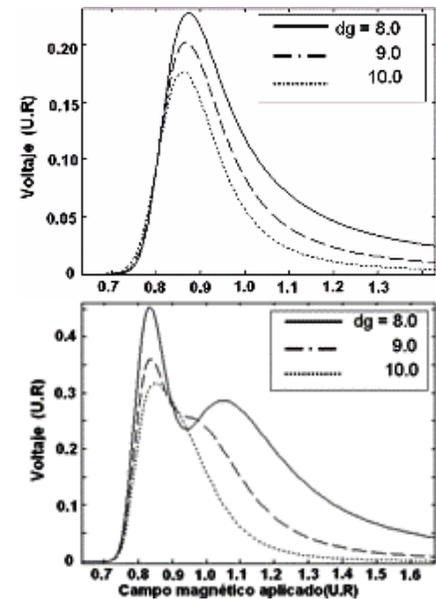


Figura 7. Simulaciones de la influencia del tamaño de grano sobre la envolvente RMB. a: (arr.); b: (ab).

La envolvente de un solo pico aparece cuando las dos contribuciones (debido a las paredes de 180° y a las paredes de 90°) están superpuestas. En este caso se puede apreciar que, con el incremento del tamaño de grano, la amplitud de la envolvente decrece y se desplaza muy ligeramente hacia H=0. Esto corrobora los resultados experimentales mostrados en la figura 6.

Puede verse que la disminución de la amplitud con el

incremento del tamaño de grano se debe a los términos: $1/\bar{d}_g^2$ y $1/\bar{d}_g^{3/2}$ en las amplitudes de ambas distribuciones, y el desplazamiento hacia $H=0$ se debe a que la posición del máximo debido a la contribución de las paredes de 90° es $1/\bar{d}_g$ y, por tanto, con el incremento del tamaño de grano la posición del máximo disminuye desplazándose la curva hacia el origen de coordenadas.

Se puede apreciar de figura 7 b) que con el incremento del tamaño de grano, la envolvente tiende a transformarse en una curva con un solo pico. Esto se debe a que el segundo pico es debido fundamentalmente al desplazamiento discontinuo de las paredes de 90° ^{6,11}, el cual representa en el modelo al primer término de la ecuación 1. La amplitud de este pico tiende a disminuir con el tamaño de grano según $1/\bar{d}_g^2$, o sea, más rápidamente que $1/\bar{d}_g^{3/2}$ correspondiente al otro pico. Además, este segundo pico tiende a desplazarse hacia $H=0$ en dirección hacia el primer pico debido a que $1/\bar{d}_g$ disminuye (valor medio de la distribución). Estos dos efectos provocan el solapamiento de ambos picos.

En la figura 8 se muestran las curvas experimentales y el ajuste de las envolventes experimentales para el caso del acero 1005. Los parámetros de ajuste son $\bar{d}_g, \bar{\sigma}_R, \bar{d}_p, \bar{\sigma}_p$ y α .

Como se puede apreciar, la ecuación del modelo se ajusta bien a los datos experimentales. Estos resultados coinciden con el modelo de Sakamoto y colaboradores⁷, donde se predice una disminución del V_{rms} con el tamaño de grano $RMS = C_g \bar{d}_g^{-1/2}$. La diferencia entre los exponentes del modelo propuesto y el de Sakamoto y colaboradores puede ser debido a que este considera que todos saltos de la señal de RMB presentan igual amplitud y duración.

La figura 9 a) muestra las formas de los saltos de RMB correspondientes a las paredes de 180° y a las paredes de 90° figura 9 b). Estos saltos promedios se obtienen aplicando el procedimiento de promediación de Spasojevic y colaboradores⁴, descrito en detalle por J.A. Benítez y colaboradores¹², a los saltos pertenecientes al primer y segundo pico de la señal de RMB respectivamente. O sea los saltos de la figura 9 a) corresponden al promedio de los saltos pertenecientes al primer pico de la señal de RMB, y los saltos de la figura 9 b) son el promedio de los saltos del segundo pico de la señal de RMB.

Como se puede apreciar de la figura 9, las formas de los saltos correspondientes a los saltos de las paredes de 180° difieren de la forma de los saltos de las paredes de 90° . Esto es debido a la naturaleza de los defectos que impiden el movimiento de las paredes en cada caso^{7,9,11}, y según simulaciones hechas sobre la forma de los saltos⁶. En el primer caso los defectos que actúan sobre las paredes de 180° son partículas de segunda fase, perlita o cementita. Se ha demostrado que las paredes de 180°

efectúan un movimiento rápido frenando su movimiento brevemente al hacer contacto con estos defectos¹³ y produciéndose avalanchas por el movimiento de varias paredes simultáneamente. Lo cual justifica la forma aguda del salto de figura 9 a). En el segundo los saltos correspondientes a de las paredes de 90° son casi “cuadrados”. Esta forma es debido a que la pared interactúa con un defecto lineal (el borde del grano en este caso)¹³.

7 Conclusiones

Se observa una disminución de la cantidad de saltos de RMB con el aumento del tamaño de grano. La amplitud de la envolvente de RMB decrece y el máximo de ésta se desplaza hacia $H=0$ con el crecimiento del tamaño de grano en el caso de la envolvente de un solo pico. En el caso de la envolvente de doble pico, la envolvente tiende a transformarse en una de un solo pico con el incremento del tamaño de grano. La forma de los saltos debido a las paredes de 180° se diferencian de la forma de los saltos de las paredes de 90° .

Figura 8 Curva experimental y ajuste de la envolvente del RMB para grano fino y grano grueso en el acero 1005.

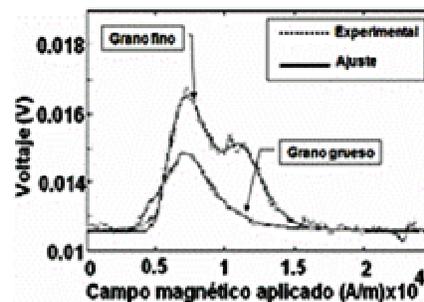
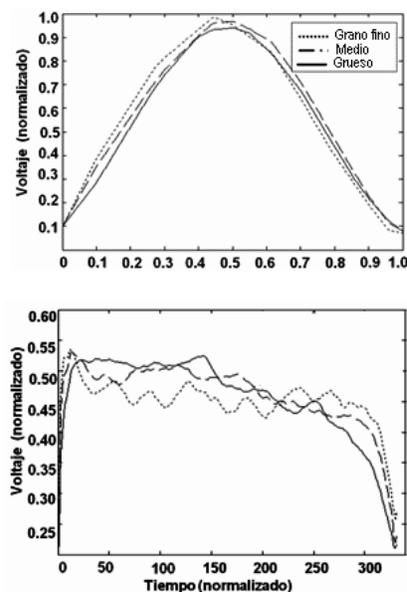


Figura 9. Dependencia de la forma de los saltos elementales de RMB con el tamaño de grano; (arr.) saltos paredes de 180° grados; (ab.) saltos paredes de 90° .



Referencias

1. Barkhausen H, “Zwei mit Hilfe der neuen Verstärker entdeckte Erscheinungen”, Zeitschrift für Physik **20**, 401-407

(1919).

2. P. Sethna, K. Dahmen, S. Korta, J. A. Krumhansl and J. D. Shore, "Hysteresis and hierarchies: Dynamics of disorder-driven first-order phase transformations", *Phys. Rev. Lett.* 70, 3347-3350 (1993).
3. R. Petta, M. B. Weissman, and K. P. O'Brien, "Multiple magnetization paths in Barkhausen noise", *Phys. Rev. E* 54, 1029-1031 (1996).
4. D. Spasojevic, S. Bukvic, S. Milosevic and H. E. Stanley, "Barkhausen noise: Elementary signals, power laws, and scaling relations", *Phys. Rev. E* 54 2531-2546 (1996).
5. D. H. L. Ng, K. Cheng, K. S. Cho, Z. Y. Ren, X. Y. Ma. and S. L. I. Chan." Nondestructive evaluation of carbon contents and microstructures in plain carbon steel bars by Barkhausen emission ", *IEEE Trans. Magn.* 37 4, 2734-2736 (2001).
6. C. Gatelier-Rothea, J. Chiocio, R. Fougères, P. Fleischnan," Characterization of pure iron and (130 p.p.m.) carbon-iron binary alloy by Barkhausen noise measurements: study of the influence of stress and microstructure ", *Acta Mater.* 46, 4873-4882 (1998).
7. H. Sakamoto, M. Okada, M. Homma, "Theoretical analysis of Barkhausen noise in carbon steels", *IEEE Trans. Magn.* 5, 2236-2238 (1987).
8. J.A. Pérez Benitez, J. Capó Sánchez, J. Anglada Rivera, L.R. Padovese. "A model for the influence of microstructural defects on magnetic Barkhausen noise in plain steels", *J. Magn. Mater.* 288, 433-442 (2005).
9. D. C. Jiles, "Dynamics of domain magnetization and the Barkhausen effect," *Czechoslovak Journal of Physics* 50, 893-988 (2000)
10. S. Chikazumi, *Physics of Magnetism* (John Wiley and Sons, New York, 1964).
11. V. A. Yardley, "Magnetic Detection of Microstructural Change in Power Plant Steels". Ph.D. Thesis, University of Cambridge (2003).
12. J. A. Pérez-Benitez, L. R. Padovese, J. Capó-Sánchez and J. Anglada-Rivera, "Investigation of the magnetic Barkhausen noise using elementary signals parameters in 1000 commercial steel", *J. of Magn. and Magn. Mater.* 263 (1-2) 72-77 (2003).
13. Maru, Marcia Marie .P. Linilson Rodrigues, Perez Benitez, José Alberto; Capo Sánchez, J. "Evaluating plastic deformation by the magnetic Barkhausen noise." In: *EUROPEAN CONFERENCE ON NON-DESTRUCTIVE TESTING*. Berlin, 2006.
<http://www.ndt.net/ecndt2006/doc/Tu.1.6.4.pdf>

Ondas cinemáticas regulares por piezas: análisis de las cadenas de Maslov I

José R. Talavera Hurtado

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

Recibido el 12/12/08. Aprobado en versión final el 09/07/2009.

Sumario. Estudiamos las condiciones de cadena de Maslov para las ondas cinemáticas regulares por piezas, con un enfoque analítico. Se demuestra que los órdenes de ruptura asociados a los puntos singulares permanecen constantes a lo largo de cada intervalo temporal estructurado. Luego de esto focalizamos nuestra atención en el estudio de los órdenes de ruptura no nulos de forma que los restantes resultados se restringen a tal área de estudio. Se demuestra entonces que las trayectorias singulares quedan restringidas a evolucionar en el tiempo a lo largo de segmentos de rectas características. Con esto, se realizan simplificaciones significativas en las cadenas de Maslov. Algunos desarrollos adicionales nos conducen a la conclusión de que las condiciones de cadena simplificadas se pueden resolver como dos sucesiones recursivas independientes de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden. A todo lo largo del presente artículo la única hipótesis hecha sobre el flujo es que el mismo es una función entera de la densidad.

Abstract. An analytical study of the Maslov chain conditions for regular by pieces kinematics waves is performed. The constancy -along each one of the structured time intervals- of the rupture orders associated to the singular points is mathematically proved. Attention is then focused into the study of non-zero rupture orders and the remaining results are restricted to this area. The singular paths are then proved to be restricted to evolve in time along segments of characteristic lines. Significant simplifications are then performed into the Maslov chains. Some further developments lead to the conclusion that the simplified chain conditions can be solved as two independent iterative sequences of linear first order ordinary differential equations. Through the totality of the present study the only assumption about the flux is that it is an entirely function of the density.

Palabras clave. Conservation laws fluid dynamics 47.10.ab, Kinematics deformation (rheology) 83.10 Bb, Optical Ray Tracing, 42.15 Dp, Perturbation theory applied to continuum mechanics 46.15 Pf. Distribution Theory 02.50 Ng.

1 Introducción

Son muy diversas las investigaciones, científicas y tecnológicas, donde surge la necesidad de estudiar ondas cinemáticas suaves por piezas¹. Todos estos problemas guardan una profunda analogía mutua y pueden comprenderse partiendo de un único modelo físico sencillo¹. Este nos conduce directamente a una ley de conservación integral¹:

$$\oint_{\partial R} \Phi[\rho(t, x)] dt - \rho(t, x) dx = 0$$

Tal condición se cumple para toda región rectangular R del plano (t, x) -en dependencia del problema concreto puede interesarnos tan solo una parte del mismo- con bordes paralelos a dichos ejes. Aquí $\rho = \rho(t, x)$ es la densidad por unidad de longitud del “material¹ conservativo” que se propaga y $\Phi[\rho(t, x)]$ es el flujo del mismo por unidad de tiempo. El hecho de que el flujo dependa (directamente) tan solo de la densidad, es justamente lo que caracteriza a las ondas cinemáticas^{1, 3} (dentro de otros procesos de propagación conservativos).

