

REVISTA
DE LA
ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FISICO-QUIMICAS Y NATURALES
DE
ZARAGOZA

SERIE 2.^a

TOMO XXIX

Núm. 3-4



1974

INDICE DE MATERIAS

M. ^a A. SALANOVA. — <i>La sucesión espectral en la caracterización de singularidades</i>	253
J. R. MARTÍNEZ VERDUCH. — <i>On the theory of fitting classes of finite π-solvable groups</i>	287
M. CALVO. — <i>A lagrangian approach to the K-S theory</i>	293
J. R. DE F. MONEO y J. J. BARANDALLA. — <i>Aplicación de la F. D. T. a la determinación de la calidad de imágenes fotográficas: I) Medida de la F. D. T. en sistemas óptico - fotográficos</i> ...	299
M. A. REBOLLEDO y E. BERNABÉU. — <i>Nota sobre el diseño sistemático de bobinas Helmholtz</i>	311
M. QUINTANILLA y M. A. GARCÍA QUINTAS. — <i>Nota sobre el diseño y construcción de una mesa óptica para holografía</i>	317
V. GÓMEZ ARANDA, J. BARLUENGA, M. YUS y F. AZNAR. — <i>Adición de aminas aromáticas a sistemas diénicos 1,3 en presencia de acetato mercurico</i>	321
S. OTÍN, M. GRACIA and C. GUTIÉRREZ LOSA. — <i>Thermodynamic study of complex formation between tert. Butyl - alcohol and tert. Butylamine at 303.15 K</i>	325
R. USÓN, V. RIERA y T. GARCÍA POZO. — <i>Reacciones de diclorodiacetato de titanio (IV) con aminas. — I. Aminas primarias</i> ...	331
C. M. SANTAMARÍA y J. M. SAVIRÓN. — <i>Asignación de temperatura al factor de difusión térmica en mezclas binarias Ne-Ar, Ne-Kr, He-Ar, He-Kr</i>	337
F. GÓMEZ BELTRÁN y A. MUÑOZ ALCALDE. — <i>Semiautomatización de una balanza para la medida de susceptibilidades magnéticas</i>	343
J. BELTRÁN, J. BORRÁS y J. OLTRA. — <i>Compuestos del Sn(IV) con el ácido 4-hidroxi 3-Nitrofenilarsónico</i>	353
I. GRACIA, C. ELEJALDE y A. MARTÍN. — <i>Determinación de micro-concentraciones de plata en aguas</i>	361
F. GÓMEZ BELTRÁN, F. PALACIO PARADA, R. DE VAL MALLÉN. — <i>Estudio estructural de algunos oxinatos de cobre divalente</i>	367
J. R. DE F. MONEO y J. J. BARANDALLA. — <i>Aplicación de la F. D. T. a la determinación de la calidad de imágenes fotográficas: II) Criterios de calidad</i>	373
J. R. DE F. MONEO y F. ABBAD. — <i>Estudios de criterios de optimización para el cálculo automático de sistemas ópticos</i>	381

LA SUCESION ESPECTRAL EN LA CARACTERIZACION DE SINGULARIDADES

P O R

M.^a A. SALANOVA*

Departamento de Geometría y Topología. Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

In this paper we are trying to make clear and determine the topological relation existing between the J. Milnor's techniques of classification of singularities («Singular points of complex hypersurfaces» Ann. Math. Studies n° 61, 1968, Princ. Univ. Press) and those of D. Mumford («The topology of normal singularities of an algebraic surface and a criterion for simplicity» N. S. Publ. Math. I.H.E.S. (1961), Paris). First of all we have been able of generalise the method of Mumford for surfaces imbedded in C^3 to the case of normal hypersurfaces in C^4 having isolated singularities of rank zero; we determine, also, this generalitation in four concrete cases and with some detail. On the other hand, by the application of a suitable spectral sequence to the correspondent Milnor fiber bundle, we obtained the same homological classification as that obtained by the above mentioned generalized Mumford's method. From this emerges that at least from the homological point of view, the relation among those methods lies in the fact of giving a convenient filtration of p-skeletons of the CW-complex associated to the fibre of the Milnor fiber bundle by a suitable assignation of the chain complexes determined by the quotients of the consecutive or alternative p-skeletons. Using these techniques we have refined homologically the classification of Herzberg in the considered cases.

Introducción

En una publicación de O. Zariski de 1963, se señala que era llegado el momento de plantearse el «problema de la clasificación de singularidades» con toda generalidad. Con este fin introducía el concepto de «equisingularidad», que más tarde precisó en sus tres memorias [17] «Studies in equisingularity I, II, III».

Por otro lado, las escuelas analítica-geométrica y topológica-diferencial de Hirzebruch-Brieskorn y Milnor-Smale han conseguido durante los últimos diez años una serie de interesantes resultados en la clasificación de singularidades en variedades sobre cuerpos de característica cero, más precisamente en el caso de singularidades aisladas en variedades algebraicas sobre el cuerpo de los números complejos del tipo de hipersuperficies o del de variedades intersección completa. El estudio análogo en el contexto puramente algebraico, aparte del criterio inductivo sobre el determinante debido a Zarisky, se puede decir que se halla en sus más rudimentarios principios. Parece pues de interés el tratar de interpretar con las técnicas algebraicas puras los resultados alcanzados por las escue-

* Dirección actual: Colegio Universitario (Sec. Ciencias), Logroño (España)

las topológica, diferencial y analítica con objeto de aclarar y determinar el proceso algebraico adecuado al tratamiento del problema en Geometría Algebraica. Es en este orden de ideas que se sitúa nuestro trabajo.

La noción de equisingularidad en el contexto topológico queda precisado con la definición: *Dadas dos hipersuperficies n -dimensionales V y V' se dice que son equisingulares en los puntos $z_0 \in V$ y $z'_0 \in V'$ si existe un autohomeomorfismo local $f: \mathbf{C}^{n+1} \rightarrow \mathbf{C}^{n+1}$ del espacio afín ambiente, tal que $f'(z_0) = z'_0$ y $f(V) \subset V'$. Es decir, «si son topológicamente equivalentes como variedades incrustadas en \mathbf{C}^{n+1} ». Esta definición debe implicar el que V y V' presenten en z_0 y z'_0 respectivamente la misma multiplicidad (equimultiplicidad) y, a nuestro conocimiento, sólo ha podido demostrarse que es así en el caso bastante general considerado por Milnor en [9] (en el que se hallan contenidos los casos considerados en este trabajo). Los resultados de Milnor pueden resumirse en los tres puntos siguientes:*

a) Dada una aplicación polinomial cualquiera $f: \mathbf{C}^{n+1} \rightarrow \mathbf{C}$, si z_0 es un punto de la hipersuperficie $V = f^{-1}(0)$ y S_ε es una $(2n+1)$ esfera suficientemente pequeña con centro en z_0 , entonces la aplicación

$$z \mapsto \Phi(z) = \frac{f(z)}{|f(z)|}$$

de $S_\varepsilon - K$ sobre la circunferencia unidad S^1 , es la aplicación proyección de un espacio fibrado \mathcal{C}^∞ . Cada fibra F_θ es una $2n$ -variedad \mathcal{C}^∞ , paralelizable cuyo borde (común a todas las fibras) es $K = V \cap S_\varepsilon$.

b) F_θ es $(n-1)$ -conexa con el tipo de homotopía de un ramo de n -esferas, $S^n \vee S^n \vee \dots \vee S^n$ cuyo número de componentes, μ , es el número de Betti medio de F_θ que mide la multiplicidad topológica de la singularidad.

c) K es una $(2n-1)$ -variedad, $(n-2)$ -conexa.

La mayoría de estas afirmaciones se siguen bien por aplicación de la teoría de Morse, bien por aplicación y estudio de la sucesión exacta de homología del par (\bar{F}_θ, K) .

Así, mediante estudio de la sucesión de Wang del fibrado citado más arriba y del polinomio característico $\Delta(t)$ y del que denomina homeomorfismo h_* de la fibra F_θ determinado por la acción natural de $\pi_1(S^1)$ sobre la homología de F_θ , obtiene incluso que: (Lemas 8.1 y 8.2 de [9]).

i) Si $n \neq 2$, K es homeomorfo a la esfera S^{2n-1} sí y sólo si K tiene la homología de una esfera.

ii) Para $n \neq 2$ K es una esfera sí y sólo si el grupo de homología reducido $\tilde{H}_{n-1}(K)$ es trivial.

La dificultad en este procedimiento se halla en que no existe método práctico general para construir h_* .

Ahora bien, en 1961 Mumford en [10], establece un proceso de caracterización homológica de las singularidades en superficies después de aplicar la técnica puramente algebraica de la «explosión» de la singularidad, técnica que en el caso de las superficies algebraicas en \mathbf{C}^3 , normales en el sentido algebraico, le conduce a establecer el siguiente teorema: «Sea X una superficie algebraica no singular, y E_i ($i = 1, 2, \dots, n$) una colección de curvas no singulares sobre X tal que $E_i \cap E_j$ es, para $i \neq j$ o vacío o compuesto de un punto de intersección transversal, y tal que $E_i \cap E_j \cap E_k = \Phi$ para i, j, k , distintos dos a dos. Sea T el borde de una vecindad tubular de E_i en X . Si $\pi_1(T)$ es trivial, y la matriz de intersección es definida negativa, entonces $\cup E_i$ es la resolución de un punto simple de una superficie dominada por X .

Mumford demuestra también que si $\pi_1(T) = 1$, entonces el grafo asociado con el sistema de curvas E_i es un árbol y que todas ellas son racionales. Al asociar al sistema de curvas una vecindad tubular en X , el borde de esta vecindad tubular es una 3-va-

riedad que denomina «variedad árbol» que resulta caracterizada salvo homeomorfismos por el grafo de las curvas y las autointersecciones $(E_i \cdot E_i)$ de cada curva.

Brieskorn trató de generalizar a dimensión superior los resultados de Mumford, pero la singularidad $N_3^{(1)}$ de Herzberg [4], $x^2 + y^2 + z^2 + t^3 = 0$ le permitió ver que el teorema de Mumford no seguía siendo válido en general para hipersuperficies n -dimensionales, $n > 2$. Esto fue en realidad un resultado particular del trabajo de Brieskorn [1] en el que considera aplicaciones polinomiales $f: \mathbf{C}^{n+1} \rightarrow \mathbf{C}$ de la forma:

$$z \mapsto f(z) = z_1^{a_1} + z_2^{a_2} + \dots + z_{n+1}^{a_{n+1}}$$

con $a_1, a_2, \dots, a_{n+1} \geq 2$, enteros. Para estas variedades, $V = f^{-1}(0)$, el origen es una singularidad normal aislada y la variedad intersección $K = V \cap S_\varepsilon$ (donde S_ε es una $(2n+1)$ -esfera de radio ε suficientemente pequeño) es una $(2n-1)$ -esfera si $a_1 = a_2 = \dots = a_n = 2$ y $a_{n+1} = 3$, de hecho en este caso para $n = 3$, K es difeomorfa a la 5-esfera ordinaria mientras que en los restantes casos, es una esfera homológica incrustada de modo anudado en una $(2n+1)$ -esfera S_ε . Señalemos que en estos casos, o sea cuando $n > 3$, no hay por qué considerar la estructura diferenciable ya que después de los trabajos de Smale [13] y [14] se sabe que toda 5-variedad combinatoria posee una única estructura diferenciable standard heredada de la \mathbf{C}^{n+1} , lo que nos invita a conjeturar que, en general para $n \geq 3$ la equisingularidad topológica implica la equisingularidad diferenciable.

El motivo inicial de este trabajo fue el de aclarar y determinar la relación topológica entre las técnicas de clasificación de singularidades «a lo Milnor» y «a lo Mumford». Hemos conseguido en primer lugar: generalizar el método de clasificación de Mumford para superficies incrustadas en \mathbf{C}^3 al caso de hipersuperficies normales en \mathbf{C}^4 con singularidades aisladas de rango cero, determinando esta generalización con todo detalle sobre cuatro ejemplos concretos; y en segundo lugar mediante aplicación de una adecuada sucesión espectral al fibrado de Milnor correspondiente hemos obtenido la misma clasificación homológica que la obtenida por nuestra generalización del método de Mumford. Ahora bien, ello nos ha puesto en evidencia el que, al menos homológicamente, la relación entre uno y otro método se halla en el hecho de dar una adecuada filtración en p -esqueletos del CW-complejo asociado a la fibra del fibrado de Milnor mediante una adecuada asignación de complejos de cadenas determinados por los cocientes de los p -esqueletos consecutivos o alternos. Desde luego con ello, también hemos refinado homológicamente la clasificación de Herzberg en los casos considerados.

Es así que con más precisión dedicamos:

El Capítulo I a presentar una exposición detallada de la teoría de explosión de sub-variedades, recordando (para comodidad del lector) conceptos y teoremas conocidos si bien adaptados a nuestro estudio.

Terminamos el capítulo, determinando mediante explosiones: 1.º el tipo de singularidad de Herzberg al que corresponden los casos particulares considerados, y 2.º, la superficie de Mumford asociada; párrafos 8, 9, 10 y 11.

El Capítulo II al cálculo de las matrices de intersección de las superficies de Mumford asociadas a las singularidades de las cuatro hipersuperficies de \mathbf{C}^4 consideradas. Esto nos ha exigido desarrollar previamente una teoría algebraica de la intersección que hemos realizado siguiendo los trabajos de Reeve y Tyrrell que se citan en la bibliografía, adaptados a nuestro fin. Si bien la exposición es bastante detallada hemos suprimido la mayor parte de los cálculos para no fatigar al lector y no hacer excesivamente voluminosa esta memoria.

El Capítulo III justifica la necesidad de los dos capítulos precedentes ya que es basándose en los resultados en ellos obtenidos como podemos determinar «a lo Mumford» la homología y cohomología del «nudo» K en cada uno de los cuatro tipos de singularidades consideradas. El procedimiento generaliza a las hipersuperficies de \mathbf{C}^4 las ideas de la primera parte del trabajo de Mumford sirviéndonos de la técnica clásica del

cálculo de la homología desarrollada por Hirzebruch [5] basada en las matrices de intersección de los generadores de $H_*(N)$; donde N es el espacio total del fibrado $\theta = (N, M, r)$ entorno tubular de la variedad de Mumford M , cuyo borde ∂N es homeomorfo al nudo K . El interés de esta construcción reside en que la matriz de intersección considerada es la matriz del morfismo

$$H_n(N) \xrightarrow{\psi_{n*}} H_n(N, K)$$

que aparece en la sucesión exacta de homología del par $(N, \partial N)$ o (N, K) con ψ_{n*} la aplicación inducida por la aplicación de inclusión $\psi: N \rightarrow (N, \partial N)$. Desde luego se reobtiene así el resultado de Milnor $\pi_1(K) = 0$, lo que junto con los otros valores de la homología de K nos permite afirmar que la K de Milnor es homológicamente equivalente a la correspondiente K de Mumford (borde del entorno tubular de la superficie de Mumford) cosa por otro lado presumible pues ambas variedades son homeomorfas en el homeomorfismo inducido por la explosión $\sigma: X \rightarrow X'$ entre $X - \{z_0\}$ y $X' - \{M\}$. Ello nos permite establecer y demostrar el Teorema III.4.1, los Corolarios III.4.1 y III.4.2 y finalmente el Teorema III.5.1.

El Capítulo IV, finalmente, determina el mismo refinamiento homológico de la clasificación analítica de Hersberg, Teorema IV.5.3, esta vez operando sobre el fibrado de Milnor con la ayuda de una adecuada sucesión espectral cuyo término genérico $E^2_{p,q}$ viene dado por la expresión (Proposición IV.4.2)

$$E^2_{p,q} \cong \frac{Im [H_{p+q}(T^p/T^{p-2}) \rightarrow H_{p+q}(T^p/T^{p-1})]}{Im [H_{p+q+1}(T^{p+1}/T^p) \rightarrow H_{p+q}(T^p/T^{p-1})]}$$

donde T^p/T^{p-1} y T^p/T^{p-2} son los complejos de cadenas cociente de p -esqueletos consecutivos o alternos asociados a una conveniente filtración de un CW-complejo del mismo tipo de homotopía de la fibra del fibrado de Milnor cuya homología se busca y que recogemos en el Teorema IV.5.2. Ello nos permite afirmar que este es el procedimiento más idóneo para generalizar el refinamiento homológico de la clasificación analítica de Herszberg de las singularidades aisladas de rango cero, principalmente por ser apto, creemos, para permitir la algebraización pura del problema de la clasificación de singularidades precisa en Geometría Algebraica.

Terminamos la memoria dando una lista bibliográfica no sólo de los libros y trabajos que directamente son citados a lo largo de la presente memoria, sino también alguno de aquéllos que nos fue preciso consultar para abordar el problema y que han sido de utilidad en el desarrollo y generación de las ideas que se exponen en este trabajo.

Las citas entre corchetes [] se refieren precisamente a la bibliografía anterior, mientras que las de la forma Teorema III.2.4 se refieren al mismo trabajo y deben leerse así, Teorema 4 del párrafo 2 del Capítulo III.

I. Explosión e implósion de subvariedades

En este capítulo clasificamos según J. Herszberg la singularidad que poseen cuatro hipersuperficies de \mathbb{C}^4 , por la técnica clásica de la explosión. Esta es una composición de dilataciones, las cuales son un caso particular de transformaciones monoidales, que a su vez constituyen una clase especial de transformaciones birracionales. Es por eso que dedicamos los primeros párrafos a recordar estas cosas y los cuatro últimos a exponer la explosión de estos cuatro casos evitando los cálculos para no hacer monótono y demasiado largo este resumen.

§ 1. Transformaciones birracionales

Sea K un campo algebraicamente cerrado, X una variedad algebraica irreducible en $\mathbb{P}^n(K)$ y X' una variedad algebraica irreducible de $\mathbb{P}^n(K)$, diremos que:

Definición I.1.1.

Dos variedades X y X' se dicen birracionalmente equivalentes si existe un isomorfismo entre sus campos de funciones en el que los elementos de K se corresponden.

Definición I.1.2.

Una correspondencia irreducible entre dos variedades X y X' en la que a cada punto genérico de una le corresponde un único punto genérico de la otra es llamada correspondencia birracional y la aplicación de los puntos de X en los correspondientes puntos de X' se llama transformación birracional.

§ 2. Transformaciones monoidales

Sea X una variedad irreducible normal de dimensión n sobre $\mathbb{P}^n(K)$; $\xi = (\xi_0, \dots, \xi_n)$ un punto genérico de X ; T una subvariedad de X de dimensión $\leq n-2$. Sea t un entero tal que existen al menos dos formas $f(x), g(x)$ de grado t que se anulan sobre T y tales que $f(\xi)$ y $g(\xi)$ son linealmente independientes sobre K . Entonces sean $\Phi_0^{(t)}(x), \dots, \Phi_r^{(t)}(x)$ un conjunto de formas de grado t que se anulan sobre T y con las propiedades:

- 1) $\Phi_0^{(t)}(\xi), \dots, \Phi_r^{(t)}(\xi)$ son linealmente independientes sobre K .
- 2) Para toda forma $f(x)$ de grado t , que se anula sobre T , existen $a_0, \dots, a_r \in K$ tales que:

$$f(\xi) = a_0 \Phi_0(\xi) + \dots + a_r \Phi_r(\xi)$$

Consideremos la variedad $X^{(t)}$ de $\mathbb{P}^{r+1}(K)$ cuyo punto genérico es $(\Phi_0(\xi), \dots, \Phi_r(\xi))$. Si $X^{(t)}$ está definida, también lo está $X^{(t')}$ para todo $t' > t$. Se demuestra que existe un entero a tal que si t, t' son mayores que a , entonces $X^{(t)}$ y $X^{(t')}$ son birracionalmente equivalentes a X y están en correspondencia regular entre sí, es decir $\dim X^{(t)} = \dim X^{(t')}$.

Si son $f_i(x) = 0 \ i = 1, 2, \dots, r$ una base para las ecuaciones de T , tenemos:

Definición I.2.1.

Cualquier variedad $X^{(t)}$ con $t > a = \max [a_1, \dots, a_r]$ con $a_i = \text{grad } f_i(x)$, se llama transformada monoidal de X con base T .

§ 3. Dilataciones

Dedicamos este párrafo al estudio de las dilataciones resaltando un resultado de B. Segre que nos interesa para nuestra aplicación de las dilataciones al estudio de las singularidades. Se puede llegar a este resultado por dos caminos uno que es el que siguen J. G. Semple y D. Kirby y el otro por medio de la teoría de anillos locales que es lo que hace Nortcott en [11].

En resumen, si es X una variedad algebraica irreducible no singular de dimensión n en $\mathbb{P}^n(K)$; y T es una subvariedad irreducible no singular de dimensión $d, d < n-1$, de orden t . La transformación de $\mathbb{P}^n(K)$, en particular de X , por medio de un sistema de hipersuperficies de orden $t' (> t)$ que contienen a T se llama dilatación. A T se le

llama la base de la dilatación. Si es X' la transformada propia de X , se dice que es una dilatación de X en X' . Los resultados más interesantes son:

a) La transformada de T corta a X' en una subvariedad irreducible, no singular W de X' de dimensión $n-1$, tal que cada punto de W es simple sobre X' .

b) W se considera como el conjunto de ∞^d espacios lineales de dimensión $(n-d-1)$ tales, que a cada punto de T le corresponde exactamente uno de ellos.

c) Sea $P \in T$ tal que su transformado sobre W es S_{n-d-1} ; existe una correspondencia uno a uno entre los puntos de S_{n-d-1} y los espacios lineales L_{d+1} contenidos en el n -espacio tangente a X en P y que contienen al d -espacio tangente a T en P . Si el punto P' de S_{n-d-1} corresponde a P en esta correspondencia, decimos que P' es el transformado de P en la dirección L_{d+1} de X .

Tenemos ahora el resultado de B. Segre [12] que queríamos:

Proposición I.3.1.

Si las coordenadas locales (x_1, \dots, x_n) de X en P se eligen de modo que las ecuaciones locales de T en P son:

$$x_1 = x_2 = \dots = x_{n-d-1} = x_n = 0$$

y tal que L_{d+1} es el $(d+1)$ -espacio tangente a la variedad analítica de ecuaciones locales en P :

$$x_1 = \dots = x_{n-d-1} = 0$$

entonces, se pueden elegir unas coordenadas locales (X_1, \dots, X_n) de X' en P' tales que las ecuaciones locales de la dilatación de X en X' son:

$$\begin{aligned} x_i &= X_i X_n & i &= 1, \dots, n-d-1 \\ x_j &= X_j & j &= n-d, \dots, n \end{aligned}$$

Como consecuencia, tenemos que la ecuación local de W en P' es $X_n = 0$ y las de S_{n-d-1} : $X_j = 0, j = n-d, \dots, n$.

§ 4. Explosión de la 3-variedad

$$X \equiv x^2 + y^2 + z^2 + xt^2 + zy^2 + x^4 + t^6 + 6t^5z^2 = 0$$

Estudiamos en este párrafo la explosión de la hipersuperficie X de \mathbb{C}^4 cuya única singularidad es un punto doble aislado en el origen 0. Aplicamos a X una dilatación τ_1 con base T_1 el punto 0. Los puntos de $W = \tau_1(0)$ están en correspondencia biunívoca con las rectas L_1 que pasan por 0 y están contenidas en el espacio tangente a X en 0. Hay que considerar la transformada de X en cada una de estas direcciones que están en correspondencia 1.1. con las rectas de \mathbb{C}^4 de la forma:

$$L_1 \equiv \frac{x}{\alpha} = \frac{y}{\beta} = \frac{z}{\gamma} = \frac{t}{\delta} \tag{1}$$

que haciendo el cambio de coordenadas:

$$(2) \quad \begin{cases} x = a_{11}x' + a_{12}y' + a_{13}z' + \alpha t' \\ y = a_{21}x' + a_{22}y' + a_{23}z' + \beta t' \\ z = a_{31}x' + a_{32}y' + a_{33}z' + \gamma t' \\ t = a_{41}x' + a_{42}y' + a_{43}z' + \delta t' \end{cases} \quad \text{con} \quad \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \alpha \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \beta \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \gamma \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & \delta \end{vmatrix} \neq 0$$

nos queda $L_1 \equiv x' = y' = z' = 0$.

Si es 0_1 el transformado de 0 en esta dirección podemos elegir unas coordenadas locales en 0_1 (por la Proposición I.3.1.) $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, t)$ tal que las ecuaciones locales de τ_1 en 0_1 son:

$$\tau_1 \equiv x' = \bar{x}t, \quad y' = \bar{y}t, \quad z' = \bar{z}t, \quad t' = t \quad (3)$$

y la ecuación de X_1 : (suprimiendo las rayas)

$$\begin{aligned} X_1 \equiv & (a_{11}x + a_{12}y + a_{13}z + \alpha)^2 + (a_{21}x + a_{22}y + a_{23}z + \beta)^2 + \\ & + (a_{31}x + a_{32}y + a_{33}z + \gamma)^2 + (a_{11}x + \dots + \alpha)(a_{41}x + a_{42}y + a_{43}z + \delta)^2 + \\ & + t(a_{21}x + \dots + \beta)^2(a_{31}x + \dots + \gamma) + t^2(a_{11}x + \dots + \alpha)^4 + \\ & + 6t^5(a_{31}x + \dots + \gamma)^2(a_{41}x + \dots + \delta)^5 = 0. \end{aligned}$$

Para buscar los posibles puntos dobles de X_1 exigiremos a 0_1 que sea doble y para ello igualando a cero los términos constantes y los lineales y obtenemos una única dirección $L_1 \equiv x = y = z = 0$ tal que el transformado del origen 0 en esta dirección L_1 , 0_1 , es un punto doble. Si tomamos $a_{11} = a_{22} = a_{33} = \delta = 1$ y los demás ceros en (2) y seguimos llamando τ_1 al resultado de aplicar el cambio (2) junto con la dilatación τ_1 , (3), nos quedan como ecuaciones locales de τ_1 en 0_1 .

$$\tau_1 \equiv x = \bar{x}t, \quad y = \bar{y}t, \quad z' = \bar{z}t, \quad t' = t$$

y como ecuación local de X_1 en 0_1 (suprimiendo las rayas):

$$X_1 \equiv x^2 + y^2 + z^2 + tx + ty^2z + t^2x^4 + 6t^5z^2 + t^4 = 0$$

donde el punto 0 lo sustituimos por un cono cuadrático

$$C_2 = X_1 \cap \tau_1(0) \equiv \begin{cases} X_1 = 0 \\ t = 0 \end{cases} \Leftrightarrow C_2 \equiv \begin{cases} x^2 + y^2 + z^2 = 0 \\ t = 0 \end{cases}$$

Una nueva dilatación τ_2 de base el punto 0_1 (vértice del cono C_2) nos asegura que no existe ninguna dirección L_1 que nos dé como transformados de 0_1 puntos dobles, por tanto $\tau_2(0_1)$ es no singular y lo mismo sucede con X_2 ; que mediante un cambio conveniente y en la dirección $L_1 \equiv x = y = t = 0$, tiene por ecuación:

$$X_2 \equiv x^2 + y^2 + 1 + xz + t^2yz + t^4x^4z^2 + t^2z^4 + 6t^5z^5 = 0$$

en donde sustituimos el punto 0_1 por una cuadrática no singular

$$Q_1 \equiv X_2 \cap \tau_2(0_1) \equiv \begin{cases} X_2 = 0 \\ t = 0 \end{cases} \Leftrightarrow Q_1 \equiv \begin{cases} x^2 + y^2 + xz + 1 = 0 \\ t = 0 \end{cases}$$

La explosión σ en este caso consta de dos dilataciones $\sigma = \tau_2 \circ \tau_1$ $\sigma(X) = X'$.

Atendiendo a la clasificación de puntos dobles de rango cero de J. Herszberg [4] los resultados obtenidos nos dicen que la hipersuperficie X posee en el origen un punto doble aislado de rango cero del tipo $N_4^{(1)}$.

Un esquema de la explosión es el siguiente

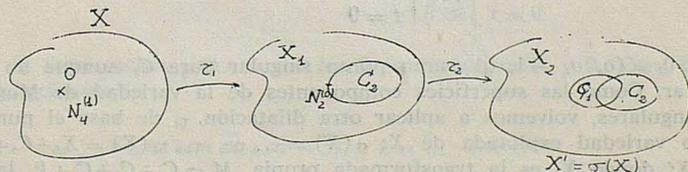


FIG. 1

Hallemos ahora la colección de superficies de X' procedentes del origen que es lo que llamamos variedad de Mumford M asociada a X .

$$0 \xrightarrow{\tau_1} C_2 \equiv \begin{cases} X_2 = 0 \\ t = 0 \end{cases} \xrightarrow{\tau_2} \begin{cases} X_2 = 0 \\ zt = 0 \end{cases} \begin{cases} \rightarrow C_2 \equiv \begin{cases} X_2 = 0 \\ Z = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x^2 + y^2 + 1 = 0 \\ Z = 0 \end{cases} \\ \rightarrow Q_1 \equiv \begin{cases} X_2 = 0 \\ t = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x^2 + y^2 + xz + 1 = 0 \\ t = 0 \end{cases} \end{cases}$$

Entonces

$$\sigma(X) = \tau_2[\tau_1(X)] = \tau_2(X_1 + C_2) = X_2 + C_2 + Q_1 = X_2 + M = X'$$

§ 5. Explosión de la hipersuperficie de C^4

$$X \equiv x^2 + y^2 + z^2 + yx^2 + z^4 + t^7 + t^6 z^2 = 0$$

Procediendo como en el caso anterior, una dilatación τ_1 de base el origen nos da una única dirección, la $x = y = z = 0$ que nos da como transformado de 0 un punto doble 0_1 . La transformada propia de X en esta dirección mediante un cambio conveniente es:

$$X_1 \equiv x^2 + y^2 + z^2 + tx^2 y + t^2 z^4 + t^5 + t^6 z^2 = 0$$

y donde sustituimos 0 por un cono cuadrático

$$C_3 \equiv \begin{cases} x^2 + y^2 + z = 0 \\ t = 0 \end{cases}$$

Otra dilatación τ_2 de base 0_1 nos vuelve a dar una única dirección, $x = y = z = 0$, y un punto doble 0_2 como transformado de 0_1 en ella; y como ecuación local de la transformada propia X_2 de X_1 en 0_2 :

$$X_2 \equiv x^2 + y^2 + z^2 + t^2 x^2 y (z+1) + t^4 z^4 (z+1)^4 + t^3 (z+1)^5 + t^6 z^2 (z+1)^6 = 0$$

en donde queda sustituido 0_1 por otro cono cuadrático

$$C_2 \equiv \begin{cases} x^2 + y^2 + z^2 = 0 \\ t = 0 \end{cases}$$

Una nueva dilatación τ_3 de ecuaciones: $x = \bar{x}t$, $y = \bar{y}t$, $z = zt$, $t = \bar{z}t$ nos desingulariza ya la variedad y nos da como homólogo de 0_2 en X_3 otro cono cuadrático

$$C_1 \equiv \begin{cases} x^2 + y^2 + (z+1)^2 = 0 \\ t = 0 \end{cases}$$

cuyo vértice $0_3 = (0, 0, -1, 0)$ es un punto singular para C_1 aunque no para X_3 que no es singular. Como las superficies componentes de la variedad de Mumford M han de ser no singulares, volvemos a aplicar otra dilatación τ_4 de base el punto 0_3 y obtenemos como variedad explotada de X : $\sigma(X) = \tau_4 \circ \tau_3 \circ \tau_2 \circ \tau_1(X) = X_4 + C_3 + C_2 + C_1 + P_0 = X_4 + M = X'$ donde X_4 es la transformada propia, $M = C_3 + C_2 + C_1 + P_0$ la variedad de Mumford asociada a X . En esquema:

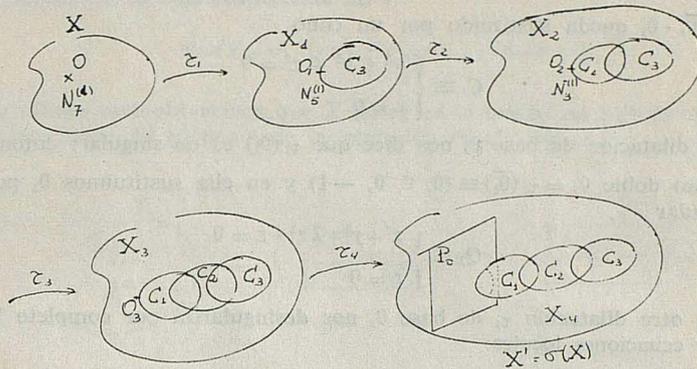


FIG. 2

donde P_0 es un plano de ecuaciones $P_0 \equiv \begin{cases} z+1=0 \\ t=0 \end{cases}$

Estos resultados nos dicen que X posee en el origen un punto doble aislado de rango cero del tipo $N_7^{(1)}$ en la clasificación de J. Herzberg.

§ 6. Explosión de la 3-variedad de C^4

$$X \equiv x^2 + y^2 - x^3 - y^3 + z^2 t + x^4 + t^4 + 2 z t^3 + 4 x^2 t^3 - 2 z^2 t^3 - 3 t^5 = 0$$

En este caso la explosión σ consta de cuatro dilataciones, la primera τ_1 de base el origen nos da como transformados de 0 dos puntos dobles, el $0_1(0, 0, 0, 0)$ y el $\bar{0}_1(0, 0, -1, 0)$ y como transformada propia de X :

$$X_1 \equiv x^2 + y^2 + t^2 + t z^2 - 3 t^3 + 6 t^2 z - t x^3 - t y^3 + 12 t^2 z^2 - 15 t^3 z + 10 t^2 z^3 + 4 t^3 x^2 - 32 t^3 z^2 + t^2 x^4 + 3 t^2 z^4 - 36 t^3 z^3 + 12 t^3 x^2 z - 21 t^3 z^4 + 12 t^3 x^2 z^2 - 5 t^3 z^5 + 4 t^3 x^2 z^3 = 0$$

en donde el punto 0 lo sustituimos por un par de planos

$$X_1 \cap \tau_1(0) \equiv \begin{cases} X_1 = 0 \\ t = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \rightarrow A \equiv \begin{cases} x - iy = 0 \\ t = 0 \end{cases} \\ \rightarrow B \equiv \begin{cases} x + iy = 0 \\ t = 0 \end{cases} \end{cases}$$

en cuya recta de intersección $\rho \equiv x = y = t = 0$ se encuentra $\bar{0}_1$ y 0_1 . Otra dilatación τ_2 de base 0_1 y ecuaciones:

$$\tau_2 \equiv x = \bar{x}t, \quad y = \bar{y}t, \quad z = \bar{z}, \quad t = \bar{t}$$

nos da un punto doble 0_2 , como transformada de 0_1 en la dirección $L_1 \equiv x = y = t = 0$.

En X_2 tenemos por tanto dos puntos dobles $0_2(0, 0, 0, 0)$ y $\bar{0}_2(0, 0, 0, -1)$ este último heredado de $\bar{0}_1 \cdot 0_1$ queda sustituido por un cono

$$C_3 \equiv \begin{cases} x^2 + y^2 + z^2 = 0 \\ t = 0 \end{cases}$$

Una nueva dilatación de base 0_2 nos dice que $\tau_3(0_2)$ es no singular; entonces X_3 sólo posee un punto doble $0_3 = \tau_3(\bar{0}_2) \equiv (0, 0, 0, -1)$ y en ella sustituimos 0_2 por una cuádrica no singular

$$Q_2 \equiv \begin{cases} x^2 + y^2 + 2z^2 + z = 0 \\ t = 0 \end{cases}$$

Por último otra dilatación τ_4 de base 0_3 nos desingulariza por completo la variedad. X_4 tienen por ecuaciones locales:

$$X_4 \equiv x^2 + y^2 + z(z+1) + tz^2(z+1) - 20tz^3 + 89t^2z^3(z+1) - 69t^2z^4 - 144t^3z^3(z+1)^2 + 294t^3z^4(z+1) - 2t^3z^2(z+1)^3 + 5t^3z^5 - 459t^4z^4(z+1)^2 + 95t^4z^3(z+1)^3 - 15t^4z^5(z+1) + 3t^4z^2(z+1)^4 + 15t^5z^5(z+1)^2 - 20t^5z^3(z+1)^4 + 312t^5z^4(z+1)^3 - 5t^6z^5(z+1)^3 - 78t^6z^4(z+1)^4 = 0$$

donde 0_3 lo sustituimos por una cuádrica no singular:

$$Q_1 \equiv \begin{cases} x^2 + y^2 + z^2 + z = 0 \\ t = 0 \end{cases}$$

Estos resultados nos dicen que X posee en el origen un punto doble aislado de rango cero del tipo $N_7^{(2)}$. Un esquema de la explosión es el siguiente:

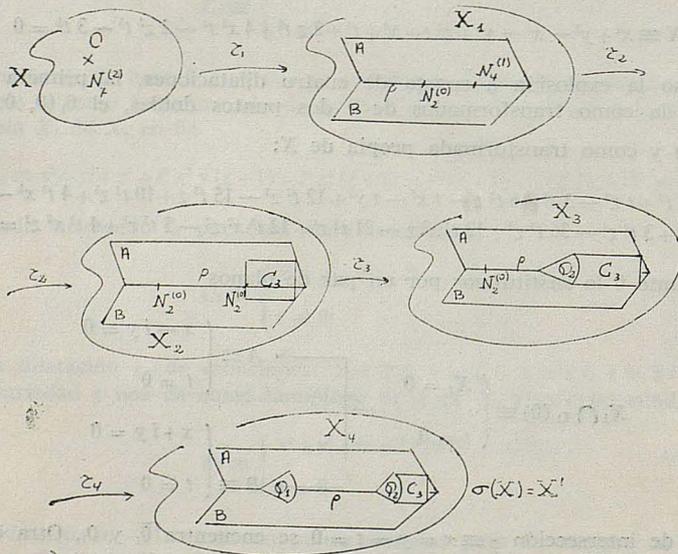


FIG. 3

$$\sigma(X) = \tau_4 \circ \tau_3 \circ \tau_2 \circ \tau_1(X) = X_4 + A + B + C_3 + 2Q_2 + Q_1 = X_4 + M = X'$$

Aquí la variedad de Mumford $M = A + B + C_3 + 2Q_2 + Q_1$.

§ 7. Explosión de la hipersuperficie de C^4

$$X \equiv x^2 + y^2 + z^2 t + z^2 t^2 + t^4 x + z^3 t^2 + t^5 = 0$$

En este último caso obtenemos que X posee en el origen un $N_8^{(2)}$ la explosión σ consta de 6 dilataciones. El esquema de la explosión es el siguiente:

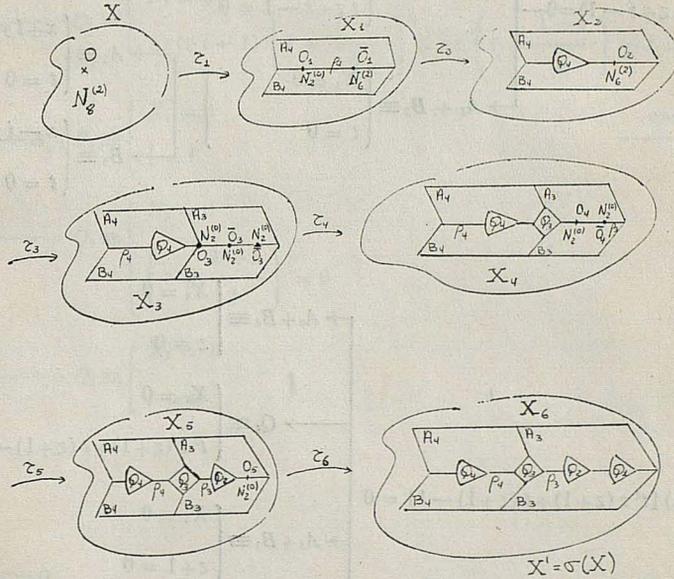


FIG. 4

Detallamos en este caso las ecuaciones de las transformadas propias de estas superficies a través de las dilataciones sucesivas:

$$\begin{aligned}
 0 &\xrightarrow{\tau_1} A_4 + B_4 \left(\begin{array}{l} X_1 = 0 \\ t = 0 \end{array} \right) \begin{cases} \rightarrow A_4 \equiv \begin{cases} x + iy = 0 \\ t = 0 \end{cases} \\ \rightarrow B_4 \equiv \begin{cases} x - iy = 0 \\ t = 0 \end{cases} \end{cases} \xrightarrow{\tau_2} \left(\begin{array}{l} X_2 = 0 \\ zt = 0 \end{array} \right) \\
 &\xrightarrow{\tau_2} \left(\begin{array}{l} X_2 = 0 \\ zt = 0 \end{array} \right) \begin{cases} \rightarrow A_4 + B_4 \equiv \begin{cases} X_2 = 0 \\ \bar{z} = 0 \end{cases} \\ \rightarrow Q_4 \equiv \begin{cases} X_2 = 0 \\ z = 0 \end{cases} \end{cases} \xrightarrow{\text{cambio coordenadas}} \left(\begin{array}{l} X_2 = 0 \\ z(t-1) = 0 \end{array} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{array}{l} \xrightarrow{\tau_3} \left\{ \begin{array}{l} X_3 = 0 \\ tz(tz+t-1) = 0 \end{array} \right. \begin{array}{l} \rightarrow A_4 + B_4 \equiv \left\{ \begin{array}{l} X_3 = 0 \\ z = 0 \end{array} \right. \\ \rightarrow Q_4 \equiv \left\{ \begin{array}{l} X_3 = 0 \\ tz+t-1 = 0 \end{array} \right. \\ \rightarrow A_3 + B_3 \equiv \left\{ \begin{array}{l} X_3 = 0 \\ t = 0 \end{array} \right. \end{array} \end{array} \begin{array}{l} \left. \begin{array}{l} \rightarrow A_4 \\ \rightarrow B_4 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} x+iy = 0 \\ z = 0 \end{array} \right. \\ \left\{ \begin{array}{l} x-iy = 0 \\ z = 0 \end{array} \right. \end{array} \\ \left. \begin{array}{l} \rightarrow A_3 \\ \rightarrow B_3 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} x+iy = 0 \\ t = 0 \end{array} \right. \\ \left\{ \begin{array}{l} x-iy = 0 \\ t = 0 \end{array} \right. \end{array} \end{array} \xrightarrow{\tau_4}$$

$$\begin{array}{l} \xrightarrow{\tau_4} \left\{ \begin{array}{l} X_4 = 0 \\ t^2 z(z+1) [t^2 z(z+1) + t(z+1) - 1] = 0 \end{array} \right. \begin{array}{l} \rightarrow A_4 + B_4 \equiv \left\{ \begin{array}{l} X_4 = 0 \\ z = 0 \end{array} \right. \\ \rightarrow Q_4 \equiv \left\{ \begin{array}{l} X_4 = 0 \\ t^2 z(z+1) + t(z+1) - 1 = 0 \end{array} \right. \\ \rightarrow A_3 + B_3 \equiv \left\{ \begin{array}{l} X_4 = 0 \\ z+1 = 0 \end{array} \right. \\ \rightarrow Q_3 \equiv \left\{ \begin{array}{l} X_4 = 0 \\ t^2 = 0 \end{array} \right. \text{ (dos veces)} \end{array} \end{array} \xrightarrow{\text{cambio}}$$

$$\xrightarrow{\tau_5} \left\{ \begin{array}{l} X_4 = 0 \\ \left(t + \frac{1-i}{2} \right)^2 (z-1) z \left[\left(t + \frac{1-i}{2} \right)^2 z(z-1) + \left(t + \frac{1-i}{2} \right) z-1 \right] = 0 \end{array} \right. \xrightarrow{\tau_5}$$

$$\xrightarrow{\tau_5} \left\{ \begin{array}{l} X_5 = 0 \\ \left(t + \frac{1-i}{2} \right)^2 z t (z t - 1) \left[z t (z t - 1) \left(t + \frac{1-i}{2} \right)^2 + z t \left(t + \frac{1-i}{2} \right) \right] = 0 \end{array} \right. \Leftrightarrow$$

$$\begin{aligned}
 & \rightarrow A_4 + B_4 \equiv \begin{cases} X_5 = 0 \\ zt - 1 = 0 \end{cases} \\
 & \rightarrow Q_4 \equiv \begin{cases} X_5 = 0 \\ zt(zt-1) \left(t + \frac{1-i}{2} \right)^2 + zt \left(t + \frac{1-i}{2} \right) - 1 = 0 \end{cases} \\
 \Leftrightarrow & \rightarrow A_3 + B_3 \equiv \begin{cases} X_5 = 0 \\ z = 0 \end{cases} \\
 & \rightarrow Q_3 \equiv \begin{cases} X_5 = 0 \\ \left(t + \frac{1-i}{2} \right)^2 = 0 \end{cases} \\
 & \rightarrow Q_2 \equiv \begin{cases} X_5 = 0 \\ t = 0 \end{cases}
 \end{aligned}
 \quad \xrightarrow{\text{cambio}}$$

$$\begin{aligned}
 & \rightarrow \begin{cases} X_5 = 0 \\ \left(t + \frac{1+i}{2} \right)^2 z(t+i) [z(t+i) - 1] \left\{ \left(t + \frac{1+i}{2} \right)^2 z(t+i) [z(t+i) - 1] + \right. \\ \left. + z(t+i) \left(t + \frac{1+i}{2} \right) - 1 \right\} = 0 \end{cases} \\
 \xrightarrow{\tau_6} & \Leftrightarrow \begin{cases} X_6 = 0 \\ \left(t + \frac{1+i}{2} \right)^2 zt(t+i) [zt(t+i) - 1] \left\{ zt(t+i) \left(t + \frac{1+i}{2} \right)^2 [zt(t+i) - 1] + \right. \\ \left. + zt(t+i) \left(t + \frac{1+i}{2} \right) - 1 \right\} = 0 \end{cases}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \rightarrow A_4 + B_4 \equiv \begin{cases} X_6 = 0 \\ z t (t+i) - 1 = 0 \end{cases} \\
 & \rightarrow Q_4 \equiv \begin{cases} X_6 = 0 \\ z t (t+i) \left(t + \frac{1+i}{2} \right)^2 [z t (t+i) - 1] + z t (t+i) \left(t + \frac{1+i}{2} \right) - 1 = 0 \end{cases} \\
 & \rightarrow A_3 + B_3 \equiv \begin{cases} X_6 = 0 \\ z = 0 \end{cases} \begin{cases} \rightarrow A_3 \equiv \begin{cases} x + i y = 0 \\ z = 0 \end{cases} \\ \rightarrow B_3 \equiv \begin{cases} x - i y = 0 \\ z = 0 \end{cases} \end{cases} \quad \rho_3 \equiv x = y = z = 0 \\
 \Leftrightarrow & \rightarrow Q_3 \equiv \begin{cases} X_6 = 0 \\ \left(t + \frac{1+i}{2} \right)^2 = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x^2 + y^2 - \frac{70i+51}{4} z^2 - 2z - \frac{7i+15}{8} x z^2 + \frac{82+109i}{2} z^3 = 0 \\ t = -\frac{1+i}{2} \end{cases} \\
 & \rightarrow Q_2 \equiv \begin{cases} X_6 = 0 \\ t+i = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x^2 + y^2 - \frac{75+62i}{4} z^2 - 2z + (38i-21) z^3 = 0 \\ t = -i \end{cases} \\
 & \rightarrow Q_1 \equiv \begin{cases} X_6 = 0 \\ t = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x^2 + y^2 - \frac{83+30i}{4} z^2 - 2z = 0 \\ t = 0 \end{cases}
 \end{aligned}$$

Es decir, $\sigma(X) = X_6 + A_4 + B_4 + Q_4 + A_3 + B_3 + 2Q_3 + Q_2 + Q_1 = X_6 + M = X'$, donde X_6 es la transformada propia de X y $M = A_4 + B_4 + Q_4 + A_3 + B_3 + 2Q_3 + Q_2 + Q_1$, es la variedad de Mumford o transformada del origen.

Nota: A pesar de que hemos omitido todos los cálculos se puede observar que este proceso resulta cada vez más laborioso, tanto al aumentar el grado del polinomio de $\mathbb{C}^4[X, Y, Z, T]$ que se considera, como el valor del subíndice s en los tipos $N_s^{(1)}$ y $N_s^{(2)}$. Esto nos dice que si teóricamente se vuelve a obtener la clasificación de Herzberg mediante explosiones, su realización práctica sobre los casos concretos es tan laboriosa como la de éste. La única ventaja parece ser la de que nuestro método permite refinar homológicamente la clasificación analítica de Herzberg. No obstante ante el cálculo desarrollado en el Cap. II, es fácil prever que para hipersuperficies de \mathbb{C}^n , $n > 4$ la determinación de las matrices de intersección asociadas a la variedad de Mumford llegarán a adquirir una complicación tal que lo hará prácticamente inútil. De ahí el interés de abordar la clasificación homológica del problema mediante técnicas de la sucesión espectral de homología tal como hacemos en el Capítulo IV.

II. Matrices de intersección

§ 1. Introducción

Calculamos en este capítulo las matrices de intersección correspondientes a las cuatro superficies de Mumford obtenidas en el capítulo I. Los elementos de estas matrices son los números de intersección de unas superficies con otras y de las curvas con las superficies, donde las superficies son las componentes de la variedad de Mumford en cada caso y las curvas, las intersecciones de unas superficies con otras.

Después del Capítulo I nos encontramos en la situación siguiente: X es una hipersuperficie de \mathbf{C}^4 con una singularidad aislada en el origen; $\sigma: X \rightarrow X'$ es la explosión por medio de la cual obtenemos una transformada X' de X no singular; M la familia de superficies no singulares de X' transformadas del origen $0 \in X$. Siguiendo a A Weil para determinar la intersección de las superficies de M entre sí (dos a dos) o de las superficies con cada una de las curvas generadoras de la homología 2 dimensional en la superficie que las contiene y las demás, debemos de considerar:

A) Una sección primal general de X , S que no pase por 0 , y tal que por σ se transforme en S' .

B) Tantas secciones primales S_i de X pasando por 0 como superficies posea M , cada una determinada por el hecho de tener que pasar por las intersecciones de cada dos superficies consecutivas de M .

Suponiendo que el punto doble 0 es «resuelto» mediante una dilatación, si S_i' es la transformada propia de S_i , la transformada total de S_i será $S_i' + M$ que es equivalente a S' , es decir: $S' = S_i' + M$.

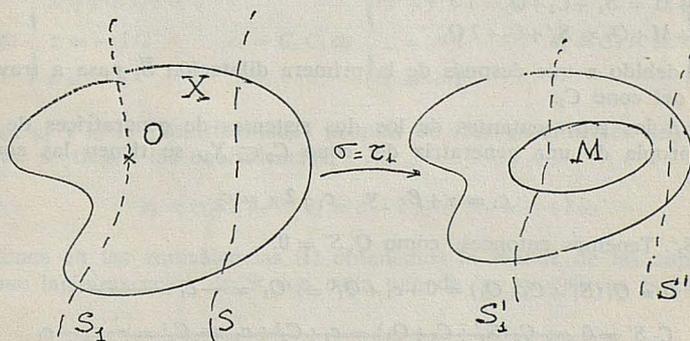


FIG. 5

$$\tau_1(S) = S'$$

$$\tau_1(S_i) = S_i' + M = S' \text{ (equivalente).}$$

Puesto que 0 es un punto doble de X , se tiene que $S^3 - S_1^3 = 2$. Como S no pasa por 0 , se sigue que $MS' = 0$. Y esto nos dice $S^3 - S_1^3 = M^3 = 2$.

Estas relaciones nos servirán para calcular las matrices de intersección de los casos en estudio.

§ 2. Matriz de intersección de $N_4^{(1)}$

Para calcular esta matriz, tendremos en cuenta los resultados obtenidos en el § 4 del Capítulo I.

En este caso $M = C_2 + Q_1$. C_2 y Q_1 se cortan en una curva que llamaremos c_1 de ecuaciones:

$$c_1 \begin{cases} x^2 + y^2 + 1 = 0 \\ z = 0 \\ t = 0 \end{cases}$$

Necesitamos considerar aquí tres secciones primales de X , una S no pasando por el origen y otras dos S_1 y S_2 caracterizadas porque sus transformadas propias pasan por C_2 y c_1 respectivamente. O sea:

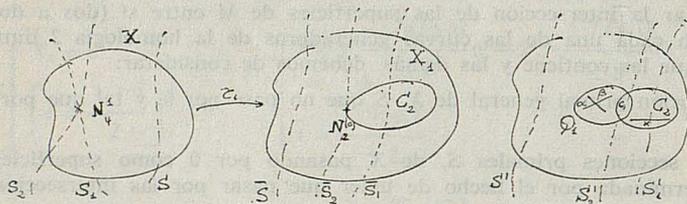


FIG. 6

En consecuencia, S' será equivalente:

- i) $S' = S_1' + M = S_1' + C_2 + Q_1$.
- ii) $S' = S_2' + M + Q_1 = S_2' + C_2 + 2Q_1$.

Esta última debido a que después de la primera dilatación \bar{S}_2 pasa a través del $N_2^{(0)}$ por el vértice del cono C_2 .

Si son α y β los representantes de los dos sistemas de generatrices de Q_1 y κ , la transformada propia de una generatriz del cono $C_2 \subset X_1$, se tienen las equivalencias:

$$c_1 = \alpha + \beta \quad \text{y} \quad c_1 + 2\kappa = c_2 \quad (4)$$

donde $c_2 = C_2 S_1'$. Tenemos entonces; como $Q_1 S' = 0$.

$$0 = Q_1 (S_1' + C_2 + Q_1) = 0 + c_1 + Q_1^2 \Rightarrow Q_1^2 = -c_1 = -\alpha - \beta \quad (5)$$

$$C_2 S' = 0 \Rightarrow C_2 (S_1' + C_2 + Q_1) = c_2 + C_2^2 + c_1 \Rightarrow C_2^2 = -c_2 - c_1 \quad (6)$$

Como $M^3 = 2 = (Q_1 + C_2)^3 = Q_1^3 + C_2^3$ y $Q_1^3 = 2 \Rightarrow C_2^3 = 0$

$$Q_1^3 = 2 \Rightarrow Q_1 c_1 = Q_1 (-Q_1^2) = -Q_1^3 = -2 \Rightarrow c_1 Q_1 = -2$$

$$(5) \Rightarrow Q_1^2 - Q_1 C_2 = 0 \Rightarrow Q_1 (Q_1^2 + Q_1 C_2) = Q_1^3 + Q_1^2 C_2 = 0 = 2 - c_1 C_2 \Rightarrow c_1 C_2 = 2$$

$$c_2 C_2 = -c_1 C_2 = -2$$

$$(6) \Rightarrow C_2^3 = C_2 (-c_1 - c_2) = -c_1 C_2 - c_2 C_2 = 0$$

$$(6) \Rightarrow Q_1 c_2 = Q_1 (c_1 - C_2^2) = -c_1 Q_1 - Q_1 C_2^2 = 2 - C_2 c_1 = 2 - 2 = 0$$

$$(4) \Rightarrow c_1 Q_1 = -2 = (\alpha + \beta) Q_1 = \alpha Q_1 + \beta Q_1 \Rightarrow \alpha Q_1 = \beta Q_1 = -1$$

$$(4) \Rightarrow c_2 Q_1 = 0 = Q_1 (c_1 + 2\kappa) = c_1 Q_1 + 2\kappa Q_1 = -2 + 2\kappa Q_1 \Rightarrow \kappa Q_1 = 1$$

$$C_2 c_2 = -2 = C_2 (c_1 + 2\kappa) = C_2 c_1 + 2\kappa C_2 = 2 + 2\kappa C_2 \Rightarrow \kappa C_2 = -2$$

Reuniendo los resultados obtenidos nos quedan las siguientes matrices de intersección:

	Q_1	C_2
Q_1	$-c_1$	c_1
C_2	c_1	$-c_2-c_1$

(7)

	Q_1	C_2
c_1	-2	2
c_2	0	-2

(8)

	Q_1	C_2
α	-1	1
β	-1	1
γ	1	-2

(9)

§ 3. Matriz de intersección del $N_7^{(1)}$

En este caso nos serán útiles los resultados del § 5 del Capítulo I, donde puede verse que $M = C_3 + C_2 + C_1 + P_0$ tendremos que considerar por tanto una sección primal S que no pase por el origen y otras cuatro S_i $i = 1, 2, 3, 4$ pasando por él. Sus transformadas propias serán tales que pasen: S_1 por C_3 y las demás por las intersecciones de cada dos superficies consecutivas. Se tienen entonces las equivalencias:

- i) $S' = S'_1 + M = S'_1 + C_3 + C_2 + C_1 + P_0$
- ii) $S' = S'_2 + M + C_2 + C_1 + P_0 = S'_2 + C_3 + 2C_2 + 2C_1 + 2P_0$
- iii) $S' = S'_3 + M + C_2 + 2C_1 + 2P_0 = S'_3 + C_3 + 2C_2 + 3C_1 + 3P_0$
- iv) $S' = S'_4 + M + C_2 + 2C_1 + 3P_0 = S'_4 + C_3 + 2C_2 + 3C_1 + 4P_0$

En X' las curvas de intersección tienen por ecuaciones:

$$c_2 = C_3 C_2 \equiv \begin{cases} x^2 + y^2 + 1/4 = 0 \\ z = -1/2 \\ t = -2 \end{cases} \quad c_1 = C_2 C_1 \equiv \begin{cases} x^2 + y^2 + 1 = 0 \\ z = -1 \\ t = -1 \end{cases} \quad c_0 = C_1 P_0 \equiv \begin{cases} x^2 + y^2 + 1 = 0 \\ z + 1 = 0 \\ t = 0 \end{cases}$$

Si son z_1, z_2 y z_3 las transformadas propias de tres generatrices de C_1, C_2 y C_3 respectivamente, se tienen las equivalencias:

$$c_3 = c_2 + 2z_3 \quad c_2 = c_1 + 2z_2 \quad c_1 = c_0 + 2z_1 \tag{10}$$

Apoyándonos en las equivalencias (i) obtenemos la matriz de las superficies, basándonos en que la intersección de S' con cada una de las superficies es cero.

	C_3	C_2	C_1	P_0
C_3	$-c_3-c_2$	c_2	0	0
C_2	c_2	$-c_2-c_1$	c_1	0
C_1	0	c_1	$-c_1-c_0$	c_0
P_0	0	0	c_0	$-z_0$

(11)

Para obtener la matriz de las curvas con las superficies nos apoyamos en la condición de que $M^2 = 2$ para cada punto singular que aparece; combinando esto con las equivalencias (i) y (10) tenemos

	C_3	C_2	C_1	P_0
c_3	-2	0	0	0
c_2	2	-2	0	0
c_1	0	2	-2	0
c_0	0	0	2	-2

(12)

	C_3	C_2	C_1	P_0
α_3	-2	1	0	0
α_2	1	-2	1	0
α_1	0	1	-2	1
α_0	0	0	2	-2

(13)

§ 4. Matriz de intersección del $N_7^{(2)}$

En este caso la transformada del origen $M = A + B + C_3 + 2Q_2 + Q_1$ viene dada en el § 6 del Capítulo I. Necesitamos considerar distintas especializaciones de la sección primal más general S de X , tantas como superficies se han introducido. La relación de la sección general con las especiales viene dada por las igualdades:

- i) $S' = S'_1 + M = S'_1 + A + B + C_3 + 2Q_2 + Q_1$
- ii) $S' = S'_2 + M + C_3 + Q_2 = S'_2 + A + B + 2C_3 + 3Q_2 + Q_1$
- iii) $S' = S'_3 + M + C_3 + 2Q_2 = S'_3 + A + B + 2C_3 + 4Q_2 + Q_1$
- iv) $S' = S'_4 + M + Q_1 = S'_4 + A + B + C_3 + 2Q_2 + 2Q_1$

Las superficies se cortan dos a dos en las siguientes líneas:

$$AB = \rho \quad AC_3 = \alpha \quad BC_3 \quad AQ_2 = \alpha_2 \quad BQ_2 = \beta_2 \quad AQ_1 = \alpha_1 \\ BQ_1 = \beta_1 \quad C_3Q_2 = c_1 \quad C_3Q_1 = 0 = Q_2Q_1$$

donde

$$\rho \equiv x = y = z = 0 \quad c_1 \equiv \begin{cases} 4x^2 + 4y^2 + 1 = 0 \\ z = -1/2 \\ t = 2 \end{cases}$$

Se tienen las equivalencias:

$$a = \rho + \alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha \quad c_1 = \alpha_2 + \beta_2 \quad \text{donde} \quad a = S'_1A \quad b = S'_1B \\ b = \rho + \beta_1 + 2\beta_2 + \alpha \quad c_2 = c_1 + 2\alpha \quad \text{y} \quad c_2 = S'_2C_3$$

Análogamente a los dos casos anteriores se obtienen las matrices

	A	B	C ₃	Q ₂	Q ₁
A	-2a	ρ	κ	α ₂	α ₁
B	ρ	-2b	κ	β ₂	β ₁
C ₃	κ	κ	-c ₂ -c ₁	c ₁	0
Q ₂	α ₂	β ₂	c ₁	-c ₁	0
Q ₁	α ₁	β ₁	0	0	-α ₁ -β ₁

(14)

	A	B	C ₃	Q ₂	Q ₁
ρ	-2	-2	-2	1	1
κ	-2	-2	-2	1	0
α ₂	0	1	-1	-1	0
β ₂	1	0	3	-1	0
α ₁	0	1	0	0	-1
β ₁	1	0	0	0	-1
c ₁	1	1	-2	-2	0
c ₂	-3	-3	-2	0	0

(15)

§ 5. Matriz de intersección del N₆⁽²⁾

Aquí $M = A_4 + B_4 + Q_4 + A_3 + B_3 + 2Q_3 + Q_2 + Q_1$ y tenemos que considerar seis especializaciones distintas de la sección primal más general S de X, cuya relación con las especiales viene dada por

- i) $S' = S'_1 + A_4 + B_4 + Q_4 + A_3 + 2Q_3 + Q_2 + Q_1$
- ii) $S' = S'_2 + A_4 + B_4 + 2Q_4 + A_3 + B_3 + 2Q_3 + Q_2 + Q_1$
- iii) $S' = S'_3 + A_4 + B_4 + Q_4 + 2A_3 + 2B_3 + 4Q_3 + 2Q_2 + 2Q_1$
- iv) $S' = S'_4 + A_4 + B_4 + Q_4 + 2A_3 + 2B_3 + 6Q_3 + 2Q_2 + 2Q_1$
- v) $S' = S'_5 + A_4 + B_4 + Q_4 + 2A_3 + 2B_3 + 4Q_3 + 3Q_2 + 2Q_1$
- vi) $S' = S'_6 + A_4 + B_4 + Q_4 + 2A_3 + 2B_3 + 4Q_3 + 2Q_2 + 3Q_1$

En el § 7 del Capítulo I puede verse que estas superficies se cortan dos a dos en las siguientes líneas:

$$\begin{array}{lllll}
 A_4B_4 = \rho_4 & A_4Q_4 = \alpha_4 & B_4Q_4 = \beta_4 & A_3B_3 = \rho_3 & A_4A_3 = a_{43} \\
 B_4B_3 = b_{43} & A_4Q_3 = \alpha_{43} & B_4Q_3 = \beta_{43} & A_3Q_3 = \alpha_3 & B_3Q_3 = \beta_3 \\
 A_3Q_2 = \alpha_2 & B_3Q_2 = \beta_2 & A_3Q_1 = \alpha_1 & B_3Q_1 = \beta_1 &
 \end{array}$$

$A_3B_4 = B_3A_4 = 0$ pues sólo tienen un punto común y las demás no se cortan.

Se tienen las equivalencias:

$$\begin{aligned} a_4 &= \rho_4 + \alpha_4 + a_{34} + 2\alpha_{34}; & b_4 &= \rho_4 + \beta_4 + b_{34} + 2\beta_{34} \\ a_3 &= a_{43} + \rho_3 + 2\alpha_3 + \alpha_2 + \alpha_1; & b_3 &= b_{43} + \rho_3 + 2\beta_3 + \beta_2 + \beta_1 \\ \alpha_{43} + \beta_{43} &= \alpha_3 + \beta_3 \end{aligned}$$

donde

$$a_4 = S'_1 A_4 \quad b_4 = S'_1 B_4 \quad a_3 = S'_3 A_3 \quad b_3 = S'_3 B_3$$

Análogamente a los casos anteriores, combinando estas equivalencias, y teniendo en cuenta los hechos: 1) S' no corta a ninguna superficie y 2) $M^2 = 2$ para cada punto singular, obtenemos:

	A_4	B_4	Q_4	A_3	B_3	Q_3	Q_2	Q_1
A_4	$-2a_4$	ρ_4	α_4	a_{43}	0	α_{43}	0	0
B_4	ρ_4	$-2b_4$	β_4	0	b_{34}	β_{43}	0	0
Q_4	α_4	β_4	$-\alpha_4 - \beta_4$	0	0	0	0	0
A_3	a_{43}	0	0	$-a_3$	ρ_3	α_3	α_2	α_1
B_3	0	b_{34}	0	ρ_3	$-b_3$	β_3	β_2	β_1
Q_3	α_{43}	β_{43}	0	α_3	β_3	$-\alpha_3 - \beta_3$	0	0
Q_2	0	0	0	α_2	β_2	0	$-\alpha_2 - \beta_2$	0
Q_1	0	0	0	α_1	β_1	0	0	$-\alpha_1 - \beta_1$

(16)

	A_4	B_4	Q_4	A_3	B_3	Q_3	Q_2	Q_1
ρ_4	-8	-8	1	0	0	1	0	0
α_4	0	1	-1	0	0	0	0	0
β_4	1	0	-1	0	0	0	0	0
ρ_3	0	0	0	-1	-1	1	1	1
α_3	1	0	0	0	+1	-1	0	0
β_3	0	1	0	1	0	-1	0	0
α_2	0	0	0	0	1	0	-1	0
β_2	0	0	0	1	0	0	-1	0
α_1	0	0	0	0	1	0	0	-1
β_1	0	0	0	1	0	0	0	-1
α_{34}	0	1	0	1	0	-1	0	0
β_{34}	1	0	0	0	1	-1	0	0
a_4	-8	-5	0	0	0	0	0	0
b_4	-5	-8	0	0	0	0	0	0
a_3	0	0	0	-1	3	0	0	0
b_3	0	0	0	3	-1	0	0	0
a_{34}	0	0	0	0	0	1	0	0
b_{34}	0	0	0	0	0	1	0	0

(17)

III. Homología de la superficie de Mumford y del Nudo K

§ 1. Introducción

El fin de este capítulo es calcular la homología del nudo K en cada uno de los cuatro tipos de puntos singulares que estudiamos. El proceso a seguir va a ser el siguiente; en primer lugar se construye un entorno tubular N de M , la variedad de Mumford asociada a cada una de las singularidades. Como este entorno tubular N es contractil a M , la homología de N la conocemos a través de la de M y como además $\partial N \cong K$ esto nos permite calcular la de K .

§ 2. Entornos tubulares y su soldadura: caso de la subvariedad explosión de un punto

Nos limitamos en este trabajo a la categoría de las variedades \mathcal{C}^∞ y en líneas generales seguiremos las ideas de Lang [7].

Definición III.2.1

Sea $\zeta = (E, P, p)$ un espacio fibrado \mathcal{C}^∞ y $\zeta' = (E', P, p')$ un subfibrado cerrado del ζ . Un fibrado vecindad tubular de ζ' en ζ es un espacio fibrado vectorial $\mathcal{C}^\infty(\theta, E', r)$ tal que θ es una subvariedad abierta de E que contiene a E' y r es una retracción que conserva las fibras, es decir $p' \circ r = p|_{\theta}$.

Teorema III.2.1

Si $\zeta = (E, P, p)$ es un espacio fibrado \mathcal{C}^∞ , y $\zeta' = (E', P, p')$ es un subfibrado cerrado, entonces E' admite un fibrado vecindad tubular (θ, E', r) en E .

Demostración: Sea ε la aplicación exponencial fibrada para E , y fijemos una estructura riemanniana sobre E . Sea $\nu F(E')$ el subfibrado de $TF(E)|_{E'}$. $(TF(E)) =$ fibrado tangente a E a lo largo de la fibra) cuya fibra en $e \in E'$ es precisamente el complemento ortogonal de $T_e F(E')$ en $T_e F(E)$. Sea $\tilde{\varphi} = \varepsilon|_{\nu F(E')}$. $\tilde{\varphi}$ aplica una vecindad U de la sección nula de $\nu F(E')$ difeomórficamente sobre una vecindad θ de E' .

Sea $\psi: \nu F(E') \rightarrow U$ una compresión. Entonces $\varphi = \tilde{\varphi} \circ \psi$ es un difeomorfismo de $\nu F(E')$ sobre una vecindad θ de E' en E . Podemos trasladar la estructura de espacio fibrado vectorial de $\nu F(E')$ sobre θ mediante φ . Si $q: \nu F(E') \rightarrow E'$ es la proyección habitual, y $r = q \circ \varphi^{-1}$ entonces $r: \theta \rightarrow E'$ es claramente un entorno tubular abierto de E' en E .

Vista ya la noción general de espacio fibrado entorno tubular el caso que nos ocupa corresponde al clásico, es decir que nuestra 3-variedad X' transformada por la explosión σ de la X , aparece con la notación precedente como el fibrado $\zeta = (E, P, p)$ con $E = X'$, P un punto y p la aplicación constante; mientras que la subvariedad algebraica cerrada, compacta 2-dimensional M , irreducible (transformada del punto singular de X por la explosión σ) es el subespacio fibrado del ζ , $\zeta' = (E', P, p)$ con $M = E'$.

El Teorema III.2.1 nos permite afirmar que existe un espacio fibrado entorno tubular cerrado $\bar{\theta} = (N, M, r)$ de M en X' que es difeomorfo al espacio fibrado en bolas normal a M en X' ya que según el teorema citado, θ , aquí N , es un espacio fibrado vectorial y su cierre $\bar{\theta}$ un espacio fibrado en bolas, luego contractil a M .

De hecho, siendo M la unión de un número finito de superficies algebraicas irreducibles, proyectivas compactas, este espacio fibrado, entorno tubular, aparece como el re-

sultado de «soldar» los espacios fibrados en bolas correspondientes a cada superficie algebraica irreducible que constituye la variedad M .

Este proceso de soldadura aparece como la operación de unir dos vecindades de dos superficies irreducibles Σ_1, Σ_2 en el entorno de su curva de intersección $\Sigma_1 \cap \Sigma_2 = c$, para dar lugar a una vecindad de la superficie $M = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$. Para realizar esta operación [6] deben quitarse ciertas porciones de cada superficie antes de ser unidas.

Veámoslo con más detalle. Ya sabemos que las superficies que componen M se cortan transversalmente a lo largo de las curvas $c = \Sigma_1 \cap \Sigma_2$. A todo punto $x \in c$ aparecen asociados sendos entornos en bolas B_1 y B_2 , fibras en Σ_1 y Σ_2 de los respectivos entornos tubulares η_1 y η_2 producidos por $\bar{\theta}_2$ y $\bar{\theta}_1$ sobre Σ_1 y Σ_2 en X' . Es decir, estos entornos aparecen como la fibra en x del entorno tubular macizo θ_2 (θ_1) en Σ_1 (Σ_2).

De modo que habiendo tomado $\bar{\theta}_1$ y $\bar{\theta}_2$ suficientemente pequeños, su intersección $\bar{\theta}_1 \cap \bar{\theta}_2$ después de haber «alisado» sus ángulos [8], aparece como el fibrado en 4-bolas $\beta = (B, c, p)$ sobre la curva c , suma de Whitney de los fibrados en dos bolas entornos tubulares macizos η_1, η_2 sobre c en Σ_1 y Σ_2 antes indicados $\beta = \eta_1 \oplus \eta_2$. El borde de B , ∂B aparece así como el tubo o entorno tubular de la curva racional c en X' . La soldadura pues, permite identificar η_1 y η_2 en un solo fibrado que aparece incrustado en el $\bar{\theta}_1$ y en $\bar{\theta}_2$. Efectuada esta identificación se obtiene un nuevo espacio fibrado entorno tubular macizo $\mathcal{C}^\infty, \theta$ de $M = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$, cuyo borde $\partial \theta$ es un nuevo entorno tubular o tubo de M en X' .

Además de la intersección transversal de dos superficies de M hemos de considerar también el caso de tres superficies $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3$ concurrentes en un punto x que se corten transversalmente dos a dos; en este caso si son θ_1, θ_2 y θ_3 los entornos tubulares macizos de Σ_1, Σ_2 y Σ_3 respectivamente se identifica la intersección de Σ_1, Σ_2 y Σ_3 a una bola de centro x .