Consideremos una onda cinemática suave por piezas¹

$\rho = \rho(t, x)$. El eje temporal –o la parte del mismo que nos interese según el caso concreto- se subdivide en una colección $\{I_\alpha\}$ de lapsos temporales estructurados¹ disjuntos y rampantes. Esto induce¹ de modo natural una partición del plano (t, x) –o de la parte correspondiente del mismo- en un conjunto de bandas $\{I_\alpha \times \mathbb{R}_x\}$. En cada una de tales bandas encontramos un conjunto (a lo sumo numerable) de trayectorias singulares¹ $\{x = \chi_{\alpha, \beta}(t); t \in I_\alpha\}$ sin puntos comunes entre si. A cada una de dichas trayectorias singulares le corresponde entonces una región de suavidad superior y otra inferior¹.

En las regiones donde la densidad varía suavemente, la función $\rho = \rho(t, x)$ satisface la EDP¹:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \Phi(\rho) = 0 \quad (1)$$

donde $\Phi = \Phi(\rho)$ –el flujo por unidad de tiempo- es, en cada problema, una función conocida y suave de la densidad –por unidad de longitud-. La ecuación anterior se escribe fácilmente en forma cuasilineal y homogénea; lo que facilita su estudio por el método de las características¹⁻⁴:

$$x - x_0 = (t - t_0) \Phi'[\rho(t_0, x_0)] \quad (2)$$

es la recta característica que pasa por el punto (t_0, x_0) y a lo largo de la misma la densidad es constante¹:

$$\rho(t, x) \equiv \rho(t_0, x_0) \quad (3)$$

En cambio, el estudio global de las ondas cinemáticas suaves por piezas solo puede completarse apelando a la información adicional que podamos extraer de la ley de conservación integral (y en ocasiones, a información adicional de carácter físico). Luego, dichas ondas deben entenderse como soluciones generalizadas en sentido clásico¹ (o si se prefiere físico) de la EDP (1).

En todo lo que sigue –a menos que se indique explícitamente lo contrario- centraremos nuestra atención en un intervalo temporal estructurado I y una trayectoria singular $x = \chi(t)$ ($t \in I$).

Los puntos singulares¹ de los perfiles de onda tienen asociados un orden de ruptura¹ definido. Siendo $t_0 \in I$, se dice que el perfil de onda $\rho = \rho(t_0, x)$ tiene orden de ruptura N en el punto singular $x = \chi(t_0)$, si:

$$\frac{\partial^N \rho}{\partial x^N}(t_0, \chi(t_0) - 0) \neq \frac{\partial^N \rho}{\partial x^N}(t_0, \chi(t_0) + 0) \quad (4)$$

y si además (en caso de ser $N \neq 0$):

$$\frac{\partial^m \rho}{\partial x^m}(t_0, \chi(t_0) - 0) = \frac{\partial^m \rho}{\partial x^m}(t_0, \chi(t_0) + 0) \quad (5)$$

para $m = 0, \dots, N - 1$.

Como hemos dicho, conjuntamente con la trayectoria singular existen las regiones de suavidad superior e inferior S_χ^+ y S_χ^- . A estas se corresponden, respectivamente, las piezas suaves de la densidad¹ (provistas de

sentido físico) $\rho^+(t, x)$ y $\rho^-(t, x)$. Combinando (1) con la ley de conservación integral¹ puede darse una demostración rigurosa¹ de la condición de Hugoniot:

$$\begin{aligned} & \left[\rho^+(t, \chi(t)) - \rho^-(t, \chi(t)) \right] \dot{\chi}(t) = \\ & = \Phi[\rho^+(t, \chi(t))] - \Phi[\rho^-(t, \chi(t))] \quad (t \in I) \quad (6) \end{aligned}$$

El método de las características suele combinarse con la condición de Hugoniot para estudiar la propagación de ondas de choque en ejemplos concretos^{3,4}, para dilucidar bajo que condiciones pueden formarse ondas de choque partiendo de condiciones iniciales suaves¹, etc. Por otra parte, cuando el perfil de onda tiene (al menos) un punto singular con orden de ruptura no nulo, la condición de Hugoniot (6) deja indeterminada la velocidad de traslación $d\chi(t)/dt$ de tal punto singular.

La aplicación del método de las cadenas de Maslov⁵ requiere de suposiciones adicionales sobre el comportamiento de las piezas suaves de la densidad en la vecindad de la trayectoria singular; para destacar que cierta onda cinemática suave por piezas se aviene a tales hipótesis, decimos que la misma es regular por piezas².

Concretamente, se supone que para cada $t \in I$ fijo, la función $\rho^+(t, x)$ acepta un desarrollo en serie del tipo:

$$\rho^+(t, x) = \sum_{s=0}^{\infty} \rho_s^+(t) [x - \chi(t)]^s \quad (7)$$

válido para $|x - \chi(t)| < \varepsilon^+(t)$, con $\varepsilon^+(t) > 0$ para todo $t \in I$. Los coeficientes de tal desarrollo vienen dados por²:

$$\rho_s^+(t) = \frac{1}{s!} \frac{\partial^s \rho^+}{\partial x^s}(t, \chi(t)) = \frac{1}{s!} \frac{\partial^s \rho}{\partial x^s}(t, \chi(t) + 0) \quad (8)$$

Similarmente, se supone que para cada $t \in I$ fijo, la función $\rho^-(t, x)$ acepta un desarrollo en serie del tipo:

$$\rho^-(t, x) = \sum_{s=0}^{\infty} \rho_s^-(t) [x - \chi(t)]^s \quad (9)$$

válido para $|x - \chi(t)| < \varepsilon^-(t)$, con $\varepsilon^-(t) > 0$ para todo $t \in I$. Los coeficientes de tal desarrollo vienen dados por²:

$$\rho_s^-(t) = \frac{1}{s!} \frac{\partial^s \rho^-}{\partial x^s}(t, \chi(t)) = \frac{1}{s!} \frac{\partial^s \rho}{\partial x^s}(t, \chi(t) - 0) \quad (10)$$

Los desarrollos en serie (7) y (9) son conjuntamente válidos en la región $\{|x - \chi(t)| < \varepsilon(t); t \in I\}$ donde

$\varepsilon(t) = \min\{\varepsilon^+(t), \varepsilon^-(t)\} > 0$ para todo $t \in I$. Claro está que los valores físicos de la densidad coinciden con (7) – con (9) – solo en la parte de esta región que queda contenida en la región de suavidad superior –inferior– correspondiente a la trayectoria singular.

Para flujos que sean funciones enteras de la densidad:

$$\Phi(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \rho^n \quad (\rho \in \mathbb{R}) \quad (11)$$

las condiciones de cadena en forma standard quedan² (véase la aclaración al inicio de la próxima sección):

$$\dot{\chi}(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \sum_{i=0}^{n-1} [\rho_0^+(t)]^{n-1-i} [\rho_0^-(t)]^i \quad (12)$$

$$\frac{d\rho_s^+(t)}{dt} = (s+1) \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \times \left\{ \rho_{s+1}^+(t) \sum_{i=0}^{n-1} [\rho_0^+(t)]^{n-1-i} [\rho_0^-(t)]^i + \right. \\ \left. - \sum_{|m|=s+1} \rho_{m_1}^+(t) \cdots \rho_{m_n}^+(t) \right\} \quad (13)$$

$$\frac{d\rho_s^-(t)}{dt} = (s+1) \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \times \left\{ \rho_{s+1}^-(t) \sum_{i=0}^{n-1} [\rho_0^+(t)]^{n-1-i} [\rho_0^-(t)]^i + \right. \\ \left. - \sum_{|m|=s+1} \rho_{m_1}^-(t) \cdots \rho_{m_n}^-(t) \right\} \quad (14)$$

donde (13) y (14) son válidas para $s = 0, 1, \dots, +\infty$.

En diversos problemas⁵⁻⁷ las condiciones de cadena de Maslov han sido el punto de partida para encontrar buenas aproximaciones de las soluciones generalizadas correspondientes a distintas EDP no lineales, por métodos analíticos y numéricos (buscando truncamientos apropiados de las series y las cadenas).

El presente trabajo tiene un carácter relativamente general. Exploramos la vía analítica (sin el empleo de truncamientos) para tratar las condiciones de cadena, asociadas a las ondas cinemáticas regulares por piezas, dentro de la clase de los flujos que son funciones enteras de la densidad. No hacemos por tanto suposiciones adicionales a aquellas bajo la cuales tales condiciones de cadena fueron deducidas². No obstante, el énfasis recae en el estudio de las rupturas de orden no nulo.

Comenzamos con una breve observación sobre la forma de escribir las condiciones de cadena, luego de lo cual revisamos y simplificamos las relaciones recursivas asociadas al salto de la solución en la vecindad (faja) de una trayectoria singular. Empleando dichas relaciones recursivas (ya simplificadas) para el salto de la solución, damos una demostración inductiva de un resultado de carácter general: el orden de ruptura asociado a un punto singular no cambia cuando el tiempo fluctúa dentro de un intervalo temporal estructurado.

Tiene gran importancia interpretar el orden de ruptura en términos de la diferencia entre los coeficientes de los desarrollos en serie (7) y (9). Esto incide tanto en el resultado general anterior, como en el desarrollo ulterior del trabajo, que se concentra en el estudio de las rupturas de orden no nulo.

Gracias a dicha interpretación la condición de cadena (12) se simplifica notoriamente. Así, su contenido nos

expresa justamente que los puntos singulares con orden de ruptura no nulo se trasladan a lo largo de rectas características (2); los valores de la solución sobre una tal recta se sobreentienden de modo natural (apelando a la continuidad de ser necesario) y -de tal suerte- se demuestra que son constantes (3).

La interpretación aludida del orden de ruptura en términos de los coeficientes de los desarrollos en serie, nos permite también simplificar considerablemente las condiciones de cadena (13) y (14) para órdenes de ruptura no nulos. En consecuencia, ellas se separan en dos conjuntos de relaciones recursivas independientes (salvo en el primer paso $s = 0$ que no ofrece dificultad alguna). A su vez cada una de estas cadenas admite solución recursiva. Para $s = 0$ la solución resulta constante. Para $s = 1$ se obtienen EDO de primer orden de las que ofrecemos soluciones explícitas. Para $s \geq 2$ reducimos las cadenas a secuencias recursivas de EDO lineales de primer orden.

2 Condiciones de cadena y relaciones recursivas: revisión preliminar

Tanto (13) como (14) pueden igualmente ser escritas² comenzando las sumas con $n = 1$; expliquemos porque.

La expresión $\sum_{i=0}^{n-1} [\rho_0^+(t)]^{n-1-i} [\rho_0^-(t)]^i$ proviene de la factorización -véase explicación de la ecuación (13) en la referencia [2] - :

$$[\rho_0^+(t)]^n - [\rho_0^-(t)]^n = \\ = \left[\rho_0^+(t) - \rho_0^-(t) \right] \sum_{i=0}^{n-1} [\rho_0^+(t)]^{n-1-i} [\rho_0^-(t)]^i$$

Por tanto:

$$\sum_{i=0}^{n-1} [\rho_0^+(t)]^{n-1-i} [\rho_0^-(t)]^i \Big|_{n=1} \equiv 1$$

Por otra parte:

$$\sum_{|m|=s+1} \rho_{m_1}^+(t) \cdots \rho_{m_n}^+(t) \Big|_{n=1} \equiv \rho_{s+1}^+(t)$$

Y de las dos últimas identidades se concluye inmediatamente que el sumando que correspondería a $n = 1$ en (13) resulta ser nulo. Similarmente ocurre con (14).

Conclusión I: Resulta equivalente escribir las condiciones de cadena (13) y (14) comenzando las sumas con $n = 1$ o con $n = 2$, pues los sumandos correspondientes a $n = 1$ son idénticamente nulos.

En el proceso para obtener las condiciones de cadena en forma standard necesitamos² resolver la indeterminación que aparece en la condición de Hugoniot (6) cuando el orden de ruptura es no nulo, estudiando el “salto de la solución” en la vecindad de la trayectoria singular:

$$\rho^\pm(t, x) = \rho^+(t, x) - \rho^-(t, x) \quad (15)$$

En la región de validez común a los desarrollos (7) y

(9), dicho “salto” se desarrolla igualmente en serie:

$$\rho^{\pm}(t, x) = \sum_{s=0}^{\infty} \rho_s^{\pm}(t) [x - \chi(t)]^s \quad (16)$$

$$\rho_s^{\pm}(t) = \rho_s^{+}(t) - \rho_s^{-}(t) \quad (17)$$

Vinculada a (15) aparece la función auxiliar²:

$$F(t, x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \sum_{i=0}^{n-1} [\rho^{+}(t, x)]^{n-1-i} [\rho^{-}(t, x)]^i \quad (18)$$

que admite el desarrollo:

$$F(t, x) = \sum_{s=0}^{\infty} F_s(t) [x - \chi(t)]^s \quad (19)$$

y, como es fácil notar:

$$\begin{aligned} F_0(t) &= F(t, \chi(t)) = \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \sum_{i=0}^{n-1} [\rho_0^{+}(t)]^{n-1-i} [\rho_0^{-}(t)]^i \end{aligned} \quad (20)$$

Además, los coeficientes de los desarrollos (16) y (19) satisfacen las relaciones recursivas²:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_s^{\pm}(t)}{dt} &= (s+1) \frac{d\chi(t)}{dt} \rho_{s+1}^{\pm}(t) + \\ &\quad -(s+1) \sum_{j=0}^{s+1} \rho_{s+1-j}^{\pm}(t) F_j(t) \end{aligned} \quad (21)$$

para $s = 0, 1, \dots, +\infty$. Comparando (12) y (20):

$$\dot{\chi}(t) = F_0(t) \quad (22)$$

Sustituyendo (22) en (21) y agrupando:

$$\frac{d\rho_s^{\pm}(t)}{dt} = -(s+1) \sum_{j=1}^{s+1} \rho_{s+1-j}^{\pm}(t) F_j(t) \quad (23)$$

para $s = 0, 1, \dots, +\infty$.