Así, una vez efectuadas estas identificaciones tantas veces como sea preciso (siempre en número finito), se obtiene una 6-variedad N , lisa excepto en las esquinas, ahora bien, el ser $\dim N \geq 5$ se le puede aplicar el proceso de «alisado de esquinas» de Milnor [8] para obtener ya el espacio fibrado \mathcal{C}^∞ entorno tubular macizo (N, M, r) cuya existencia está establecida en el Teorema III.2.1, así como el tubo $\mathcal{C}^\infty, (\partial N, M, r)$.

§ 3. La sucesión de Mayer-Vietoris

Calculamos en esta sección la homología del entorno tubular macizo $\theta = (N, M, r)$, espacio fibrado en bolas sobre la variedad de Mumford M . Como M es un retracto por deformación de N , se tiene que $H_*(M) \cong H_*(N)$. Si calculamos pues la homología de M , sabremos la de N . En el Capítulo II vimos que M está constituida, en los cuatro casos que estudiamos por un número finito de superficies algebraicas irreducibles no singulares Σ_i , proyectivas compactas sobre C , todas ellas simplemente conexas, luego:

$$H_1(\Sigma_i) \cong H_3(\Sigma_i) = 0$$

por la dualidad de Poincaré. Las superficies iban apareciendo en un cierto orden, dado por el que se aplicaban las dilataciones sucesivas que componían σ . Si $M = \bigcup_{1 \leq i \leq t} \Sigma_i$,

su construcción en un momento dado, es decir, después de $h < t$ dilataciones consistirá en añadir a $R_1 = \bigcup_{1 \leq i \leq h'} \Sigma_i$ las superficies Σ_j que se obtienen al realizar la dilatación

siguiente; si designamos por $R_2 = \bigcup_j \Sigma_j$, la superficie, después de $h + 1$ dilataciones será

$R_1 \cup R_2 = R$. Su intersección $A = R_1 \cap R_2$ es una unión conexa de curvas algebraicas irreducibles no singulares con un número finito de puntos de intersección y Mumford demuestra que se le puede asignar a A una estructura de árbol; lo que nos dice que A es simplemente conexo.

Definición III.3.1

Sean X_1, X_2 dos subespacios de X , diremos que la terna (X, X_1, X_2) es exacta, si las inclusiones:

$$\begin{aligned} k_1; (X_1, X_1 \cap X_2) &\rightarrow (X_1 \cup X_2, X_2) \\ k_2; (X_2, X_1 \cap X_2) &\rightarrow (X_1 \cup X_2, X_1) \end{aligned}$$

son escisiones, es decir k_{1*} y k_{2*} son isomorfismos.

Lema III.3.1

La terna (R, R_1, R_2) es exacta.

Proposición III.3.1

Sea (X, X_1, X_2) una terna exacta de espacios tal que X_1 y X_2 son simplemente conexos y con el grupo de homología tridimensional nulo. Si $A = X_1 \cap X_2$ es tal que la imagen por la inclusión $m_i: A \rightarrow X_i$ de los representantes de los ciclos generadores de $H_2(A)$ en $H_2(X_i)$ no son homólogos a cero, entonces:

- i) $H_0(X) \cong \mathbf{Z}$.
- ii) $H_4(X) \cong H_4(X_1) \oplus H_4(X_2)$.
- iii) $H_2(X) \cong H_2(X_1) \oplus H_2(X_2) / H$ donde H es el subgrupo engendrado por los elementos de la forma:

$$\{ [H_2(m_1)](c), -[H_2(m_2)](c) \}.$$

- iv) $H_1(X) \cong H_3(X) = 0$.

Demostración:

Es consecuencia de aplicar la sucesión Mayer-Vietoris

$$\dots \rightarrow H_q(A) \xrightarrow{\Psi} H_q(X_1) \oplus H_q(X_2) \xrightarrow{\Phi} H_q(X) \xrightarrow{\Delta} H_{q-1}(A) \rightarrow \dots$$

a la terna (X, X_1, X_2) .

Como consecuencia de esta proposición tenemos el siguiente:

Teorema III.3.1

Sea N el espacio total del entorno tubular macizo en X' de la superficie de Mumford M obtenida al explotar las singularidades $N_4^{(1)}, N_7^{(1)}, N_7^{(2)}$ y $N_8^{(2)}$ consideradas, se verifica que:

- i) $H_2(N; \mathbf{Z})$ es un grupo libre engendrado por las clases de homología representadas por las curvas $\alpha_i, \beta_p, \rho_p, \gamma_i$.
- ii) $H_4(N; \mathbf{Z})$ es un grupo libre cuyos generadores son las clases de homología determinadas por cada superficie componente de M .
- iii) $H_1(N; \mathbf{Z}) \cong H_3(N; \mathbf{Z}) \cong H_5(N; \mathbf{Z}) \cong H_6(N; \mathbf{Z}) \cong 0$.

Particularizando a los casos en estudio, tenemos.

Corolario III.3.1

- i) Para el caso $N_4^{(1)}$

$$H_0(N; \mathbf{Z}) \cong \mathbf{Z}$$

$$H_2(N; \mathbf{Z}) \cong \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z} \cong \mathbf{Z} \{ \alpha_1, \alpha_2, \gamma \}$$

$$H_4(N; \mathbf{Z}) \cong \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z} \cong \mathbf{Z} \{ C, Q \}$$

$$H_1(N; \mathbf{Z}) \cong H_3(N; \mathbf{Z}) \cong H_5(N; \mathbf{Z}) \cong H_6(N; \mathbf{Z}) \cong 0$$

ii) Para el caso $N_7^{(1)}$

$$\begin{aligned} H_0(N; \mathbf{Z}) &\cong \mathbf{Z} \\ H_2(N; \mathbf{Z}) &\cong \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z} \cong \mathbf{Z}^{\{\gamma_0, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3\}} \\ H_4(N; \mathbf{Z}) &\cong \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z} \cong \mathbf{Z}^{\{C_3, C_2, C_1, P_0\}} \\ H_1(N; \mathbf{Z}) &\cong H_3(N; \mathbf{Z}) \cong H_5(N; \mathbf{Z}) \cong H_6(N; \mathbf{Z}) \cong 0 \end{aligned}$$

iii) Para la singularidad $N_7^{(2)}$

$$\begin{aligned} H_0(N; \mathbf{Z}) &\cong \mathbf{Z} \\ H_2(N; \mathbf{Z}) &\cong \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z} \cong \mathbf{Z}^{\{\alpha_1, \beta_1, \alpha_2, \beta_2, \alpha, \rho\}} \\ H_4(N; \mathbf{Z}) &\cong \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z} \cong \mathbf{Z}^{\{A, B, C_3, Q_2, Q_1\}} \\ H_1(N; \mathbf{Z}) &\cong H_3(N; \mathbf{Z}) \cong H_5(N; \mathbf{Z}) \cong H_6(N; \mathbf{Z}) \cong 0 \end{aligned}$$

iv) Y para el $N_8^{(2)}$

$$\begin{aligned} H_0(N; \mathbf{Z}) &\cong \mathbf{Z} \\ H_2(N; \mathbf{Z}) &\cong \bigoplus_{i=1}^{10} \mathbf{Z} \cong \mathbf{Z}^{\{\rho_4, \alpha_4, \beta_4, \rho_3, \alpha_3, \beta_3, \alpha_2, \beta_2, \alpha_1, \beta_1\}} \\ H_4(N; \mathbf{Z}) &\cong \bigoplus_{i=1}^8 \mathbf{Z} \cong \mathbf{Z}^{\{A_4, B_4, Q_4, A_3, B_3, Q_3, Q_2, Q_1\}} \\ H_1(N; \mathbf{Z}) &\cong H_3(N; \mathbf{Z}) \cong H_5(N; \mathbf{Z}) \cong H_6(N; \mathbf{Z}) \cong 0 \end{aligned}$$

Se obtiene la cohomología de N a partir de la homología mediante la fórmula de los coeficientes universales

$$H^q(N; \mathbf{Z}) = \text{Ext} [H_{q-1}(N); \mathbf{Z}] \oplus \text{Hom} [H_q(N); \mathbf{Z}]$$

§ 4. La sucesión exacta de homología del par $(N, \partial N)$

El propósito de este párrafo es, apoyándonos en la teoría de la intersección y en el conocimiento de la homología del entorno macizo tubular $\theta = (N, M, r)$ de la variedad de Mumford M , teniendo en cuenta: 1.º, la dualidad que existe entre el anillo de cohomología y el anillo de intersección de ciclos dada por el principio de dualidad de Lefschetz-Poincaré ([2] 13.26) y 2.º, el homeomorfismo entre ∂N y K , dar una determinación de la homología de K independientemente de la h_* de Milnor, siguiendo un procedimiento análogo al desarrollo por Hirzebruch en [5].

Para ello consideremos la sucesión exacta del par $(N, \partial N)$

$$(23) \quad \dots \xrightarrow{\varphi_{q*}} H_q(\partial N) \xrightarrow{\psi_{q*}} H_q(N) \xrightarrow{\omega_{q*}} H_{q-1}(\partial N) \rightarrow \dots \rightarrow H_0(N) \xrightarrow{\psi_{0*}} H_0(\partial N) \rightarrow 0$$

El teorema de dualidad de Lefschetz:

$$\begin{aligned} H_{n-q}(N) &= H^q(N, K) \\ H_{n-q}(N, K) &= H^q(N) \end{aligned}$$

nos permite conocer los grupos de homología de $H_*(N, K; Z)$. Y la sucesión (23) junto con estos valores nos dice:

$$\begin{aligned}
 H_0(K; Z) &\cong H_5(K; Z) \cong Z \\
 H_3(K; Z) &\cong \bigoplus_{i=1}^{\nu} Z / \text{Im } \psi_{i*} & H_4(K; Z) &\cong \text{Ker } \psi_{i*} \\
 H_1(K; Z) &\cong \bigoplus_{j=1}^{\mu} Z / \text{Im } \psi_{j*} & H_2(K; Z) &\cong \text{Ker } \psi_{j*}
 \end{aligned}$$

Basta entonces conocer los homomorfismos ψ_{j*} y ψ_{i*} pero la dualidad de Poincaré y la fórmula de los coeficientes universales nos reducen el problema a la determinación de ψ_{j*} . Para ello tendremos en cuenta:

1) Al ser Z un dominio de ideales principales y ser

$$H_1(N; Z) \cong H_3(N; Z) = 0$$

los homomorfismos α_2 y α_4 definidos por la función «producto de Kronecker»

$$\alpha_i : H^i(N; Z) \rightarrow \text{Hom}(H_i(N, Z), Z) \quad i = 2, 4$$

dados por

$$[\alpha_i(\sigma)](c) = \langle \sigma, c \rangle \in Z \quad \forall \sigma \in H^i(N; Z) \text{ y } c \in H_i(N; Z)$$

son isomorfismos [7].

2) El número de intersección [2] de los ciclos s y c sobre N , siendo s y c representantes respectivos de las clases $[s] \in H_4(N; Z)$, $[c] \in H_2(N; Z)$, nos permite definir los homeomorfismos

$$\begin{aligned}
 \tau_2 : H_2(N; Z) &\longrightarrow \text{Hom}(H_4(N; Z); Z) \quad \text{y} \\
 \tau_4 : H_4(N; Z) &\longrightarrow \text{Hom}(H_2(N; Z); Z)
 \end{aligned}$$

que asocian a $c \in [c]$ el homeomorfismo $\tau_2(c)$.

$\tau_2(c) : H_4(N; Z) \longrightarrow Z$ dado por $[\tau_2(c)](s) = (c \cdot s)_N =$ número de intersección de c y s en N . Y análogamente $[\tau_4(s)](c) = (s \cdot c)_N$.

3) Si es z un generador fijado de $H_6(N, \partial N; Z)$ o clase fundamental de $(N, \partial N)$, tenemos los siguientes isomorfismos que son los inversos de los que nos da la dualidad de Lefschetz ([15], pág. 305).

$$\begin{aligned}
 \zeta_1 : H^{6-i}(N, \partial N; Z) &\longrightarrow H_i(N; Z) \\
 \zeta_2 : H^{6-i}(N; Z) &\longrightarrow H_i(N, \partial N; Z)
 \end{aligned}$$

definidos mediante multiplicación de $(-1)^{6-i} \cap z$, es decir $\zeta_i(v) = (-1)^{6-i} v \cap z$.

Las aplicaciones ψ_{i*} aparecen relacionadas con estos isomorfismos a través del diagrama conmutativo ([2], pág. 304).

$$\begin{array}{ccc}
 H^{6-i}(N, \partial N; Z) & \xrightarrow{\psi_{i*}^{6-i}} & H^{6-i}(N; Z) \\
 \downarrow \zeta_1 & & \downarrow \zeta_2 \\
 H_i(N; Z) & \xrightarrow{i_*} & H_i(N, \partial N; Z)
 \end{array}$$

Lema III.4.1

Con el significado y notación precedentes se tienen las igualdades:

- i) $\tau_2 \circ \zeta_1 = \alpha_4 \circ \psi_{2*}^4$ o bien $\tau_2 = \alpha_4 \circ \zeta_2^{-1} \circ \psi_{2*}$
- ii) $\tau_4 \circ \zeta_1 = \alpha_2 \circ \psi_{2*}^2$ o bien $\tau_4 = \alpha_2 \circ \zeta_2^{-1} \circ \psi_{4*}$

Demostración:

Veamos la segunda de i), para ello, sean como antes, z la clase fundamental de $(N, \partial N)$ elegida, c y s representantes de $[c] \in H_2(N; \mathbf{Z})$ y $[s] \in H_4(N; \mathbf{Z})$ respectivamente. Entonces, se tienen:

- i) $[\tau_2(c)](s) = (c \cdot s)_N \gamma [\zeta_2^{-1}(c) \cup \zeta_2^{-1}(s)]^{(1)'}

 - (1) $\gamma [\zeta_2^{-1} \psi_{2*}(c) \cup \zeta_2^{-1}(s)]^{(2)}$
 - (2) $\gamma [(\zeta_2^{-1} \psi_{2*}(c) \cup \zeta_2^{-1}(s)) \cap z]^{(3)}$
 - (3) $\gamma [(\zeta_2^{-1} \psi_{2*}(c) \cap (\zeta_2^{-1}(s) \cap z)]^{(4)} \gamma [\zeta_2^{-1} \psi_{2*}(c) \cap s]^{(5)}$
 - (5) $\langle \zeta_2^{-1} \psi_{2*}(c), s \rangle = [\alpha_4 \zeta_2^{-1} \psi_{2*}(c)](s)$$

luego efectivamente $\tau_2 = \alpha_4 \circ \zeta_2^{-1} \circ \psi_{2*}$.

En estas igualdades, γ indica la aumentación $\gamma: H_0(-; \mathbf{Z}) \rightarrow \mathbf{Z}$. La igualdad (1) resulta de la noción de intersección de ciclos ([2], págs. 337 y 344) y la dualidad de Poincaré-Lefschetz entre el anillo de intersección y el anillo de cohomología; (1)' por la definición de ψ_{2*} ; (2) y (4) se siguen por la definición de ζ_2 ; (3) por la asociatividad entre el cup y el cap-producto ([2], pág. 299); y las dos últimas por la noción de producto de Kronecker y la de acoplamiento entre homología y cohomología determinado por él.

Análogamente se sigue ii) \square .

Si elegimos unas bases $\{c_1, \dots, c_\nu\}$ para $H_2(N; \mathbf{Z})$ y $\{s_1, \dots, s_\mu\}$ para $H_4(N; \mathbf{Z})$, los isomorfismos α_i ($i = 2, 4$) nos determinan las bases duales $\{c_1^*, \dots, c_\nu^*\}$ para $H^2(N; \mathbf{Z})$ y $\{s_1^*, \dots, s_\mu^*\}$ para $H^4(N; \mathbf{Z})$. Entonces, si llamamos $E = (e_{ih})$ a la matriz de intersección de $H_2(N; \mathbf{Z})$ con $H_4(N; \mathbf{Z})$, de modo que $e_{ih} = (c_i \cdot s_h)_N$, entonces se verifica el siguiente

Lema III.4.2

$$[\zeta_2^{-1} \psi_{2*}(c_i)](s_h) = e_{ih}$$

$$[\zeta_2^{-1} \psi_{4*}(s_h)](c_i) = e_{hi}$$

Demostración:

Es inmediato teniendo en cuenta las relaciones i) ii) del lema III.4.1 y la definición de E .

Además como $(c_i \cdot s_h)_N = (s_h \cdot c_i)_N \Rightarrow E = E'$. \square

Este lema nos dice que ψ_{2*} posee como representación la matriz $(\nu \times \mu)$, $E = (e_{ih})$. Como M es un retracto por deformación de N siempre podemos elegir las clases $[c_i]$ y $[s_h]$ representadas por ciclos c_i y s_h que estén en M , luego en X' , de modo que los números de intersección $e_{ih} = (c_i \cdot s_h)_N$ sean precisamente los números de intersección calculados algebraicamente en el Capítulo 2, asociados a las explosiones de las singularidades estudiadas.

Tenemos entonces el siguiente

Teorema III.4.1

Para cada una de las singularidades $N_4^{(1)}$, $N_7^{(1)}$, $N_7^{(2)}$ y $N_8^{(2)}$ el nudo K con $\pi_1(K) = 0$ tienen por grupos de homología en las distintas dimensiones:

- a) $N_4^{(1)}$: $H_0(K) \cong H_5(K) \cong \mathbf{Z}$; $H_1(K) \cong H_4(K) \cong 0$
 $H_2(K) \cong H_3(K) \cong \mathbf{Z}$ con generador $\alpha - \beta$.
- b) $N_7^{(1)}$: $H_0(K) \cong H_5(K) \cong \mathbf{Z}$
 $H_1(K) \cong H_2(K) \cong H_4(K) \cong 0 \cong H_3(K)$
- c) $N_7^{(2)}$: $H_0(K) \cong H_5(K) \cong \mathbf{Z}$; $H_1(K) \cong H_4(K) \cong 0$
 $H_2(K) \cong H_3(K) \cong \mathbf{Z}$ con generador
 $-\frac{3}{2}\rho + \kappa - \frac{1}{8}(\alpha_2 + 2\beta_2 + 7\alpha_1 + 5\beta_1)$
- d) $N_8^{(2)}$: $H_0(K) \cong H_5(K) \cong \mathbf{Z}$; $H_1(K) \cong H_4(K) \cong 0$
 $H_2(K) \cong H_3(K) \cong \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z}$ con generadores
 $r = \alpha_4 - \beta_4 + \alpha_3 - \beta_3 - \alpha_2 + \beta_2$ y $s = \alpha_4 - \beta_4 + \alpha_3 - \beta_3 - \alpha_1 + \beta_1$

Demostración:

Basta estudiar en cada uno de los casos el homomorfismo

$$\psi_{2*}: H_2(N; \mathbf{Z}) \cong \bigoplus_{i=1}^{\nu} \mathbf{Z} \rightarrow H_2(N, K; \mathbf{Z}) \cong H^4(N; \mathbf{Z}) \cong H_4(N; \mathbf{Z}) \cong \bigoplus_{i=1}^{\mu} \mathbf{Z}$$

con $\nu \geq \mu$, dados por las matrices:

Para el $N_4^{(1)}$ $E = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 1 \\ +1 & -2 \end{bmatrix}$ para el $N_7^{(1)}$ $E = \begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 \\ 0 & 0 & 2 & -2 \end{bmatrix}$

para el $N_7^{(2)}$ $E = \begin{bmatrix} -2 & -2 & -2 & 1 & 1 \\ -2 & -2 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 3 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$

y para el $N_8^{(2)}$ $E = \begin{bmatrix} -8 & -8 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ □

Este resultado nos demuestra que de los cuatro casos de singularidad analíticamente caracterizada por Hersberg que hemos caracterizado homológicamente, sólo el segundo,

el $N_7^{(1)}$, es una esfera homológica, mientras que los otros tres son homológicamente distinguibles, bien por el valor de los grupos de homología, los $N_4^{(1)}$ y $N_7^{(2)}$ frente al $N_8^{(2)}$, o bien por la forma de los generadores cuando, como en los casos $N_4^{(1)}$ y $N_7^{(2)}$ posee K , grupos isomorfos.

IV. La sucesión espectral del fibrado de Brauner-Milnor

En este capítulo obtenemos la homología del nudo K , pero esta vez como borde de la fibra F del fibrado que Milnor asocia a cada singularidad, a través de la sucesión exacta del par (\bar{F}, K) , calculando previamente la homología y cohomología de F mediante una adecuada sucesión espectral. Dedicamos por tanto el párrafo 1 a exponer los principales resultados dados por Milnor en 1968. El § 2 a la sucesión espectral de un par exacto y el § 3 al cálculo de la homología de F y de K .

§ 1. Resultados de Milnor

Sea $f(z_1, \dots, z_{n+1}) \in \mathbb{C}[z_1, \dots, z_{n+1}]$ un polinomio irreducible y la hipersuperficie

$$X = \{z = (z_1, \dots, z_{n+1}) \in \mathbb{C}^{n+1} \mid f(z) = 0\}$$

Utilizamos la construcción de Brauner para estudiar la topología de X en el entorno de un punto $z_0 \in X$; para ello cortemos X con la $(2n+1)$ -esfera de \mathbb{C}^{n+1} de radio ε suficientemente pequeño, con centro z_0 y estudiemos la topología de esta intersección $K = X \cap S_\varepsilon^{2n+1}$.

Milnor demuestra en [9]

Teorema IV.1.1

Para $\varepsilon \leq \varepsilon_0$ el espacio $S_\varepsilon - K$ es un espacio fibrado sobre S^1 cuya proyección viene dada por:

$$p(z) = \frac{f(z)}{|f(z)|}$$

El estudio de este fibrado nos lleva a:

Teorema IV.1.2

Cada fibra F_0 es una variedad diferenciable de dimensión $2n$, paralelizable y con el tipo de homotopía de un CW-complejo finito de dimensión n .

Teorema IV.1.3

El espacio total $S_\varepsilon - K$ tiene el tipo de homotopía de un CW-complejo finito de dimensión $n+1$.

Teorema IV.1.4

K es una variedad diferenciable de dimensión $(2n - \varepsilon)$ y $(n-2)$ -conexa.

Si el punto z_0 es singular aislado y lo consideramos como el origen de coordenadas. Se tiene:

Teorema IV.1.5

Para ε suficientemente pequeño, la clausura \bar{F}_0 de cada fibra F_0 en S_ε es una variedad $2n$ -dimensional, diferenciable con frontera; su interior es F_0 y su frontera K . Además cada fibra F_0 es $(n-1)$ -conexa y tiene el tipo de homotopía de un ramo de esferas $S^n \nabla S^n \nabla \dots \nabla S^n$, siendo el número de componentes del ramo (n° de Betti medio μ de F_0) estrictamente positivo.

Si $f(z) = z_1^{a_1} + z_2^{a_2} + \dots + z_{n+1}^{a_{n+1}}$ con $a_i \in \mathbf{Z}$ $a_i \geq 2$. Cuando $X = f^{-1}(0)$ es una tal variedad, se llama variedad de Brieskorn, y se tiene:

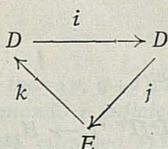
Teorema IV.1.6

El grupo $H_n(F_0)$ es libre abeliano de rango μ

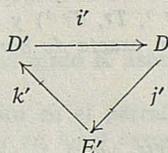
$$\mu = (a_1 - 1)(a_2 - 1) \dots (a_{n+1} - 1)$$

§ 2. Sucesión espectral de un par exacto

Un par exacto consiste en un par de grupos abelianos D, E junto con los homomorfismos i, j, k , de modo que el siguiente diagrama es exacto para cada vértice



Si escribimos $d = jk : E \rightarrow D$, d es una diferencial, pues $dd = 0$. Definimos el derivado como $D' = iD \subset D$ $i' = i|_D$



Si escribimos $\text{Ker } d = Z(E)$, $\text{Im } d = B(E)$, $E' = H(E, d) = Z(E)/B(E)$.

Se tiene $k[Z(E)] \subseteq D'$ y $k[B(E)] = 0$. Por tanto k induce un homomorfismo $k' : E' \rightarrow D'$. Y j' es el inducido por j .

Se demuestra que el par derivado es exacto.

Al dar un par exacto (D, E, i, j, k) y formar la sucesión de pares derivados $(D^n, E^n, i^n, j^n, k^n)$, dada E^n es un grupo diferencial con $d^n = j^n k^n$ y $E^{n+1} = H(E^n, d^n)$. La sucesión (E^n, d^n) se llama *sucesión espectral* del par exacto.

Calcularemos ahora mediante la sucesión espectral la homología de un complejo celular T . Designamos también por T al complejo de cadenas singulares de T y por T^p al complejo de cadenas singulares del p -esqueleto.

El conjunto $\{T^p\}$ es una filtración de T , que cumple:

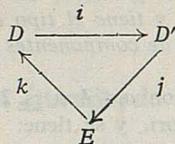
- 1) $T^p = 0 \quad \forall p < 0$.
- 2) $T = \bigcup_p T^p$. La sucesión exacta del par (T^{p-1}, T^p) :

$$0 \rightarrow T^{p-1} \rightarrow T^p \rightarrow T^p/T^{p-1} \rightarrow 0$$

nos da en homología

$$\dots \xrightarrow{\partial} H_{p+q}(T^{p-1}) \rightarrow H_{p+q}(T^p) \rightarrow H_{p+q}(T^p/T^{p-1}) \xrightarrow{\partial} H_{p+q-1}(T^{p-1}) \rightarrow \dots$$

y llamando $D_{p,q} = H_{p+q}(T^p)$; $E_{p,q} = H_{p+q}(T^p/T^{p-1})$ obtenemos un par exacto bigraduado donde $D = \bigoplus_{p,q} D_{p,q}$ y $E = \bigoplus_{p,q} E_{p,q}$



son bigraduados y los bigrados de las aplicaciones vienen dados por:

$$\begin{aligned} i_{p,q} : D_{p,q} &\longrightarrow D_{p+1, q-1} \\ j_{p,q} : D_{p,q} &\longrightarrow E_{p,q} \\ k_{p,q} : E_{p,q} &\longrightarrow D_{p-1, q} \end{aligned}$$

y la diferencial

$$d = jk : E_{p,q} \longrightarrow E_{p-1, q}$$

En este par exacto, es fácil demostrar que:

Proposición IV.2.1

$E_{q,p}^r$ es isomorfo al grupo cociente:

$$\frac{\text{Im} [H_{p+q}(T^p/T^{p-r}) \longrightarrow H_{p+q}(T^p/T^{p-1})]}{\text{Im} [H_{p+q+1}(T^{p+r-1}/T^p) \xrightarrow{\partial} H_{p+q}(T^p/T^{p-1})]}$$

donde la aplicación ∂ del denominador es el homomorfismo de conexión de la sucesión exacta de homología del triple $(T^{p+r-1}, T^p, T^{p-1})$ y la que aparece en el numerador es una de las aplicaciones de la sucesión exacta de homología del triple (T^p, T^{p-1}, T^{p-r}) .

Definición IV.2.1

$$F_{p,q} = \text{Im} [H_{p+q}(T^p) \longrightarrow H_{p+q}(T)]$$

Definición IV.2.2

$$E_{p,q}^\infty = F_{p,q}/F_{p-1, q+1}$$

Los $F_{p,q}$ forman una filtración de $H_*(T)$ y el $E_{p,q}^\infty$ constituye el grupo graduado asociado.

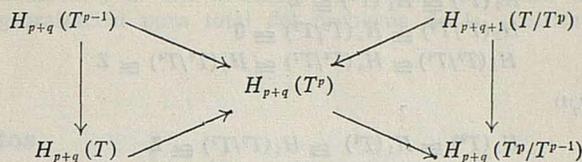
Proposición IV.2.2

$E_{p,q}^\infty$ es isomorfo al grupo cociente:

$$\frac{\text{Im} [H_{p+q}(T^p) \longrightarrow H_{p+q}(T^p/T^{p-1})]}{\text{Im} [H_{p+q+1}(T/T^p) \longrightarrow H_{p+q}(T^p/T^{p-1})]}$$

donde las aplicaciones en cuestión proceden de las sucesiones exactas de homología del par (T^p, T^{p-1}) y del triple (T, T^p, T^{p-1}) respectivamente.

La demostración se sigue del siguiente diagrama:



como caso particular del lema de la mariposa. \square

De estos resultados y de las condiciones de convergencia siguientes:

- 1) $T^p = 0 \quad \forall p < 0$
- 2) $E'_{p,q} = H_{p+q}(T^p/T^{p-1}) = 0 \quad \forall q < 0$
- 3) $T = \bigcup_p T^p$, se deduce que $E'_{p,q} = 0 \quad \forall r$ si $p < 0$ ó $q < 0$.

Proposición IV.2.3

Si se cumplen (1) y (2) entonces $E^r_{p,q} \cong E^{r+1}_{p,q} \quad \forall r > \max(p, q + 1)$.

Teorema IV.2.1

Si se cumplen (1), (2) y (3) y $r > \max(p, q + 1)$, $E^r_{p,q} \cong E^\infty_{p,q}$ Es decir, para cada (p, q) el grupo $E^r_{p,q}$ llega a ser $E^\infty_{p,q}$ tomando r suficientemente grande.

Como $E^\infty_{p,q} \cong F / F_{p-1, q+1}$, si se cumplen (1), (2) y (3) $E^\infty_{p,q} = 0$ si $p < 0$ ó $q < 0$ por tanto la sucesión $H_n(T) = F_{n,0} \supset F_{n-1,1} \supset \dots \supset F_{1,n-1} \supset F_{0,n}$ es finita y los cocientes sucesivos son los grupos $E^\infty_{i,n-i}$: Estas series de composición nos dicen que la sucesión espectral converge a $H_*(T)$.

§ 3. Homología de la fibra F del nudo K asociados a $N_4^{(1)}, N_7^{(1)}, N_7^{(2)}, N_8^{(2)}$

Aplicamos ahora aquí lo expuesto en el párrafo anterior para obtener la homología de la fibra F del fibrado de Milnor en los 4 casos en estudio.

El teorema IV.1.2 nos asegura la existencia de un complejo celular T, de dimensión compleja 3, del mismo tipo de homotopía que la fibra F. Podemos elegir T [16] de modo que la homología de los complejos T^p/T^{p-1} es la siguiente:

$$H_i(T^p/T^{p-1}) \cong \begin{cases} 0 & i \neq p \\ \mathbb{Z} & i = p \end{cases} \quad \text{y} \quad H_i(T^3/T^2) \cong \begin{cases} \mathbb{Z} \oplus \mathbb{Z} & i = 3 \\ 0 & i \neq 3 \end{cases}$$

$i = 0, 1, 2, 4, 5, 6$.

Si aplicamos la teoría general del § 2 tenemos

Teorema IV.3.1

La homología de F viene dada por

$$H_i(F) \cong H_i(T) \cong E^\infty_{i,0} \cong E^2_{i,0}$$

Basta entonces calcular el término $E^2_{i,0}$ para todo i , en los cuatro casos; para ello refinamos un poco más la elección del complejo T, en virtud de [16], tomando:

Para el caso $N_4^{(1)}$

$$\begin{aligned} H_0(T^0) &\cong H_1(T^1) \cong \mathbf{Z} \\ H_2(T^2/T^0) &\cong H_3(T^3/T^3) \cong 0 \\ H_3(T^3/T^1) &\cong H_4(T^4/T^2) \cong H_6(T^6/T^4) \cong \mathbf{Z} \end{aligned}$$

Para el caso $N_7^{(1)}$

$$\begin{aligned} H_0(T^0) &\cong H_1(T^1) \cong H_5(T^5/T^3) \cong \mathbf{Z} \\ H_2(T^2/T^0) &\cong H_4(T^4/T^2) \cong H_6(T^6/T^4) \cong 0 \\ H_3(T^3/T^1) &\cong \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z} \end{aligned}$$

Para el caso $N_7^{(2)}$

$$\begin{aligned} H_0(T^0) &\cong H_1(T^1) \cong \mathbf{Z} \\ H_3(T^3/T^1) &\cong \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z} \text{ los demás cero} \end{aligned}$$

y finalmente para el $N_8^{(2)}$

$$\begin{aligned} H_0(T^0) &\cong H_1(T^1) \cong H_4(T^4/T^2) \cong H_6(T^6/T^4) \cong \mathbf{Z} \\ H_2(T^2/T^0) &\cong H_5(T^5/T^3) \cong 0 \\ H_3(T^3/T^1) &\cong \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z}. \end{aligned}$$

Con estas elecciones, la sucesión espectral nos da:

Teorema IV.3.2

Para los casos $N_4^{(1)}$, $N_7^{(1)}$ y $N_7^{(2)}$, los grupos de homología y cohomología de la fibra F del fibrado de Milnor asociado son:

$$\begin{aligned} \text{i) } H_0(F) &\cong H_3(F) \cong \mathbf{Z} & H_i(F) &\cong 0 & i = 1, 2, 4, 5, 6. \\ \text{ii) } H^0(F) &\cong H^3(F) \cong \mathbf{Z} & H^i(F) &\cong 0 & i = 1, 2, 4, 5, 6. \end{aligned}$$

Y para el $N_8^{(2)}$

$$\begin{aligned} \text{i) } H_0(F) &\cong \mathbf{Z} & H_3(F) &\cong \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z} & H_i(F) &\cong 0 & i = 1, 2, 4, 5, 6. \\ \text{ii) } H^0(F) &\cong \mathbf{Z} & H^3(F) &\cong \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z} & H^i(F) &\cong 0 & i = 1, 2, 4, 5, 6. \end{aligned}$$

Ahora ya, la sucesión exacta del par (\bar{F}, K) junto con el teorema de dualidad de Lefschetz y teniendo en cuenta que F y \bar{F} son del mismo tipo de homotopía nos dice:

Teorema IV.3.3

Para las singularidades de los tipos $N_4^{(1)}$, $N_7^{(1)}$, $N_7^{(2)}$ y $N_8^{(2)}$, los grupos de homología del nudo K son:

$$\begin{aligned} N_4^{(1)} \text{ y } N_7^{(2)} : H_i(K) &\cong \mathbf{Z} & i = 0, 2, 3, 5 & H_1(K) &\cong H_4(K) &\cong 0 \\ N_7^{(2)} : H_0(K) &\cong H_5(K) &\cong \mathbf{Z} & H_i(K) &\cong 0 & i = 1, 2, 3, 4 \\ N_8^{(2)} : H_0(K) &\cong H_5(K) &\cong \mathbf{Z}; & H_1(K) &\cong H_4(K) &\cong 0; & H_2(K) &\cong H_3(K) &\cong \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z} \end{aligned}$$

Para terminar nos permitimos afirmar, a modo de conjetura, que el procedimiento de la sucesión espectral aquí introducido es, el más idóneo para generalizar el refinamiento homológico de la clasificación analítica de Herzberg de las singularidades aisladas de rango cero, de las hipersuperficies de \mathbf{C}^{n+1} para $n \geq 3$, y ello por dos razones: la primera debida a la extraordinaria complejidad y laboriosidad que los cálculos del método generalizado del de Mumford exigen; y la segunda porque pone de manifiesto

la relación de filtración entre el método topológico-diferencial de Milnor y el algebraico-homológico de Mumford, y de ello la mayor posibilidad de obtener mediante este procedimiento la algebraización pura total del problema de la clasificación de singularidades.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, bajo la dirección del Catedrático de la misma don J. L. Viviente Mateu al que quiero expresar aquí mi más sincero agradecimiento por su continua orientación, ayuda y aportaciones que han hecho posible la realización del mismo.

También quiero hacer constar mi reconocimiento a todos los demás profesores y compañeros que han contribuido, aún sin darse cuenta, a mi formación.

BIBLIOGRAFIA

- [1] BRIESCORN: *Beispiele zur Differential topolgy von singularitaten*. Invent. Math. 2, (1966), 1-14.
- [2] A. DOLD: *Lectures on Algebraic Topology*. Springer-Verlag, 1972.
- [3] M. GREENBERG: *Lectures on Algebraic Topology*. W. A. Benjamín, 1967.
- [4] J. HERSBERG: *Clasificación de isolated double points of rank zero on primals in S_n* . J. London Math. Soc. (32), abril (1957), págs. 198-203.
- [5] F. HIRZEBRUCH: *Singularities and exotique spheres*. Sem. Bourbaki, 1966/67. Exp. 314.
- [6] F. HIRZEBRUCH, W. P., NEWMANN and S. S. KOH: *Differentiable manifolds and quadratic forms*. (1971), Marcel Dekker (4).
- [7] S. LANG: *Differential manifolds* John Wiley, 1962.
- [8] J. MILNOR: *Differentiable manifolds which are homotopy spheres*. (Mimeographed) Princenton, 1959.
- [9] J. MILNOR: *Singular points of complex hipersurfaces*. Ann. Math. Studies núm. 61. Princenton Univ. Press, 1968.
- [10] D. MUMFORD: *The topology of normal singularities of an algebraic surface and a criterion for simplicity*. N. 9 Publ. Math. I. H. E. S., 1961. París.
- [11] D. G. NORTHCOTT: *On the algebraic foundations of the Theory of Local Dilatations*. Proc. London Math. Soc. (3), 6 (1956).
- [12] J. G. SEMPLE and KIRBY: *Local dilatation*. J. London Math. Soc. 30 (1955), pág. 417-22.
- [13] SMALE: *On the structure of manifolds*. Am. J. of Math. 84 (1962), pág. 287-300.
- [14] SMALE: *On the Structure of 5-manifolds*. Ann. of Math. 75 (1962), págs. 38-40.
- [15] E. SPANIER: *Algebraic Topology*. McGraw-Hill series in higher mathematics.
- [16] J. L. VIVIENTE: En preparación.
- [17] O. ZARISKY: *Studies in equisingularity*.
 - I. *Equivalent singularities of plane algebraid curves*. Ann. J. Math. 87 (1965), pág. 507-536.
 - II. *Equisingularity in codimension 1 (and characteristic zero)*. Ann. J. Math. 87 (1965), págs. 972-1006.
 - III. *Saturation of local rings and equisingularity*. Amer. J. Math. 90 (1968, páginas 961-1023.

ON THE THEORY OF FITTING CLASSES OF FINITE π -SOLVABLE GROUPS

by

J. R. MARTÍNEZ VERDUCH

Departamento de Algebra y Fundamentos. Facultad de Ciencias
Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

In the present paper we define and study some Fitting classes which allow us to present the fundamental aspects of a Theory of Fitting classes of finite π -solvable groups, which includes that known for solvable groups. On account of the «dual» character of this Theory with respect to the Theory of Formations, we have called these classes « π -saturated». Defining such classes and characterising them according to the operation—the product of Fitting classes—, in the third paragraph we obtain the most important result, which is the proof that each of the π -solvable groups possesses a single conjugated class of F-injectors for any π -saturated Fitting class F. The article is concluded by a new characterization of such classes across the injectors.

I. Observations and Preliminaries

We denote by π a set of prime numbers, and by π' the set of prime numbers not included in π . A positive integer «n» is called a π -number if the only prime divisors of «n» belong to π . A group G is called π -group if |G| is a π -number. All groups considered belong to the class of π -solvable groups. By the statement «X is a class of groups», we understand a subclass of π -solvable groups which contains all isomorphic copies of its members and the trivial group. In particular, we denote the class of π' -groups by $U_{\pi'}$.

A class of groups F is said to be a Fitting class if

$$N \trianglelefteq G \in F \Rightarrow N \in F$$

and

$$G = N_1 N_2 \trianglelefteq N_1, N_2 \in F \Rightarrow G \in F.$$

It follows that if F is a Fitting class, each group G possesses a single maximal normal F-subgroup, called the F-radical of G, and which is denoted by G_F . Each subnormal F-subgroup of G, is contained in G_F and verifies $N_F = N \cap G_F$ for all subnormal subgroup N of G.

Let H and K are Fitting classes, the product of the classes $H \cdot K = \{G/G/G_H \in K\}$ is also Fitting class and such operation is associative.

Let F be a Fitting class. A subgroup V of G is an F-injector of G if $V \cap N$ is F-maximal in N (that is, $V \cap N$ is a maximal F-subgroup of N) for each subnormal subgroup N of G. In particular, each F-injector V of G belongs to the Fitting class F and contains G_F .

Let $K \trianglelefteq H \leq G$ be. A subgroup V of G is said that «covers» H/K if $H \leq K \cdot V$, and that «avoids» it if $V \cap H \leq K$.

For any group G , $O_\pi(G)$ represents the smallest normal subgroup N of G such that G/N is a π -group.

The rest of the notation we have employed is standard in the Theory of Finite Groups.

II. π -saturated Fitting classes

(2.1) *Definition.* We say that a Fitting class F is π -saturated if it verifies $G \in F$ whenever $O_{\pi'}(G) \in F$.

(Note that if π is the set of all prime numbers, the concept of the π -solvable group coincides with that of the solvable, in the same way as the π -saturated Fitting class does with the Fitting class).

(2.2) *Lemma.* Let F be a Fitting class. Then, the following propositions are equivalent.

a) F is π -saturated.

b) $F = F \cdot U_\pi$.

Proof. a) \Rightarrow b). If $G \in F \cdot U_\pi$, then $O_{\pi'}(G) \leq G_\pi$ and according to a) $G \in F$. The other content is trivial.

b) \Rightarrow a). If G is such that $O_{\pi'}(G) \in F$, then $O_{\pi'}(G) \leq G_\pi$, that is G/G_π is a π' -group and by b) $G \in F$.

The previous result immediately leads to the following consequences.

- 1) The class U_π is the smallest π -saturated Fitting class.
- 2) If H is a π -saturated Fitting class, due to the associativity of the product of Fitting classes, it is also π -saturated $F \cdot H$ for any Fitting class F . ($F \cdot U_\pi$ is the smallest π -saturated Fitting class containing F).
- 3) If F is a π -saturated Fitting class, it is also σ -saturated, where σ represents a set of prime numbers such that $\pi \subseteq \sigma$.

Our most important result is.

(2.3) *Theorem.* Let F be a π -saturated Fitting class. Every group G possesses F -injectors which are of π -index and conjugate in G .

Previous to the proof of this theorem, we'll establish a lemma, concerning the conjugacy of the F -maximal subgroups of a given group.

(2.4) *Lemma.* Let F be a π -saturated Fitting class and G a group. Let N be a normal subgroup of G such that G/N is a π' -group (or a nilpotent π -group). If W is a maximal F -subgroup of N , and V_1, V_2 are maximal F -subgroups of G verifying $W \leq V_1 \cap V_2$, then V_1 and V_2 are conjugate in G .

Proof According to the hypothesis of the lemma $W = V_i \cap N$ $i = 1, 2$ and therefore $V_i \leq N_G(W)$. We can work within the subgroup $N_G(W)$ of G , that is, maintaining the initial notation, we can suppose $W \trianglelefteq G$ so verifying $V_i/W = V_i/V_i \cap N \cong V_i \cdot N/N \leq G/N$ $i = 1, 2$ (I).

CASE I. G/N is a π' -group. From (I) we can assure the existence of Hall's π' -subgroups H_i/W of G/W such that $V_i/W \leq H_i/W$ $i = 1, 2$. Now, as F is π -saturated, $H_i \in F$ $i = 1, 2$ and so $V_i = H_i$ $i = 1, 2$. The result now follows from the conjugacy of the Hall's π' -subgroups of G/W .

CASE II. G/N is a nilpotent π -group. Since N/W is a π -group because F is π -saturated and W is F -maximal in N , G/W is in this case, a solvable group and thus the proof in which this result is found ([2] on page 337) is valid.

We'll continue with the proof of theorem (2.3)

If $|G| = 1$, the theorem is obvious. We'll assume the theorem to be false and consider a counter-example G of the minimal order.

EXISTENCE. We'll distinguish two cases.

CASE I. $O_{\pi'}(G) = G$. In this situation any maximal normal subgroup M of G is of π -index, thus defines a quotient group G/M abelian and a fortiori nilpotent.

Let G_1 be a maximal normal subgroup of G and V_1 an F -injector of G_1 (V_1 is of π -index in G). Let \bar{V}_1 be a maximal F -subgroup of G such that $V_1 \leq \bar{V}_1$. We'll prove that \bar{V}_1 is an F -injector of G if we show that $\bar{V}_1 \cap G_2$ is an F -injector of G_2 for any maximal normal subgroup G_2 of G .

Let V_2 be an F -injector of G_2 and \bar{V}_2 a maximal F -subgroup of G such that $V_2 \leq \bar{V}_2$. From the conjugacy of F -injectors in G_i $i = 1, 2$ and $G_1 \cap G_2$, we may assume $W = V_1 \cap G_1 \cap G_2 = V_2 \cap G_1 \cap G_2$, so $W \leq \bar{V}_1 \cap \bar{V}_2$, and as $G/G_1 \cap G_2$ is a nilpotent π -group, according to (2.4) $\exists x \in G$ such that $\bar{V}_1^x = \bar{V}_2$. This therefore verifies $(\bar{V}_1 \cap G_2)^x = \bar{V}_1^x \cap G_2 = \bar{V}_2 \cap G_2 = V_2$. The conjugacy of F -injectors in G_2 proves that $\bar{V}_1 \cap G_2$ is an F -injector of G_2 .

CASE II. $O_{\pi'}(G) \neq G$. Let N be a maximal normal subgroup of G and K an F -injector of N .

A) There exist a maximal F -subgroup H of G such that $K \leq H$ and $|G:H|$ is a π -number.

Let V be a maximal F -subgroup of G such that $K \leq V$. According to the F -maximality of K in N , $K = N \cap V$ and by the inductive hypothesis $|N:N \cap V| = |N:K|$ is a π -number. If $|G:N|$ is a π -number so is $|G:K|$. In this case it is enough to assume $H = V$. Let us now suppose that $|G:N|$ is a π' -number. Due to the conjugacy of the F -injectors of N , the inner-automorphisms of G , permute the F -injectors of N , so by the Frattini argument

$$G = N \cdot N_G(V \cap N) \tag{2}$$

On the other hand, the fact that $|N:N \cap V|$ is a π -number, implies that $|N:N \cap N_G(V \cap N)|$ is it also, and from (2) we may then assure the existence of a Hall's π' -subgroup $G_{\pi'}$ of G such that $G_{\pi'} \leq N_G(V \cap N)$. We'll now consider the subgroup H of G given by $H = G_{\pi'} \cdot (V \cap N)$. Obviously H is of π -index in G and contains K . Moreover $K \trianglelefteq H$ and H/K is a π' -group, so $H \in \mathcal{F}$. $U_{\pi'} = \mathcal{F}$. Now, let R be an F -subgroup of G such that $H \leq R$. It verifies

$$\begin{aligned} R &= R \cap G = R \cap \{(V \cap N) \cdot G_{\pi'} \cdot N\} = R \cap H \cdot N = \\ &= H \cdot (R \cap N) = (V \cap N) \cdot G_{\pi'} \cdot (R \cap N) = (V \cap N) \cdot G_{\pi'} = H \end{aligned}$$

and thus H is a maximal F -subgroup of G as was to be proved.

In order to operate under the hypothesis $O_{\pi'}(G) \neq G$, let M be a maximal normal subgroup of G such that G/M is a π' -group. Let V^* be an F -injector of M and \bar{V}^* a maximal F -subgroup of G such that $V^* \leq \bar{V}^*$ and $|G:\bar{V}^*|$ is a π -number.

B) \bar{V}^* is an F -injector of G .

Let H be a maximal normal subgroup of G , I an F -injector of H and \bar{I} a maximal F -subgroup of G such that $I \leq \bar{I}$. By the inductive hypothesis of the conjugacy of F -injectors applied to H and $M \cap H$, we may assume without loss of generality that the subgroups

$$\begin{aligned} L_1 &= V^* \cap M \cap H = \bar{V}^* \cap M \cap H = V^* \cap H \quad \text{and} \\ L_2 &= I \cap M \cap H = \bar{I} \cap M \cap H = I \cap M \end{aligned}$$

coincide. We can say that $L = L_1 = L_2$. The possible indices of H in G oblige us once again to distinguish two possibilities.

If G/H is a π' -group, $G/M \cap H$ is also, and since $L \leq \bar{V}^* \bar{I}$ and L is a maximal F -subgroup in $M \cap H$ (L is an F -injector of $M \cap H$) we conclude from lemma (2.4) that \bar{V}^* and \bar{I} are conjugated in G . The hypothesis of the conjugacy of the F -injectors of H , shows that $\bar{V}^* \cap H$ is an F -injector of H .

If G/H is a π -group, then $G = M \cdot \bar{V}^* = M \cdot H$. Consequently $M/M \cap H$ is a π -group and $H/M \cap H$ a π' -group. Further $|H : \bar{V}^* \cap H|$ is a π -number hence $H = (M \cap H) \cdot (\bar{V}^* \cap H)$, where trivially $M \cap H \trianglelefteq H$ and $\bar{V}^* \cap H$ is an F -subgroup of H verifying that $(\bar{V}^* \cap H) \cap (M \cap H) = L$ is an F -injector of $M \cap H$. We can therefore assert that $\bar{V}^* \cap H$ is an F -injector of H . In fact, let V be an F -subgroup of G such that $\bar{V}^* \cap H \leq V \leq H$. According to Dedekind's identity

$$\begin{aligned} V = V \cap H &= V \cap \{(M \cap H) \cdot (\bar{V}^* \cap H)\} = (M \cap H \cap V) \cdot (\bar{V}^* \cap H) = \\ &= (M \cap H \cap \bar{V}^*) \cdot (H \cap \bar{V}^*) = \bar{V}^* \cap H \end{aligned}$$

so $\bar{V}^* \cap H$ is a maximal F -subgroup of H . By lemma (2.4) and the previous results, I and $\bar{V}^* \cap H$ must be conjugate in H as we intended to prove.

CONJUGACY. Let V_1 and V_2 be F -injectors of G and G^* be a maximal normal subgroup of G . Since $V_1 \cap G^*$ and $V_2 \cap G^*$ are F -injectors of G^* , according to the inductive hypothesis we assure that $\exists x \in G^*$ such that $V_1^x \cap G^* = V_2 \cap G^* = W$. Therefore V_1^x and V_2 are maximal F -subgroup in G such that $W \leq V_1^x \cap V_2$, being W an F -injector of G^* . Thus the hypothesis of lemma (2.4) are verified, allowing us to conclude that V_1^x and V_2 (and therefore V_1 and V_2) are conjugate in G .

III. Characterisation and chief properties of injectors in finite π -solvable groups

In the whole of this section we'll denote a π -saturated Fitting class by F .

(3.1) *Lemma.* Let G be a group and $N \trianglelefteq G$ such that G/N is a π' -group or a nilpotent group. If a maximal F -subgroup V of G , contains an F -injector W of N , then V is an F -injector of G .

Proof It is sufficient to consider the F -injector I of G , where $W = I \cap N = V \cap N$, then since $W \leq I \cap V$ and according to lemma (2.4) I and V are conjugated in G .

(3.2) *Lemma.* Let $\{1\} = G_0 \trianglelefteq G_1 \trianglelefteq \dots \trianglelefteq G_n = G$ be a series of a group G such that each of the groups G_{i+1}/G_i $i = 0, \dots, n-1$ is a π' -group or a nilpotent group. V is an F -injector of G if and only if, for $1 \leq i \leq n$ $V \cap G_i$ is a maximal F -subgroup of G_i .

Proof The main implication follows from the definition of F -injector and the reciprocal one, by using the result (3.1) a finite number of times depends on the trivial fact of being $\{1\}$ an F -injector of $G_0 = \{1\}$.

(3.3) *Theorem.* Let V be an F -injector of a group G . If $V \leq H \leq G$, V is also an F -injector of H (cf. [2] on page 338).

Proof Let $\{1\} = G_0 \trianglelefteq G_1 \trianglelefteq \dots \trianglelefteq G_n = G$ be a series of G verifying the hypothesis of

lemma (3.2). We'll consider the series of $H \ 1 = H_0 \trianglelefteq H_1 \trianglelefteq H_2 \trianglelefteq \dots \trianglelefteq H_n = H$, defined by $H_i = G_i \cap H \ i = 1 \dots n$. As $H_{i+1}/H_i \cong (G_{i+1} \cap H) \cdot G_i/G_i \trianglelefteq G_{i+1}/G_i$ and the classes of π -(π')-groups and that of nilpotent groups are S-closed, the series of H thus obtained verifies the same hypothesis assumed for the series of G . Furthermore, since $H_i \cap V = G_i \cap V$ is a maximal F-subgroup of G_i , $V \cap H_i$ must be a maximal F-subgroup of $H_i \ i = 1 \dots n$, hence by lemma (3.2) V is an F-injector of H .

(3.4) *Lemma.* Let G be a group, $M \trianglelefteq G$ and V be an F-subgroup of G such that $M \cap V$ is an F-injector of M and $G = M \cdot V$. Then, V is an F-injector of G . (cf. [1] on page 150).

Proof As G is π -solvable, we can refine the series $1 \trianglelefteq M \trianglelefteq G$, until we obtain another one $1 = G_0 \trianglelefteq G_1 \trianglelefteq \dots \trianglelefteq G_n = G$ which verifies the hypothesis of lemma (3.2). Let $m \in \mathbb{N} \ (m \leq n)$ be such that $G_m = M$. Since we have assumed that $V \cap M$ is an F-injector of M , $G_i \cap V$ must be a maximal F-subgroup of $G_i \ 0 \leq i \leq m$. Now, we'll prove that for the remaining values of « i », the previous result follows being valid, hence the lemma remains proved. Let i be such that $m < i \leq n$ and U_i an F-subgroup of G_i such that $V \cap G_i \trianglelefteq U_i$. Since by hypothesis $G = M \cdot V$, it follows that $G_i = M(G_i \cap V)$ and $U_i = (M \cap U_i) \cdot (G_i \cap V)$. On the other hand, the F-maximality of $M \cap V$ implies that $V \cap M = M \cap U_i$ so $U_i = (M \cap U_i) \cdot (G_i \cap V) = (M \cap V) \cdot (G_i \cap V) = G_i \cap V$.

(3.5) *Lemma.* Let G be a group, $H \trianglelefteq G$ and V be an F-injector of G . All F-injectors of H are of the form $V \cap H$, and furthermore $G = H \cdot N_G(V \cap H)$.

Proof According to the definition, $V \cap H$ is an F-injector of H , and according to their conjugacy, all F-injectors of H are of this form. For any element x of G , $V \cap H$ and $(V \cap H)^x$ are conjugate in H , therefore exist $h \in H$ such that $x \cdot h \in N_G(V \cap H)$, that is $x \in H \cdot N_G(V \cap H)$.

(3.6) *Lemma.* Let G be a group and $N \trianglelefteq G$. Each F-injector V of N , is a pronormal subgroup in G .

Proof For all $g \in G$, V and V^g are F-injectors of N , so according to (3.3), they are also F-injectors of $\langle V, V^g \rangle$. The conjugacy of F-injectors in $\langle V, V^g \rangle$ completes the proof.

(3.7) *Lemma.* Let V be an F-injector of a group G . Then, V covers or avoids each chief factor of G .

Proof Let H/K be a chief factor of G . If $|H/K| = p^{\alpha} \ (p \in \pi)$ then H/K is an abelian group, K . $(V \cap H)$ is normal in H , so by the lemma (3.5), it is also normal in G . Then necessarily K , $(V \cap H) = H$ or $V \cap H \leq K$. If H/K is a π' -group, V covers H/K as being F π -saturated there exist $G_{\pi} \in \text{Hall}'_{\pi}(G)$, such that $G_{\pi} \leq V$.

IV. The class F^{π} . π -saturation across injectors

Let X and Y be two classes of groups. If we impose the condition that every group of class Y should possess X -injectors, it is easy to show that class X must necessarily be a Fitting class.

Taking as Y , the class of π -solvable groups, is it possible to find an additional condition to the one of the existence of X -injectors, for all group G , which allows us to discover (and characterise) the state of π -saturation of class X ?

As we prove below, the answer is affirmative; the fundamental theorem is orientated in this sense, since, as we have proved in it the injectors are of π -index in G , in other words, every injector of G contains a Hall π' -subgroup of G .

In the following F denotes a Fitting class with respect to which, every π -solvable group possesses a single conjugated class of F-injectors.

Given a set of prime numbers σ such that $\sigma \subseteq \pi$, it defines the class F^{σ} (cf. [4] on page 104) as follows.

(4.1) *Definition*

$$F^\sigma = \{ G \mid \exists G_\sigma \in \text{Hall}_\sigma(G) \text{ such that } G_\sigma \leq V \}$$

where we have denoted by V an F -injector of π -solvable group G .

We could define the class $F^{\sigma'}$ similarly.

Consequences of the definition

- a) $F = F^\sigma \cap F^{\sigma'}$.
- b) If $V \leq H \leq G \in F^\sigma$ and V is an F -injector of G , then $H \in F^\sigma$.
- c) $F = F^\sigma \cdot U_{\sigma'}$.

(4.2) *Lemma.* The following statements are equivalent.

- i) For every π -solvable group G , the F -injectors of G are of π -index in G .
- ii) $F = F^\pi$.
- iii) $F = F \cdot U_\pi$ ($\Leftrightarrow F$ is π -saturated).
- iv) F^π is the class of all π -solvable groups.

Poof i) \Leftrightarrow iv) trivially.

i) \Rightarrow ii) Always verify $F \subseteq F^\pi$. Let $G \in F^\pi$ be. An F -injector V of G contains a Hall π -subgroup of G , so from i), and from the conjugacy of the F -injectors, $G = V \in F$.

ii) \Rightarrow iii) $F = F^\pi = F \cdot U_\pi$.

iii) \Rightarrow i) By the fundamental theorem.

Therefore, the π -saturated Fitting classes remain characterised as the classes X with respect to which every π -solvable group possesses X -injectors conjugate and of π -index.

REFERENCES

- [1] DARK, R.: *Mat. Z.* 127, 145 (1972).
- [2] FISCHER, B., GASCHÜTZ, W., HARTLEY, B.: *Mat. Z.* 102, 337 (1967).
- [3] HARTLEY, B.: *Proc. London Math. Soc.*, III. Ser. 19, 193 (1969).
- [4] LOCKETT, P.: *Math. Z.* 131, 103 (1973).

A LAGRANGIAN APPROACH TO THE K-S THEORY

by

M. CALVO

Departamento de Física de la Tierra y del Cosmos.
Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

Transformations which increase the number of variables are considered establishing the relation between the lagrangian formalism in the two sets of variables. This result is applied to obtain the K-S theory

1. Introduction

The use of certain sets of redundant variables to describe some problems of Celestial Mechanics permits to formulate them by means differential equations well suited for numerical integration or the application of perturbation theories. For instance, Broucke et al (1973) have employed four variables in the Kepler's perturbed problem: two of them determining the orientation of the osculating plane of motion the other two the position in this plane. Scheifele (1970) has proposed several canonical sets of redundant variables applying them to the problem of satellite. Another very important set of variables is provided by the Kustaanheimo-Stiefel transformation, Kepler's problem formulated in the K-S variable with a suitable time is governed by the differential equations of a four dimensional harmonic oscillator.

In this paper transformations which increase the number of variables are considered, establishing the relation between the Lagrange equations in the two sets of variables. Taking into account these results the differential equations of Kepler's perturbed problem in the K-S variables are obtained in a straightforward manner.

2. Transformations increasing the number of variables

Let x_1, x_2, \dots, x_n be the independent coordinates of a dynamical system whose lagrangian function is $L(x_1', x_2', \dots, x_n', x_1, x_2, \dots, x_n)$, where x_α' is the derivative of x_α with respect to the independent variable s . The corresponding differential equations are

$$[L]_{x_\alpha} = \frac{d}{ds} \left(\frac{\partial L}{\partial x_\alpha'} \right) - \frac{\partial L}{\partial x_\alpha} = 0 \quad (1)$$
$$\alpha = 1, 2, \dots, n$$

Let us consider a transformation

$$x_\alpha = f_\alpha(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_m) \quad m \geq n \quad (2)$$

$$\alpha = 1, 2, \dots, n$$

from the m -dimensional variable \bar{x} into the n -dimensional variable x . Further the jacobian matrix of (2) is assumed of rank n .

We define the function $\bar{L}(\bar{x}', \bar{x})$ by

$$\bar{L}(\bar{x}', \bar{x}) = L\left(\frac{d}{ds}f(\bar{x}), f(\bar{x})\right) \quad (3)$$

this means that \bar{L} comes from substituting (2) into the function L . Lagrange equations corresponding to \bar{L} are

$$[\bar{L}]_{\bar{x}_i} = \frac{d}{ds} \left(\frac{\partial \bar{L}}{\partial \bar{x}'_i} \right) - \frac{\partial \bar{L}}{\partial \bar{x}_i} = 0 \quad (4)$$

$$i = 1, 2, \dots, m$$

(in the following Greek indices will take values between 1 and n while latin indices will run from 1 to m).

Now let us prove that if $\bar{x}(s)$ is a solution of equation (4), its image by (2) is a solution of equations (1). Before proceeding it is convenient to introduce the following summation convention: whenever we have a term with repeated indices the term is to be summed over the entire range of each repeated index. Now from the rules of partial derivation we have

$$\frac{\partial \bar{L}}{\partial \bar{x}_i} = \frac{\partial L}{\partial x'_\alpha} \frac{\partial x'_\alpha}{\partial \bar{x}_i} + \frac{\partial L}{\partial x_\alpha} \frac{\partial x_\alpha}{\partial \bar{x}_i} \quad (5)$$

and by using

$$x'_\alpha = \frac{\partial f}{\partial \bar{x}_k} \bar{x}'_k \quad (6)$$

equation (5) can be written

$$\frac{\partial \bar{L}}{\partial \bar{x}_i} = \frac{\partial L}{\partial x'_\alpha} \frac{\partial^2 f_\alpha}{\partial \bar{x}_i \partial \bar{x}_k} \bar{x}'_k + \frac{\partial L}{\partial x_\alpha} \frac{\partial f_\alpha}{\partial \bar{x}_i} \quad (7)$$

On the other hand, taking into account (6)

$$\frac{\partial \bar{L}}{\partial \bar{x}_i} = \frac{\partial L}{\partial x'_\alpha} \frac{\partial x'_\alpha}{\partial \bar{x}'_i} = \frac{\partial L}{\partial x'_\alpha} \frac{\partial f_\alpha}{\partial \bar{x}_i}$$

therefore

$$\frac{d}{ds} \left(\frac{\partial \bar{L}}{\partial \bar{x}'_i} \right) = \frac{d}{ds} \left(\frac{\partial L}{\partial x'_\alpha} \right) \frac{\partial f_\alpha}{\partial \bar{x}_i} + \frac{\partial L}{\partial \bar{x}'_\alpha} \frac{\partial^2 f_\alpha}{\partial \bar{x}_k \partial \bar{x}_i} \bar{x}'_k \quad (8)$$

Inserting (5) and (8) into the lagrangian derivative $[\bar{L}]_{\bar{x}_i}$ we get

$$[\bar{L}]_{\bar{x}_i} = \frac{d}{ds} \left(\frac{\partial \bar{L}}{\partial \bar{x}'_i} \right) - \frac{\partial \bar{L}}{\partial \bar{x}_i} = \left[\frac{d}{ds} \left(\frac{\partial L}{\partial x'_\alpha} \right) - \frac{\partial L}{\partial x_\alpha} \right] \frac{\partial f_\alpha}{\partial \bar{x}_i} = [L]_{x_\alpha} \frac{\partial f_\alpha}{\partial \bar{x}_i}$$

this means that the lagrangian derivative of \bar{L} along any path $\bar{x}(s)$ is related with the lagrangian derivative of L along $x(s) = f(\bar{x}(s))$ by.

$$[\bar{L}]_{\bar{x}_i} = [L]_{x_\alpha} \frac{\partial f_\alpha}{\partial \bar{x}_i}$$

Then, if $\bar{x}(s)$ satisfies (4) the left hand sides of (9) vanish and consequently we have an homogeneous linear system with m equations and n unknowns $[L]_{x_\alpha}$ whose matrix coefficients has rank n , therefore along $x(s) = f(\bar{x}(s))$ we have

$$[L]_{x_\alpha} = 0$$

which proof our statement.

3. Application to the K-S theory

To establish the K-S theory it is necessary to make a transformation increasing the number of variables and to introduce a fictitious time; let us begin with the latter.

The lagrangian function of Klepler perturbed problem is

$$L^* = (1/2) (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) + K^2/r - V \quad (10)$$

where

$V = V(x_1, x_2, x_3)$ is the perturbing potential

K : the Gauss constant of gravitation

$r = (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2)^{1/2}$

$$\dot{x}_\alpha = dx_\alpha/dt$$

Let s be the new fictitious time defined by

$$ds = (1/r) dt \quad (11)$$

The lagrangian function (10) is referred to the time t ; in order to obtain the lagrangian in the case of s as independent variable, we note that the hamiltonian corresponding to (10) is

$$H^* = \frac{1}{2} (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) - K^2/r + V \quad (12)$$

where $\dot{p}_\alpha = \dot{x}_\alpha$ are the momenta. The canonical differential equations are

$$\frac{d p_\alpha}{dt} = - \frac{\partial H^*}{\partial q_\alpha} \quad \frac{d q_\alpha}{dt} = \frac{\partial H^*}{\partial p_\alpha} \quad (13)$$

Now one can introduce the new independent variable s in the hamiltonian (13) taking into account the following property (Wintner, p. 127):

If $x(t), p(t)$ is solution of (13) which have a fixed energy constant, h , that is $H^* = h$, then $x(t(s)), p(t(s))$ is solution of a canonical system

$$\frac{d p_\alpha}{ds} = - \frac{\partial H}{\partial q_\alpha} \quad \frac{d q_\alpha}{ds} = \frac{\partial H}{\partial p_\alpha} \quad (14)$$

where the hamiltonian H is given by

$$H = r(H^* - h) = \frac{1}{2} r (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) - K^2 + rV - rh \quad (15)$$

and satisfies the invariant relation $H = 0$. Conversely to every solution of (15) with $H = 0$ belongs a solution of (13) with energy $h = H^*$.

Denoting with prime derivatives with respect to s , the lagrangian L corresponding to (15) is

$$L = -H + p_1 x'_1 + p_2 x'_2 + p_3 x'_3 = \quad (16)$$

$$= \frac{1}{2} r^{-1} (x'^2_1 + x'^2_2 + x'^2_3) + hr - rV + K^2$$

Let us recall that the K - S transformation is defined by

$$x = S(\bar{x})\bar{x} \quad (17)$$

where

$$x = (x_1, x_2, x_3)^T \quad \bar{x} = (\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \bar{x}_4)^T$$

$$S(\bar{x}) = \begin{pmatrix} \bar{x}_1 & -\bar{x}_2 & -\bar{x}_3 & \bar{x}_4 \\ \bar{x}_2 & \bar{x}_1 & -\bar{x}_4 & -\bar{x}_3 \\ \bar{x}_3 & \bar{x}_4 & \bar{x}_1 & \bar{x}_2 \\ \bar{x}_4 & -\bar{x}_3 & \bar{x}_2 & -\bar{x}_1 \end{pmatrix} \quad (18)$$

Transformation (17) is of type (2), with $m = 4$ and $n = 3$, also its jacobian matrix has rank 3. Now it is our aim to substitute (17) in (16); in order to do that we note that matrix S satisfies

$$S(\bar{x}) S^T(\bar{x}) = S^T(\bar{x}) S(\bar{x}) = |\bar{x}|^2 E$$

(E is the four order unit matrix). From this it follows

$$r = |x| = [x \cdot x]^{1/2} = [S\bar{x} \cdot S\bar{x}]^{1/2}$$

$$= [\bar{x} \cdot S^T S\bar{x}]^{1/2} = |\bar{x}|^2 \quad (19)$$

On the other and the velocity vector is

$$x' = S(\bar{x})\bar{x}' + S(\bar{x})\bar{x}'' = S(\bar{x}')\bar{x} + S(\bar{x})\bar{x}'' \quad (20)$$

at this stage we make the assumption that \bar{x} and \bar{x}' satisfy the relation

$$\bar{x}_4 \bar{x}'_1 - \bar{x}_3 \bar{x}'_2 + \bar{x}_2 \bar{x}'_3 - \bar{x}_1 \bar{x}'_4 = 0 \quad (21)$$

then

$$S(\bar{x}')\bar{x} = S(\bar{x})\bar{x}'$$

and (20) can be written

$$x' = 2S(\bar{x})\bar{x}'$$

and therefore

$$|x'|^2 = x' \cdot x' = 4[S(\bar{x}) \cdot \bar{x}'] \cdot [S(\bar{x})\bar{x}'] =$$

$$= 4|\bar{x}|^2 |\bar{x}'|^2 = 4r|\bar{x}'|^2$$

According to (19) and (22), lagrangian function (16), disregarding the constant K becomes

$$L = 2|\bar{x}'|^2 + h|\bar{x}|^2 - |\bar{x}|^2 V(x(\bar{x})) \quad (23)$$

This is the lagrangian of a four harmonic oscillator with frequency $(-h/2)^{1/2}$ and the corresponding equations are

$$\bar{x}'' - (h/2)\bar{x} = -(1/4) \frac{\partial}{\partial x} [|\bar{x}|^2 V]$$

which agree with those in the K - S theory.

Acknowledgement

The author thanks Prof. E. Stiefel for his valuable suggestions.

REFERENCES

- BROUCKE, R. et al.: *Astron. and Astroph.* 13, 3 (1973).
STIEFEL, E. and SCHEIFELE, G.: *Linear and Regular Celestial Mechanics*. Springer Verlag (1971).
SCHEIFELE, G.: *Cel Mech*, 2, p. 296-310 (1970).
WINTNER, A.: *The Analytical Foundations of Celestial Mechanics*. Princeton (1947).

APLICACION DE LA F. D. T. A LA DETERMINACION DE LA CALIDAD DE IMAGENES FOTOGRAFICAS: 1) MEDIDA DE LA F. D. T. EN SISTEMAS OPTICO - FOTOGRAFICOS

P O R

J. R. DE F. MONEO y J. J. BARANDALLA

Departamento de Optica. Universidad de Barcelona (España)

Abstract

The conditions for the validity of the Optical Transfer Function (OTF) in a photographic process are studied with special attention to positives. A criterium is established to choose the best emulsion and the optimal working conditions. Several practical procedures are presented for the measurement of the OTF in an «optical system —negative—positive» sequence. Among other results, when the image of a slit is analyzed by the scanning method, we find an apparent narrowing of the slit.

Introducción

La Función de Transmisión como se sabe, es una función compleja cuyo módulo es la relación de contraste entre la imagen y el objeto, para cada frecuencia espacial. El poder separador del instrumento se obtiene para la frecuencia correspondiente al contraste nulo. La fase mide el desplazamiento de las frecuencias espaciales de la imagen con respecto a las del objeto.

A pesar de haber transcurrido dos décadas desde la introducción de la F. D. T., existen serios problemas en su aplicación derivados todos ellos de las condiciones y método de medición empleados.

Hasta tal punto llega la dispersión de datos obtenida que en un congreso, celebrado en Londres en 1966, de la Sociedad de Fotogrametría se pretendió sentar las bases para el tarado de montajes y método de medida.

Como consecuencia de esto, el Instituto Sira distribuyó un juego de lentes, a través de unos 30 laboratorios especializados extendidos por todo el mundo, con el fin de que se midieran sus respectivas funciones de transmisión. Las características de estas lentes pueden apreciarse en la Tabla 1.

<i>Lente</i>	<i>Focal</i>	<i>Apertura</i>	<i>Frec. corte 1/mm</i>	<i>Semi-campo</i>	<i>Rango espectral</i>
PLANO-CONVEX :	50	f/4 a f/11	100	6°	Monocrom.
PLANO-CONVEX .	8	f/2,8 a f/8	400	0°	Monocrom.
DOBLETE	200	f/4 a f/11	100	3°	Blanca
PETZVAL	50	f/1,6 a f/8	400	6°	Blanca
TOPOGON	150	f/15	100	40°	Blanca

TABLA 1

y los resultados obtenidos, daban una dispersión en contrastes, de 0,1 aproximadamente, incluso para contrastes bajos y para todas las frecuencias.

Posteriormente, el Servicio Británico de Medidas, puso en circulación en 1970, unas normas encaminadas a unificar en lo posible, la dispersión de medidas en los laboratorios.

A pesar de todos estos inconvenientes, la utilidad de la F. D. T. en la medida de características de instrumentos ópticos ha sido ampliamente confirmada por la experiencia.

Por otra parte, y estando encaminado este trabajo hacia imágenes fotográficas debemos realizar el estudio con el sistema completo LENTE-PLACA.

El problema que aquí se presenta es el de no linealidad de la película, debido como se sabe a varias razones, pero fundamentalmente al funcionamiento logarítmico del ennegrecimiento y al efecto de adyacencia del revelador.