Conclusión II: Las relaciones recursivas (21) (asociadas al salto de la solución) pueden escribirse en la forma simplificada equivalente (23). Además, la condición de cadena (12) puede escribirse -en términos de la función auxiliar (18)- en la forma equivalente (22).

3 Constancia del orden de ruptura

Fijemos $t_0 \in I$. Tomando $s = 0$ en (23):

$$d\rho_0^{\pm}(t)/dt = -\rho_0^{\pm}(t)F_1(t)$$

De donde:

$$\rho_0^{\pm}(t) = \rho_0^{\pm}(t_0) \exp \left\{ -\int_{t_0}^t F_1(\tau) d\tau \right\} \quad (\forall t \in I)$$

Por lo que $\rho_0^{\pm}(t)$ no se anula en ningún punto del intervalo I , o bien, es idénticamente nula en I .

Supongamos que $\rho_0^{\pm}(t) \equiv 0$ ($t \in I$). Tomando $s = 1$ en (23):

$$d\rho_1^{\pm}(t)/dt = -2\rho_1^{\pm}(t)F_1(t)$$

De donde:

$$\rho_1^{\pm}(t) = \rho_1^{\pm}(t_0) \exp \left\{ -2 \int_{t_0}^t F_1(\tau) d\tau \right\} \quad (\forall t \in I)$$

Por lo que $\rho_1^{\pm}(t)$ no se anula en ningún punto del intervalo I , o bien, es idénticamente nula en I .

Supongamos que $\rho_0^{\pm}(t) \equiv \rho_1^{\pm}(t) \equiv 0$ ($t \in I$). Tomando $s = 2$ en (23):

$$d\rho_2^{\pm}(t)/dt = -3\rho_2^{\pm}(t)F_1(t)$$

De donde:

$$\rho_2^{\pm}(t) = \rho_2^{\pm}(t_0) \exp \left\{ -3 \int_{t_0}^t F_1(\tau) d\tau \right\} \quad (\forall t \in I)$$

Por lo que $\rho_2^{\pm}(t)$ no se anula en ningún punto del intervalo I , o bien, es idénticamente nula en I .

Continuando así, obtenemos la siguiente:

Conclusión III: La función $\rho_0^{\pm}(t)$ no se anula en ningún punto del intervalo I , o bien, es idénticamente nula en I . Si $\rho_0^{\pm}(t) \equiv \dots \equiv \rho_{N-1}^{\pm}(t) \equiv 0$ ($t \in I$), entonces $\rho_N^{\pm}(t)$ no se anula en ningún punto del intervalo I , o bien, es idénticamente nula en I .

Supongamos que el perfil $\rho = \rho(t_0, x)$ tiene orden de ruptura N para $x = \chi(t_0)$. Entonces, usando (4) y (5):

$$\frac{\partial^N \rho}{\partial x^N}(t_0, \chi(t_0) - 0) \neq \frac{\partial^N \rho}{\partial x^N}(t_0, \chi(t_0) + 0) \quad (24)$$

y además (en caso de ser $N \neq 0$):

$$\frac{\partial^s \rho}{\partial x^s}(t_0, \chi(t_0) - 0) = \frac{\partial^s \rho}{\partial x^s}(t_0, \chi(t_0) + 0) \quad (25)$$

para $s = 0, \dots, N-1$. Y por (17), (8) y (10):

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

Evaluemos la última expresión en $t = t_0 \in I$. Aplicando (25) vemos que $\rho_s^{\pm}(t_0) = 0$ para $s = 0, \dots, N-1$. Si

en cambio aplicamos (26) vemos que $\rho_N^{\pm}(t_0) \neq 0$.

Usando la *conclusión III*:

$$(s!) \rho_s^{\pm}(t) \equiv \frac{\partial^s \rho}{\partial x^s}(t, \chi(t) + 0) - \frac{\partial^s \rho}{\partial x^s}(t, \chi(t) - 0) \equiv 0$$

Para todo $t \in I$ y todo $s = 0, \dots, N-1$; además:

$$(N!) \rho_N^{\pm}(t) \equiv \frac{\partial^N \rho}{\partial x^N}(t, \chi(t) + 0) - \frac{\partial^N \rho}{\partial x^N}(t, \chi(t) - 0) \neq 0$$

Para todo $t \in I$. Luego el perfil $\rho = \rho(t, x)$ tiene orden de ruptura N en el punto $x = \chi(t)$ ($\forall t \in I$).

Conclusión IV: El orden de ruptura de un punto singular se mantiene invariable con el tiempo ($t \in I$); o sea,

no cambia cuando t varía dentro de un lapso temporal estructurado.

4 Singularidades de orden no nulo: desplazamiento de las singularidades y simplificación de las cadenas

Para el caso de una trayectoria singular con orden de ruptura no nulo (ya sabemos que, cuando el tiempo varía dentro de un intervalo temporal estructurado, el orden de ruptura permanece constante) $\rho_0^+(t) \equiv \rho_0^-(t)$ y por tanto:

$$\sum_{i=0}^{n-1} [\rho_0^+(t)]^{n-1-i} [\rho_0^-(t)]^i \equiv n[\rho_0^+(t)]^{n-1} \quad (26)$$

Luego, sustituyendo (26) en (12) y recordando (11):

$$\dot{\chi}(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{(n-1)!} [\rho_0^+(t)]^{n-1} = \Phi'[\rho_0^+(t)] \quad (27)$$

Por otra parte es obvio que:

$$\begin{aligned} \sum_{|m|=s+1} \rho_{m_1}^+(t) \cdots \rho_{m_n}^+(t) &= n[\rho_0^+(t)]^{n-1} \rho_{s+1}^+(t) + \\ &+ \sum_{\substack{|m|=s+1 \\ 0 \leq m_i \leq s}} \rho_{m_1}^+(t) \cdots \rho_{m_n}^+(t) \end{aligned} \quad (28)$$

Luego, sustituyendo (26) y (28) en (13) y simplificando:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_s^+(t)}{dt} &= \\ &= -(s+1) \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \sum_{\substack{|m|=s+1 \\ 0 \leq m_i \leq s}} \rho_{m_1}^+(t) \cdots \rho_{m_n}^+(t) \end{aligned} \quad (29)$$

Como $\rho_0^+(t) \equiv \rho_0^-(t)$ ($t \in I$); se demuestra similarmente que, para rupturas de orden no nulo (14) queda:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_s^-(t)}{dt} &= \\ &= -(s+1) \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \sum_{\substack{|m|=s+1 \\ 0 \leq m_i \leq s}} \rho_{m_1}^-(t) \cdots \rho_{m_n}^-(t) \end{aligned} \quad (30)$$

Tanto (29) como (30) son válidas para todo $s \in \mathbb{N}$. En particular, para $s = 0$ ellas significan que:

$$\frac{d\rho_0^+(t)}{dt} = 0 \quad ; \quad \frac{d\rho_0^-(t)}{dt} = 0$$

Recordando que $\rho_0^+(t) \equiv \rho_0^-(t)$ se concluye que:

$$\rho_0^+(t) \equiv \rho_0^-(t) \equiv cte (= \rho_0) \quad (31)$$

Y sustituyendo (31) en (27):

$$\dot{\chi}(t) \equiv \Phi'[\rho_0] = cte'$$

De donde, siendo $t_0 \in I$:

$$\chi(t) = \chi(t_0) + \Phi'[\rho_0](t - t_0) \quad (32)$$

para todo $t \in I$. De (32) concluimos que la singularidad se traslada a lo largo de una recta característica (2). Además, de (31) vemos que, a lo largo de tal característica, la densidad queda definida de modo natural (por continuidad) y resulta constante (2). Con esto, la condición de cadena (12) queda resuelta.

Por su parte, las condiciones de cadena (13) y (14) se simplifican a la forma (29) y (30) respectivamente.

Conclusión V: Las singularidades con orden de ruptura no nulo se trasladan a lo largo de rectas características (32). A lo largo de tales trayectorias la densidad se define de modo natural por continuidad y resulta constante (31). En este caso –orden de ruptura no nulo– las condiciones de cadena se simplifican a la forma (29) y (30).

5 Singularidades de orden no nulo: solubilidad recursiva de las cadenas

Obsérvese que:

$$\sum_{\substack{|m|=2 \\ 0 \leq m_i \leq 1}} \rho_{m_1}^+(t) \cdots \rho_{m_n}^+(t) = \frac{n(n-1)}{2} [\rho_1^+(t)]^2 [\rho_0]^{n-2}$$

Tomando $s = 1$ en (30) y usando la identidad anterior:

$$\frac{d\rho_1^+(t)}{dt} = -[\rho_1^+(t)]^2 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{(n-2)!} [\rho_0]^{n-2}$$

Es decir:

$$\frac{d\rho_1^+(t)}{dt} = -[\rho_1^+(t)]^2 \Phi''(\rho_0) \quad (33)$$

Separando variables:

$$\rho_1^+(t) = \frac{\rho_1^+(t_0)}{1 + \rho_1^+(t_0) \Phi''(\rho_0) (t - t_0)} \quad (34)$$

Si $\rho_1^+(t_0) \Phi''(\rho_0) \neq 0$ la solución tiene una asíntota vertical en $t = t_0 - \frac{1}{\rho_1^+(t_0) \Phi''(\rho_0)}$; de lo contrario la solución es idénticamente constante.

Estudiamos ahora (29) para $s \geq 2$. En este caso:

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{|m|=s+1 \\ 0 \leq m_i \leq s}} \rho_{m_1}^+(t) \cdots \rho_{m_n}^+(t) &= \\ &= n(n-1) \rho_s^+(t) \rho_1^+(t) [\rho_0]^{n-2} + \\ &+ \sum_{\substack{|m|=s+1 \\ 0 \leq m_i \leq s-1}} \rho_{m_1}^+(t) \cdots \rho_{m_n}^+(t) \end{aligned}$$

Sustituyendo dicha identidad en (29):

$$\frac{d\rho_s^+(t)}{dt} = -(s+1) \rho_s^+(t) \rho_1^+(t) \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{(n-2)!} [\rho_0]^{n-2} +$$

$$-(s+1) \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \sum_{\substack{|m|=s+1 \\ 0 \leq m_j \leq s-1}} \rho_{m_1}^+(t) \cdots \rho_{m_n}^+(t)$$

De donde obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_s^+(t)}{dt} + (s+1)\Phi''(\rho_0)\rho_1^+(t)\rho_s^+(t) = \\ = -(s+1) \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \sum_{\substack{|m|=s+1 \\ 0 \leq m_j \leq s-1}} \rho_{m_1}^+(t) \cdots \rho_{m_n}^+(t) \quad (35) \end{aligned}$$

válida para $s \geq 2$. Obsérvese que, para cada $s \geq 2$ fijo, en el miembro derecho de (35) solo aparecen las funciones $\rho_{\alpha}^+(t)$ con $\alpha=0, \dots, s-1$. Pero ya conocemos las expresiones analíticas (31) y (34) de $\rho_0^+(t)$ y $\rho_1^+(t)$. Luego (35) constituye una sucesión de EDO lineales de primer orden que puede emplearse –al menos en principio– para hallar en forma recursiva las restantes funciones incógnitas $\{\rho_{\beta}^+(t) : \beta = 2, \dots, +\infty\}$

Conclusión VI: Para singularidades con orden de ruptura no nulo, las condiciones de cadena (29) admiten solución analítica recursiva. Para $s=0$ la solución es constante y viene dada por (31). Para $s=1$ la solución viene dada por (34). Para $s \geq 2$ se necesita resolver en forma recursiva la sucesión de EDO lineales de primer orden (35).