En cuanto a la aplicación de la Transformada de Fourier a receptores fotográficos, ésta llegó a partir de los estudios de Selwyn²⁾ sobre poder resolutivo en 1948, aunque la aplicación directa de la F. D. T. tuvo lugar mucho más tarde, prácticamente durante la década de los 60.

Algunas técnicas existentes para la medida de la F.D.T. en fotografía³

Independientemente del sistema óptico, formador de la imagen en la placa fotográfica (independientemente, porque el resultado total será el producto de ambos procesos), se considera la película con un sistema que ensancha la imagen de un punto luminoso. El proceso se desdobra en dos fases:

- 1.º Formación de la imagen latente en la gelatina y difusión de la luz por ésta.
- 2.º Fase de revelado.

Distinguiremos dos conceptos: exposición teórica y exposición efectiva, para diferenciar entre la iluminación teórica que debe llegar a la placa y la iluminación real, menor que aquélla, debido a la difusión en la gelatina. Una representación gráfica del fenómeno puede ser la siguiente:



Parte matemática de la primera fase:

La imagen que se ha de formar en la placa tiene, antes de incidir en la gelatina, inmediatamente antes, una distribución de luz $i(x, y)$. Y en la gelatina, sería:

$$i(\xi, \eta) \otimes P(\xi, \eta) = e(x, y)$$

es decir que la exposición efectiva $e(x, y)$ será el producto de convolución de la exposición incidente $i(\xi, \eta)$ por la distribución de luz del punto extenso $P(\xi, \eta)$. Obsérvese que el punto extenso, lo es, por haberlo «extendido» la propia gelatina. En forma integral:

$$e(x, y) = \int \int_{-\infty}^{+\infty} i(\xi, \eta) \cdot P(x - \xi, \dots)$$

La distribución en una sola dirección:

$$e(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} i(\xi) h(x - \xi) d\xi = i \otimes h$$

donde $h(\xi)$ es la función «línea extensa». Y claro está,

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(x, y) dy$$

Obsérvese asimismo que para aplicar la transformación de Fourier se requiere que el proceso sea LINEAL y para ello han de cumplirse dos postulados:

- 1.º el de superposición
- 2.º que el proceso sea estacionario⁽¹⁾.

En el proceso fotográfico se cumple generalmente el segundo postulado pero no el primero, debido principalmente al efecto de adyacencia y a la relación no lineal entre exposición y respuesta (densidad). Para poder aplicar la transformación de Fourier a estos sistemas no lineales hemos de descomponer el sistema en dos fases.

Estamos en la primera fase del proceso fotográfico, donde pasamos de la imagen «sobre» la gelatina a la imagen «en» la gelatina.

En esta primera fase se forma la imagen latente en la emulsión de la gelatina, y puede considerarse lineal (aunque la difusión óptica no lo es).

La señal de entrada en esta fase es la imagen «sobre» la gelatina (exposición teórica). La de salida, es la imagen «en» la gelatina o imagen latente (exposición efectiva). A su vez, ésta efectúa las veces de señal de entrada en la segunda fase o revelado. La señal de salida será la transmisión o la densidad óptica de la imagen ya revelada

Para la primera fase, sabemos que si:

$$e(x, y) = i(\xi, \eta) \otimes p(\xi, \eta)$$

la transformada de Fourier de $e(x, y)$ será:

$$E(u, v) = \iint e(x, y) \exp[-2\pi i(ux + vy)] dx dy$$

donde u, v son las frecuencias espaciales en ambos ejes. Por tanto,

$$E(u, v) = I(u, v) \cdot R(u, v) \tag{1}$$

Siendo

$$I(u, v) = \mathcal{F} [i(x, y)]$$

$$R(u, v) = \mathcal{F} P [(x, y)]$$

Y según la definición de F. D. T., $R(u, v)$ es la propia F. D. T. de la película, para la primera fase.

Podemos reducir, por comodidad, la ecuación (1) a una sola dimensión ya que el proceso fotográfico es isótropo.

Llamando

$$\varphi^2 = u^2 + v^2$$

quedaría:

$$E(\varphi) = I(\varphi) \cdot R(\varphi)$$

La parte imaginaria de la función $R(\varphi)$ es idénticamente nula ya que la gelatina es isótropa y por tanto existe simetría circular. Así el argumento de dicha función será

nulo. Por tanto el módulo de $R(q)$ da una representación completa de la F. D. T. del material fotográfico^{5,6)} en su primera fase.

No obstante, supongamos que tenemos una distribución incidente sobre la gelatina de forma sinusoidal, la exposición efectiva, nos dará una distribución sinusoidal, por ser el proceso lineal. La segunda fase —el revelado— no es lineal (por el paso a escala de densidades y por los efectos del revelador) y entonces la señal de salida no será igual que la de entrada, es decir, no tendremos una distribución de luz sinusoidal. Podemos desarrollar esta señal como una serie de Fourier con una frecuencia fundamental que será la de la señal sinusoidal seguida de otros términos, armónicos de más altas frecuencias. Pero ocurre que tanto la película fotográfica ordinaria como el papel se comportan como filtros⁷⁾ de baja con lo que estos armónicos de altas frecuencias quedan atenuados, siendo prácticamente la señal de salida sinusoidal.

Si el efecto de adyacencia es fuerte, la F. D. T. total, no será la misma que en el producto en cascada de la F. D. T. de cada una de las fases. Pero en estos casos es más interesante la función que describe el efecto de adyacencia que la propia F. D. T. El efecto de adyacencia actúa como un filtro de altas frecuencias.

Si se quiere tener presente el efecto de adyacencia existe una corrección dada por Sayanagi⁸⁾ en la que supone que dicho efecto, que expresa la distribución de difusión de sustancias reductoras de la velocidad del revelador, es negativo y proporcional a la diferencia de exposición entre dos puntos. Siendo x, y coordenadas ortogonales en la superficie de emulsión, la distribución de exposición efectiva $j(x, y)$ y la efectiva en la película revelada $j'(x, y)$, se tiene:

$$j'(x, y) = j(x, y) - \iint_{-\infty}^{+\infty} [j(x', y') - j(x, y)] q(x - x', y - y) dx' dy'$$

Aplicando el teorema de la convolución se obtiene:

$$J'(u, v) = \{1 + Q(O, O) - Q(u, v)\} J(u, v)$$

donde $J'(u, v)$, $J(u, v)$ y $Q(u, v)$ son respectivamente las transformadas de Fourier de $j'(x, y)$, $j(x, y)$, $q(x, y)$ siendo u, v las frecuencias espaciales.

La función $Q(u, v)$ es positiva y decrece gradualmente a cero al aumentar la frecuencia espacial. La ecuación anterior explica el fenómeno observado, por el cual —debido al efecto de adyacencia— en la gráfica de la F. D. T. para películas, existe un contraste mayor que la unidad para las frecuencias muy bajas.

Inconvenientes de estos métodos:

a) La exposición efectiva se calcula a partir de una exposición incidente (sinusoidal) pero sobre la placa revelada, la cual introduce errores en la determinación de la exposición efectiva $e(x, y)$, errores que provienen de los efectos no lineales del revelado. Entre otros el de Adyacencia (migración de las especies activas e inhibitoras del revelador). Además sólo podemos calcular la F. D. T. del efecto de difusión de la luz sobre la gelatina (es decir sobre la imagen latente o efectiva) pero desconocemos por completo el efecto de revelado.

b) El revelado introduce una distorsión de armónicos y aunque actúe como filtro de baja frecuencia, siempre queda el hecho de ser aproximadamente lineal, al desarrollar la señal sinusoidal en serie.

Por otra parte y en general, tendremos en la placa revelada imágenes extensas y además en NEGATIVO. Por tanto deberemos repetir todo el proceso con sus aproximaciones para pasarlas a POSITIVO.

Técnica de linealización «N-P» para procesos fotográficos

Los métodos anteriormente descritos, no parecen muy acertados al aplicarlos a estudios de imágenes extensas, máxime cuando deben realizarse observaciones en el POSITIVO.

Nos parece más idóneo considerar el conjunto NEGATIVO-POSITIVO como un sistema cerrado e independiente, incluidos los efectos de revelador tanto en el NEGATIVO como en el POSITIVO.

Según este planteamiento el proceso óptico-fotográfico tomaría las siguientes fases:

- a) Focalización de la imagen, a través del sistema óptico, en la placa fotográfica.
- b) Fase NEGATIVO-POSITIVO (N-P).

Si la fase (b) fuese lineal, el problema estaría resuelto y podríamos aplicar criterios de calidad sobre la imagen fotográfica final.

Mediante un estudio adecuado en la elección del material fotográfico, podemos hacer que dicha fase sea lineal. Esta engloba en un todo, los procesos de impresión-revelado del negativo, impresión-revelado del positivo.

En efecto; para el negativo podemos expresar que:

$$D_N - D_{NA} = \gamma_N (\log \epsilon_N - \log \epsilon_{NA}) \quad [1]$$

donde como es sabido, $D = \log 1/T$; siendo T el factor de transmisión para intensidades, del negativo una vez revelado. La pendiente de la recta es el GAMMA de la película γ_N , y ϵ_N es la exposición dada al negativo.

El punto A, de coordenadas (D_{NA} , $\log \epsilon_{NA}$) corresponde al límite inferior de la zona lineal en la curva $H-D$.

Expresando la fórmula (1) en transmisiones:

$$T_N = \left[\frac{\epsilon_N}{\epsilon_{NA}} \right]^{-\gamma_N} \cdot T_{NA} = \text{cte} \cdot \epsilon_N^{-\gamma_N}$$

Que nos da la dependencia exponencial del factor de transmisión con la exposición.

Supongamos ahora que la luz transmitida por el negativo revelado, impresiona por contacto una nueva película (positivo). La exposición recibida por ésta será:

$$\epsilon_p = C T_N \quad [2]$$

donde T_N es la transmisión del negativo y C una constante de iluminación.

Análogamente, el positivo revelado dará una transmisión

$$T_p = \left[\frac{\epsilon_p}{\epsilon_{pA}} \right]^{-\gamma_p} \cdot T_{pA} = \text{cte} \cdot \epsilon_p^{-\gamma_p} \quad [3]$$

Sustituyendo (2) en la expresión anterior.

$$T_p = T_N^{-\gamma_p} \left[\left(\frac{C}{\epsilon_{pA}} \right)^{-\gamma_p} \cdot T_{pA} \right] \quad [4]$$

y expresando T_N en función de ϵ_N , en la fórmula anterior queda:

$$T_p = \text{cte} \cdot \epsilon_N^{\gamma_N \gamma_p}$$

donde la transmisión del positivo depende de la exposición del negativo, exponencialmente, con el producto de los GAMMA de negativo y positivo empleados. Para que este proceso sea lineal basta con que se verifique la condición de:

$$\gamma_N \cdot \gamma_p = 1$$

Lo más conveniente es emplear un negativo de bajo contraste ($\gamma_N < 1$) y un positivo de alto ($\gamma_P > 1$), para contrarrestar la distorsión de armónicos.

El sistema $N-P$ (sistema $LO-HI$) así formado actúa para todos los efectos como único sistema, en el cual la intensidad (exposición) a la entrada, es proporcional a la intensidad de salida (transmisión del positivo), cumpliéndose los requisitos necesarios para la aplicación de la transformada de Fourier.

Como consecuencia lógica del estudio del sistema $N-P$ para intensidades luminosas, podemos aplicar los mismos resultados a placas holográficas, trabajando con amplitudes.

Puesto que en la reproducción de una imagen holográfica, lo deseable es que tenga una distribución de intensidades proporcional a la del objeto, es preciso que el factor de transmisión para amplitudes en el holograma revelado, sea proporcional a la intensidad recibida por la placa fotográfica. Esto se cumple para una emulsión en la parte inferior de la curva $H-D$. Si no queremos limitarnos a esta zona, para aprovechar mayores variaciones de la exposición, podemos acudir a una pareja $N-P$, la cual nos evitará la falta de linealidad, trabajando en la zona recta de la curva $H-D$. Siendo τ_N el factor de transmisión de amplitudes en negativo, tenemos $\tau_N^2 = K_N \epsilon_N$; impresionando por contacto otra placa (positivo):

$$\epsilon_P = C \tau_N^2$$

que una vez revelada, dará:

$$\begin{aligned} \tau_P^2 &= K_P \epsilon_P^{-\gamma_P} = K_{\epsilon_N \gamma_N \gamma_P} \\ \tau_P &= K_{\epsilon_N \gamma_N \gamma_P}^{1/2} \end{aligned}$$

Eligiendo una pareja $N-P$ de modo que $\gamma_N \cdot \gamma_P = 2$ estaremos en las condiciones deseadas.

Los límites inferior y superior de la zona lineal en estos sistemas $N-P$, se localizan para cada revelador y temperatura.

Material fotográfico y condiciones de trabajo

Se han realizado prueba con cinco tipos de película y diversos reveladores. Hemos seleccionado KODAK PLUS X PAN PROF para el negativo y AGFA COPEX POSITIVA para el positivo.

Los procesos de revelado para negativos KODAK han sido realizados con D-76 a 20° C, y 6 minutos y a 30° C, 6 minutos respectivamente, consiguiéndose una gamma adecuada en este segundo caso.

A pesar de esta temperatura (30° C) no ha existido problema de desprendimiento de gelatina. (Se obtuvieron unas trescientas placas).

Las características del negativo a 20° C/6 min. fueron de un $\gamma \simeq 0,55$ y zona lineal útil de 0,6 a 1,8 aproximadamente, en escala de densidades; las del negativo a 30° C/6 minutos de $\gamma \simeq 0,7$ y zona útil de 0,8 a 2,9 aproximadamente.

Posteriormente se probó a revelar el negativo a 20° C/12 min. obteniéndose un $\gamma \simeq 0,75$ de promedio.

Así pues, se ha adoptado:

NEGATIVO: Película KODAK PLUS X PAN PROF (22 DIN)

— revelador D-76

— tiempo de revelado: 12 minutos

— temperatura: 20 ± 1° C

— fijador ácido rápido KODAK, 10 minutos a la misma temperatura.

El revelado se realizó a las 24 horas de su impresión. Así mismo el preparado de reveladores y fijadores; empleándose en cada proceso, de doce placas simultáneas, líquidos nuevos.

Valores medios de las constantes de la Curva H—D:

$$\begin{aligned} \gamma_N &= 0,75 \\ D_{\max. \text{ lineal}} &= 1,40 \\ D_{\min. \text{ lineal}} &= 0,40 \end{aligned}$$

POSITIVO: — Película AGFA COPEX POSITIVA

- revelador D-163 (1:1)
- tiempo de revelado: 2 min.
- temperatura: $20 \pm 1^\circ\text{C}$
- fijador rápido ácido KODAK, 10 minutos a la misma temperatura.

La técnica del revelado es idéntica que para el negativo.

Valores medios de las constantes de la curva H—D:

$$\begin{aligned} \gamma_p &= 1,34 \\ D_{\max. \text{ lineal}} &= 1,05 \\ D_{\min. \text{ lineal}} &= 0,30 \end{aligned}$$

tomadas dentro de la zona lineal más extensa.

Elección de la zona de trabajo:

A partir de la ecuación (4) podemos obtener:

$$D_f = D_o - \gamma_p D_N \tag{5}$$

donde:

$$D_o = -\lg \left[\left(\frac{C}{\epsilon_{pA}} \right)^{-\gamma_p} \cdot T_{pA} \right] = \gamma_p \lg \frac{C}{\epsilon_{pA}} + D_{pA}$$

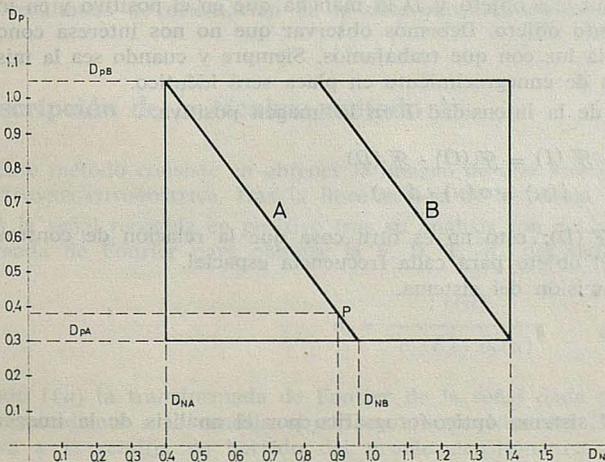


Fig.1

La ecuación (5) será cierta siempre y cuando trabajemos simultáneamente en las zonas lineales de las curvas H-D del positivo y negativo.

Es interesante buscar los límites entre los que esto sucede.

Representemos en un diagrama las densidades del positivo y negativo respectivamente, y tracemos en él la recta dada por la expresión (5). Su posición dependerá del valor de D_o , y éste a su vez, del parámetro C en el que está incluida la exposición dada al positivo. (Fig. 1).

Aumentando el tiempo de exposición o la intensidad con que se ilumina el negativo, la recta se desplaza paralelamente a sí misma hacia arriba.

Por tanto, el mayor intervalo lineal de la expresión (5), se obtiene para valores de C comprendidos entre los que dan las rectas A y B de la figura.

En nuestro caso, podemos aprovechar todo el intervalo lineal del positivo (densidad de 0,30 a 1,05), pero solamente una variación de densidad de 0,56 en el negativo. Hemos elegido dentro de la zona lineal de la curva $H-D$ para negativo, el tramo comprendido entre $D_{NA} = 0,4$ (límite inferior) y $D_{NB} = 0,96$ donde los puntos NA y NB se refieren a los límites inferior y superior respectivamente. Esto significa que trabajamos sobre la recta A . En ella hemos fijado el punto de trabajo P , cerca del extremo de A pero sin llegar a alcanzarlo, para evitar en la práctica que pueda salirse de la zona lineal.

Este punto corresponde a una densidad del negativo $D_N = 0,90$ y del positivo $D_p = 0,38$; así mismo corresponde a la imagen de la parte más luminosa del objeto y ha servido para tarar el material fotográfico, probando la exposición necesaria en la práctica, para negativo y positivo.

De todos modos estos valores son resultados de promedios estadísticos.

Medida de la función de transmisión

Ordinariamente en las medidas de funciones de transmisión para luz incoherente se acostumbra a trabajar con luz monocromática. El paso, a luz blanca se realiza considerando ésta como mezcla espectral. Quizás, para el desarrollo teórico de la cuestión sea esto más práctico.

No obstante, en nuestro problema debemos atenernos a la realidad de los hechos. Recordemos que se trabaja con objetivos fotográficos y película en blanco y negro. Por tanto tendremos que realizar medidas experimentales de la F. D. T. para luz blanca.

Observado el fenómeno desde el punto de vista fotométrico, se cumplen los requisitos de linealidad e isoplanatismo, necesarios para la aplicación de la transformada de Fourier.

En el positivo revelado tendremos (si se cumple la condición $\gamma_N \cdot \gamma_p = 1$) que la intensidad

$$I = O \otimes D$$

donde O es la distribución de luz del objeto y D la mancha que en el positivo y en intensidades, ha producido un punto objeto. Debemos observar que no nos interesa conocer la distribución espectral de la luz con que trabajamos. Siempre y cuando sea la misma en todos los casos, el efecto de ennegrecimiento en placa será idéntico.

La transformada de Fourier de la intensidad I en la imagen positiva.

$$\mathcal{F}(I) = \mathcal{F}(O) \cdot \mathcal{F}(D)$$

$$i(u) = o(u) \cdot d(u)$$

Pretendemos medir $d(u) = \mathcal{F}(D)$; esto no es otra cosa que la relación de contraste existente entre la imagen y el objeto para cada frecuencia espacial.

Es decir la función de transmisión del sistema.

Técnica de medida

Se determina la F. D. T. del sistema óptico-fotográfico por el análisis de la imagen de una rendija.

Se mide la distribución de intensidad de esta imagen y se calcula la correspondiente transformada de Fourier.

Se han desarrollado tres métodos⁹⁻¹⁰:

- a) Medida global de la F. D. T. total del sistema OBJETIVO-NEGATIVO-POSITIVO (O-N-P), por el método de rendija.
- b) Medida de la F. D. T. total, como producto de las correspondientes al objetivo y a la pareja $N-P$, ambas calculadas por el método de rendija.
- c) Medida global de la F. D. T. total del sistema $O-N-P$ por el método de contrastes entre el objeto y la imagen.

El estudio ha sido realizado con un objetivo formado por un doblete pegado, cuyas características, dadas por el suministrador son las siguientes:

$n_d = 1,614 \pm 0,001$	$n_d = 1,51925 \pm 0,0001$
$n_e = 1,160914$	$n_e = 1,51659$
$n_f = 1,62566$	$n_f = 1,52527$
$v = 37,2 \pm 0,8 \%$	$v = 59,8 \pm 8 \%$
$r_1 = 501,19$	$r_2 = 70,795$
$e_{12} = 5,0$	$e_{23} = 11,8$
	$r_3 = -89,195$

La focal del sistema es de 175 mm.

Hemos colocado el vidrio flint delante para obtener una mayor aberración de la imagen.

La distancia del objeto a la lente es de 2460 ± 3 mm., y de ésta a la imagen paraxial, de 188,4 mm.

Un error de apreciación de ± 3 mm. en la posición del objeto, se traduce en 0,02 mm. para la posición de la imagen. En nuestro caso tomaremos diversos planos imagen a intervalos de 1 mm., partiendo del paraxial como base de referencia; por tanto la aproximación es más que suficiente.

Los diafragmas a utilizar alternativamente, son dos, de diámetros 5 mm. y 30 mm. respectivamente, situados a 12 mm. por detrás de la última superficie. Las aperturas relativas son de 1/33 y 1/5,4 respectivamente.

Las aberraciones y demás pormenores del sistema óptico trabajando en estas condiciones, han sido determinadas por M. J. YZUEL¹¹) en trabajos anteriores, sirviéndonos estos resultados de orientación en la determinación de la F. D. T. del instrumento.

Descripción de la técnica: método A

Este método consiste en obtener la imagen de una rendija a través de todo el sistema OBJETIVO-NEGATIVO-POSITIVO, tras la linealización de la pareja de películas negativo-positivo.

A la señal recogida en positivo tras su análisis con desintómetro se la aplica la transformada de Fourier para obtener la F. D. T., d_1 , del sistema completo $O-N-P$:

$$d_1 = \frac{i(u)}{o_1(u) \cdot o_2(u)}$$

siendo $i(u)$ la transformada de Fourier de la señal dada por el desintómetro; $o_1(u)$ la correspondiente a la rendija objeto en coordenadas del espacio imagen, y $o_2(u)$ la relativa a la rendija de barrido del propio densitómetro. Se obtienen imágenes sobre doce planos de enfoque tomando como referencia el plano paraxial repitiéndose el experimento para varias posiciones de campo y varios diafragmas.

Método B

Con la misma rendija objeto que en el experimento anterior, se obtiene la distribución de luz de la imagen aérea dada por el objetivo, barriéndola con una rendija, animada de velocidad uniforme y recogiendo la señal en un registrador.

El proceso se repite para todas y cada una de las posiciones de plano imagen del método A), así como para los mismos campos y diafragmas. De esta forma cada posición plano imagen tiene su homóloga en el método A) y podremos comparar ambos.

La F. D. T. para cada plano imagen se obtiene a partir de la distribución de luz obtenida de la imagen correspondiente.

La función de transmisión de la pareja $N-P$, se obtiene por el mismo método de rendija. Impresionando con una rendija por contacto el negativo y pasando al positivo. La señal se mide con densitómetro y se calcula la correspondiente transformada de Fourier.

De este modo, si d_L es la F. D. T. del objetivo y d_{N-P} la del sistema $N-P$:

$$d_L = \frac{i'(u)}{o_1(u) \cdot o_3(u)}$$

$$d_{N-P} = \frac{i''(u)}{o_4(u) \cdot o_3(u)}$$

siendo $o_1(u)$ la Transformada de Fourier de la rendija objeto; $o_3(u)$ la de rendija de barrido del densitómetro, y $o_4(u)$ la de la rendija de impresión por contacto.

Si la anchura $2a$, de cualquiera de las rendijas utilizadas es tal que $2au_{mx} < 0.1$, puede considerarse su correspondiente transformada de Fourier como la unidad con error²⁾ menor del 2 %. Donde u_{mx} es la frecuencia espacial máxima.

El producto:

$$d_L \cdot d_{N-P} = d_1$$

deberá darnos la F. D. T. obtenida por el método A).

Método C

Esencialmente análogo al A) en cuanto a procedimiento se sustituye la rendija objeto por un test sinusoidal que cubra todo el rango de frecuencias transmitidas por el sistema; recogiendo la imagen en película negativa y pasando al positivo. Las diversas posiciones de plano imagen se corresponden con las de los métodos anteriores.

La F. D. T. se mide experimentalmente, sobre el positivo como relación de contrastes y frecuencias espaciales.

El test empleado por nosotros es un Foucault de tipo almena. Aunque en general esta clase de test no es aconsejable para la medida de la F. D. T. por contrastes, debido a los armónicos, en nuestro caso, no resulta peligroso debido a que el sistema $N-P$ los filtra. Y en efecto, observamos que a partir de las 2 l/mm, se comportaba como sinusoidal, no siendo interesante para nosotros el estudio de la F. D. T. para frecuencias de este orden ya que prácticamente el sistema se comporta como perfecto

Resultados

De la comprobación de las diversas técnicas se observa que los métodos A y C no se correspondían en absoluto. El método C, es eminentemente experimental; mide la F. D. T. de todo el proceso óptico fotográfico de forma directa.

Por el método A) se calcula la F. D. T. a partir de los resultados obtenidos en la medida de la distribución de intensidades, para la imagen de rendija, en positivo.

Como ejemplo de los resultados obtenidos pueden servir los siguientes:

MÓDULO F. D. T. DIRECTA (MÉTODO (C)) para eje, abertura 1/33, y plano imagen a 1 mm. por detrás del paraxial (plano paraxial entre el objeto y el plano imagen) para algunas de las frecuencias medidas.

L/mm.	CONTRASTE
3,2	0,98
5,7	0,87
8,1	0,68
11,4	0,58
14,3	0,39
17,9	0,28
22,8	0,19

El peligro de estas medidas consiste en que las bajas frecuencias, contrastes próximos a la unidad, pueden quedar falseadas aludiendo a las razones expuestas a lo largo del trabajo.

Para evitar en lo posible, errores inadvertidos tomamos en nuestras comparaciones la zona media de contrastes.

Comparación con el método (A)

El módulo de la F. D. T. calculada viene expresado por:

$$d_1(u) = \frac{i(u)}{o_1(u) \cdot o_2(u)} = \frac{i(u)}{\frac{\text{sen } \pi a_1 u}{\pi a_1 u} \frac{\text{sen } \pi a_2 u}{\pi a_2 u}}$$

donde la normalización ya va incluida en $i(u)$: la anchura de la rendija objeto reducida (en espacio imagen) es $a_1 = 0,092$ mm. La anchura de la rendija de barrido del densitómetro en las mismas coordenadas vale $a_2 = 0,016$ mm.

Por ejemplo, para contrastes alrededor de 0,7 en la medida experimental (7 l./mm.).

l./mm.	$i(u)$	$o_1(u)$	$o_2(u)$	$d_1(u)$
3,2	0,88	0,85	1,00	1,02
5,8	0,64	0,59	0,99	1,10
7,8	0,42	0,34	0,97	1,27

Como puede apreciarse los valores que toma $d_1(u)$ son a todas luces inadmisibles.

A la vista de estos resultados se optó por tomar una rendija a_1 teórica, tal que $d_1(u)$ se pareciera lo más posible a la F. D. T. medida experimentalmente. Este valor es de $a' = 0,066$ mm., para eje. La nueva $d_1(u)$ calculada por este método da valores tales como

$l./mm.$	$d_1'(u)$
3,2	0,95
5,8	0,83
7,8	0,70

Comprobando la anchura de rendija obtenida en positivo observamos que, efectivamente era de aproximadamente 0,066, cuando la imagen geométrica, supuesto al sistema perfecto, debía de ser de 0,092.

Añadiendo que el sistema tenía fuertes aberraciones, sin olvidar la difusión en la placa fotográfica, la anchura de la imagen debiera ser mayor de 0,092.

Para imágenes de campo con abertura 1/33 se daba el caso de una rendija teórica $a_1' = 0,05$, obteniéndose el mismo resultado para imágenes en eje y abertura 1/5,4. Sin embargo este fenómeno de estrechamiento no se observa en la imagen impresionada por contacto de una rendija, ya que al no haber aberraciones, el borde de playa en la imagen tiene una pendiente muy alta y la distribución de luz decae casi instantáneamente al pasar de la zona blanca a la negra. No obstante, este fenómeno está siendo sometido a un estudio más completo y por el momento es aventurado predecir su procedencia.

Conclusiones

Al trabajar con sistemas fotográficos, a pesar de no ser éstos lineales, puede utilizarse en ellos la Función de Transmisión empleando una pareja de películas negativo-positivo, de modo que el producto de gammas sea la unidad. Con ellos se logra una zona lineal suficientemente amplia. Esta, queda comprendida en el diagrama $D_N - D_p$ (densidades de negativo y positivo), entre dos rectas con pendiente $-\gamma_p$.

Estas rectas contienen a los puntos de máxima densidad lineal del positivo y mínima del negativo y de máxima densidad lineal del negativo y mínima del positivo.

Para trabajar con métodos holográficos interesa que el producto de gammas $\gamma_N \cdot \gamma_p = 2$. Esto puede aplicarse a la obtención de redes sinusoidales.

Si se calcula la F. D. T. global de un sistema óptico fotográfico, mediante el barrido de la imagen de una rendija, debe tenerse en cuenta que el proceso fotográfico reduce las dimensiones eficaces de la rendija.

BIBLIOGRAFIA

- 1) L. R. BAQUER: *Optica acta*, 18, 81, 1971.
- 2) SELWIN, PHOTOGR, J. B.: 88, 46, 1948.
- 3) S. OOU: *Progress in optics* (North holland publishing Company). Vol. VII, 300.
- 4) H. HOPKINS: *Proc. Phys. Soc.* 79-889 (London), 1962.
- 5) FRIESER: *App. opt.* 3, 15, 1964.
- 6) R. L. LAMBERTS: J. O. S. A. 51, 982, 1961.
- 7) J. L. SIMONDS: *App. Opt.* 3, 23, 1964.
- 8) K. SAYANAGI: J. O. S. A. 50, 185, 1960.
- 9) K. MURATA: *Progress in optics* (North Holland Publishing Company), Vol. V, 201.
- 10) ROSENHAUER, ROSENBRUCH: *Report on prog. in Physics*, XXX, (part 1), pág. 1, 1967.
- 11) YZUEL, CASAS, MONEO: *Rev. Acad. Ciencias de Zaragoza*, XXI, 15, 1966.

NOTA SOBRE EL DISEÑO SISTEMÁTICO DE BOBINAS HELMHOLTZ

P O R

M. A. REBOLLEDO y E. BERNABÉU

Departamento de Física Fundamental, Cátedra de Óptica
Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

A simplified method for the design of Helmholtz coils of rectangular cross section is presented in this communication. The approximations used in this work are discussed.

Introducción

La producción de campos magnéticos muy homogéneos en una determinada región del espacio puede llevarse a cabo con diferentes dispositivos, siendo uno de los más usados las bobinas Helmholtz.

Aunque la teoría necesaria para calcular el campo magnético producido por unas bobinas Helmholtz está ampliamente desarrollada^{1) 2)}, el diseño de unas bobinas Helmholtz de calidad, que respondan a unas exigencias preestablecidas, puede resultar tedioso si no se opera de forma sistemática.

El propósito de este trabajo es presentar un método muy simple para llevar a cabo de forma óptima el diseño de unas bobinas Helmholtz.

1.— Inducción magnética creada por un par de espiras circulares en condición Helmholtz

M. W. Garrett¹⁾ ha desarrollado un método para el cálculo aproximado de campos magnéticos producidos por sistemas con un eje y un plano de simetría perpendiculares entre sí. Para estos sistemas es conveniente el uso simultáneo de coordenadas cilíndricas (Z, P, Φ) y esféricas (R, Θ, Φ), con un eje polar común que es el de simetría (Fig. 1) y un origen común situado en la intersección del eje con el plano de simetría. En estos sistemas de coordenadas W. Franzen²⁾ da expresiones para la inducción magnética \mathbf{B} , en función de los polinomios de Legendre. En particular, para un sistema formado por dos espiras circulares, iguales, paralelas y recorridas por la misma corriente I , con sus centros situados en un eje perpendicular a ambas (Fig. 1) se obtiene para las componentes de \mathbf{B} :

$$B_z(R, \Theta) = B_0 \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{R}{r} \right)^{2n} P'_{2n+1}(\cos \Theta) P_{2n}(\cos \Theta) \right], \quad (1)$$

$$B_r(R, \Theta) = -(\sin \Theta) B_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \left(\frac{R}{r} \right)^{2n} P'_{2n+1}(\cos \Theta) P'_{2n}(\cos \Theta), \quad (2)$$

$$B_{\Phi}(R, \Theta) = 0, \quad (3)$$

siendo (intensidad en amperios y longitud en centímetros)

$$B_0 = B_z(0, 0) = \left(\frac{4\pi}{10} \right) \left(\frac{\text{sen}^2 \theta}{r} \right) I. \quad \text{Gauss.} \quad (4)$$

Tabla I

$P_2(x) = \frac{1}{2} (3x^2 - 1)$	$P_4(x) = \frac{1}{8} (35x^4 - 30x^2 + 3)$
$P_6(x) = \frac{1}{16} (231x^6 - 315x^4 + 105x^2 - 5)$	
$P_8(x) = \frac{1}{128} (6435x^8 - 12012x^6 + 6930x^4 - 1260x^2 + 35)$	
$P_2'(x) = 3x$	$P_3'(x) = \frac{3}{2} (5x^2 - 1)$
$P_4'(x) = \frac{5}{2} (7x^2 - 3)x$	$P_5'(x) = \frac{15}{8} (21x^4 - 14x^2 + 1)$
$P_6'(x) = \frac{3}{8} (231x^4 - 210x^2 + 35)x$	
$P_7'(x) = \frac{7}{16} (429x^6 - 495x^4 + 135x^2 - 5)$	
$P_8'(x) = \frac{9}{16} (715x^6 - 1001x^4 + 385x^2 - 35)x$	
$P_9'(x) = \frac{45}{128} (2431x^8 - 4004x^6 + 2002x^4 - 308x^2 + 7)$	

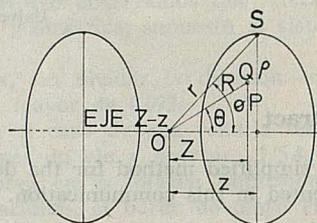


FIG. 1

En la Tabla I recopilamos los polinomios de Legendre y sus derivadas primeras, necesarias para evaluar (1) y (2), no siendo habitual tener que utilizar polinomios de orden superior.

Para que el campo magnético sea lo más homogéneo posible en torno al centro hay que disponer las espiras de forma que $P_3'(\cos \theta) = 0$, con lo que las variaciones de B_z y B_p no dependen más que de potencias orden cuatro y superiores de R/r . Esta condición se llama de Helmholtz y se verifica para $\cos^2 \theta = 1/5$, o lo que es lo mismo para $\rho = 2z$.

La máxima variación de B respecto a su valor en el centro se obtiene, para un determinado valor de R , cuando $\Theta = 0$ (puntos del eje). Esta afirmación se justifica si se tiene en cuenta, que según (1) y (2),

$$B_z = B_0(1 + C_1) \quad \text{y} \quad B_p = B_0 C_2,$$

siendo C_1 y C_2 , según veremos, del mismo orden de magnitud; por lo que

$$B^2 = B_0^2 (1 + 2C_1 + C_1^2 + C_2^2).$$

Como justificaremos más adelante, cuando se cumple la condición de Helmholtz, C_1 y C_2 son muy inferiores a la unidad, inclusive en los casos usuales más extremos. Por ello C_2^2 puede despreciarse frente a $2C_1$ y por tanto $B \simeq B_z$, lo que indica que la máxima variación de B debe tener lugar en los puntos para los que sea máxima la variación de B_z , que ocurre para $\Theta = 0$. Para este valor de Θ se anula B_p y sólo es preciso calcular B_z para conocer la inhomogeneidad.

Para los puntos de inhomogeneidad máxima se obtiene, utilizando la condición de Helmholtz,

$$B_z(R, 0) = B_0 \left[1 - 1.8 \left(\frac{R}{r} \right)^4 + 2.464 \left(\frac{R}{r} \right)^6 - 0.936 \left(\frac{R}{r} \right)^8 + \dots \right]. \quad (5)$$

Para estimar el grado de aproximación que se obtiene cuando se limita el número de términos en (5), vamos a considerar el caso extremo del cálculo de B_z en los puntos de una esfera con centro en el origen y tangente a los planos de las espiras. Si para calcular B_z en los puntos de inhomogeneidad máxima (puntos de tangencia) tomamos en (5) uno, dos o tres sumandos, cometemos errores del 7.2, 2.1 y 0.16 % respectivamente. Estos resultados indican que se puede utilizar (1) despreciando las potencias de R/r de orden superior a seis con aproximación excelente y justifican la suposición de haber considerado C_1 muy inferior a la unidad. En general las bobinas Helmholtz se diseñan para proporcionar gran homogeneidad en una zona de extensión reducida en torno al origen, por lo que puede calcularse B_z con buena precisión sin más que utilizar el primer término del sumatorio de (1).

Es interesante conocer, además de la inhomogeneidad máxima, el valor máximo de la componente radial de \mathbf{B} , ya que es perpendicular al campo que se pretende generar y puede ser perjudicial si supera ciertos límites. Debido al pequeño valor de R/r podemos suponer en buena aproximación que el máximo de B_p y del primer término del sumatorio de (2) se presentan para el mismo valor de Θ ($\Theta_0 = 23.8779^\circ$). Utilizando la condición de Helmholtz en (2) se tiene

$$B_p(R, \Theta_0) = B_0 \left[0.9504 \left(\frac{R}{r} \right)^4 - 1.0217 \left(\frac{R}{r} \right)^6 + 0.1094 \left(\frac{R}{r} \right)^8 + \dots \right], \quad (6)$$

en la que se observa que el valor máximo de B_p , para un R dado, es aproximadamente igual a la mitad de la inhomogeneidad máxima. Esto justifica el haber supuesto C_1 y C_2 del mismo orden. Para calcular B_p con precisión no es suficiente con el primer término del sumatorio de (2), ya que para los valores de Θ próximos al que anula $P_1'(\cos \Theta)$ ($\Theta = 49.1066^\circ$) es preciso añadir el segundo sumando.

2. — Bobinas de muchas espiras

Cuando las bobinas constan de varios pares de espiras, no pueden cumplir la condición de Helmholtz todos los pares simultáneamente, por lo que aparecerán al sumar todas las inducciones magnéticas términos dependientes de $(R/r)^2$; sin embargo una distribución conveniente de las espiras puede hacer que la suma de estos términos se anule.

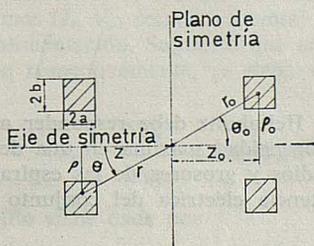


FIG. 2

Podemos suponer, en buena aproximación, que las bobinas consisten en dos anillos de sección rectangular (Fig. 2) de lados $2a$ y $2b$. Designemos por (ρ, z) o (r, θ) las coordenadas de un punto de la sección y por (ρ_0, z_0) o (r_0, θ_0) las del centro de la sección. El cálculo de $B_z(Z, O)$ se reduce a una integración de (1) sobre el área de la sección. Como $B_z(Z, O)$ es una función de a y b , puede realizarse un desarrollo en serie de potencias de a y b , obteniéndose²⁾

$$B_z(Z, O) = \left(\frac{4\pi}{10} \right) NI \left(\frac{\text{sen}^2 \theta_0}{r_0} \right) \left(\alpha_0 + \alpha_2 \left(\frac{Z}{r_0} \right)^2 + \alpha_4 \left(\frac{Z}{r_0} \right)^4 + \dots \right), \quad (7)$$

en la que N es el número de pares de espiras que forman las bobinas. Los coeficientes α_0 , α_2 , α_4 , en el caso de que la condición de Helmholtz se cumpla para el centro de la sección rectangular ($\cos^2 \theta_0 = 1/5$) se expresan en serie de potencias de a/r_0 y b/r_0 como

$$\alpha_0 = 1 - \frac{1}{12} \left(\frac{b}{r_0} \right)^2 + \dots, \quad (8)$$

$$\alpha_2 = 3.1 \left(\frac{b}{r_0} \right)^2 - 3.6 \left(\frac{a}{r_0} \right)^2 + \dots, \quad (9)$$

$$\alpha_4 = -1.8 - 10.27 \left(\frac{b}{r_0} \right)^2 + 12.32 \left(\frac{a}{r_0} \right)^2 + \dots [\cdot] \quad (10)$$

Si elegimos la sección de los anillos tal que

$$a/b = 0.928 \quad (11)$$

se anula α_2 , obteniéndose de (1) y (2)

$$B_z(R, \Theta) = B_0 \left[1 + \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{R}{r_0} \right)^{2n} \alpha_0^{-1} \alpha_{2(n-1)} P_{2n}(\cos \Theta) \right], \quad (12)$$

$$B_p(R, \Theta) = -(\sin \Theta) B_0 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \left(\frac{R}{r_0} \right)^{2n} \alpha_0^{-1} \alpha_{2(n-1)} P'_{2n}(\cos \Theta), \quad (13)$$

con

$$B_0 = \left(\frac{4\pi}{10} \right) NI \left(\frac{\sin^2 \theta_0}{r_0} \right) \alpha_0, \quad (14)$$

siendo B_0 el valor de la inducción magnética en el centro de las bobinas. De esta manera, como en el caso de un solo par de espiras, B_z y B_p dependen de potencias de R/r de orden cuatro y superiores.

3. — Método de diseño

El diseño de unas bobinas Helmholtz debe responder a unas exigencias de valor de campo magnético y de inhomogeneidad máxima en una determinada región en torno al centro. Esto condiciona los radios y grosores de las espiras, la distribución de éstas en los anillos, así como la resistencia eléctrica del conjunto y la intensidad de corriente máxima necesaria.

Sea δ la máxima variación relativa que puede permitirse a B respecto a B_0 , para un determinado valor de R . De este dato debemos deducir los valores de r_0 y ρ_0 (Fig. 2). Si reducimos los anillos a un par de espiras, utilizando (5) y despreciando los términos de grado superior a cuatro se obtiene

$$r_0 = R (1.8/\delta)^{1/4} = 1.1583 R \delta^{-1/4}. \quad (15)$$

Teniendo en cuenta que este par de espiras cumple la condición de Helmholtz se obtiene

$$\rho_0 = r_0 \sin \theta_0 = 0.8944 r_0 = 1.036 R \delta^{-1/4}. \quad (16)$$

Como en general los anillos tienen varias espiras, es preciso utilizar (12) con $\Theta = 0$ y la condición (11), obteniéndose

$$B_z(R, O) = B_o \left\{ 1 + \left[-1.8 + 0.3398 \left(\frac{b}{r_o} \right)^2 \right] \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{b}{r_o} \right)^2 \right]^{-1} \left(\frac{R}{r_o} \right)^4 + \dots \right\}. \quad (17)$$

Aun en el caso de ser $b/r_o = 1/5$ que corresponde a unas bobinas muy gruesas, los coeficientes de $(R/r)^4$ en (5) y de $(R/r_o)^4$ en (17) se diferencian en un 0.42 %. Es por ésto, por lo que podemos utilizar para el diseño las expresiones (15) y (16) en el cálculo de r_o y ρ_o . De igual manera podemos tomar en (14) $\alpha_o = 1$, cometiendo para el ejemplo citado un error en el cálculo de B_o de 0.33 %, perfectamente admisible en el diseño.

La determinación de las dimensiones de la sección normal de los anillos se hace ajustándose a las exigencias del valor máximo, B_M , de la inducción magnética que se desea obtener en el centro de las bobinas y a las necesidades de disipación del calor producido por efecto Joule. El área de la sección normal de uno de los anillos es $S = 4 ab$; pero como cada anillo está formado por superposición de espiras de sección circular, este

área se reduce a $S' = \frac{\pi}{4} S = \pi ab$. Un valor apropiado para la máxima intensidad de corriente, I_M , que debe circular por un hilo conductor de cobre para evitar un calentamiento excesivo es de 250 A/cm.² por lo tanto no es conveniente que la intensidad de corriente máxima que atraviesa cada anillo supere el valor

$$NI_M = 250 S' = 785.4 ab. \quad (18)$$

Tomando en (14) $\alpha_o = 1$ e $I = I_M$ se obtiene

$$NI_M = \frac{5 r_o B_M}{2 \pi \text{sen}^2 \theta_o} = \frac{25 r_o B_M}{8 \pi}. \quad (19)$$

Esta ecuación junto con (18) y la condición (11) nos proporciona los valores de $2a$ y $2b$.

Queda por determinar el diámetro, d , del hilo conductor, que viene condicionado por la intensidad y voltaje máximos (I_F , V_F , respectivamente) que puede suministrar con buena estabilidad la fuente de alimentación. Supuesto que en los lados de longitud $2a$ y $2b$ caben n y m capas de hilo respectivamente, se debe verificar $d = 2a/n = 2b/m$, que junto con (18) da

$$I_M = \frac{NI_M}{nm} = 196.35 d^2 \quad (20)$$

La resistencia de cada anillo viene dada por

$$\Omega = \frac{32 ab \rho_o \eta}{d^4}, \quad (21)$$

en la que η es la resistividad del hilo. Si los dos anillos se disponen en serie debe verificarse

$$I_M \leq I_F, \quad 2\Omega \leq V_F/I_F, \quad (22)$$

y si se disponen en paralelo

$$2I_M \leq I_F, \quad \Omega/2 \leq V_F/I_F, \quad (23)$$

obteniéndose el valor de d por simple tanteo.

Concluido el diseño puede ser de interés el cálculo de B_z , B_r y B , que puede realizarse utilizando las expresiones (1), (2) y (4). Para tal fin hemos confeccionado un programa en FORTRAN para un IBM 1620, que suma los campos producidos por todos los pares de espiras.

Agradecimientos

Agradecemos al Prof. J. Casas su continuo estímulo e interés.

BIBLIOGRAFIA

- 1) M. W. CARRETT, J. Appl. Phys. 22, 1091 (1951).
- 2) W. FRANZEN, Rev. Scien. Instruments 33, 933 (1962).

NOTA

SOBRE EL DISEÑO Y CONSTRUCCION DE UNA MESA ÓPTICA PARA HOLOGRAFIA

POR

M. QUINTANILLA y M. A. GARCÍA QUINTAS

(Departamento de Optica. Universidad de Valladolid (España))

Abstract

An inexpensive and adequate table for holografy is described. The characteristics of the material employed are given.

Las figuras interferenciales registradas por las placas holográficas suelen tener una frecuencia espacial muy alta; esta frecuencia es la que determina el grado en que el medio registrador debe mantenerse fijo respecto a la figura interferencial. Así mismo, y en el mismo orden, han de mantenerse fijos los haces que interfieren para dar una figura estacionaria. Las interfranjas más pequeñas encontradas cuando se forman hologramas son del orden de la longitud de onda de la luz utilizada para su registro, digamos del orden de una micra. Por todo lo anterior, debemos asegurar que los movimientos relativos durante el tiempo de la formación del holograma sean desplazamientos menores que una fracción de una longitud de onda.

Para asegurar que se cumplen las condiciones anteriores, todos los componentes ópticos, así como el objeto, la fuente de luz, y el medio registrador deben ser montados sobre mesas ópticas o bancos ópticos antivibratorios, lo que puede conseguirse con mesas pesadas. El que la mesa óptica sea pesada se utiliza para asegurar que la resonancia mecánica de la mesa sea de muy baja frecuencia (≈ 5 Hz) menor que las vibraciones encontradas normalmente en un edificio.

Todos los efectos anteriores se disminuyen grandemente si el tiempo de exposición es pequeño, lo que requiere fuentes laser de mucha potencia. Con los láseres de gas normales y las películas holográficas utilizadas, el tiempo de exposición suele ser de alguna fracción del segundo para objetos relativamente pequeños.

El coste de una mesa antivibratoria comercial es relativamente caro para mesas de un tamaño adecuado (60 cm. \times 100 cm. de área); es por ello que nos hemos visto obligados a diseñar y construir nuestra propia mesa.

El diseño que exponemos está basado en el trabajo de R. F. CLEVELAND y S. P. ALMEIDA¹, si bien tuvimos que adecuar todos los materiales a los que se pudieron encontrar en el mercado local.

Como elemento elástico amortiguador hemos utilizado goma espuma comercial¹, suministrada en planchas estándar de un metro de anchura y once milímetros de espesor, cuyas características elásticas hubieron de medirse. Para ello se utilizaron probetas de área 100 \times 100 mm. y espesor el de la plancha estándar. Los resultados de fatiga (Kg/dm^2) deformación unitaria ($\Delta l/L_0$) por compresión, se muestran en la Fig. 1.

¹ Iberlátex, goma espuma Calidad 501.

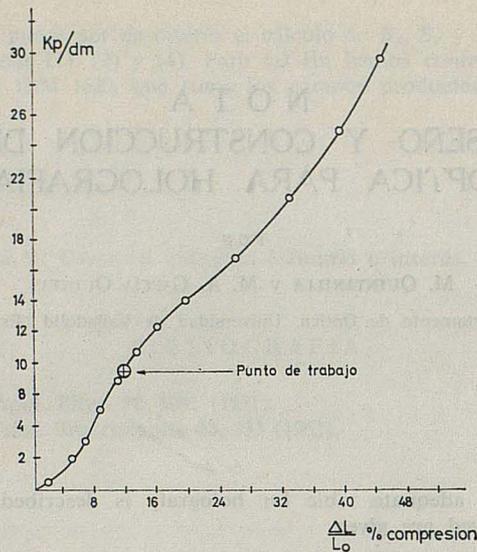


Fig. 1

FIG. 1

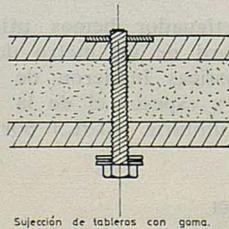
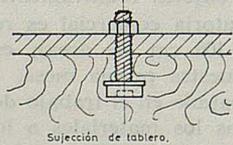
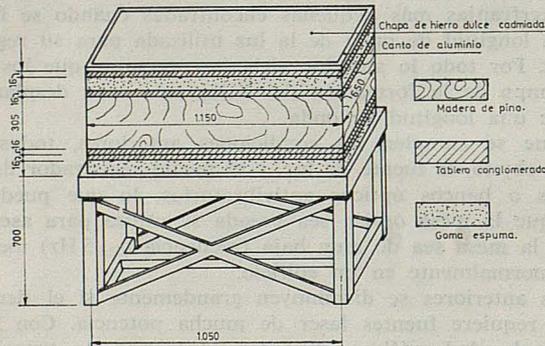


FIG. 2

De la gráfica se puede esperar que, trabajando en la parte no lineal (de menor pendiente), la histéresis elástica produzca una amortiguación apreciable. Elegimos como punto de trabajo de la goma espuma una carga de 7,5 Kg./dm². Calculado el módulo de Young dinámico determinamos que la frecuencia propia era de aproximadamente 4,5 Hz, para un espesor de goma de 10 cm. sin carga, lo que se consiguió superponiendo diez planchas de las mencionadas anteriormente.

La mesa se construyó, como indica el dibujo (Fig. 2), utilizando cuatro hojas de madera prensada para la base y tapa y madera de pino gruesa para los laterales.

Se preparó una mesa de laboratorio robusta y reforzada sobre la que se colocaron las planchas de goma espuma y sobre ella se colocó la caja, de modo que la superficie apoyase uniformemente sobre la superficie libre de goma espuma. La carga necesaria se consiguió utilizando saquitos de plástico rellenos de arena, cada uno de un peso de cuatro kilogramos. Se pudieron adecuar un total de ciento seis, lo que supuso una carga de aproximadamente cuatrocientos veinticuatro kilogramos, que unido al peso propio de la caja dio los quinientos kilos necesarios para el punto de trabajo adecuado.

La tapa se construyó con dos de las planchas de madera prensada, poniendo entre ellas cuatro láminas de goma espuma. La plancha inferior se sujetó a la caja mediante tuercas que se ajustan a tornillos en los laterales, como puede apreciarse en la figura, y la superior a la inferior mediante tornillos sujetos a barras de hierro transversales que permiten modificar la compresión de la goma espuma.

Sobre la superficie libre se puso una plancha de hierro cadmiado de tres milímetros de espesor, que permite la fijación mediante imanes de todos los elementos ópticos, su fijación a la madera se efectúa mediante un marco de aluminio atornillado lateralmente a la plancha superior de la caja.

Para probar la mesa se montó un dispositivo interferencial del tipo Michelson con elementos sujetos magnéticamente a la superficie de la mesa, los brazos del interferómetro fueron de medio metro y el laser fue colocado en el otro extremo de la mesa, por lo que los movimientos relativos pueden considerarse que eran significativos de toda la superficie. Se hicieron diferentes ensayos con el fin de verificar que las previsiones eran correctas; con media carga se pudo ver que la mesa no funcionaba bien pues, dando percusiones fuertes en el suelo próximo a la mesa, se producían sustituciones en las interfranjas y duraban un tiempo apreciable las oscilaciones. A carga total por el contrario no llegaba a apreciarse un desplazamiento de una interfranja y el movimiento era, en apariencia, amortiguado instantáneamente. Se han hecho hologramas de los tipos más distintos, con espaciado de la red portadora de menos de dos micras y tiempos de hasta un segundo no habiendo encontrado en ningún caso corrimiento de las interfranjas.

BIBLIOGRAFIA

1. R. F. CLEVELAND y S. P. ALMEIDA. Sc. Jour. Phys. 38, 1046 (1970).

ADICION DE AMINAS AROMATICAS A SISTEMAS DIENICOS 1,3 EN PRESENCIA DE ACETATO MERCURICO

P O R

V. GÓMEZ ARANDA, J. BARLUENGA, M. YUS y F. AZNAR

Departamento de Química Orgánica. Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

In the reaction of 1,3 dienes with mercuric acetate in the presence of primary *Aromatic* amines, the corresponding 1,4 mercurated 2,3 diamines can be obtained. The reduction of these compounds with NaBH_4 in alkaline media yields the 1,2 diamines without mercury.

Introducción

En anteriores publicaciones (1,2) hemos descrito un nuevo método de obtención de sistemas heterocíclicos a través de la reacción de aminomercuriación-desmercuriación de dienos 1,5 de cadena abierta y cerrada. Asimismo estos sistemas diénicos resultan adecuados a través del mismo tipo de reacción para la preparación de compuestos mono y bifuncionales con funciones iguales o distintas en la cadena (3,4). Siguiendo con esta línea de trabajo, observamos la posibilidad de sintetizar diaminas 1,2 a través de un proceso sencillo, como es la aminomercuriación-desmercuriación de dienos 1,3, lo cual nos proporcionaba además los reactivos de partida para una posterior reacción de heterociclación intermolecular.

Los rendimientos obtenidos en diaminas 1,2 varían ampliamente de una reacción a otra, ya que si bien la reacción de mercuriación transcurre con rendimientos muy altos en todos los casos, la de desmercuriación con BH_4Na ofrece la mayor parte de las veces dificultades*.

Con objeto de generalizar el método, elegimos tres dienos representativos como son: uno de cadena lineal butadieno-1,3, otro de cadena ramificada isopreno y por último otro de cadena cíclica, ciclohexadieno 1,3. Las aminas empleadas fueron anilina y p-clo-roanilina.

Discusión de resultados

Cuando se hacen reaccionar un dieno 1,3 con una amina aromática primaria en presencia de acetato mercurico, en la proporción 1, 5, 1**, se obtienen diaminas 1,2 mercuriadas en las posiciones 1,4 según el esquema de reacción siguiente:

* En nuestra ya amplia experiencia en la reducción de sistemas organomercuricos con BH_4Na nos encontramos en muchas ocasiones que, sin razón aparente que lo justifique, el mercurial evoluciona hacia compuestos orgánicos de mercurio estables frente al agente reductor. En época reciente hemos desarrollado un nuevo método general de reducción de sistemas organomercuricos por intercambio Hg-Li (5, 6).

** El exceso de amina es necesario para evitar reacciones de competencia del acetato.

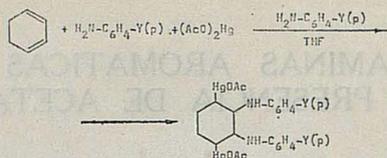


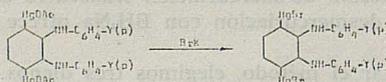
Fig. 1

Los resultados obtenidos a partir de los dienos ensayados, se esquematizan en la tabla I.

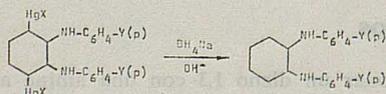
Tabla I

Dienos de partida	Tiempo de reacción		Productos resultantes	PF				Rto. (%)	
	Y=H	Y=Cl		X=AcO		X=Br		Y=H	Y=Cl
				Y=H	Y=Cl	Y=H	Y=Cl		
	2h	3h		172-5d	200d	178	130d	93	95
	4h	-		145d	-	151d	-	88	90
	12h	12h		130d	170d	130-40	200	80	50

Por intercambio en los productos diacetoxi con halogenuro potásico en una reacción de doble descomposición, se aislaron los correspondientes compuestos bromomercuriados con rendimientos, en todos los casos, superiores al 80 % según el siguiente esquema:



Las diaminas mercuriadas, fueron posteriormente reducidas con BH_3Na en medio alcalino obteniéndose sistemas diamínicos sin mercurio***, como se esquematiza a continuación:



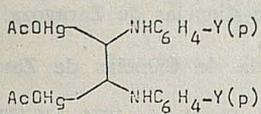
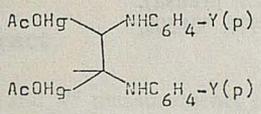
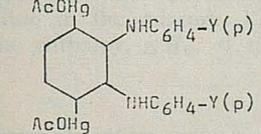
Esta hidrogenolisis se efectúa en las «mejores» condiciones (en medio THF-anilina libre) encontradas para este proceso, pero se observa que la reacción no transcurre más allá del 75 % respecto al mercurio precipitado.

*** En época muy reciente hemos puesto a punto un nuevo método de síntesis de estas diaminas 1,2 utilizando olefinas sencillas y acetato de talio III con resultados altamente satisfactorios (7).

SISTEMAS DIENICOS 1,3 EN PRESENCIA DE ACETATO MERCURICO

En la reducción de todos los productos apuntados en la tabla I, excepto para el caso Y = Cl con ciclohexadieno, se obtuvieron aceites muy viscosos cuya purificación se lleva a cabo por destilación de los disolventes. Para el caso de ciclohexadieno con p-cloroanilina se obtiene un sólido recristalizable en etanol. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla II.

Tabla II

Productos mercuriados	Tiempo de reacción		Rto. (%)	
	Y=H	Y=Cl	Y=H	Y=Cl
	24h	144h	50	68
	30h	-	25	-
	12h	1h	65	70

Parte experimental

Aislamiento de los 1,4-diacetoxi y 1,4-dibromomercuri, 2,3-bis (p-clorofenilamino)-ciclohexano.

Sobre 4,8 cc. (50 mM) de ciclohexadieno-1,3 y 50 g. (0,4 M) de p-cloroanilina en 100 cc. de THF se adicionaron con agitación, 31,8 g. (100 mM) de (AcO)₂ Hg instantáneamente. A las 12 h. la reacción ha concluido. Se añadieron 100 cc. de MeOH al medio de reacción; quedaron 21 g. de sólido blanco sin disolverse (Rto.: 50 %). PF: 170° (desc.). Análisis: 3,08 % N (teórico para C₂₂H₂₄O₄N₂Cl₂Hg: 3,28 % N). IR (en nujol): ν_{N-H}: 3300; ν_{COO-}: 1600; ν_o: 1600, 1500 y 840 cm⁻¹.

A la solución metanólica del diacetato se añadieron 12 g. (100 mH) de BrK en 50 cc. de H₂O; precipitó un sólido blanco (12 g. Rto.: 27 %). PF: 200° (desc.). Análisis, 3,4 % N (teórico para C₁₈H₁₈N₂Cl₂Br₂Hg: 3,13 % N). IR (en nujol): ν_{N-H}: 3350; ν_o: 1600, 1500 y 820 cm⁻¹.

Aislamiento del 1,2-bis-(p-clorofenilamino)-ciclohexano.

Se realizó la experiencia en las condiciones de la exp. anterior y se redujo en el medio de reacción adicionando 500 cc. de NaOH 0,5 N y 3,7 g. (100 mM) de BH₃Na disueltos en 50 cc. de NaOH 2,5 N. Después de 1 h. precipitó Hg⁰; se extrajo con éter, al extracto etéreo se secó con SO₂Na₂ anhidro y se eliminaron éter y THF a 15 Torr; se destiló al exceso de p-cloroanilina a 10⁻¹ Torr, quedando 13,5 g. de sólido anaranjado (Rto.: 70 %). Se recristalizó de EtOH obteniendo cristales anaranjados de PF: 60-2° Análisis: 64,22 % C, 6,03 % H, y 8,12 % N (teóricos para C₁₈H₂₀N₂Cl₂: 64,47 % C, 5,97 % H, y 8,36 % N). IR (en nujol): ν_{N-H}: 3400; ν_o: 3020, 1610, 1580, 1520 y 815 cm⁻¹. RMN (en CDCl₃

y en $\text{CDCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$: δ_{CH} : 1,7 (mult.); δ_{CH} : 3,6 (mult.); δ_{NH} : 3,4 (sing.); δ_{p} : 6,8 (mult.) ppm.

En todos los demás casos, las reacciones se realizaron de forma análoga.

BIBLIOGRAFIA

1. V. GÓMEZ ARANDA, J. BARLUENGA, G. ASENSIO, M. YUS: *Tetrahedron Letters*, núm. 35, págs. 3621-3622, 1972.
2. V. GÓMEZ ARANDA, J. BARLUENGA y M. YUS. *Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química. QUÍMICA*. Vol. 68, pág. 221, núm. 2, febrero, 1972.
3. V. GÓMEZ ARANDA, J. BARLUENGA y M. YUS. *Academia de Ciencias de Zaragoza. Serie 2.ª*. Tomo XXVIII, núm. 2, 1973.
4. V. GÓMEZ ARANDA, J. BARLUENGA y G. ASENSIO. *Academia de Ciencias de Zaragoza. Serie 2.ª*. Tomo XXVIII, núm. 2, 1973.
5. V. GÓMEZ ARANDA, J. BARLUENGA, A. ARA, and G. ASENSIO. *Synthesis*, 1974, 135-137.
6. V. GÓMEZ ARANDA, J. BARLUENGA, A. ARA, y G. ASENSIO. (En prensa).
7. V. GÓMEZ ARANDA, J. BARLUENGA y F. AZNAR. *Synthesis*, 1974, 504-505.

THERMODYNAMIC STUDY OF COMPLEX FORMATION BETWEEN TERT. BUTYL - ALCOHOL AND TERT. BUTYLAMINE AT 303.15 K

by

S. OTÍN, M. GRACIA and C. GUTIÉRREZ LOSA

Departamento de Química-Física. Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

H^E and V^E measurements have been made at 303.15 K for the *tert.* butyl-alcohol + *tert.* butylamine system. The results obtained are consistent with the assumption of complex formation in the mixture. Using the Lamberts' method the equilibrium constant, K_{12} , and the enthalpy, ΔH_{12} , of the complex formation have been evaluated.

1. Introduction

Extensive research has been done about the physicochemical behaviour of alcohols and amines. The most direct information proceeds from the spectroscopic methods (IR, Raman and NMR), that show not only the existence of associates but also their great variety and complexity (linear dimers, cyclic dimers, linear chains, cyclic poly-membered, branched chain, etc., associates). In previous papers we have discussed the volumetric and calorimetric behaviour of *tert.* butyl-alcohol and *tert.* butylamine with isooctane, benzene and carbon tetrachloride^(1, 2, 3) at several temperatures and calculated the hydrogen bond energy in *tert.* butyl-alcohol⁽⁴⁾. As in the pure state both alcohol and amine are each associated systems, it is to be expected that in their mixtures they will remain more or less self associated, too.

There are some studies about the complex formation between alcohols and amines. Thermodynamic studies has been done by Nakanishi et al.⁽⁵⁾ (H^E and V^E of methylalcohol + *n*-butyl, + diethyl and + triethylamine systems) and by Findlay and Coop⁽⁶⁾ (H^E and G^E of pyridine + ethyl and + *n*-butyl-alcohol).

Hussein and Millen⁽⁷⁾ have made a infra-red spectroscopic investigation of amine-alcohol systems in vapour phase. From the frequency displacements (taken as a measure of hydrogen bond strength in the complex) they conclude that the amines can be put in an order of electron donating ability in hydrogen bond formation. Based upon NMR spectra of alcohol + amine mixtures, Hyskens⁽⁸⁾ concluded that primary amines and alcohols form principally associates of 1:1 type. Lamberts and Zeegers-Huyskens⁽⁹⁾ have studied amine + alcohol mixtures ($R-OH + BuNH_2$, + Et_2NH and + Et_3N) and obtained for the enthalpy of complexing values ranging from -7.76 to 4.89 kcal mol⁻¹.

In the present paper we have made a thermodynamic study of the *tert.* butyl-alcohol + *tert.* butylamine system, at 303.15 K. As we will see the behaviour of the experimental curves of V^E and H^E are consistent with the assumption of complex formation in that system.

2. Experimental

a) Liquids

All the liquids were the same as those used previously⁽¹⁻⁴⁾, as were their purification and conservation methods.

b) Excess volume measurements

For determination of excess volumes of the studied system we have used the dilatometric method following the experimental technique previously described⁽¹⁰⁾. The dilatometer was checked, at 298.15 K with the cyclohexane + benzene mixture⁽¹¹⁾ suggested as a standard⁽¹²⁾.

c) Heats of mixing measurements

Excess enthalpies were measured using the calorimeter described elsewhere^(10, 13). This calorimeter is isobaric and isothermic, and operates in the absence of vapour phase. However, the operation method was modified because *tert.* butyl-alcohol + *tert.* butylamine system is strongly exothermic. For this reason, a continuous dilution method was followed; a previous calibration was carried out to achieve the thermic disequilibria of mixtures in each of the amine-rich and amine-poor regions ($x_2 \geq 0,25$). To keep the thermic disequilibria in the mixing processes of the same order of magnitude as those produced in the calibration, one of the limbs of the calorimeter was filled with a diluted mixture of alcohol in amine (whose H^E values are known from the calibration measurements) and the other with pure alcohol. From the heat of dilution so determined, the excess enthalpies were calculated in the whole composition range.

3. Results

The results obtained in the determination of V^E and H^E for the system under study are contained in tables I and II. Both series of results were correlated by a equation of the form:

$$V^E (H^E) = x_1 x_2 \left\{ \sum_0^i c_i (x_1 - x_2)^i \right\}$$

and the standard deviation of the measurements, σ , was calculated from the equation:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \delta_i^2}{n - a}}$$

where δ is the absolute deviation of the measurements, n the number of determinations and a the number of coefficients in the fitted equation.

TABLE I

Experimental excess volumes V^E for *tert.* butyl-alcohol (1) + *tert.* butylamine (2), at 303.15 K.

x_1	$\frac{V^E}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{V^E}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{V^E}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$
0.136	-0.614	0.380	-1.206	0.696	-1.023
0.233	-0.919	0.465	-1.256	0.752	-0.903
0.301	-1.084	0.567	-1.224	0.776	-0.845
0.314	-1.109	0.624	-1.140	0.886	-0.473

These results were fitted by least squares method in the equation:

$$V^E/x_1 x_2 = -5.0171 + 0.3440 (x_1 - x_2) + 0.0845 (x_1 - x_2)^2$$

with a standard deviation of $\pm 0.0074 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

TABLE II

Experimental excess enthalpies H^E for *tert.* butyl-alcohol (1) + *tert.* butylamine (2), at 303.15 K.

x_1	$\frac{H^E}{\text{J mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{H^E}{\text{J mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{H^E}{\text{J mol}^{-1}}$
0.040	-276	0.361	-1528	0.794	-998
0.102	-612	0.443	-1556	0.841	-826
0.157	-888	0.582	-1531	0.900	-584
0.230	-1213	0.671	-1337	0.960	-237
0.279	-1328	0.751	-1200		

These results were correlated by

$$H^E/x_1 x_2 = -6386.2 + 461.7 (x_1 - x_2) - 213.9 (x_1 - x_2)^2$$

with a standard deviation for H^E of $\pm 26 \text{ J mol}^{-1}$.

4. Enthalpy of complexing and discussion

The experimental curves of V^E and H^E , at 303.15 K, show that mixing of *tert.* butyl-alcohol and *tert.* butylamine is accompanied by a strong contraction and a markedly exothermic effect. The minima at $x = 0.5$ are in agreement with the assumption of formation of a 1:1 complex.

For calculating the constant, K_{12} , and the enthalpy, ΔH_{12} , for complex formation exclusively from the thermic results, we will use the Lamberts method⁽⁹⁾. The limbs of the calorimeter were filled each time with solutions of alcohol and amine in isoctane sufficiently diluted to obtain a final mixture without selfassociation. The volumes of alcohol and amine solutions are always kept in a 1:15 ratio approximately. Concentrations of the alcoholic solution is such that in the final mixture its value must be less

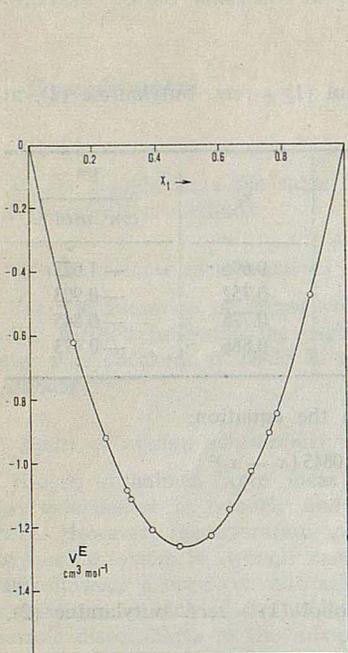


FIG. 1

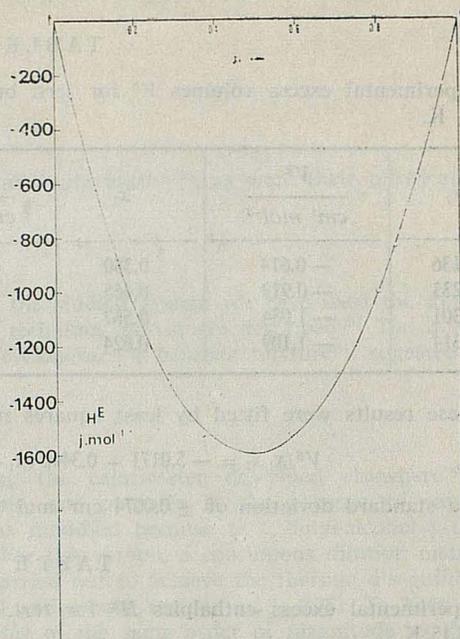


FIG. 2

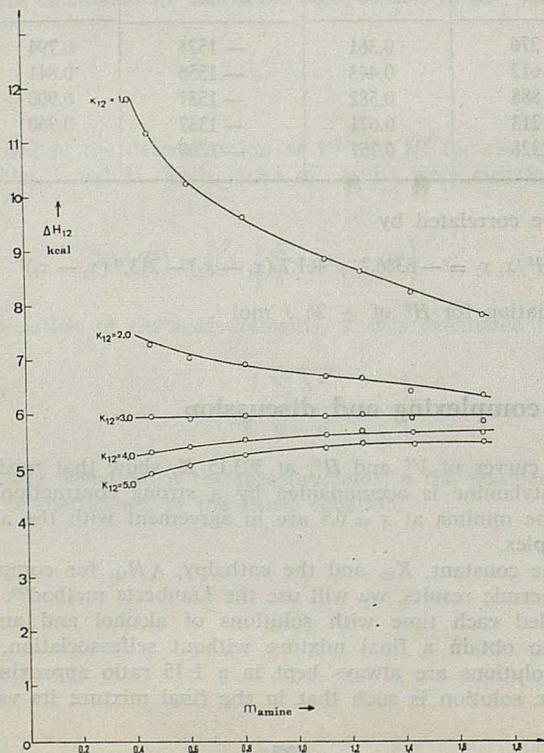


FIG. 3

than 0.05 mols/l, then in these conditions it can be considered that there is no self-association. The concentration of the amine solution was modified from one experiment to another.