El estudio de las condiciones de cadena (30) es completamente análogo. Ya en (31) vimos que $\rho_0^-(t) \equiv \rho_0$. Además, siguiendo la analogía:

$$\rho_1^-(t) = \frac{\rho_1^-(t_0)}{1 + \rho_1^-(t_0)\Phi''(\rho_0)(t-t_0)} \quad (36)$$

Y:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_s^-(t)}{dt} + (s+1)\Phi''(\rho_0)\rho_1^-(t)\rho_s^-(t) = \\ = -(s+1) \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\Phi^{(n)}(0)}{n!} \sum_{\substack{|m|=s+1 \\ 0 \leq m_j \leq s-1}} \rho_{m_1}^-(t) \cdots \rho_{m_n}^-(t) \quad (37) \end{aligned}$$

para $s \geq 2$.

Conclusión VII: Para singularidades con orden de ruptura no nulo, las condiciones de cadena (30) admiten solución analítica recursiva. Para $s=0$ la solución es constante y viene dada por (31). Para $s=1$ la solución viene dada por (36). Para $s \geq 2$ se necesita resolver en forma recursiva la sucesión de EDO lineales de primer orden (37). Los procedimientos aludidos para resolver las condiciones de cadena (29) y (30) son análogos pero mutuamente independientes.

6 Conclusiones

Los desarrollos en serie centrados en una trayectoria singular (cualquiera) permiten estudiar las prolongaciones de las piezas suaves de la solución, operando conjuntamente con desarrollos formales de las mismas en una vecindad de tal curva. Las relaciones recursivas, que enlazan los coeficientes del desarrollo en serie de la diferencia entre tales piezas prolongadas de la solución, nos permitieron alcanzar el resultado de mayor generalidad dentro del presente trabajo: la constancia del orden de ruptura de cada punto singular a lo largo del intervalo temporal estructurado correspondiente.

Otro resultado a destacar es que las singularidades con orden de ruptura no nulo se propagan a lo largo de rectas características y que a lo largo de las mismas la densidad (redefinida por continuidad de ser necesario) resulta constante. Este es el punto de partida para la resolución recursiva de las condiciones de cadena. El resultado es totalmente natural (y provechoso) en el contexto del método de las características.

Resulta muy llamativo el hecho de que las condiciones de cadena (para órdenes de ruptura no nulos) puedan resolverse como dos secuencias iterativas independientes de EDO lineales de primer orden. Esto nos lleva a proponer un nuevo método de trabajo que puede potenciarse con el empleo de asistentes matemáticos “inteligentes”. No obstante, se hace evidente la necesidad de resolver ejemplos concretos, donde puedan estudiarse las regiones de convergencia de las series y la validez de las soluciones así obtenidas.

Referencias

1. J. R. Talavera, Ondas cinemáticas suaves por piezas: condiciones de Hugoniot. Rev. Cub. Física vol.24 No.2 (2007) p.154-160.
2. J. R. Talavera, Ondas cinemáticas regulares por piezas: obtención de las cadenas de Maslov. Rev. Cub. Física vol.24 No.2 (2007) p.148-153.
3. G. B. Whitham, Linear and Nonlinear Waves (John Wiley & Sons, 1974).
4. A.N. Tikhonov, A. B. Vasil'eva and A.G. Svesnikhov, Differential Equations (Springer, 1985).
5. V. P. Maslov, Propagation of a shock wave in a non viscous isentropic gas (VINITI 199-271, 1977).
6. V. G. Danylov and 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 and P. Prasad, A New Theory of Shock Dynamics I and II (Applied Math Letters, Vol.3, 1990).

Distribuciones estadísticas “generalizadas” a partir del principio de máxima entropía

O. Sotolongo-Costa, A. González y F. Brouers^a

Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba; osotolongo@fisica.uh.cu; alexglez@fisica.uh.cu†

a) Institute of Physics, Liège University. B5, 4000 Liège, Belgium.

†autor para la correspondencia

Recibido el 15/01/2009. Aprobado en versión final el 29/06/2009.

Sumario. Teniendo como base el Principio de Máxima Entropía desarrollado por E. Jaynes en el marco de la Física Estadística, realizamos una modificación del mismo tomando como funcional de entropía el propuesto por C. Tsallis con índice entrópico $q \in \mathfrak{R}^n$ y encontramos las expresiones analíticas de las versiones “generalizadas” de algunas de las densidades de probabilidad continuas más conocidas. Se demuestra que estas versiones “generalizadas” tienden a las densidades “clásicas” generadas por la estadística de Boltzmann-Gibbs-Shannon cuando $q \rightarrow 1$. La aplicación de este procedimiento a otras densidades continuas y discretas es directa y se espera que en el futuro aparezcan aplicaciones prácticas del mismo.

Abstract. We use a modification of the Maximum Entropy Principle developed by E. Jaynes within the framework of Statistical Mechanics by taking the entropy functional of C. Tsallis with entropic index $q \in \mathfrak{R}^n$ and we found generalized versions of some well known statistical densities. We show that this results are in agreement with the classical ones when we take the limit $q \rightarrow 1$ and we recover the usual densities obtained by maximization of the Boltzmann-Gibbs-Shannon entropic functional. The extension of this line of reasoning to other discrete or continuous densities is straightforward and we expect to find some useful applications of these models in the future..

Palabras clave. Sistemas complejos 89.75.-k., Entropía 05.70.-a, 65.40.gd.

1 Introducción

Las distribuciones de probabilidad tienen un papel central en las teorías estadísticas ya que ellas constituyen los modelos físico-matemáticos de ciertos fenómenos bajo análisis. Las distribuciones conocidas como la Normal o Gaussiana, Exponencial, Laplace, etc., pueden obtenerse mediante el Principio de Máxima Entropía (PME)^{1,2} bajo ciertas restricciones apropiadas junto con la condición de normalización de las probabilidades^{3,4,5,6}. El funcional de entropía empleado en este enfoque es el denominado de Boltzmann-Gibbs-Shannon (BGS) ó Entropía Termodinámica:

$$S_{BGS} = -k \int_{\Omega} p(x) \ln p(x) dx \quad (1)$$

No obstante han aparecido algunas alternativas para sustituir el funcional convencional de la entropía BGS. Entre ellos el más atractivo ha sido el propuesto por C. Tsallis:

$$S_q = k \frac{1}{q-1} \left[1 - \int_{\Omega} p^q(x) dx \right], q \in \mathbb{R} \quad (2)$$

debido a que la física estadística basada en esta medida no extensiva ha sido aplicada con éxito en la descripción de sistemas anómalos con interacciones de largo alcance, efectos de memoria de largo plazo, y estructura autose-

mejante o (multi)fractal^{7,8}. Véase que en el límite $q \rightarrow 1$, se obtiene la entropía BGS.

En este artículo se repasa la idea vista en [3] y se encuentran las distribuciones de probabilidad “generalizadas” obtenidas mediante el PME donde se sustituye la entropía S_{BGS} por la S_q y las restricciones se dan en forma de q -valores promedio según se definen en [8,9]. En aquellos casos donde aparezcan funciones logarítmicas o exponenciales en los q -valores promedio, se utilizarán los q -exponenciales o q -logaritmos según se definen en [10]. El artículo está organizado de la manera siguiente: en la sección 2 se expone el PME para el funcional BGS y da una caracterización de algunas de las distribuciones continuas más conocidas de la estadística matemática: la Uniforme, Exponencial, Normal, de Laplace, y de Weibull; en la sección 3 se expone el PME para el funcional de Tsallis y se obtienen las mismas distribuciones antes mencionadas en sus versiones “generalizadas”, dependientes del parámetro real q . Se demuestra en cada caso como obtener una distribución más apropiada para calcular los q -valores medios (distribución acompañante) y se halla que cuando $q \rightarrow 1$ se obtienen las distribuciones clásicas. La sección 4 está dedicada a las aplicaciones donde se relacionan dos ejemplos de aplicación exitosa del formalismo no extensivo. La sección 5 estará dedicada a las conclusiones.

2 Caracterización de las distribuciones continuas “clásicas”

El problema planteado para encontrar las distribuciones de probabilidad llamadas “clásicas” es de extremos condicionados, soluble mediante los multiplicadores de Lagrange. En cada caso x es una variable aleatoria perteneciente a cierto conjunto $\Omega \in \mathfrak{R}^n$ que representa el “estado” del sistema, y $p(x)$ es su densidad de probabilidad de forma tal que $p(x)dx$ es la probabilidad de que el sistema se encuentre entre los “estados” x y $x+dx$. De esta forma hay que maximizar el funcional:

$$\Phi[p(x)] = -\int_{\Omega} p(x) \ln p(x) dx - \lambda_0 \left(\int_{\Omega} p(x) dx - 1 \right) - \sum_{k=1}^N \lambda_k \left(\int_{\Omega} g_k(x) p(x) dx - G_k \right) \quad (3)$$

donde los λ_k son los multiplicadores de Lagrange y $g_k(x)$ son las N restricciones (información conocida sobre el sistema) y los G_k son los valores obtenidos sobre las g_k a través de la distribución obtenida:

$$G_k = \int_{\Omega} g_k(x) p(x) dx \quad (4)$$

Este es el contenido físico del PME para la Entropía Termodinámica⁷. En las subsecciones siguientes se aplica esta metodología para obtener algunas de las distribuciones continuas más conocidas, lo cual se ha reportado ya en [4] y [5].

Distribución Uniforme $\Omega=(0,1)$. En este caso la úni-

ca restricción es la condición de normalización

$$\int_{\Omega} p(x) dx = 1, \text{ y se obtiene:}$$

$$p(x) = \frac{1}{b-a}; \quad \forall x \in (a,b) \subset (0,1) \quad (5)$$

Distribución Exponencial $\Omega=(0, \infty)$. En este caso las restricciones son:

$$\begin{aligned} 1. \int_0^{\infty} p(x) dx &= 1, \\ 2. \int_0^{\infty} x p(x) dx &= m > 0 \end{aligned} \quad (6)$$

y se obtiene:

$$p(x) = m e^{-mx}; \quad \forall x \in \Omega, \quad (7)$$

donde m es el valor medio de la variable x .

Distribución Normal $\Omega=(-\infty, \infty)$. Las restricciones son:

$$\begin{aligned} 1. \int_{-\infty}^{\infty} p(x) dx &= 1, & 2. \int_{-\infty}^{\infty} x p(x) dx &= \mu > 0, \\ 3. \int_{-\infty}^{\infty} (x - \mu)^2 p(x) dx &= \sigma^2 > 0, \end{aligned}$$

y se obtiene:

$$p(x) = \frac{e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}, \quad \forall x \in \Omega = (-\infty, \infty) \quad (8)$$

Distribución de Laplace $\Omega=(-\infty, \infty)$. Las restricciones son:

$$\begin{aligned} 1. \int_{-\infty}^{\infty} p(x) dx &= 1, \\ 2. \int_{-\infty}^{\infty} |x| p(x) dx &= w \end{aligned}$$

y se obtiene:

$$p(x) = \frac{1}{2w} e^{-\frac{|x|}{w}}; \quad \forall x \in \Omega \quad (9)$$

Distribución de Weibull $\Omega=(0, \infty)$. Las restricciones son:

$$\begin{aligned} 1. \int_0^{\infty} p(x) dx &= 1, \\ 2. \int_0^{\infty} x^{\alpha} p(x) dx &= g_1, \\ 3. \int_0^{\infty} \ln(x) p(x) dx &= g_2, \quad 0 < \alpha < 1 \end{aligned}$$

y en este caso los multiplicadores de Lagrange son $\lambda_1 = \lambda^{-\alpha}$ y $\lambda_2 = 1 - \alpha$, por lo que se obtiene:

$$p(x) = \frac{\alpha}{\lambda^{\alpha}} e^{-\left(\frac{x}{\lambda}\right)^{\alpha}} x^{\alpha-1} \quad (10)$$

donde para los casos particulares de $\lambda=1, 2, \infty$ se obtienen las distribuciones: Exponencial, de Rayleigh y Delta de

Dirac respectivamente.

3 Caracterización de las distribuciones continuas “generalizadas”

El Principio de Máxima Entropía se puede modificar sustituyendo el funcional BGS por el de Tsallis y cambiando la forma de plantear las restricciones para obtener las distribuciones generalizadas. De esta forma será necesario maximizar:

$$\Phi_q[p(x)] = \frac{1}{q-1} \left[1 - \int_{\Omega} p^q(x) dx \right] - \left(\int_{\Omega} p(x) dx - 1 \right) - \sum_{k=1}^N \lambda_k \left(\frac{\int_{\Omega} g_k(x) p^q(x) dx}{\int_{\Omega} p^q(x) dx} - \langle G_k \rangle_q \right) \quad (11)$$

donde la forma de calcular las restricciones se da mediante:

$$\langle G_k \rangle_q = \int_{\Omega} g_k(x) P_{esc}(x) dx \quad (12)$$

$$\text{donde } P_{esc}(x) = \frac{p^q(x)}{\int_{\Omega} p^q(x) dx} \quad (13)$$

donde $P_{esc}(x)$ es la llamada probabilidad acompañante (escort). En lo que sigue se aplica esta metodología para obtener las versiones “generalizadas” de las distribuciones anteriores. Nótese en algunos casos como las funciones logarítmica y exponencial se han cambiado por sus homólogos generalizados (q-exponencial y q-logaritmo) definidos por:

$$\begin{aligned} \exp_q(x) &= [1 + (1-q)x]^{1/(1-q)}, \\ \log_q(x) &= \frac{x^{1-q} - 1}{1-q} \end{aligned} \quad (14)$$

Distribución Uniforme Generalizada $\Omega=(0,1)$. En este caso la única restricción es la condición de normalización y la distribución acompañante obtenida es la misma que la anterior (clásica).

$$\begin{aligned} P_{esc}(x) &= \frac{p^q(x)}{\int_{\Omega=(a,b)} p^q(x) dx} \\ &= \frac{1}{b-a}; \quad \forall x \in (a,b) \subset (0,1) \end{aligned} \quad (15)$$

Distribución Exponencial Generalizada $\Omega=(0, \infty)$.