Increasing the amine concentration, the character of the mixture changes progressively from endothermic to exothermic. In fact, there is a rupture of hydrogen bonds O—H—O of alcohol associates (endothermic effect), but at the same time a formation of O—H—N bonds occurs in the amine-alcohol complexes. These effects are also pointed to in the heats of mixing of the binary systems studied by Findlay⁽⁶⁾.

Therefore, we have for the mixing process

$$\Delta h_c = \Delta h_m - \Delta h_d$$

where Δh_c is the enthalpy variation due to the complex formation O—H—N, Δh_m is that observed experimentally in the mixing process and Δh_d is the enthalpy corresponding to the breaking of O—H—O bonds in the dilution process. Values of Δh_d have been determined in a previous paper⁽⁴⁾.

From the H^E measurements for the *tert.* Butylamine + isooctane system, we have found that because of the very small volume change of the amine solution in the mixing process it is unnecessary to introduce the dilution correction.

From the enthalpy change, Δh_c , due to the complex formation, it will be possible to calculate ΔH_{12} for the formation of a mole of complex knowing its concentration, c_{12} , in the mixture,

$$\Delta H_{12} = \Delta h_c / c_{12} V \quad (1)$$

where V is the volume of the mixture.

If the equilibrium constant of complex formation, K_{12} , is known, c_{12} can be calculated from the total concentration of amine and alcohol (c_a and c_A , respectively) in the mixture then:

$$c_a = c_1 + c_{12}$$

$$c_A = c_2 + c_{12}$$

$$c_{12} = K_{12} c_1 c_2$$

where c_1 and c_2 are respectively the concentrations of free amine and alcohol in the mixture.

Therefore:

$$c_{12} = \frac{(c_A + c_a + 1/K_{12}) - \sqrt{(c_A + c_a + 1/K_{12})^2 - 4 c_a c_A}}{2} \quad (2)$$

Substitution of (2) in (1) leads to the equation:

$$\Delta H_{12} = \frac{2 \Delta h_c}{V [(c_A + c_a + 1/K_{12}) - \sqrt{(c_A + c_a + 1/K_{12})^2 - 4 c_a c_A}]}$$

When the experimental results obtained with different concentrations of amine (for a given one of alcohol) are replaced in the last expression, we will obtain constant values for ΔH_{12} only if the value assigned to K_{12} is the correct one. The method of calculation consists of plotting ΔH_{12} as a function of c_a for different K_{12} values selected in an arbitrary way; when the graph is a line parallel to abscisse axis, the K_{12} value will be the correct one. Fig. 3 shows the results of this method applied to the *tert.* butyl-alcohol + *tert.* butylamine system in isooctane at 303.15 K, for K_{12} values between 1 and 5. It is seen from this that the best values for K_{12} and ΔH_{12} are:

$$K_{12} = 3.0$$

$$\Delta H_{12} = -25.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

When the amine concentrations are less than 0.4 mols/l, the results became less reliable because the smaller c_{12} is, the greater are the errors in Δh_m and Δh_c .

The examination of the curves shows clearly a convergence to the same enthalpies values at sufficiently great amine concentrations. This can be explained when the concentration of amine is increased (for the same alcohol concentration), c_{12} tends to c_d . However, the convergence does not occur due to the progressive increase of the polarity of the medium which will modify the activity coefficients of the two components and therefore the constant of complexing.

From the known thermodynamic relations:

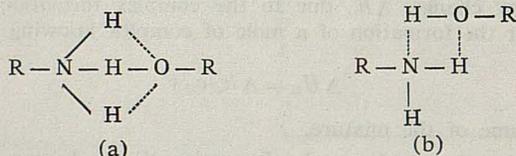
$$\Delta G = -RT \ln K \quad \text{and} \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S,$$

we can obtain:

$$\Delta G_{12} = -2755 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S_{12} = -73.36 \text{ J/mol K}$$

For the 1:1 complexes of primary alcohols and amines, Z. Huyskens⁽⁹⁾ propose the structures:



The ΔH_{12} and ΔS_{12} values obtained for *tert.* butyl-alcohol + *tert.* butylamine in isooctane are lower than those obtained by Lambert with *n*-butylamine + ethanol or + *n*-butyl-alcohol in cyclohexane⁽⁹⁾. In our case, the large *tert.* butyl groups are probably responsible for the greater predominance of structure (b) with a hydrogen bond less than the structure (a) and therefore for the smaller ΔH_{12} and ΔS_{12} values.

BIBLIOGRAPHY

- 1) S. OTIN, M. GRACIA y C. GUTIÉRREZ LOSA. *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza* XXVII (2), 259 (1972).
- 2) S. OTIN, M. GRACIA and C. GUTIÉRREZ LOSA. *J. Chim. Phys.* 70, 1227 (1973).
- 3) S. OTIN, M. GRACIA and C. GUTIÉRREZ LOSA, *J. Chim. Phys.* 70, 1232 (1973).
- 4) S. OTIN, M. GRACIA and C. GUTIÉRREZ LOSA. *J. Chim. Phys.*, 71, 637 (1974).
- 5) K. NAKANISHI and H. SHIRAI. *Bull. Chem. Soc. Jap.* 43, 1634 (1970).
- 6) J. V. FINDLAY and J. L. COPP. *Trans. Faraday Soc.* 65, 1463 (1969).
- 7) M. A. HUSSEIN and D. J. MILLEN *Trans Faraday Soc.* 70, 685 (1974).
- 8) P. HUYSKENS and Th. ZEEGERS-HUYSKENS. *Bull. Soc. chim. belges.* 69, 267 (1960).
- 9) L. LAMBERTS and Th. ZEEGERS-HUYKENS. *J. Chim. Phys.* 60, 435 (1963).
- 10) C. GUTIÉRREZ LOSA y M. GRACIA. *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, XXVI, (1), 101 (1971).
- 11) M. GRACIA, S. OTIN and C. GUTIÉRREZ LOSA. *J. Chem. Thermodynamics* 7, 293 (1975).
- 12) POWELL and L. J. SWINTON. *J. Chem. Eng. Data.* 13, 260 (1968).
- 13) M. GRACIA, S. OTIN and G. GUTIÉRREZ LOSA. *J. Chem. Thermodynamics*, 6, 1205 (1974).

REACCIONES DE DICLORODIACETATO DE TITANIO (IV) CON AMINAS. — I. Aminas primarias

P O R

R. USÓN, V. RIERA y T. GARCÍA POZO

Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Zaragoza

Abstract

The solvolytic processes of titanium (IV) dichlorodiacetate $TiCl_2(OCOCH_3)_2$ with the primary amines *n*-butylamine and *n*-propylamine have been studied. The aminolysis of the two Ti-Cl bonds has been accomplished by working under mild conditions and by using amines in benzene solution. The process results in $(RHN)_2Ti(OCOCH_3)_2$ and the corresponding amine hydrochlorides. Imido compounds of the type $RN = Ti(OCOCH_3)_2$ have been obtained by using pure amines.

Introducción

El estudio de las reacciones de los tetrahalogenuros de titanio (IV) con amoníaco y aminas ha sido objeto de numerosos trabajos (1), (2). En el $TiCl_4$ el proceso de ruptura de los enlaces Ti-Cl progresa en la reacción con amoníaco hasta la formación de $(NH_3)_3TiCl$ (3); sin embargo con aminas primarias la solvolisis se detiene en la formación de $(RHN)_2TiCl_2 \cdot xNH_2R$ (4), (5), resultando imido-compuestos $(RHN)ClTi=NR$ en los intentos de forzar la solvolisis. Esta resistencia a la aminolisis se acentúa más aún con aminas secundarias al detenerse en la formación de $(R_2N)TiCl_3$ y NHR_2 , aunque estos productos pueden ser ulteriormente aminolizados en mayor extensión (4), (5). Las aminas terciarias conducen a la formación de compuestos de adición, habiéndose observado también reducciones a especies de Ti(III) (6).

Parecía de interés el abordar estudios de este tipo sobre compuestos de titanio (IV) en que algunos de los átomos de halógeno hubiesen sido sustituidos por otros restos, con lo que el número de enlaces Ti-Cl susceptibles de solvolizarse decreciese y, al mismo tiempo, pudiera estudiarse la influencia de los grupos introducidos en la marcha de la aminolisis. De ahí que hayamos realizado el estudio del comportamiento del diclorodiacetato de titanio (IV), $Cl_2Ti(OCOCH_3)_2$, frente a aminas primarias, secundarias y terciarias. En este trabajo damos cuenta de los resultados obtenidos en el caso de las aminas primarias.

Resultados y discusión

La adición, en condiciones anhidras y en atmósfera de nitrógeno, de las aminas ensayadas, *n*-propilamina (*n*-PrNH₂) y *n*-butilamina (*n*-BuNH₂) a suspensiones de diclorodiacetato de titanio (IV), $Cl_2Ti(OCOCH_3)_2$, en benceno, lleva consigo la formación de humos y un

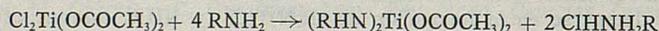
ligero efecto exotérmico; la disolución se enturbia gradualmente y acaba apareciendo un precipitado blanco. En una primera serie de experiencias con relaciones $\text{RNH}_2/\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{OAc})_2$ superiores a 4:1 (para detalles y datos numéricos ver parte experimental, experiencias 1, 2 y 9) las mezclas totales de reacción fueron evaporadas a sequedad a vacío, eliminando así el disolvente y el exceso de amina. Los productos obtenidos son sólidos blancos, muy sensibles a la hidrólisis por la humedad del ambiente y presentan relaciones atómicas Ti:Cl:N de 1.00:1.92: 3.58 y 1.00:1.94:4.12 para $n\text{-BuNH}_2$ (experiencias 1 y 2) y 1.00:1.95:3.39 para $n\text{-PrNH}_2$ (exp. 9); las relaciones atómicas calculadas para la mezcla total en que se hayan solvolidado uno o dos enlaces Ti-Cl valen, respectivamente, 1.00:2.00:2.00 y 1.00:2.00:4.00. Estos resultados apuntan, por tanto, a una solvolisis de ambos enlaces Ti-Cl, lo que supondría que la mezcla total estaría constituida, principalmente, por $(\text{RHN})_2\text{Ti}(\text{OCOCH}_3)_2$ y ClHNH_2R en proporción molar 1:2.

Los espectros IR de las mezclas globales confirman tal transcurso de reacción al mostrar las absorciones propias de los clorhidratos así como la persistencia de las bandas correspondientes a los grupos carboxilato con ligeras modificaciones respecto a la situación que presentaban en el $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{OCOCH}_3)_2$, de partida. De un lado están presentes las absorciones propias de los clorhidratos: para el ClHNH_2Bu , 3100, 2540, 2450, 1515, 1260, 1150, 1075, 1025, 910 y 795 cm^{-1} (7), (8); para el ClHNH_2Pr , 3100, 2540, 2375, 1505, 1300, 1260, 1180, 1030, 990 y 790 cm^{-1} . De otro, figuran las bandas debidas a los carboxilatos: para el producto de reacción con $n\text{-BuNH}_2$, 1650, 1545 y 1430 cm^{-1} ; para el procedente de la $n\text{-PrNH}_2$, 1640, 1555 y 1440 cm^{-1} .

Con estos resultados se realizaron una serie de experiencias orientadas al aislamiento de los productos solvolidados $(\text{RHN})_2\text{Ti}(\text{OCOCH}_3)_2$, consistentes en el empleo de un gran exceso de la amina, dada la solubilidad de los clorhidratos en las correspondientes aminas de origen. Se hicieron así cinco experiencias con ambas aminas (exp. 3, 4, 5, 6 y 10) cuyo detalle viene recogido en la parte experimental; las relaciones atómicas Ti:Cl:N para los productos aislados en esas cinco experiencias son: Exp. 3, 1.00:0.38:1.70; exp. 4, 1.00:0.41:1.83; exp. 5, 1.00:0.44:2.00; exp. 6, 1.00:0.33:1.66; exp. 10, 1.00:0.49:2.06.

De los filtrados se aislaron, por precipitación con éter etílico, los correspondientes clorhidratos de la amina, tal como muestran los análisis realizados y los espectros IR (ver parte experimental).

Estos resultados ponen de manifiesto que, si bien existe una tendencia bien afirmada a la solvolisis de los dos enlaces Ti-Cl, ésta no puede considerarse más que como una situación de referencia, ya que en ningún caso ha sido posible rebajar los contenidos en cloro en el producto insoluble por debajo del 4 %. El proceso quedaría formulado así:

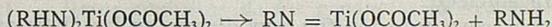
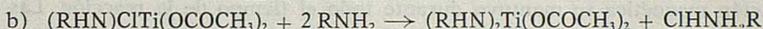
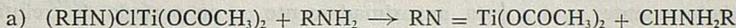
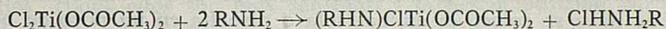


El mecanismo de esta reacción parece que debe ser semejante al propuesto para la reacción del TiCl_4 con amoníaco o con aminas primarias o secundarias (9) en el que se discuten dos alternativas. Una posibilidad (10) supone la inicial coordinación de una molécula de amina al átomo aceptor de Ti mediante el par de electrones no compartidos del átomo donador de N, a lo que seguiría la polarización de un enlace $\text{Ti}^{\oplus}\text{-Cl}^{\ominus}$ del diclorodiacetato y de un enlace $\text{N}^{\ominus}\text{-H}^{\oplus}$ de la amina; el exceso de ésta en la disolución facilitaría la eliminación de ClH con formación de ClHNH_2R y de $\text{Cl}(\text{RHN})\text{Ti}(\text{OCOCH}_3)_2$, teniendo lugar después la repetición del anterior proceso aminolítico en el otro enlace Ti-Cl. La otra alternativa supondría, en nuestro caso, previa la autoionización de la amina, la coordinación del ion RHN^- al Ti y la salida del ion Cl^- .

Es destacable el hecho de que, una vez solvolidado un enlace Ti-Cl, parece producirse en el otro Ti-Cl una resistencia a la ulterior aminolisis. Fowles y colaboradores (4), (5) justifican esta misma situación para la amonolisis y aminolisis de haluros covalentes de transición basándose en que el carácter iónico de los enlaces M-X remanentes va en aumento conforme progresa la solvolisis, con la consiguiente creciente dificultad para que ésta tenga lugar. Otro enfoque es propuesto por Bradley y Thomas (11) en su estudio

de los dialquilaminoderivados de Ti y Zr y supone que, una vez verificada una sustitución, el carácter parcial del doble enlace $M = NR_2$, con el consiguiente aumento de densidad electrónica sobre el metal, originaría una resistencia al ulterior ataque nucleofílico.

Con el objeto de llevar la reacción de aminólisis a la mayor extensión posible, en otra serie de experiencias se prescindió del uso de disolvente, realizando la reacción en amina pura, se prolongó la reacción durante 4 ó 6 días y se lavó muy a fondo con amina el producto insolubilizado, una vez separado por filtración. En tales condiciones se aprecia cómo la mezcla de reacción va tomando color amarillo. Después de filtrar, lavar y secar a vacío, se obtienen productos amarillos cuyas razones atómicas Ti:Cl:N vienen dadas por 1.00:0.14:0.71 y 1.00:0.13:0.71 para la reacción con n-BuNH₂ (exp. 7 y 8) y por 1.00:0.12:0.87 para la reacción con n-PrNH₂ (exp. 11). De las disoluciones se aíslan y caracterizan los clorhidratos de las aminas correspondientes (ver parte experimental). Se advierte la semejanza entre aquellos compuestos y los obtenidos en la reacción de TiCl₄ con metilamina o etilamina en condiciones enérgicas (4), es decir, imidocompuestos de titanio (RHN)₂Ti = NR. En nuestro caso, parece posible que, una vez solvolidado un enlace Ti-Cl, tienda a alcanzarse la situación límite RN = Ti(OCOCH₃)₂ a través de dos posibles caminos: a) eliminación de clorhidrato antes de la coordinación de la segunda molécula de amina, o b) eliminación de amina una vez que tuvo lugar la aminólisis del segundo enlace Ti-Cl.



Por otra parte, si bien es probable que la capacidad solvolítica de las aminas primarias disminuya al aumentar el tamaño del grupo alquilo, no hemos advertido diferencias sensibles de comportamiento entre la n-PrNH₂ y la n-BuNH₂ en su reacción con el diclorodiacetato de titanio (IV), lo que estaría de acuerdo con la semejanza de ambas aminas en cuanto a su basicidad y poder ionizante.

Si se compara la reacción de TiCl₄ con aminas primarias (en la que hay aminólisis de dos enlaces Ti-Cl) con la correspondiente del diclorodiacetato (con aminólisis de casi dos enlaces Ti-Cl), cabe preguntarse por qué en el primer caso, una vez sustituidos dos Cl por grupos RHN para dar (RHN)₂TiCl₂, no progresa más la sustitución y, en cambio, cuando han sido sustituidos los dos Cl por dos OCOCH₃ en el diclorodiacetato, aún es posible la casi total aminólisis de los otros dos enlaces Ti-Cl. Se comprende que la presencia de dos enlaces Ti-NHR en el (RHN)₂TiCl₂ influye de modo bien distinto en los dos Ti-Cl de como influyen los dos enlaces Ti-OCOCH₃ sobre los dos Ti-Cl en el diclorodiacetato. Parece ser que en los enlaces Ti-OCOCH₃ no se da el efecto de acumulación de densidad electrónica sobre el Ti que podría dificultar el ataque nucleofílico y, en consecuencia, es posible aún la solvolisis casi total de los dos enlaces Ti-Cl.

Es útil advertir que en ningún caso se ha apreciado reducción a Ti(III), ni siquiera cuando la reacción se hizo en condiciones más enérgicas.

Las características extraordinariamente sensibles a la hidrólisis de los diamido- e imidocompuestos obtenidos han imposibilitado un estudio por otras técnicas de los productos aislados. De otro lado, la práctica insolubilidad en cualquier disolvente con el que no reaccionasen ha impedido la realización de ensayos orientados a obtener información acerca de la magnitud molecular. Todo ello impide entrar en una discusión de las características estructurales de tales compuestos.

Parte experimental

Reactivos. — El $TiCl_4$ utilizado para la preparación de diclorodiacetato de Ti(IV) se purificó por ebullición a reflujo sobre cobre finamente dividido y destilando a continuación (4). Las aminas se secaron y purificaron manteniéndolas varios días sobre KOH y destilando inmediatamente antes de su uso (12). El benceno utilizado como disolvente fue secado varias veces sobre hilo de sodio.

El diclorodiacetato de Ti(IV) se preparó por reacción de $TiCl_4$ y una mezcla 4:1 de ácido acético y anhídrido acético, a $0^\circ C$ (13). El producto insoluble se separó por filtración en ausencia de aire húmedo y fue secado a vacío. Se caracterizó por análisis y por espectroscopia IR; merece mencionarse en este último aspecto que las absorciones de los grupos carboxilato plantean una situación compleja, no fácilmente compatible con la estructura dímera propuesta (14) ya que están presentes tres absorciones a 1650, 1545 y 1240 cm^{-1} y probablemente una cuarta a 1430 cm^{-1} lo que exige la existencia de grupos carboxilato en distinta situación de enlace.

Reacciones. — Las reacciones, filtraciones y demás manipulaciones se llevaron a cabo siempre bajo condiciones rigurosamente anhidras, en atmósfera de nitrógeno seco, utilizando, cuando se precisaba, la «caja seca». En matraz de tres bocas (provisto de llave de paso para nitrógeno gas, embudo de llave y refrigerante con tubo de P_2O_5) se colocó el benceno y se suspendió en él el diclorodiacetato de Ti(IV) con agitación magnética. En el embudo de llave se colocó la amina (sola o disuelta en un poco de benceno) y se añadió cuidadosamente, gota a gota, aproximadamente en un período de treinta minutos. La agitación magnética se mantuvo durante todo el tiempo de la reacción. Las reacciones se hicieron a temperatura ambiente.

Al término de la reacción, cuya duración fue muy diversa en las distintas experiencias, se siguieron tratamientos alternativos, dependiendo de cada caso. En algunas experiencias se filtró en placa de vacío, lavando con benceno el producto insoluble y secándolo a vacío a temperatura ambiente (lo que denominaremos «tratamiento A»); en algunos casos se lavó con amina pura en orden a eliminar a fondo el clorhidrato correspondiente, y a continuación con éter etílico a fin de arrastrar la amina libre («tratamiento B»). Los filtrados obtenidos en ambos tratamientos fueron concentrados a vacío hasta unos pocos mililitros, y por adición de éter etílico, se precipitó el clorhidrato que se separó por filtración y se secó a vacío.

En otros casos la mezcla total de reacción se evaporó a sequedad a vacío y a temperaturas de 30 a $60^\circ C$ para eliminar el disolvente y el exceso de amina obteniendo así una mezcla global de los productos de reacción («tratamiento C»).

Análisis. — Los productos obtenidos por los diversos tratamientos, una vez secos a vacío, se guardaron en desecador de vacío o en el interior de la «caja seca». Muestras de estos productos se hidrolizaron en vasija cerrada determinándose en las disoluciones cloro por el método Volhard y titanio gravimétricamente como TiO_2 o bien colorimétricamente. El nitrógeno fue determinado en Microanalizador Perkin-Elmer 240 o por procedimiento Kjeldahl (15).

Espectros IR. — Las muestras para la obtención de los espectros IR se prepararon mediante suspensión en Nujol en el interior de la «caja seca», cerrando después herméticamente entre láminas de polietileno. Se utilizó un aparato Beckman IR 20 A.

Reacción de diclorodiacetato de Ti(IV) con *n*-butilamina. — Apenas se deja caer gota a gota la amina sobre el diclorodiacetato de titanio(IV) (suspendido en benceno, por lo general) hay producción de humos que no llegan a salir al exterior. Al continuar la adición, se aprecia disolución completa del producto de reacción. Esta disolución incolora se va haciendo opaca gradualmente y va apareciendo un sólido blanco. La reacción se aprecia como ligeramente exotérmica. Cuando la reacción se prolonga varios días, la suspensión va tomando color amarillo. En la tabla I se presentan los reactivos y las condiciones de la reacción, así como el tipo de tratamiento seguido al término de la misma.

REACCIONES DE DICLORODIACETATO DE TITANIO (IV) CON AMINAS

 TABLA I. — Condiciones de las reacciones con $n\text{-BuNH}_2$

Exp.	$n\text{-BuNH}_2(\text{gr.})$	$\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{OAc})_2(\text{gr.})$	Razón molar	Benceno(ml.)	Tiempo de reacción	Tipo de tratamiento
1	22.20	1.340	53.6:1	50	24 horas	C
2	37.00	1.160	75.1:1	—	4 días	C
3*	14.80	3.194	15.1:1	50	4 horas	A
4	11.10	1.948	17.6:1	50	21.5 horas	A
5	22.20	1.512	45.3:1	50	24 horas	B
6	14.80	1.821	26.3:1	50	45 horas	B
7	74.00	1.098	218.0:1	—	4 días	B
8	38.48	1.860	67.0:1	—	6 días	B

 (*) Realizada a 60°C .

En la tabla II pueden verse los datos analíticos de los productos obtenidos que contienen el metal, así como las relaciones atómicas calculadas para los distintos productos o mezclas a cuya composición tienden aquéllos. Estos productos obtenidos presentan aspecto pulverulento y son de color blanco, salvo los obtenidos en las experiencias 2, 7 y 8, que son amarillos. Todos ellos son muy sensibles a la descomposición por hidrólisis al ser expuestos al aire.

 TABLA II. — Datos analíticos de los productos de reacción con $n\text{-BuNH}_2$

Exp.	Tipo de trat.	Ti %	Cl %	N %	Relaciones atómicas Ti:Cl:N		
					Encontradas	Calculadas	
1	C	8.35	11.85	8.75	1.00:1.92:3.58	1.00:2.00:4.00	$(\text{BuHN})_2\text{Ti}(\text{OCOCH}_3)_2 + 2 \text{ClHNH}_2\text{Bu}$
2	C	7.71	11.10	9.30	1.00:1.94:4.12	»	»
3	A	15.78	4.47	7.83	1.00:0.38:1.70	1.00: - :2.00	$(\text{BuHN})_2\text{Ti}(\text{OCOCH}_3)_2$
4	A	15.54	4.79	8.31	1.00:0.41:1.83	»	»
5	B	15.25	4.97	8.80	1.00:0.44:2.00	»	»
6	B	16.49	4.05	8.03	1.00:0.33:1.66	»	»
7	B	27.44	2.92	5.72	1.00:0.14:0.71	1.00: - :1.00	$\text{BuN} = \text{Ti}(\text{OCOCH}_3)_2$
8	B	26.78	2.45	5.57	1.00:0.13:0.71	»	»

Los clorhidratos obtenidos a través de los tratamientos A y B son productos de aspecto cristalino, de color blanco, caracterizados por su análisis y su espectro IR. Un análisis típico, procedente de la experiencia 4, es el siguiente: Cl = 31.37 %, N = 11.89 %, relación Cl:N = 1.00:0.96 (calculado para el ClHNH_2Bu : Cl = 32.34 %, N = 12.78 %, relación Cl:N = 1.00:1.00). Las desviaciones que aparecen se deben a la presencia de una pequeña cantidad de productos conteniendo titanio. El espectro IR de este producto presenta las principales absorciones en 3100, 2540, 2450, 1605, 1515, 1400, 1310, 1265, 1165, 1075, 1025, 915 y 795 cm^{-1} .

Reacción de diclorodiacetato de Ti(IV) con n-propilamina. — Esta reacción presenta análogas características que la reacción con $n\text{-BuNH}_2$. En la tabla III constan los reactivos, las condiciones de la reacción y el tipo de tratamiento utilizado al término de la misma.

TABLA III. — Condiciones de las reacciones con $n\text{-PrNH}_2$

Exp.	$n\text{-PrNH}_2$ (gr.)	$\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{OAc})_2$ (gr.)	Razón molar	Benceno (ml.)	Tiempo de reacción	Tipo de tratamiento
9	21.57	1.422	60.8:1	50	24 horas	C
10	21.57	1.629	53.1:1	50	24 horas	B
11	28.76	1.865	61.8:1	—	6 días	B

En la Tabla IV se pueden apreciar los datos analíticos de los productos obtenidos y la comparación con los productos o la mezcla de productos a cuya composición tienden los primeros.

TABLA IV. — Datos analíticos de los productos de reacción con $n\text{-PrNH}_2$

Exp.	Tipo de trat.	Ti %	Cl %	N %	Relaciones atómicas Ti:Cl:N		
					Encontradas	Calculadas	
9	C	10.66	15.39	10.56	1.00:1.95:3.39	1.00:2.00:4.00	$(\text{PrHN})_2\text{Ti}(\text{OCOCH}_3)_2 + 2 \text{ClHNNH}_2\text{Pr}$
10	B	11.69	4.32	7.05	1.00:0.49:2.06	1.00: - :2.00	$(\text{PrHN})_2\text{Ti}(\text{OCOCH}_3)_2$
11	B	25.89	2.27	6.60	1.00:0.12:0.87	1.00: - :1.00	$\text{PrN} = \text{Ti}(\text{OCOCH}_3)_2$

Los productos obtenidos tienen aspecto pulverulento y color blanco, salvo el obtenido en la experiencia 11 que tiene color amarillo. Todos ellos son muy sensibles a la descomposición por hidrólisis.

Las disoluciones incoloras separadas en las exp. 10 y 11 se trataron con éter etílico obteniéndose un producto blanco, cristalino. Un análisis típico dio los resultados: Cl = 35.87 %, N = 13.52 %, relación Cl:N = 1.00:0.95. (Calculado para el ClHNNH_2Pr Cl = 37.09 %, N = 14.65 %, Cl:N = 1.00:1.00). Principales absorciones observadas en el espectro IR: 3100, 2540, 2500, 2375, 1560, 1500, 1310, 1255, 1180, 1030, 990, 850, 790 y 745 cm^{-1} .

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. W. A. FOWLES. — Progr. Inorg. Chem., 6, 1-36 (1964).
- (2) R. A. WALTON. — Progr. Inorg. Chem., 16, 1-226 (1972).
- (3) G. W. A. FOWLES, F. H. POLLARD. — J. Chem. Soc., 2588 (1953).
- (4) R. T. COWDELL, G. W. A. FOWLES. — J. Chem. Soc., 2522 (1960).
- (5) R. T. COWDELL, G. W. A. FOWLES, R. A. WALTON. — J. Less-Common Metals, 5, 386 (1963).
- (6) G. W. A. FOWLES, R. A. HOODLESS. — J. Chem. Soc., 33 (1963).
- (7) L. J. BELLAMY. — The *Infrared spectra of complex molecules*, 2.^a ed., John Wiley, New York, pp. 237 ss. (1958).
- (8) C. N. R. RAO. — *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, Academic Press, p. 252 (1963).
- (9) G. W. A. FOWLES, F. H. POLLARD. — J. Chem. Soc., 4128 (1953).
- (10) D. C. BRADLEY, F. M. ABD-EL-HALIM, W. WARDLAW. — J. Chem. Soc., 3450 (1950).
- (11) D. C. BRADLEY, I. M. THOMAS. — J. Chem. Soc., 3857 (1960).
- (12) J. A. RIDDICK, W. B. BURGER. — *Techniques of Chemistry*, vol. II, Organic Solvents, Wiley Intersc., N. York, p. 814 (1970).
- (13) K. C. PANDE, R. C. MEHROTRA. — J. Prakt. Chem. (4), 5, 101 (1957).
- (14) D. SCHWARTZ, C. JOHNSON, J. LUDWIG, M. L. MORRIS. — J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 2025 (1964).
- (15) A. I. VOGEL. — *Química Analítica Cuantitativa*. Vol. I, Kapelus, Buenos Aires, p. 349 (1960).

ASIGNACION DE TEMPERATURA AL FACTOR DE DIFUSION TERMICA EN MEZCLAS BINARIAS Ne - Ar, Ne - Kr, He - Ar, He - Kr*

P O R

C. M. SANTAMARÍA y J. M. SAVIRÓN

Departamento de Física Fundamental, Facultad de Ciencias
Universidad de Zaragoza

Abstract

It is shown theoretically and experimentally the possibility of obtaining accurate values of the average temperature in thermal diffusion experiments carried out with a two-bulb apparatus operated at great differences in temperature. It is reported that for He + Ar, He + Kr, Ne + Ar, Ne + Kr mixtures with a T_1 ranging from 77.6 to 300 K, Brown's approximation can be used with assurance for the assignments of average temperature with temperature differences up to 200 K. Experiments carried out with the mixture Ne - Kr support these results.

Introducción

El valor del coeficiente cinético que caracteriza a la difusión térmica (α_T) es fuertemente sensible a la ley de fuerzas moleculares, siendo su estudio muy adecuado en el tratamiento de los problemas de interacción molecular. Sin embargo, por tratarse la difusión térmica de un efecto cinético de segundo orden, la determinación experimental de α_T resulta muy imprecisa. Se han realizado intentos experimentales para aumentar el efecto elemental de separación, trennschaukel, columnas de difusión térmica, etc. Otro método para disminuir la imprecisión en las medidas de α_T consiste en incrementar el gradiente de temperatura causante de la difusión térmica. En este caso el valor de α_T viene en contrapartida afectado de una fuerte imprecisión en la temperatura a la que debemos asignar el coeficiente de difusión térmica.

En este trabajo se propone un método para la asignación teórica de temperatura a α_T para las mezclas He - Ar, He - Kr, Ne - Ar, Ne - Kr, comparando los resultados con los obtenidos mediante expresiones empíricas y se analiza la posibilidad de utilizar amplios gradientes de temperaturas en la determinación experimental de α_T .

Dependencia funcional de α_T con la temperatura

Para la medida de α_T se utilizan técnicas muy variadas, teniendo todas ellas en común, la necesidad de establecer un gradiente de temperaturas en el seno del gas. Esta diferen-

* Este trabajo fue parcialmente financiado por la Junta de Energía Nuclear, Madrid (Spain) a través del IEN.

cia de temperaturas origina un transporte de masa permitiéndonos obtener el valor de la conocida relación¹⁾

$$\ln q = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_T(T) d(\ln T) \quad (1)$$

donde « q » es el factor de separación definido como:

$$q = \frac{u_H}{u_C} \quad U = \frac{x_1}{1-x_1}$$

donde X_1 es la concentración del componente ligero en la mezcla.

De la relación (1) puede extraerse el valor de α_T en el supuesto de que α_T sea independiente de la temperatura.

$$\alpha(\bar{T}) = \frac{\ln q}{\ln \frac{T_2}{T_1}} \quad (2)$$

Esta hipótesis es correcta, cuando el $\Delta T = T_2 - T_1$ sea lo suficientemente pequeño como para suponer que α_T es constante en ese intervalo. En general el valor de α_T dado por (2) corresponde a una temperatura \bar{T} la cual puede expresarse en términos de T_1 y T_2 . El método generalmente empleado para calcular el valor de $\bar{T} = f(T_1, T_2)$ consiste en presuponer una dependencia empírica de α_T con T e integrar la expresión (1). Así Brown²⁾ supone que la dependencia de α_T con la T es del tipo $\alpha_T = a - bT$ lo que conduce a una expresión para la temperatura media T .

$$\bar{T} = \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Holleran³⁾ propone una función del tipo $\alpha_T = a \ln T/b$ obteniendo

$$T = \sqrt{T_1 T_2}$$

Paul et al⁴⁾ interpretan sus datos experimentales de D. T. para el Ar con una función del tipo $\alpha_T = a + bT$ conduciendo a una

$$\bar{T} = \frac{T_2 - T_1}{\ln \frac{T_2}{T_1}}$$

Existen en la bibliografía expresiones más elaboradas, como las de Saxena et al⁵⁾, Watson⁶⁾, etc.

Otra manera de proceder es admitir que la forma de la dependencia funcional de α_T con la T puede obtenerse a partir de un modelo teórico de función potencial; el modelo teórico elegido es este trabajo fue el de L-J (12-6). Existen suficientes indicios en la bibliografía, como para suponer que esta función potencial es capaz de interpretar razonablemente las propiedades de los gases nobles y sus mezclas binarias en un amplio rango de temperaturas.

La expresión que la teoría cinética da para α_T en mezclas binarias, en primera aproximación de Chapman-Enskog, tiene la forma

$$\alpha_T = (6C^* - 5) \frac{X_1 S_1 - X_2 S_2}{X_1^2 Q_1 + X_1 X_2 Q_{12} + X_2^2 Q_2} \quad (3)$$

donde $S_i Q_i$ tienen el significado habitual y dependen explícitamente de las masas moleculares $M_1 M_2$ de los componentes de las mezclas, del modelo de interacción molecular a través de sus constantes de fuerza $\epsilon/k\sigma$ y de la temperatura.

Admitiendo la dependencia de α_T con la temperatura dada por el modelo teórico L-J (12-6), se procedió a evaluar la integral de la expresión (1) y de ella obtener el valor de \bar{T} , para diferentes mezclas binarias y diferentes valores de T_1 y T_2 . Estos valores de \bar{T} vienen detallados en la Tabla I. En dicha tabla también figuran los valores de \bar{T} obtenidos al aplicar las expresiones empíricas propuestos por Brown, Paul et al, y Holleran a la diferentes temperaturas T_1 y T_2 .