En este caso las restricciones son:

$$\begin{aligned} 1. \int_0^{\infty} p(x) dx &= 1, \\ 2. \int_0^{\infty} x P_{esc}(x) dx &= \mu > 0 \end{aligned}$$

Obteniéndose:

$$p(x) = \frac{1}{\mu} \left[1 + \left(\frac{q-1}{2-q} \right) \frac{x}{\mu} \right]^{1/(1-q)} \quad \forall x \in \Omega, 1 < q < 2 \quad (16)$$

$$\begin{aligned} P_{esc}(x) &= \frac{1}{\mu(2-q)} \left[1 + \left(\frac{q-1}{2-q} \right) \frac{x}{\mu} \right]^{q/(1-q)} \\ &\xrightarrow{q \rightarrow 1} \frac{1}{\mu} e^{-x/\mu} \end{aligned} \quad (17)$$

que como puede verse tiende a la distribución exponencial cuando $q \rightarrow 1$ si tomamos $m = \mu^1$.

Distribución Normal Generalizada $\Omega=(-\infty, \infty)$. Las restricciones son:

$$\begin{aligned} 1. \int_{-\infty}^{\infty} p(x) dx &= 1, \\ 2. \int_{-\infty}^{\infty} x P_{esc}(x) dx &= \mu > 0, \\ 3. \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P_{esc}(x - \mu) dx &= \sigma^2 > 0, \end{aligned}$$

y se obtiene:

$$p(x) = C_0 \left[1 + \lambda(q-1) \left[(x-\mu)^2 - \mu^2 \right] \right]^{1/(1-q)} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \text{con } C_0 &= \sqrt{\frac{\lambda(q-1)}{\pi}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1} - \frac{1}{2}\right)} \left[1 + (1-q)\lambda\mu^2 \right]^{\frac{q-3}{2(1-q)}} \\ P_{esc}(x) &= \frac{\left[\sigma^2(3-q) \right]^{\frac{q+1}{2(q-1)}} \Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)}{\sqrt{\pi(q-1)} \Gamma\left(\frac{1}{q-1} + \frac{1}{2}\right) \left[\mu^2(q-1) + \sigma^2(3-q) \right]^{\frac{q}{q-1}}} \times \\ &\times \left[1 + \frac{(q-1) \left[(x-\mu)^2 - \mu^2 \right]}{\mu^2(q-1) + \sigma^2(3-q)} \right]^{\frac{q}{q-1}} \\ &\text{para } \lambda\mu^2(q-1) < 1 \quad \text{y } 1 < q < 2 \end{aligned} \quad (19)$$

la cual en el límite $q \rightarrow 1$ da como resultado:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (20)$$

Distribución de Laplace Generalizada $\Omega=(-\infty, \infty)$.

Las restricciones son:

$$\begin{aligned} 1. \int_{-\infty}^{\infty} p(x) dx &= 1, \\ 2. \int_{-\infty}^{\infty} |x| P_{esc}(x) dx &= w \end{aligned}$$

obteniéndose:

$$p(x) = \frac{\lambda(2-q)}{2} \left[1 + \lambda(q-1)|x| \right]^{1/(1-q)} \quad (21)$$

$$P_{esc}(x) = \frac{1}{2w(2-q)} \left[1 + \frac{(q-1)|x|}{w(2-q)} \right]^{\frac{q}{1-q}} \quad (22)$$

Véase que $\lim_{q \rightarrow 1} P_{esc}(x) = \frac{1}{2w} e^{-\frac{|x|}{w}}$.

Distribución de Weibull Generalizada $\Omega=(0, \infty)$.

Las restricciones son:

$$\begin{aligned} 1. & \int_0^{\infty} p(x) dx = 1, \\ 2. & \int_0^{\infty} x^\alpha P_{esc}(x) dx = g_1, \\ 3. & \int_0^{\infty} \ln_q(x) P_{esc}(x) dx = g_2, \quad 0 < \alpha < 1 \end{aligned}$$

con lo cual se obtiene:

$$\begin{aligned} p(x) &= \frac{\alpha}{\lambda_{esc}} x^{\alpha-1} \left[1 + \left(\frac{q-1}{2-q} \right) \frac{x^\alpha}{\lambda_{esc}} \right]^{\frac{1}{1-q}} \quad (23) \\ P_{esc}(x) &= \frac{\alpha \Gamma\left(\frac{q}{q-1}\right) \left(\frac{q-1}{(2-q)\lambda_{esc}}\right)^{\frac{1+q(\alpha-1)}{\alpha}}}{\Gamma\left(\frac{1+q(\alpha-1)}{\alpha}\right) \Gamma\left(\frac{q}{q-1} + q\left(\frac{1}{\alpha}-1\right) - \frac{1}{\alpha}\right)} \times \\ &\times \left[1 + \left(\frac{q-1}{2-q} \right) \frac{x^\alpha}{\lambda_{esc}} \right]^{\frac{q}{1-q}} \quad (24) \end{aligned}$$

Siendo λ_{esc} un parámetro de escala. Se verifica que:

$$\lim_{q \rightarrow 1} P_{esc}(x) = \frac{\alpha}{\lambda_{esc}} x^{\alpha-1} e^{-x/\lambda_{esc}}$$

la cual es la distribución “clásica” si tomamos $\lambda_{esc} = \lambda^\alpha$.

4 Aplicaciones

Ejemplo 1. En [11] Sotolongo y cols., siguen el formalismo antes expuesto (ecuación (11)) identificando la variable “x” con un volumen adimensional igual a la relación entre el volumen del cluster (V) y un volumen (V_m) característico de la distribución (por ejemplo el volumen que tiene las dimensiones lineales de una longitud característica de correlación), o sea, $v = V/V_m$. Tomando como restricciones la condición de normalización (multiplicador λ_0) y una especie de q-conservación de la masa:

$$\langle G_1 \rangle_q = \frac{\int_0^{\infty} v p^q(v) dv}{\int_0^{\infty} p^q(v) dv} = 1 \quad (25)$$

se obtiene la función de distribución de los tamaños de cluster:

$$p(v) = \left[1 - \frac{1-q}{2-q} v \right]^{\frac{1}{1-q}} \quad (26)$$

que corresponde a una exponencial generalizada (ecuación (16) para $\mu=1$). Esta distribución ha sido utilizada también con éxito en la descripción del tamaño de fragmentos en el proceso de fragmentación. Se puede suponer, sobre la base de argumentos físicos simples, que el tiempo de relajación de un cluster está relacionado con el volumen (número de unidades relajantes) mediante:

$$\tau = v^{1/\alpha} \quad (27)$$

donde $0 < \alpha < 1$ representa macroscópicamente la geometría “fractal” y la naturaleza dinámica de la relajación. Entonces a partir de aquí y siguiendo la línea de razonamiento típica en el estudio de la relajación, en donde la función de relajación es un promedio ponderado de caídas exponenciales tipo Debye, se obtiene la función de relajación macroscópica del sistema $\phi(t)$ y la función de respuesta $f(t)$ mediante:

$$\phi(t) = \int_0^{\infty} p(\tau) e^{-t/\tau} d\tau \quad (28)$$

$$f(t) = -\frac{d\phi(t)}{dt} \quad (29)$$

donde $p(\tau)$ estará dado por la ecuación (26) teniendo en cuenta (27). Al analizar los comportamientos asintóticos de $f(t)$ se obtiene que los exponentes del modelo (α, q) se pueden relacionar con los exponentes de las leyes de potencia experimentales de la relajación dieléctrica (m, n). Además se demuestra que la distribución obtenida en (26) pertenece al dominio de atracción de las distribuciones estables de Levy con parámetro:

$$\mu = \frac{2-q}{q-1} \quad (30)$$

Ejemplo 2. En [12] se trata el mismo problema de la relajación dieléctrica y se obtienen los mismos resultados pero mediante la aplicación de la ecuación (11) directamente al problema de la relajación sin utilizar el enfoque tradicional de una promediación por caídas exponenciales tipo Debye. En este caso se obtiene la distribución de Weibull generalizada (ecuación (23)), usando las restricciones vistas allí. En este caso la variable “x” debe identificarse con el tiempo de espera macroscópico necesario para que el sistema efectúe un cambio de estado (θ) tal como se define en [13]. Para este problema se obtiene la función de relajación $\phi(t)$ como:

$$\phi(t) = P(\theta > t) = \int_t^{\infty} p(t) dt = \left[1 + \xi (At)^\alpha \right]^{-\frac{1}{\xi}} \quad (31)$$

$$\xi = \frac{q-1}{2-q}; \quad A \equiv \omega_p = \langle \theta^\alpha \rangle_q^{-1/\alpha} \quad (32)$$

donde la escala A está directamente relacionada con la frecuencia del máximo de pérdidas (ω_p) de la función de respuesta y es dependiente del tipo de material y del parámetro de no extensividad de la entropía (q) a través de

una distribución acompañante.

5 Conclusiones

Como puede apreciarse, las distribuciones “generalizadas”, en el caso límite $q \rightarrow 1$, tienden a las distribuciones “clásicas” de la misma manera que la entropía de Tsallis tiende a la entropía BGS, lo cual añade un elemento de estabilidad para las distribuciones generalizadas obtenidas. En cada caso físico de interés donde sea posible la aplicación de la estadística no extensiva, hay que identificar los valores medios generalizados (q -valores medios) con el conocimiento de alguna propiedad y/u observable del sistema bajo estudio. Además en cada sistema, la variable adimensional “ x ” debe ser identificada con alguna magnitud física relacionada con la definición del “estado” del sistema.

En los ejemplos analizadas en la sección de Aplicaciones se muestra como se puede emplear el formalismo no extensivo en dos casos de interés relacionados entre sí acerca del estudio de la relajación dieléctrica en sistemas con respuesta dipolar. Esperamos que en trabajos futuros sea posible encontrar otras aplicaciones donde aparezcan algunas de estas distribuciones aquí obtenidas. Además es necesario añadir que el procedimiento seguido en este trabajo es posible aplicarlo a todas las distribuciones de la estadística matemática, las cuales no se obtienen aquí por razones obvias de espacio.

Referencias

1. E. T. Jaynes, “Information Theory and Statistical Me-

chanics”, *Phys. Rev.* 106, pp. 620-630, (1957).

2. E. T. Jaynes, “Information Theory and Statistical Mechanics. II”, *Phys. Rev.* 108, pp.171-190, (1957).

3. D. V. Gokhale, “Maximum Entropy Characterization of Some Distributions”, In *Statistical Distributions in Scientific Work*, edited by Patil, Kotz and Ord., Boston, M.A. Reidel, vol. 3, pp. 299-304, (1975)

4. A. M. Kagan, Yu. V. Linnik, and C. R. Rao, “Characterization Problems in Mathematical Statistics” (J. Wiley and Sons, New York, 1973).

5. J. N. Kapur, “Maximum-Entropy Models in Science and Engineering” (Wiley Eastern Limited, New Delhi, 1989).

6. J. N. Kapur and H. K. Kesavan, “Entropy Optimization Principles with Applications” (Academic Press, New York, 1992).

7. C. Tsallis, “Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics” *J. Stat. Phys.*, 52, pp. 479-487, (1988).

8. C. Tsallis, R. S. Mendes and A. R. Plastino, “The role of constraints within generalized nonextensive statistics” *Physica A.*, 261, pp. 534-554, (1998).

9. S. Abe, “Why q -expectation values must be used in non-extensive statistical mechanics”, *Astrophys Space Sci.*, 305, pp. 241-245, (2006).

10. G. Kaniadakis, M. Lissia, A. M. Scarfone, “Deformed logarithms and entropies”, *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 340 pp. 41-49, (2004).

11. F. Brouers and O. Sotolongo-Costa, “Universal relaxation functions in nonextensive systems”, *Europhys Lett.* 62(6), pp 808, (2003).

12. F. Brouers, O. Sotolongo-Costa, A. González and J. Pi-rard, “Entropic origin of dielectric relaxation universalities in heterogeneous materials (polymers, glasses, aerogel catalysts)”, *Phys. Stat. Sol. (c)* 10, pp. 3529-3531, (2005).

13. F. Brouers, O. Sotolongo-Costa, K. Weron, “Burr, Lévy, Tsallis” *Physica A* 344, pp. 409-416 (2004).

Hacia una superficie de energía potencial global para el $\text{SO}_3(^3A_1)$; estudio cuasiclásico de la reacción $\text{S}(^3P)+\text{O}_3(^1A_1)$

Y. Orozco-González, M. Y. Ballester y F. Jorge-Lazo

Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos (CEAC); yoelvis@if.usp.br

Recibido el 12/12/08. Aprobado en versión final el 24/04/09.

Sumario. Se reporta por primera vez una superficie de energía potencial (SEP) global para el SO_3 en el estado electrónico más bajo en forma de triplete, utilizando el método de expansión doble de muchos cuerpos (DMBE). Se emplearon funciones previamente reportadas utilizando la misma teoría para los fragmentos diatómicos y triatómicos, además de un término electrostático de cuatro cuerpos que considera las interacciones de largo alcance para todos los pares de interacción diátomo-diátomo. La SEP así obtenida, reproduce correctamente todos los límites asintóticos y predice varias configuraciones estables previamente reportadas a partir de cálculos *ab-initio* de orbitales moleculares (como el mínimo global de simetría D_{3h}) y resultados experimentales. La superficie obtenida fue caracterizada describiendo las propiedades de los puntos estacionarios y algunos de los mecanismos de reacción que ocurren en ella. La reacción $\text{S}(^3P)+\text{O}_3(^1A_1)$ fue estudiada utilizando la SEP aquí reportada y el método de las trayectorias cuasiclásicas, siendo la formación de $\text{SO}+\text{O}_2$ el proceso más favorecido. La función de excitación muestra un comportamiento de tipo captura para las bajas energías. Detalles del mecanismo de reacción y la constante de velocidad son también presentados en este trabajo.

Abstract. A Potential Energy Surface for the SO_3 in the lowest triplet electronic state, using the double many body expansion (DMBE) method is presented. Previous functions reported for diatomic and triatomic fragments, obtained by the same method, as well as four-body electrostatic energy term considering the long range interactions were employed. The so obtained PES reproduces the asymptotic limits and predicts some stable configurations previously reported from molecular orbital *ab-initio* calculations (as the global minimum in D_{3h} symmetry) and experimental results. Such a six-dimensional function was characterized describing the properties of stationary points and some of the reaction mechanism taking place on it. The reaction $\text{S}(^3P)+\text{O}_3(^1A_1)$ was studied using the PES and the quasiclassic trajectories method, being formation of $\text{SO}+\text{O}_2$ the favored process. The excitation function shows a capture type behavior for the low energies. Details for reaction mechanism and rate constant are also presented.

Palabras clave. Molecular dynamics, 31.15.xv, Potencial Energy Surfaces, 31.50.Df,34.20.-b.

1 Introducción

El concepto de superficie de energía potencial (SEP) desempeña un rol muy importante para el estudio teórico de la dinámica de reacciones químicas, entre otros muchos procesos.¹ La SEP global ofrece la descripción más completa de todos los confórmeros, isómeros e interac-

ciones que ocurren en el sistema molecular estudiado, dentro de los límites de la aproximación de Born-Oppenheimer.²

Otro aspecto relevante en relación al uso de las SEP globales, es que permiten realizar cálculos de coeficientes específicos de velocidad de reacción para estados vibracionalmente excitados de los reactantes. Este aspec-

to es de suma importancia para la química de la atmósfera, por la existencia de una serie de procesos que generan moléculas vibracionalmente excitadas.^{3,4} Para esta clase de estudios se puede utilizar el método de las trayectorias cuasiclásicas^{5,6} (QCT) que resulta bien aplicable a procesos que involucran átomos pesados y altas energías traslacionales.

El principal objetivo de este trabajo consiste en la construcción de una superficie de energía potencial global para el sistema molecular $\text{SO}_3(^3A)$ que, junto a otras SEP ya reportadas como: O_3 ,⁷ HSO ,⁸ HSO_2 ,⁹ HO_3 ,¹⁰ O_4 ,¹¹ entre otras, permite lograr un mejor entendimiento del ciclo del azufre en la atmósfera. Este ciclo es de gran interés debido al alto poder contaminante que tienen los compuestos sulfurados y el papel que juegan en la formación de la lluvia ácida.¹² Como segundo objetivo se pretende realizar un estudio preliminar de la reacción $\text{S}(^3P)+\text{O}^3(^1A_1)$ utilizando los métodos QCT con la SEP construida como potencial de interacción.

Desde el punto de vista teórico se han realizado estudios de la molécula SO_3 a partir de cálculos *ab-initio* de orbitales moleculares (OM),^{13,14} además de estudios experimentales que muestran la existencia de varios de sus isómeros.¹⁵ Sin embargo, no ha sido reportada ninguna superficie de energía potencial global para dicha molécula.

2 Superficie de energía potencial DMBE para el $\text{SO}_3(^3A)$

El método DMBE ofrece una metodología muy conveniente para la construcción de SEP por varias razones. En primer lugar, permite utilizar funciones DMBE previamente construidas para los fragmentos poliatómicos del sistema, aprovechando los cálculos *ab-initio* ya realizados. Además de poder utilizar la SEP construida como fragmento de otro sistema mayor. En segundo lugar, se obtiene una función que reproduce la energía potencial de interacción en todas las regiones, siendo las interacciones de largo alcance, donde los cálculos *ab-initio* pueden fallar, descritas fenomenológicamente por las expansiones multipolares. De esta forma, los cálculos *ab-initio* de alto nivel para el sistema estudiado quedan limitados a la optimización y calibración de regiones específicas en la SEP.

En la teoría DMBE^{16,17,18} para la construcción de la SEP, la energía potencial de interacción es dividida en dos componentes, el término de las correlaciones dinámicas (dc) y el término extended Hartree-Fock (EHF). A su vez, cada uno de estos términos es desarrollado como una expansión de muchos cuerpos. Para un sistema de cuatro cuerpos, la SEP asume la forma:

$$V(\mathbf{R}) = V_{\text{EHF}}(\mathbf{R}) + V_{\text{dc}}(\mathbf{R}), \quad (1)$$

donde $\mathbf{R}=\{R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6\}$ representa las seis distancias internucleares y los términos, V_{EHF} y V_{dc} , quedan representados como:

$$\begin{aligned} V_{\text{EHF}} &= \sum_{\alpha\beta} V_{\text{EHF},\alpha\beta}^{(2)}(R_{\alpha\beta}) + \sum_{\alpha\beta\gamma} V_{\text{EHF},\alpha\beta\gamma}^{(3)}(R_{\alpha\beta}, R_{\beta\gamma}, R_{\alpha\gamma}) \\ &+ V_{\text{EHF}}^{(4)}(\mathbf{R}) \\ V_{\text{dc}} &= \sum_{\alpha\beta} V_{\text{dc},\alpha\beta}^{(2)}(R_{\alpha\beta}) + \sum_{\alpha\beta\gamma} V_{\text{dc},\alpha\beta\gamma}^{(3)}(R_{\alpha\beta}, R_{\beta\gamma}, R_{\alpha\gamma}) \\ &+ V_{\text{dc}}^{(4)}(\mathbf{R}) \end{aligned}$$

Se debe notar que las sumatorias sobre $\alpha\beta$ y $\alpha\beta\gamma$ involucran todos los fragmentos diatómicos y triatómicos respectivamente del sistema de cuatro átomos.

Términos de dos y tres cuerpos en el SO_3 . Para la construcción de la SEP del SO_3 hemos utilizado, de acuerdo con la teoría DMBE, funciones previamente reportadas para obtener los fragmentos diatómicos y triatómicos; específicamente, la SEP DMBE del SO_2 ¹⁸ para obtener el término de tres cuerpos SO_2 y los potenciales diatómicos SO y O_2 . De igual forma, ha sido utilizada la SEP DMBE del O_3 ¹⁶ para obtener el término de tres cuerpos O_3 .

Término electrostático de cuatro cuerpos. Para representar el término electrostático de cuatro cuerpos ($V_{\text{dc}}^{(4)}$) se ha utilizado la expresión:⁹

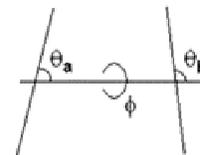
$$V_{\text{ele}}^{(4)}(\mathbf{R}) = \sum_i \sum_{n=4,5} f_i(\mathbf{R}) C_n^{(i)}(R_i, R_{i+3}, \theta_i, \theta_{i+3}, \phi_i) \chi_n(r_i) r_i^{-n}$$

Las funciones f_i son funciones de intercambio, expresadas en función de las coordenadas generalizadas $S_i=s_i+s_{i+3}$:

$$f_i(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \tanh \left[\beta (\eta S_i - S_j - S_k) \right] \right\}$$

donde $s_i = R_i - R_i^{\text{ref}}$ representa el desplazamiento de las coordenadas desde la distancia de equilibrio del i -ésimo fragmento diatómico R_i^{ref} ; un razonamiento análogo es válido para los subíndices j y k . Los valores de los parámetros β y η se seleccionan bajo el requerimiento de que $f_i(\mathbf{R})$ debe tender a cero cuando uno de los átomos se aleja infinitamente del triátomo restante y debe ser igual a la unidad en el límite de disociación diátomo-diátomo.

Figura 1. Coordenadas intermoleculares utilizadas para definir el término electrostático de cuatro cuerpos. ►



En cambio, $\chi_n(r_i)$ son funciones que suavizan el comportamiento de las correlaciones dinámicas al acercarse a las cortas distancias:

$$\chi_n(r_i) = \left[1 - \exp \left(-A_n \frac{r_i}{\rho} - B_n \frac{r_i^2}{\rho^2} \right) \right]^n$$

donde $A_n = \alpha_0 n^{-\alpha_1}$ y $B_n = \beta_0 \exp(-\beta_1 n)$ son funciones auxiliares definidas a partir de los parámetros universales: $\alpha_0=16.36606$, $\alpha_1=0.70172$, $\beta_0=17.19338$, $\beta_1=0.09574$. Mientras $\rho=5.5+1.25(R_0)$ y R_0 es calculado como $R_0 = 2 \left(\langle r_{\text{AB}}^2 \rangle^{1/2} + \langle r_{\text{CD}}^2 \rangle^{1/2} \right)$ siendo $\langle r_{\text{X}_1\text{X}_2}^2 \rangle$ el radio

cuadrático medio del electrón más externo del átomo resultante cuando se unen hipotéticamente los átomos X_1 y X_2 . En cambio, C_n representa los coeficientes electrostáticos de largo alcance en función de las coordenadas intermoleculares r_i , θ y φ ilustradas en la figura 1. Estos coeficientes asumen la forma ya establecida:¹⁹

$$C_4 = \frac{3}{4} \left\{ \mu_{AB}(R_{AB})\Theta_{CD}(R_{CD})[\cos\theta_a(3\cos^2\theta_b - 1) - 2\sin\theta_a\sin\theta_b\cos\theta_b\cos\varphi] - \mu_{CD}(R_{CD})\Theta_{AB}(R_{AB}) \times [\cos\theta_b(3\cos^2\theta_a - 1) - 2\sin\theta_a\sin\theta_b\cos\theta_a\cos\varphi] \right\}$$

$$C_5 = \frac{3}{16} \Theta_{AB}(R_{AB})\Theta_{CD}(R_{CD}) \times [1 - 5\cos^2\theta_a - 5\cos^2\theta_b - 15\cos^2\theta_a\cos^2\theta_b + 2(4\cos\theta_a\cos\theta_b - \sin\theta_a\sin\theta_b\cos\varphi)^2]$$

donde $\mu(R_{X_1X_2})$ y $\Theta(R_{X_1X_2})$ son los momentos dipolar y cuadrupolar respectivamente del par X_1X_2 en función de la distancia interatómica $R_{X_1X_2}$. Para expresar los ángulos en función de las distancias interatómicas se han utilizado las expresiones aproximadas:¹⁰

$$\cos\theta_a \approx \frac{R_{BD} + R_{BC} - R_{AC} - R_{AD}}{2R_{AB}}$$

$$\cos\theta_b \approx \frac{R_{BD} + R_{AD} - R_{AC} - R_{BC}}{2R_{CD}}$$

$$\sin\theta_a\sin\theta_b\cos\varphi \approx \frac{(R_{BD} - R_{BC} + R_{AC} - R_{AD}) \times (R_{AD} + R_{AC})}{2R_{AB}R_{CD}}$$

Caracterización de la SEP 2+3+4_{ele} para el $SO_3(^3A)$. En la figura 2 se representa el esquema energético de la SEP 2+3+4_{ele} para el $SO_3(^3A)$, construido a partir de un estudio detallado de la SEP 6D utilizando algoritmos numéricos para la búsqueda de estructuras estacionarias, analizando los gráficos de contornos y mediante un estudio detallado de la reacción $S(^3P)+O_3(^1A_1)$.

La estructura del mínimo global encontrado en la superficie, el SO_3 de simetría D_{3h} , coincide en buena aproximación con lo reportado en trabajos teóricos^{14,20,21} y experimentales.¹⁵ De igual forma, se han encontrado en esta SEP otros isómeros del SO_3 como el $SO_3(2)$, $S\cdots O_3$ y $OSOO$, publicados en trabajos experimentales.¹⁵

La figura 3, por su parte, muestra un gráfico de contornos para la reacción de intercambio $O_a+SO_2 \leftrightarrow SO_3 \leftrightarrow SO_2+O_b$, donde se observa que la formación del SO_3 es un proceso libre de barrera cuando el oxígeno ataca directamente al azufre en el SO_2 . De igual forma, el gráfico de contornos de la figura 4 muestra la ausencia de barrera en la reacción $O+SOO \leftrightarrow OSOO$, donde SOO es un mínimo local (isómero) del SO_2 y el $OSOO$ es una estructura estable del SO_3 . Los caminos de reacción $OSOO \leftrightarrow TS_1 \leftrightarrow SO_3(2) \leftrightarrow TS_4 \leftrightarrow SO_3$ y $OSOO \leftrightarrow TS_2 \leftrightarrow O\cdots OSO \leftrightarrow TS_5 \leftrightarrow SO_3$, se representan mediante los gráficos de contornos que se muestran en

las figuras 5 y 6 respectivamente.

Figura 2. Esquema energético de la SEP 2+3+4_{ele} donde se muestran las estructuras estacionarias reportadas.

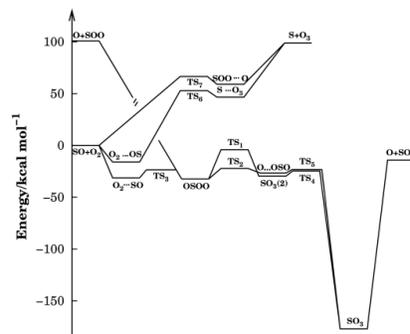


Figura 3. Gráfico de contornos que muestra el ataque directo del oxígeno al azufre en el SO_2 . Los contornos comienzan en $E=-0.6700 E_h$, con un $\Delta E=0.0140 E_h$. La línea discontinua representa el límite de disociación $O+SO_2$, $E=0.4131 E_h$. La distancia $R1$, α y β fueron parcialmente relajadas ($2.70 < R1/a_0 < 2.72$, $119^\circ < \alpha < 120.3^\circ$ y $30^\circ < \beta < 40^\circ$) y $\gamma=180^\circ$. Nótese la ausencia de barrera para la reacción $O+SO_2 \leftrightarrow SO_3$.

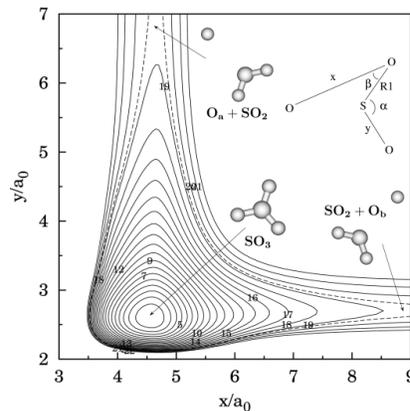
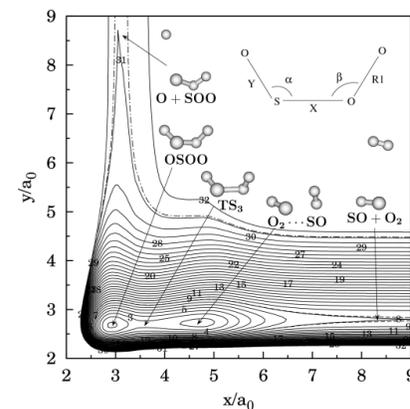


Figura 4. Gráfico de contornos que muestra el camino de reacción $O+SOO \leftrightarrow OSOO \leftrightarrow TS_3 \leftrightarrow O_2\cdots SO \leftrightarrow SO+O_2$. Los contornos comienzan en $E=-0.4400 E_h$, con $\Delta E=0.0070 E_h$. La línea discontinua representa el límite de disociación $SO+O_2$, $E=0.3906 E_h$ y la línea de trazos y puntos el límite de disociación $O+SOO$, $E=0.2289 E_h$. La distancia $R1$ ($2.30 < R1/a_0 < 2.60$), $\alpha(110^\circ < \alpha < 118^\circ)$, $\beta(76^\circ < \beta < 117^\circ)$ y $\gamma(79^\circ < \gamma < 95^\circ)$ fueron parcialmente relajadas. Se debe notar la ausencia de barrera para la reacción $O+SOO \leftrightarrow OSOO$.



El estudio de dinámica cuasi-clásica de la reacción $S(^3P)+O_3(^1A_1)$, mostrado más adelante, permitió esclarecer el mecanismo de dicha reacción, encontrándose dos caminos de reacción incluidos en el diagrama energético de la figura 2. Sin embargo, en la figura 7 se representa el principal camino de reacción, mostrándose los complejos que se forman con más frecuencia. Esta SEP reproduce correctamente todos los límites asintóticos, es

decir, cuando se aleja infinitamente uno de los cuatro átomos, se obtiene exactamente la SEP del triátomo restante previamente reportada.^{16,18}

3 Estudio cuasiclásico de la reacción $S(^3P)+O_3(^1A_1)$

Procedimientos computacionales. Para los cálculos de trayectorias cuasiclásticas, la SEP $2+3+4_{ele}$ ha sido acomodada como potencial de interacción en una versión adaptada del código Venus.²² Para la integración numérica se seleccionó un paso de 2.5×10^{-16} s, que garantiza la conservación de la energía mejor que dos partes en 10^4 .

La sección eficaz para una energía traslacional dada es calculada como $\sigma_r = \pi b_{max}^2 P_r$ y el 68% de incertidumbre viene dado por $\Delta\sigma_r = \sigma_r [(N_T - N_r) / N_T N_r]^{1/2}$, donde N_T es el número total de trayectorias, N_r es el número de trayectorias que conducen a reacción y $P_r = N_r / N_T$ es la probabilidad de reacción. Para determinar el parámetro máximo de impacto (b_{max}) que conduce a reacción, se corrieron batches de 100 trayectorias por energía traslacional, manteniendo fijo el parámetro de impacto.

Asumiendo la distribución de Maxwell-Boltzmann para la sección eficaz reactiva sobre la energía traslacional, el coeficiente específico de velocidad de reacción se obtiene como:

$$k(T) = g_e(T) \left(\frac{2}{k_B T} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{\pi \mu} \right)^{1/2} \int_0^\infty E_{tr} \sigma(E_{tr}) \exp\left(-\frac{E_{tr}}{k_B T}\right) dE_{tr} \quad (2)$$

siendo T la temperatura, k_B la constante de Boltzmann, μ la masa reducida de los reactantes y

$$g_e(T) = 3/[5 + 3\exp(-570/T) + \exp(-825/T)]$$

considera la degeneración electrónica de los reactantes, $S(^3P)+O_3(^1A_1)$ y del sistema, en función de la temperatura,^{23,24} sabiendo que la SEP se refiere al estado en forma de triplete.

Los efectos de la violación de la energía de punto cero (ZPE) de los productos se corrigió a través del criterio VEQMT,²⁵ que exige que la energía vibracional de cada producto debe ser mayor o igual que su ZPE.

Para monitorear la formación de complejos, se examinó en detalle los gráficos de “distancia vs. tiempo” y las animaciones de 100 trayectorias para $4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ de energía traslacional, conformando un criterio matemático que identifica de forma automática la formación de complejos en todas las trayectorias.

Se calcularon un total de 2000 trayectorias para cada energía traslacional en el rango de $0.2 \leq E_{tr} / \text{kcal mol}^{-1} \leq 10.0$, con el ozono en su estado básico vibracional y fijando la energía rotacional a un valor de $RT/2$ para cada eje principal, con temperatura rotacional $T=300 \text{ K}$.

4 Resultados y discusión

De acuerdo con las figuras 2 y 7, la reacción estudiada tiene lugar sin barrera de energía potencial. Las tablas I

y II resumen los resultados de los cálculos de las trayectorias cuasiclásticas para QCT puro y VEQMT respectivamente, siendo $N_{S \dots O_3}^{com}$ y $N_{SOO \dots O}^{com}$, el número de veces que la reacción comienza formando el correspondiente complejo y SFC es el número de trayectorias que conducen a reacción sin formación intermedia de complejo.

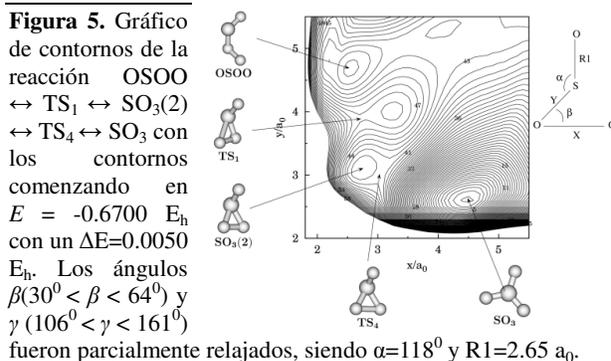


Figura 5. Gráfico de contornos de la reacción $OSOO \leftrightarrow TS_1 \leftrightarrow SO_3(2) \leftrightarrow TS_4 \leftrightarrow SO_3$ con los contornos comenzando en $E = -0.6700 E_h$ con un $\Delta E = 0.0050 E_h$. Los ángulos $\beta (30^\circ < \beta < 64^\circ)$ y $\gamma (106^\circ < \gamma < 161^\circ)$ fueron parcialmente relajados, siendo $\alpha = 118^\circ$ y $R1 = 2.65 a_0$.

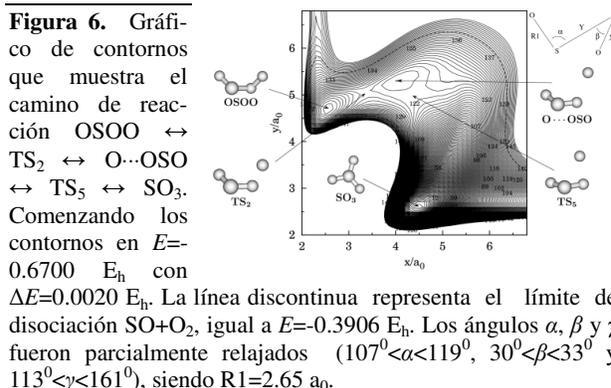


Figura 6. Gráfico de contornos que muestra el camino de reacción $OSOO \leftrightarrow TS_2 \leftrightarrow O \dots OSO \leftrightarrow TS_5 \leftrightarrow SO_3$. Comenzando los contornos en $E = -0.6700 E_h$ con $\Delta E = 0.0020 E_h$. La línea discontinua representa el límite de disociación $SO+O_2$, igual a $E = -0.3906 E_h$. Los ángulos α, β y γ fueron parcialmente relajados ($107^\circ < \alpha < 119^\circ$, $30^\circ < \beta < 33^\circ$ y $113^\circ < \gamma < 161^\circ$), siendo $R1 = 2.65 a_0$.

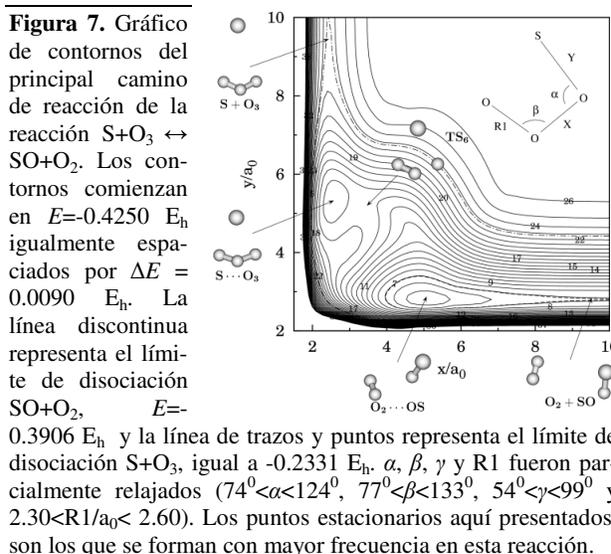


Figura 7. Gráfico de contornos del principal camino de reacción de la reacción $S+O_3 \leftrightarrow SO+O_2$. Los contornos comienzan en $E = -0.4250 E_h$ igualmente espaciados por $\Delta E = 0.0090 E_h$. La línea discontinua representa el límite de disociación $SO+O_2$, $E = -0.3906 E_h$ y la línea de trazos y puntos representa el límite de disociación $S+O_3$, igual a $-0.2331 E_h$. α, β, γ y $R1$ fueron parcialmente relajados ($74^\circ < \alpha < 124^\circ$, $77^\circ < \beta < 133^\circ$, $54^\circ < \gamma < 99^\circ$ y $2.30 < R1/a_0 < 2.60$). Los puntos estacionarios aquí presentados, son los que se forman con mayor frecuencia en esta reacción.

El proceso favorecido en la reacción fue el de formación de $SO+O_2$, solo en algunos pocos casos se obtuvo SO_2+O como producto de la reacción. Como se observa en las tablas I y II, el principal camino de reacción para

el canal más favorecido es, por mucho, el que comienza con la formación del complejo $S\cdots O_3$, con excepción de algunas trayectorias que comienzan con la formación del complejo $SOO\cdots O$.

La figura 8 muestra la función de excitación, o sea, la sección eficaz reactiva en función de la energía traslacional, basado en los resultados presentados en las tablas I y II, mostrándose un comportamiento de tipo captura para las bajas energías. La curva de sección eficaz así obtenida, se ajustó a la sección eficaz de captura²⁶ más un término, πr^2 , que reproduce el comportamiento asintótico que muestran los puntos de la figura 8, de tipo esfera rígida, debido a que la sección eficaz no sigue disminuyendo con el aumento de E_{tr} :

$$\sigma_r(E_{tr}) = n\pi(n-2)^{(2-n)/n} \left(\frac{C_n}{2E_{tr}}\right)^{2/n} + \pi r^2 \quad (3)$$

donde C_n , n y r son los parámetros de ajuste.

Como puede apreciarse, por el método VEQMT se obtiene una mayor sección eficaz comparada con el método QCT puro, provocado por el aumento de la probabilidad de reacción cuando se corrige la violación de la ZPE de los productos.

Sustituyendo la Eq. (3) en la Eq. (2) y resolviendo la integral, se obtiene la siguiente expresión analítica para la constante específica de velocidad de reacción en función de la temperatura:

$$k(T) = 2n\pi g_e(T)(n-2)^{(2-n)/n} \left(\frac{2}{\pi\mu}\right)^{1/2} \left(\frac{C_n}{2}\right)^{1/2} \times \Gamma\left(\frac{2n-2}{n}\right) (k_B T)^{(n-4)/2n} + g_e(T)\pi r^2 \left(\frac{8T}{\pi\mu}\right)^{1/2} \quad (4)$$

donde $\Gamma(\dots)$ es la función gamma. En el inserto de la figura 8, se muestran las constantes de velocidad de reacción QCT y VEQMT en función de la temperatura, calculadas en este trabajo, utilizando la expresión (4).

La constante de velocidad de reacción, $k(T)$, será algún valor delimitado por ambas curvas. La constante para VEQMT es mayor que para QCT, justificado por el hecho de que la sección eficaz VEQMT es más reactiva que la QCT. El valor de la constante específica de velocidad de reacción calculado en este trabajo para 300 K es $k(T)=(3.00\pm 0.17)\times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Este valor difiere de otros valores teóricos reportados^{27,28,29} de $k(T)=(1.2)\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ para la misma temperatura y del valor experimental²⁷ $k(T)=(1.2\pm 0.3)\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, para 298 K y 131-400 Pa de presión.

Esta diferencia sugiere la necesidad de optimizar con cálculos *ab-initio* de alto nivel las estructuras involucradas en los posibles caminos de reacción y recalibrar la SEP con el término EHF de cuatro cuerpos en dichas regiones. Principalmente tal diferencia puede estar relacionada con la altura del estado de transición TS_6 , donde un aumento de la energía del estado de transición TS_6 (similar a lo reportado en la SEP del HSO_2 para el estado de transición TS_1)⁹ puede provocar una notable disminución de la constante de velocidad de reacción en el proceso estudiado.

Figura 8. Sección eficaz y constante específica de velocidad de reacción de la reacción $S(^3P)+O_3(^1A_1) \leftrightarrow SO+O_2$ para los tipos de cálculos QCT y VEQMT. Las dos curvas de la constante específica de velocidad de reacción delimitan el intervalo de error del cálculo clásico.

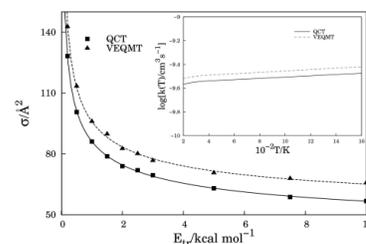


Tabla I
Resultado de los cálculos de trayectorias para QCT^{a)} puro.

E_{tr} kcal/mol	b_{max} Å	QCT			SFC ^{b)}
		N_r	$N_{S-O_3}^{com}$	N_{SOO-O}^{com}	
0.2	7.0	1666	1452	9	205
0.5	6.2	1667	1447	6	214
1.0	5.7	1687	1443	7	237
1.5	5.5	1659	1398	5	256
2.0	5.3	1677	1432	7	238
2.5	5.2	1695	1444	7	244
3.0	5.1	1702	1411	6	285
5.0	4.9	1672	1359	4	309
7.5	4.8	1624	1313	8	303
10.0	4.7	1637	1251	15	371

^{a)} El número total de trayectorias para QCT es $N_T=2000$.

^{b)} Sin Formación de Complejo.

Tabla II
Resultado de los cálculos de trayectorias, corrigiendo la violación de las ZPE por el método VEQMT.

E_{tr} kcal/mol	B_{max} Å	VEQMT ^{a)}				SFC
		N_T	N_r	$N_{S-O_3}^{com}$	N_{SOO-O}^{com}	
0.2	7.0	1425	1321	1119	9	193
0.5	6.2	1390	1305	1119	5	181
1.0	5.7	1443	1357	1134	5	218
1.5	5.5	1417	1339	1108	5	226
2.0	5.3	1444	1352	1150	7	195
2.5	5.2	1394	1315	1106	7	202
3.0	5.1	1438	1350	1103	6	241
5.0	4.9	1411	1322	1063	4	255
7.5	4.8	1291	1211	992	7	212
10.0	4.7	1299	1231	962	12	257

^{a)} $E_{vib_a} \geq ZPE_a$ y $E_{vib_b} \geq ZPE_b$

La superficie aquí reportada proporciona una función de partida a la cual se le deben realizar correcciones adicionales en función de satisfacer evidencias experimentales o resultados *ab-initio* en las regiones que se considere necesario. Estas correcciones, adicionadas a través del término EHF de cuatro cuerpos, puede alterar las propiedades de algunas estructuras estacionarias, sin embargo, consideramos que el comportamiento cualitativo de la colisión molecular, así como detalles del mecanismo de reacción y del sistema $SO_3(^3A)$ están apropiadamente descritos en el estudio aquí realizado.

5 Conclusiones

En este trabajo se reportó una superficie de energía potencial global para el primer estado electrónico excitado del SO_3 usando el método de la expansión doble de muchos cuerpos (DMBE). La superficie es una función global dependiente de las seis distancias interatómicas y reproduce apropiadamente los límites asintóticos así como las estructuras de confórmeros aquí caracterizadas. Utilizando el método de las trayectorias cuasi-clásicas y la función construida se estudió la reacción $\text{S}(^3P) + \text{O}_3(^1A_1)$. Como resultado de dicha colisión molecular se favorece la formación de $\text{SO} + \text{O}_2$. Se presentaron detalles del mecanismo de reacción, así como la sección eficaz y constante específica de reacción. Los resultados presentados ofrecen una descripción detallada sobre los procesos que involucran el sistema molecular estudiado.

Agradecimientos

Y.O.G. agradece al Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) proc. no. 142860/2008-5 por el apoyo financiero en el desarrollo de este trabajo.

Referencias

1. J. Murrell; S. Carter; S. Farantos; P. Huxley, and A. Varandas, *Molecular Potential Energy Functions* (Jonh Wiley & Sons, 1984).
2. M. Born and R. Oppenheimer, "Quantum Mechanics of molecular systems", *Ann. d. Phys.* 84, 457 (1927).
3. W. Wang; R. Gonzalez-Jonte; and A. J. C. Varandas, "Quasiclassical Trajectory Study of the Environmental Reaction $\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$ ", *J. Phys. Chem. A* 102 (35), 6935 (1998).
4. R. L. Miller; A. G. Suits; P. L. Houston; R. Toumi; J. A. Mack and A. M. Wodke, "The Ozone deficit problem: $\text{O}_2(X, v=26) + \text{O}(^3P)$ from 226 nm Ozone photodissociation", *Science* 265, 1831 (1994).
5. D. L. Bunker, "Classical Trajectory Methods", *Methods Comput. Phys.* 10, 287 (1971).
6. R. D. Levine and R. B. Bernstein, *Molecular dynamics reaction* (Oxford University Press: New York, 1974).
7. A. J. C. Varandas and A. A. C. C. Pais, "A realistic double many-body expansion (DMBE) potential energy surface for ground-state O_3 from a multiproperty fit to *ab-initio* calculations, and to experimental spectroscopic, inelastic scattering, and kinetic isotope thermal rate data", *Mol. Phys.* 65, 843 (1988).
8. E. M. Núñez and A. J. C. Varandas, "Single-Valued DMBE Potential Energy Surface for HSO: A Distributed n-Body Polynomial Approach", *J. Phys. Chem. A* 105, 5923 (2001).
9. M. Y. Ballester and A. J. C. Varandas, "Double many-body expansion potential energy surface for ground state HSO_2 ", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 2305 (2005).
10. A. J. C. Varandas and H. G. Yu, "Double many-body expansion potential energy surface for ground-state HO_3 ", *Mol. Phys.* 91, 301 (1997).
11. A. J. C. Varandas and A. A. C. C. Pais, in *Theoretical and Computational models for organic chemistry*, edited by S.

Formosinho, I. Czismadia, and L. Arnaut (Kluwer Academic Publishers, 1991), p. 55.

12. R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres* (Oxford University Press, 2002).

13. J. M. L. Martin, "Heat of atomization of sulfur trioxide, SO_3 : a benchmark for computational thermochemistry", *Chem. Phys. Lett.* 310, 271 (1999).

14. S. Dobrin; B. H. Boo; L. S. Alconcel and E. E. Contineni, "Photoelectron Spectroscopy of SO_3^- at 355 and 266 nm", *J. Phys. Chem.* 104, 10695 (2000).

15. S.-H. Jou; M. Y. Shen; C. H. Yu and Y. P. Lee, "Isomers of SO_3 : Infrared absorption of OSOO in solid argon", *J. Chem. Phys.* 104 (15), 5745 (1996).

16. A. J. C. Varandas, "Intermolecular and intramolecular potentials-Topographical aspects, calculation, and functional representation via a double many-body expansion", *Adv. Chem. Phys.* 74, 225 (1988).

17. A. J. C. Varandas, in *Lecture Notes in Chemistry*, ed. A. Lagana and A. Riganelli, Springer, Berlin, vol.75, p.33 (2000).

18. A. J. C. Varandas and S.P.J. Rodrigues, "Intermolecular and intramolecular potentials - Topographical aspects, calculation, and functional representation via a double many-body expansion", *Spectrochim. Acta A* 58, 629 (2002).

19. A. D. Buckingham, "Permanent and Induced Molecular Moments and Long-Range Intermolecular Forces", *Adv. Chem. Phys.* 12, 107 (1967).

20. J. M. L. Martin and P. R. Taylor, "Basis set convergence for geometry and harmonic frequencies. Are h functions enough?", *Chem. Phys. Lett.* 225, 473 (1994).

21. M. Hofmann and P. V. R. Schleyer, "Acid Rain: Ab Initio Investigation of the $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ Complex and Its Conversion to H_2SO_4 ", *J. Am. Chem. Soc.* 116, 4947 (1994).

22. W. L. Hase et al., "Dynamics of $\text{X} + \text{CH}_4$ ($\text{X} = \text{H}, \text{O}, \text{Cl}$) reactions. How reliable is transition state theory for fine tuning potential energy surfaces?", *QCPE Bull.* 16, 43 (1996).

23. D. G. Truhlar, "Multiple Potential Energy Surfaces for Reactions of Species in Degenerate Electronic States", *J. Chem. Phys.* 56, 3189 (1972).

24. J. T. Muckerman and M. D. Newton, "Comment on "Multiple Potential Energy Surfaces for Reactions of Species in Degenerate Electronic States" by D. G. Truhlar.", *J. Chem. Phys.* 56, 3191 (1972).

25. A. J. C. Varandas, "Excitation function for $\text{H} + \text{O}_2$ reaction: A study of zero-point energy effects and rotational distributions in trajectory calculations", *J. Chem. Phys.* 99, 1076 (1993).

26. A. J. C. Varandas, in *Conferencias Plenarias de la XXIII Reunión Bienal de Química*, edited by A. S. Feliciano, M. Grande and J. Casado, Univesidad de Salamanca, p. 321 (1991).

27. R. Atkinson et. al; "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O_x , HO_x , NO_x and SO_x species", *Atmos. Chem. Phys.* 4, 1461 (2004).

28. W. B. DeMore et al., "Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12", *JPL Publication* 4, 1 (1997).

29. R. Atkinson; D. L. Baulch; R. A. Cox; R. F. Hampson Jr.; J. A. Kerr; M. J. Rossi and J. Troe, "Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement VI. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry", *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26, 1329 (1997).