TABLA I

Mezcla	ϵ_{12}/k	$T_1 = 77.6 K$ $T = 50 K$	$T_1 = 77.68 K$ $T = 100 K$	$T_1 = 77.68 K$ $T = 231 K$	$T_1 = 200 K$ $T = 60 K$	$T_1 = 300 K$ $T = 60 K$	$T_1 = 200 K$ $T = 160 K$
Ne-Kr	88.5	100.38	118.48	152.06	227.60	328.00	264.00
Ne-Kr	69.8	99.68	116.68	147.90	227.60	328.16	264.00
Ne-Ar	90.87	99.38	118.48	152.30	227.60	327.96	264.00
Ne-Ar	61.38	100.58	115.88	145.85	227.00	327.60	262.72
He-Ar	40.20	99.18	115.68	144.47	226.68	326.64	258.88
He-Ar	55.24	99.68	116.68	148.62	227.12	327.60	262.40
He-Kr	39.00	99.18	115.68	143.09	226.68	326.64	268.32
He-Kr	55.00	96.68	116.68	148.62	227.12	327.60	262.40
T Brown	—	98.43	114.17	142.3	227.50	328.10	260.00
T Paul	—	100.96	120.88	167.3	228.70	329.10	272.00
T Holl.	—	99.59	117.48	154.6	228.03	328.60	268.30

Discusión de los resultados

El análisis de la Tabla I señala una primera conclusión importante desde el punto del tratamiento de datos experimentales: la temperatura media obtenida es, en todos los casos estudiados, independiente de la composición de la mezcla, de las masas moleculares de los componentes M_1 y M_2 y de la sección eficaz σ_{12} para interacciones de moléculas diferentes. De esta forma T depende sólo de las temperaturas T_1 y T_2 y del

parámetro $\frac{\epsilon_{12}}{k}$ de la mezcla. En segundo lugar, si las diferencias ΔT no son altas, las diferentes expresiones aproximadas para \bar{T} coinciden dentro del 1 % con el resultado obtenido con el potencial L-J (12-6) para $0,8 < T^*_{12} < 8$, que comprende todas las mezclas estudiadas. $\left(T^* = \frac{T k}{\epsilon_{12}} \right)$

Cuando se aumenta ΔT hasta valores poco frecuentes en el trabajo experimental ($\Delta T \sim 2 T_1$) las aproximaciones discrepan notablemente entre sí. Los valores de \bar{T} obtenidos del potencial (12-6) comienzan a depender de la constante de fuerza ϵ_{12} , empleada. Sin embargo el empleo de un conjunto coherente de valores de ϵ_{12} , como los obtenidos por Van Heijningen⁷⁾ de medidas de difusión ordinaria para todas las mezclas, reduce las diferencias entre los valores de \bar{T} a menos del 1 %.

Aunque no se han reseñado en la Tabla I la situación obtenida es la misma para otros modelos de la familia L-J (m-6) utilizados con constantes de fuerza coherentes.

Esto se puede atribuir en principio a la conocida propiedad de los modelos potenciales de dar predicciones muy similares de las propiedades de transporte en el rango de temperatura conocido como de «indistinguibilidad»⁸⁾. Es de destacar que la aproximación de Brown sigue dando un excelente acuerdo con el valor obtenido para T .

Estos resultados autorizan el empleo de diferencias de temperatura altas en los experimentos en dos bulbos, como el que se describe a continuación.

Resultados experimentales para la mezcla Ne-Kr

Se determinó experimentalmente el valor de α_T para diferentes mezclas del sistema Ne-Kr, mediante un aparato de dos bulbos operando entre $T_1 = 77,60$ K, $T_2 = 308$ K. La descripción del aparato y resultado vienen detallados en la ref. 9. La recta de Laranjeira ajustada a los valores de α_T^{-1} frente a la concentración Ne tiene de ecuación α

$$\alpha_T^{-1} = 9.03 - (4.61 \times 10^{-2}) X_{Ne}$$

La expresión (3) puede describirse como:

$$\alpha_T = (6 C^* - 5) \Psi$$

TABLA II. — Influencia de la temperatura en la función Ψ^* para varias concentraciones de Ne

T (K)	$(X_2 = 0)$	$(X_2 = .5)$	$(X_2 = .9)$
175	.365	.508	.740
167+	.366	.509	.744
154++	.367	.512	.750
143+++	.368	.515	.758

+) Temperatura Paul ref. 4. $T_1 = 77.6$ K $T_2 = 308$ K

++) Temperatura Holleran ref. 3. » »

+++) Temperatura Brown ref. 2. » »

*) Valores de Ψ calculadas con el L-J (12-6).

donde la función Ψ depende esencialmente de las propiedades de transporte de primer orden λ , η , D . Esta función Ψ puede calcularse usando el modelo de potencial L-J (12-6) y resulta ser particularmente independiente de la temperatura para concentraciones de Ne inferiores al 10 % (ref. 9 y Tabla II). La obtención de $(6 C_{12}^* - 5)$ para $X_{Ne} = 0$ % no está por lo tanto supeditada a la asignación de temperatura al experimento.

$$6 C^* - 5 = \frac{[\alpha_T (X_{Ne} = .0)]_{exp}}{[\Psi(0)]_{L-T(12-6)}} = .301$$

Este valor de C_{12}^* corresponde a una $T^* = 2.0$ en la tabulación de C_{12}^* frente a T realizada por Klein y Smith¹⁰⁾ para este modelo potencial. Utilizando el valor ϵ_{12}/k de Hoggerworst¹¹⁾ 71.5 K obtendremos una temperatura de 143 K en perfecta concordancia con el valor empírico que se hubiera obtenido empleando la expresión de Brown para estas temperaturas $T_1 = 71.6$ y $T_2 = 308$ K, $T = 143$ K.

Este resultado confirma las conclusiones anteriores sobre el acuerdo de la \bar{T} dada por Brown y la obtenida suponiendo que la forma funcional de α_T frente a la T es la dada por el potencial Lennard-Jones.

BIBLIOGRAFIA

- 1) GREW, K. E. and IBBS, T. L.: *Thermal Diffusion in Gases*. Cambridge University Press, London (1952).
- 2) BROWN, H.: *Phys. Rev.* 58, 661 (1940).
- 3) HOLLERAN, E. M.: *J. Chem. Phys.*, 21, 1901 (1953).
- 4) PAUL, R., HOWARD, A. J. and WATSON, W. W.: *J. Chem. Phys.* 39, 3053 (1963).
- 5) SAXENA, S. C. and MASON, E. A.: *Mol. Phys.* 2, 379 (1959).
- 6) WATSON, W. W., HOWARD, A. J., MILLER, N. E. and SHIFFRIN, B. M.: *Naturforsch* 18a, 242 (1963).
- 7) VAN HELJNINGEN, R. J. J., HARPE, J. P. and BEENAKKER, J. M. M.: *Physica* 38, 1 (1968).
- 8) HANLEY, H. J. M. and KLEIN, M.: *J. Chem. Phys.*, 50, 4765 (1969).
- 9) C. M. SANTAMARÍA: *Tesis Doctoral* (1973), Zaragoza.
- 10) KLEIN, M. and SMITH, F. I.: *J. Res. Nat. Bur. Stand. A* 72 A, 359 (1968).
- 11) HOGGERVORST, W.: *Physica* 51, 59 (1971).

SEMIAUTOMATIZACION DE UNA BALANZA PARA LA MEDIDA DE SUSCEPTIBILIDADES MAGNETICAS

P O R

F. GÓMEZ BELTRÁN y A. MUÑOZ ALCALDE

Cátedra de Química Inorgánica Estructural. Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias, Zaragoza (España)

Abstract

The electronic and mechanic devices designed and builded for increasing the performance of a Faraday magnetic susceptibilty measuring balance are described.

1. Introducción

En la Facultad de Ciencias de Zaragoza —Departamento de Física Fundamental— se construyó en 1967 una instalación para la medida de susceptibilidades magnéticas a temperaturas comprendidas entre 65° K y 298° K (1), (2), instalación que ha funcionado con gran utilidad hasta la fecha como lo demuestran los trabajos (3), (4), (5), (6), (7), (8) y (9).

La balanza magnética utiliza el método de medida de Faraday, según el cual

$$f_z = \chi \cdot m \cdot H \cdot \frac{\partial H}{\partial z}$$

siendo: f_z = fuerza a medir en la dirección del eje Z.

χ = susceptibilidad magnética.

m = masa de la muestra

H = intensidad del campo magnético exterior.

$\frac{\partial H}{\partial z}$ = variación de H en la dirección Z.

Para que la utilización de esta expresión sea correcta es necesario que la muestra de la sustancia a medir sea prácticamente puntual, que esté en el vacío y que su situación en el campo magnético exterior sea tal que para ella $H \cdot \frac{\partial H}{\partial z}$ tome su valor máximo.

Este trabajo, constituyó la Tesis de Licenciatura de A. Muño Alcalde.

La aplicación de este método a la medida de susceptibilidades magnéticas requiere, pues, poder determinar con adecuada precisión los valores de $H \cdot \frac{\partial H}{\partial z}$ por un lado y de f_z por otro, bien entendido que el campo magnético que se aplique a la muestra deberá ser simétrico respecto a ella en el plano XY, con el fin de anular toda fuerza magnética cuya dirección no sea la de Z.

En la citada instalación, H se controla a través del valor de intensidad que circula por el electroimán generador del campo magnético actuante sobre la muestra.

A su vez f_z se determina anulando el desplazamiento por ella producido mediante otra fuerza magnética, originada en la cruz de la balanza por dos imanes permanentes gemelos y dos bobinas también gemelas, a través de las cuales pueden circular intensidades continuas variables.

Alcanzado el equilibrio de fuerzas, el valor de la intensidad eléctrica que circula por dichas bobinas permite decir, dada su proporcionalidad a la fuerza bobinas-ímanes permanentes, el valor de f_z .

La necesidad de dos personas (control del campo magnético, por una parte, y determinación de f_z , por otra) para realizar las medidas en la instalación en cuestión, sugirió la conveniencia de construir un sistema automático que permitiera a una sola persona llevar a cabo el control de la balanza magnética.

El diseño, construcción y comprobación de tal sistema automático ha sido el objeto del presente trabajo.

2. Diseño

De las dos posibilidades de sistema automático que se presentaban —automatización del control de campo y automatización en la determinación de la fuerza magnética actuante sobre la muestra— se eligió, por su mayor sencillez, la segunda.

Debía, pues, plantearse un servomecanismo tal, que cuando la balanza sufriera la fuerza debida a la acción de un cierto campo magnético sobre la muestra, variara la intensidad que circulaba a través de las bobinas de la cruz hasta repetir la posición de equilibrio inicial.



FIG. 1

Un control automático de este tipo —conservación del estado de un sistema frente a determinadas acciones externas— presenta, en general, un esquema de funcionamiento semejante al de la figura 1, y la estructura de sus diversos elementos se condiciona a las características concretas del sistema, siendo los factores más decisivos la magnitud y naturaleza de la señal de estado y la señal de mando (10).

En la balanza para la medida de susceptibilidades magnéticas considerada, los estados vienen definidos (señal de estado) por la dirección que adopta un haz luminoso fijo al reflejarse en un espejo solidario a la cruz. Por otra parte, la señal de mando se halla constituida por una intensidad continua.

Bajo tales condicionantes y basando el planteamiento en el esquema de funcionamiento indicado se propuso para el servocontrol pretendido la siguiente estructura.

2.1. Detector de error

Constituido por dos fotoresistencias situadas en dos de las ramas de un puente que se alimentará con una tensión continua.

La desviación del haz de luz emergente de la balanza (señal de estado) respecto de una posición inicial que se desea conservar (entrada de referencia) determinará a la salida del puente tensiones positivas o negativas (señales de error) dependiendo de que la variación de estado corresponda a un ascenso o descenso del brazo de la cruz que suspende la muestra.

2.2. Amplificador

Para este elemento se propusieron dos posibilidades:

a) Un amplificador diferencial integrado permitiría que las tensiones de error adquirieran valores acordes con la sensibilidad requerida al servosistema. Su potencia sería adecuada al consumo de un motor de continua cuyo sentido de movimiento dependería, consecuentemente, del signo del error.

b) Un amplificador diferencial análogo originaría para señales de error positivas el disparo de un relé y para negativas el de otro. Ello permitiría controlar los movimientos de un motor de alterna de doble sentido de giro.

2.3. Control de estado

Un transistor podrá suministrar intensidades continuas variables (señales de mando) dependientes de los valores de resistencia que muestre un potenciómetro gobernado por un motor. Definidos los movimientos de éste por la señal de error convenientemente adaptada en el amplificador, las variaciones de intensidad de mando tenderán siempre a conservar en la balanza un estado referencial.

3. Descripción y funcionamiento

Las estructuras citadas en el apartado anterior se construyeron tras haber elegido y calculado todos sus constituyentes de forma que se cubrieran, lo más plenamente posible, los requerimientos de la balanza magnética.

Desde las primeras pruebas, aunque se presentaron, como es lógico, numerosos problemas, los resultados fueron esperanzadores y diversas modificaciones (en ningún caso fundamentales) de los esquemas inicialmente propuestos, permitieron conseguir que los tres elementos programados funcionaran adecuadamente.

En las pruebas definitivas, se encontró, no obstante, que la situación de compromiso que debía adoptarse entre velocidad de acción del servocontrol y amortiguación de las lógicas oscilaciones producidas en la balanza, era desfavorable, al requerir las medidas tiempos excesivos.

Pudo resolverse tal dificultad mediante un sencillo sistema mecánico de cambio automático de velocidad, con el que, finalmente, el funcionamiento del servocontrol adquirió la perfección deseada.

La figura 2 describe globalmente el sistema automático de ajuste construido, siendo los componentes en ella indicados los siguientes (11), (12), (13) y (14):

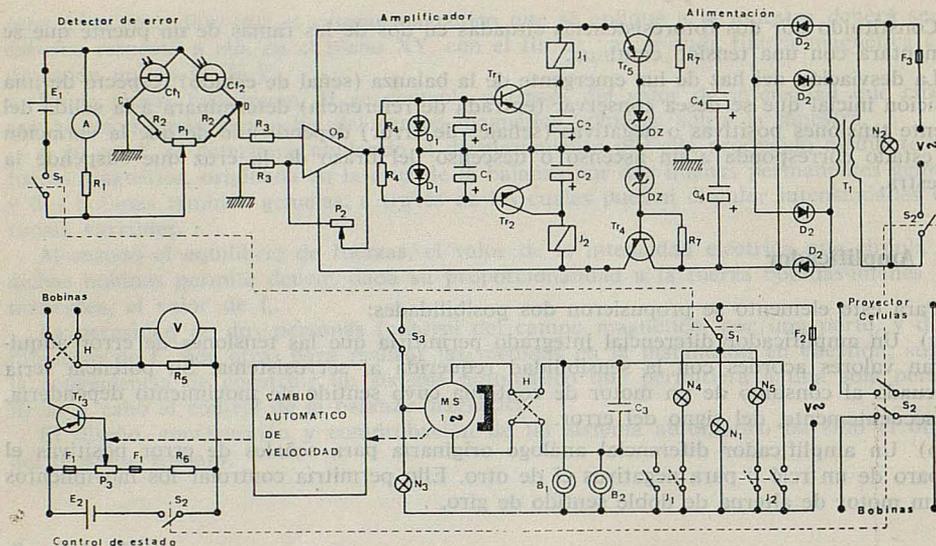


FIG. 2

- | | | | |
|-------------------------------------|--|-----------------------------------|--|
| E ₁ : | Pila 4,5 V. | S ₂ : | Cuádruple interruptor. |
| S ₁ : | Interruptor de detector de error e indicadores luminosos del estado de ajuste. | — | Del rectificador. |
| A: | Amperímetro. | — | Del proyector de luz. |
| R ₁ : | Resistencia 15 K Ω. | — | De las bobinas de la cruz de la balanza. (Abierto conecta el antiguo circuito de las bobinas). |
| CF ₁ , CF ₂ : | Fotorresistencias IDR-03. | — | De la batería E ₂ . |
| R ₂ : | Resistencias 2 K Ω. | N ₁ : | Neón 125 V indicador de S ₂ . |
| P ₁ : | Potenciómetro 100 Ω lineal. | F ₃ : | Fusible 200 mA. |
| R ₃ : | Resistencia 1 K Ω. | V: | Tensión alterna de 125 V. |
| Op: | Amplificador operacional integrado SN72741P. | H: | Conmutador 2 x 4. |
| P ₂ : | Potenciómetro 200 K Ω lineal. | Tr ₁ : | Transistor Ac 180. |
| R ₄ : | Resistencias 27 K Ω. | F ₁ : | Fusible 10 mA. |
| D ₁ : | Diodos OA79. | P ₁ : | Potenciómetro Beckman-A-20 K Ω lineal. |
| C ₁ : | Condensadores electrolíticos 32 μf - 16 V. | E ₂ : | Batería 2 V. |
| Tr ₁ : | Transistor 2N4289. | V: | Voltímetro digital «Solartron» LM 1619. |
| Tr ₂ : | Transistor 2N4287. | R ₅ : | Resistencia patrón 50 Ω - 10 ^{0/∞} . |
| C ₂ : | Condensadores electrolíticos 10 μf - 16 V. | R ₆ : | Resistencia 6,8 K Ω. |
| J ₁ y J ₂ : | Relés 500 Ω - Disparo 9 mA. | S ₁ : | Interruptor del motor. |
| Tr ₄ : | Transistor BD139. | N ₁ : | Neón 125 V indicador de S ₃ . |
| Tr ₅ : | Transistor BD140. | MS: | Motor síncrono - Doble sentido - Imán permanente - 3 r. p. m. |
| DZ: | Diodos Zener BZX79 - 13 V. | B ₁ y B ₂ : | Pulsadores. |
| R ₇ : | Resistencias 330 Ω. | C ₃ : | Condensador 47 μf - 400 V. |
| C ₃ : | Condensadores electrolíticos 6000 μf-16 V. | N ₄ y N ₅ : | Neones 125 V indicadores del disparo de J ₁ y J ₂ respectivamente. |
| D ₂ : | Diodos Fagor 1 amp. | N ₁ : | Neón 125 V indicador de S ₁ . |
| T ₁ : | Transformadores 125 V - 24 V con salida intermedia. | F ₂ : | Fusible 500 mA. |

Como puede observarse, se ha utilizado el segundo de los esquemas propuestos para el amplificador, y se incluye la fuente de alimentación de éste.

El funcionamiento del sistema es el siguiente:

Una vez ajustado (tensión de salida del puente V_{CD} nula, conseguida por desplazamiento del conjunto de las dos fotorresistencias Cf_1 y Cf_2 , hasta igualar aproximadamente su iluminación por parte del haz luminoso procedente de la balanza y posterior ajuste fino con el potenciómetro P_1), cualquier variación en la dirección de la luz, producida en

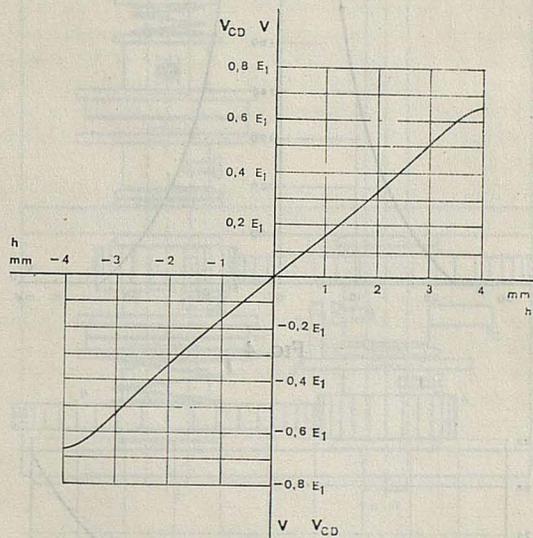


FIG. 3

general, por la fuerza campo magnético externo-muestra, determina a la salida del detector de error una tensión continua. La figura 3 muestra la variación prácticamente lineal de tal tensión en función de la desviación h del haz luminoso respecto de su posición de ajuste.

V_{CD} se amplifica sin modificar su signo (Op y Tr_1 o Tr_2) hasta valores más o menos elevados dependiendo del valor de resistencia en P_2 , potenciómetro con el que puede controlarse la sensibilidad del servosistema.

Tales tensiones de salida producirán, a partir de un cierto valor umbral, el disparo del relé J_1 si son negativas o el de J_2 si son positivas.

La gráfica de la figura 4, que relaciona los valores de P_2 con las mínimas tensiones V_{CD} capaces de originar la activación de uno de los relés, define el comportamiento del conjunto amplificador.

Cada relé con su disparo determina el movimiento en un sentido del motor síncrono MS , que a su vez controla la posición de P_3 a través del cambio automático de velocidad. Al variar las resistencias en P_3 se produce una variación en la intensidad de base de Tr_3 y, consecuentemente, en la intensidad de colector (figura 5), que es la que circula por las bobinas de la cruz de la balanza.

Esta variación de intensidad (controlada en V), puesto que cada relé conecta el adecuado bobinado del motor, determina una variación de la fuerza imanes permanentes-bobinas tendiente a anular la f_z del campo externo sobre la muestra. Alcanzado el equilibrio de fuerzas, la posición del haz luminoso vuelve a ser la inicial y, por tanto, la ten-

sión de salida del detector de error se anula, cesando la acción del servocontrol sobre la balanza.

La variación de intensidad de bobinas habida permite deducir f_z .

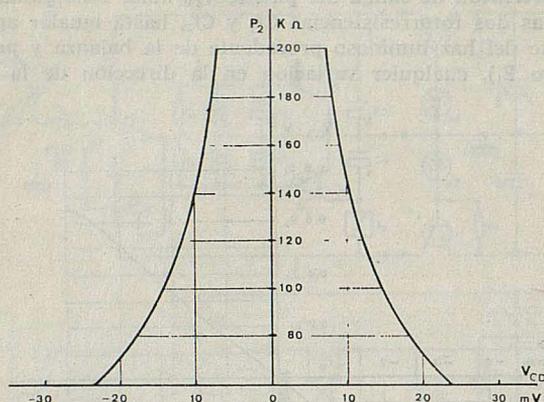


FIG. 4

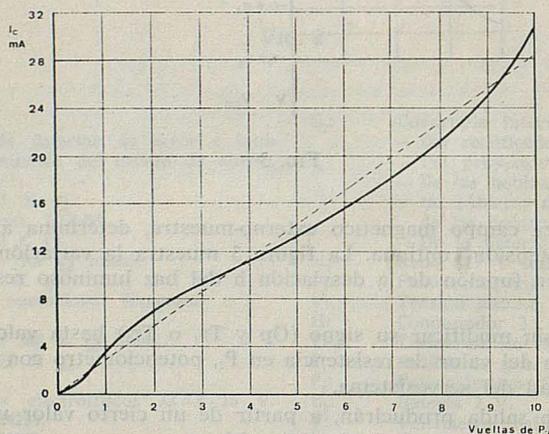


FIG. 5

La figura 6 detalla el cambio automático de velocidad con el que se consiguen en el potenciómetro P_3 dos velocidades a partir de una sola del motor (3 r. p. m.).

La velocidad lenta (1,33 r. p. m.) permite la amortiguación de las oscilaciones producidas en la balanza durante el ajuste y se manifiesta siempre tras un cambio del sentido de movimiento, siendo su duración máxima inferior a la correspondiente a una revolución del motor.

La velocidad rápida (6,75 r. p. m.) tiene lugar tras el intervalo citado de velocidad lenta y siempre que el recorrido del motor sea suficientemente amplio.

Este sistema impide que se produzcan oscilaciones permanentes en torno del punto de ajuste, al aplicar entonces una velocidad adecuadamente lenta, mientras que, por

otra parte, disponiendo de una velocidad rápida, limita mucho la duración de las medidas, dados los amplios recorridos de P_3 que se precisan normalmente.

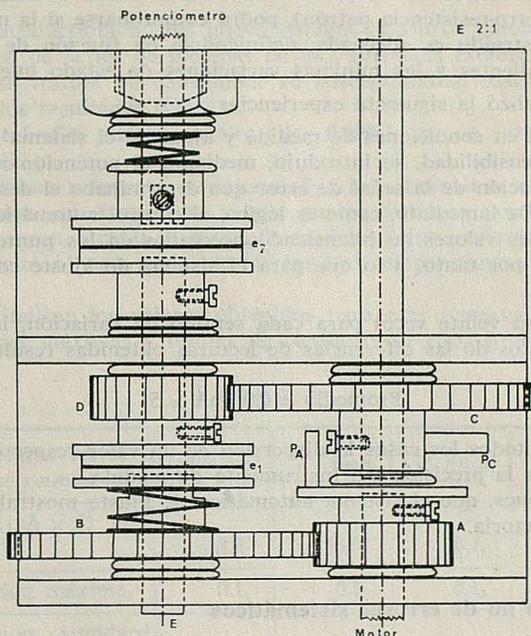


FIG. 6

4. Comprobación práctica del servomecanismo de ajuste y estudio estadístico de resultados

Las experiencias realizadas para verificar el buen funcionamiento del sistema automático de ajuste construido, han sido encaminadas hacia tres vertientes bien definidas:

Determinación de,

- La SENSIBILIDAD.
- La existencia o no de ERRORES SISTEMATICOS.
- La influencia en las medidas de los ERRORES ACCIDENTALES. Garantía de REPRODUCTIBILIDAD.

4.1. La sensibilidad

Una de las condiciones de más entidad exigibles al sistema de ajuste de la balanza para la medida de susceptibilidades magnéticas, se refiere a la sensibilidad que debe poseer, que en ningún caso puede ser inferior a la máxima que permita la propia balanza.

Esta circunstancia ha sido tenida muy en cuenta a la hora de diseñar y construir el servomecanismo descrito. Sin embargo, dada la importancia que tiene, resulta aconsejable verificar de modo práctico y concreto la precisión que, en virtud de la sensibilidad conseguida, muestran las medidas con el nuevo sistema de control.

Puesto que el sistema manual de ajuste había demostrado sobradamente poseer excelentes condiciones y que con él la determinación de la intensidad de mando se realizaba con la mitad de precisión (0,4 mA) que la conferida al nuevo sistema (0,02 mA) por su amperímetro (voltímetro-resistencia patrón), podrá comprobarse si la máxima sensibilidad del servocontrol construido es adecuada, definiéndola en función de las variaciones de intensidad correspondientes a las mínimas variaciones de estado que pueden corregirse

Con tal fin, se realizó la siguiente experiencia:

Situada la balanza en condiciones de medida y ajustado el sistema automático de control en su máxima sensibilidad, se introdujo, mediante el potenciómetro del detector de error, la mínima variación de la señal de error que determinaba el desajuste del servosistema en un sentido. De inmediato, como es lógico, el control automático se auto-ajustaba. La diferencia entre los valores de intensidad observados en los puntos de ajuste inicial y final correspondía, por tanto, a lo que para el sistema de ajuste constituía la mínima desviación corregible.

Repetido el proceso veinte veces para cada sentido de variación, la media aritmética de los valores absolutos de las diferencias de lecturas obtenidas resultó ser:

$$\text{Promedio} = 0,0_s \text{ mA} \times 5$$

observándose que en todos los casos la dispersión de un valor respecto del promedio era inferior, como éste, a la precisión del instrumento de medida.

Pudo concluirse, pues, que el sistema automático de ajuste mostraba una sensibilidad sobradamente satisfactoria.

4.2. La existencia o no de errores sistemáticos

Dos posibilidades de error sistemático podían presentarse en el sistema de control automático construido:

4.2.1. — Error en las medidas de intensidad de mando por no corresponder, como se pretendía, la escala utilizada con la del anterior sistema de ajuste. En tal caso, el factor de proporcionalidad fuerza/intensidad y las correcciones debidas al diamagnetismo del depósito portamuestras no serían los que se tienen tabulados, introduciendo, al hacer los cálculos, un error sistemático.

Pudo rechazarse tal posibilidad por medida simultánea con los amperímetros de ambos sistemas de ajuste, de intensidades de todos los rangos utilizables por la balanza magnética, observándose, dentro de la distinta precisión de ambos instrumentos, una absoluta concordancia de valores.

4.2.2. — Diferente punto de ajuste, dependiendo del sentido de la variación de estado. Ello influiría en todas las medidas, ya que en ellas el ajuste de los puntos correspondientes a campo nulo y a otro campo cualquiera, se produce en sentidos opuestos.

Para comprobar la ausencia de este error sistemático en el automatismo se realizaron, en experiencia semejante a la descrita en 4.1, 25 ajustes sucesivos del mismo «Cero» (posición central del potenciómetro del detector de error) a partir de cada uno de dos estados de ajuste correspondientes a las posiciones extremas del citado potenciómetro.

Los promedios de los valores obtenidos en cada serie fueron:

ajuste con aumentos de intensidad
31,2, mA × 5

ajuste con disminuciones de intensidad
31,2, mA × 5

demonstrando claramente que el error considerado no se presenta o, por lo menos, que si lo hace su entidad es absolutamente despreciable.

4.3. La influencia en las medidas de los errores accidentales. Garantía de reproductibilidad.

Para evaluar la reproductibilidad del nuevo sistema de ajuste, pareció conveniente realizar un cierto número de series de medidas de una sustancia estable, de modo idéntico a como se haría si se tratara de determinar su susceptibilidad magnética, y aplicar el cálculo estadístico a los resultados (15), (16).

Se utilizó con tal fin, una muestra de 0,02984 g. de alumbre de cromo, $(\text{SO}_4)_2\text{Cr}_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{K}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

La posición de máxima respuesta se determinó a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (Presión ≈ 1 Atmósfera) y para cuatro distintos campos magnéticos.

A esa altura se llevaron a cabo 10 series de medidas (cinco valores de intensidad circulando por el electroimán) para cada una de las tres temperaturas siguientes: 65,54 °K, 70,77 °K y 77,49 °K.

En la tabla I, se indican los valores obtenidos para esas temperaturas, así como los promedios, desviaciones máximas y límites de confianza de cada promedio con una probabilidad del 99 %.

TABLE I

Temperatura °K	Intensidad en el electroimán	10 Amp.	20 Amp.	30 Amp.	40 Amp.	55 Amp.
65,53	Valor (mA × 5) promedio.	3,9 ₁	15,0 ₉	30,1 ₁	44,1 ₇	61,3 ₇
	Desviación máxima.	0,1 ₁	0,1 ₁	0,1 ₂	0,1 ₃	0,0 ₇
	Desviación standard del promedio.	0,0 ₂	0,0 ₃	± 0,0 ₆	0,0 ₂	0,0 ₂
	Límite de confianza del promedio p = 99 %.	± 0,0 ₆	± 0,0 ₉		± 0,0 ₇	± 0,0 ₆
70,77	Valor (mA × 5) promedio.	4,3 ₁	16,7 ₂	33,5 ₂	49,2 ₀	68,3 ₂
	Desviación máxima.	0,1 ₁	0,0 ₈	0,1 ₂	0,1 ₀	0,1 ₂
	Desviación standard del promedio.	0,0 ₂	0,0 ₁	0,0 ₂	0,0 ₃	0,0 ₂
	Límite de confianza del promedio P = 99 %.	± 0,0 ₆	± 0,0 ₄	± 0,0 ₆	± 0,1 ₀	± 0,0 ₆
77,49	Valor (mA × 5) promedio.	4,6 ₄	18,2 ₀	36,6 ₈	53,6 ₁	74,8 ₅
	Desviación máxima.	0,1 ₄	0,1 ₀	0,1 ₂	0,1 ₁	0,1 ₅
	Desviación standard del promedio.	0,0 ₃	0,0 ₂	0,0 ₂	0,0 ₂	0,0 ₂
	Límite de confianza del promedio P = 99 %.	± 0,1 ₀	± 0,0 ₇	± 0,0 ₈	± 0,0 ₆	± 0,0 ₈

De todos estos datos se infiere que:

4.3.1. — Las desviaciones de un valor respecto a su correspondiente promedio son acordes totalmente con la precisión ($0,1 \text{ mA} \times 5$) del amperímetro que utiliza el sistema.

4.3.2. — No existe proporcionalidad alguna entre los valores y su desviación, la cual puede considerarse uniforme. Ello permite asegurar que cuanto mayor sea un valor obtenido, menor será el error relativo que muestre.

4.3.3. El valor promedio obtenido a partir de 10 medidas consecutivas no presenta errores significativos y, por ello, no deben tomarse en consideración.

Por tanto, los errores accidentales de la instalación empleando la técnica de trabajo indicada, pueden juzgarse como despreciables.

4.4. — Puede concluirse, pues, que el servomecanismo construido muestra sobradamente las prestaciones exigibles al sistema de ajuste de la citada balanza para la medida de susceptibilidades magnéticas.

Agradecimientos

Queremos hacer constar nuestra gratitud a todas las personas con cuya colaboración hemos contado en la realización de este sistema de control.

En particular, don Alfonso Orbañanos Celma ha prestado su incondicional ayuda en la resolución de los problemas electrónicos que se presentaron.

Asimismo, el personal del Departamento de Electrónica, muy especialmente el doctor don Armando Roy Yarza y don Vicente Fernández Escartín, han contribuido con sus sugerencias a llevar este trabajo a feliz término.

BIBLIOGRAFIA

- (1) ALVAREZ, S.: *Tesis Doctoral*. Univ. Zaragoza (1967).
- (2) GÓMEZ, F. y ALVAREZ, S.: *Balanzas para la medida de susceptibilidades magnéticas*. Rev. Acad. Ciencias, 2.º XXII (1967).
- (3) ROY, A.: *Tesis Doctoral*. Univ. Zaragoza (1969).
- (4) ORO, L.: *Tesis Doctoral*. Univ. Zaragoza (1969).
- (5) PALACIO, F.: *Tesina Licenc.* Univ. Zaragoza (1971).
- (6) GARCÍA, L.: *Tesina Licen.* Univ. Zaragoza (1972).
- (7) NAVARRO, M. A.: *Tesina Licen.* Univ. Zaragoza (1972).
- (8) PUEYO, L.: *Tesis Doctoral*. Univ. Zaragoza (1972).
- (9) ALFARO, T.: *Tesina Licen.* Univ. Zaragoza (1972).
- (10) KUO, B.: *Sistemas automáticos de control*, Cecsca (1965).
- (11) *Catálogo Mini-Watt*, Resistores no lineales (1971).
- (12) *Data Book Texas Instruments*, Integrated Circuite (1971).
- (13) *Catálogo Piher*, *Semiconductores de silicio* (1970).
- (14) *Catálogo general Mini-Watt* (1970)
- (15) MARGENAU, H. y MURPHY, G. M.: *Las matemáticas de la física y de la química*. Espasa (1952).
- (16) MICKLEY, H., SHERWOOD, T. y REED, D.: *Applied Mathematics in Chemical Engineering*. McGraw-Hill Series in Chemical Engineering (1957).

COMPUESTOS DEL Sn(IV) CON EL ACIDO 4 - HIDROXI 3 - NITROFENILARSONICO

P O R

J. BELTRÁN, J. BORRÁS y J. OLTRA

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias

Universidad de Valencia (España)

Abstract

The 4-hydroxy-3-nitrophenyl arsonic acid (4H3NFA) is used for the analytical determination of Sn(IV), with which forms a slightly soluble precipitate with stoichiometry Sn(IV):2(4H3NFA) if the temperature is maintained below 29-30°C. Above this temperature a new compound Sn(IV):1(4H3NFA) is formed.

In this paper, the preparation of this new compound and others represented by ASn(OH)_2 , ASn(Cl)(AH) and ASnO (where A represents the 4H3NFA anion) is described.

Introducción

La determinación del Sn(IV) con el ácido 4H3NFA propuesta por I. Portnov (1) es la siguiente:

La muestra se disuelve en HCl concentrado y se le añaden unas gotas de H_2O_2 y se calienta durante 10 minutos; *una vez enfriada* se precipita con una disolución al 5 % de ácido 4H3NFA con un 50 % en exceso. El precipitado se deja en reposo durante una hora y después se filtra y se analiza por bromatometría.

En la técnica usada por nosotros, de acuerdo con la publicación de la casa Merck (2), el procedimiento es similar:

La muestra sólida se disuelve con HNO_3 y NaCl y una vez fría la disolución, se añade un exceso de disolución de ácido 4H3NFA al 0,5 % y *se calienta a ebullición*. Una vez fría, se filtra y el precipitado obtenido se disuelve en amoníaco al 10 % y tartrato disódico al 20 %. La disolución así obtenida, de color amarillo, se somete a fotometría y la cantidad de estaño contenida en la muestra se obtiene por comparación con una gráfica de calibrado previamente construida con ayuda de disoluciones de Sn(IV) de concentración conocida.

La diferencia entre los dos procedimientos descritos es que en el primero la precipitación se realiza en frío y sin calentar después mientras que en el segundo método se calienta a ebullición después de precipitar.

Al comparar las propiedades del precipitado obtenido por uno u otro procedimiento, se ha encontrado que tienen comportamiento distinto frente al HCl. Así, según los datos bibliográficos comprobados por nosotros, el compuesto obtenido mediante la técnica de I. Portnov se disuelve fácilmente con HCl 2M con calefacción al baño maría y en HCl concentrado sin calefacción. Sin embargo el precipitado obtenido por la segunda técnica, no es soluble en HCl 2M ni en HCl conc. aún con calefacción. Esta gran diferencia de solubilidades hace pensar que se trata de dos compuestos distintos, lo que confirma el análisis de los mismos.

Parte experimental

Todos los reactivos usados fueron de calidad r. a.

En las medidas colorimétricas se usó un espectrofotómetro Beckman D. U. con celdas de 1 cm. de espesor. Para las medidas conductimétricas se utilizó un conductímetro Radiometer con celda Philips PP. 1042 y un ultratermostato Colora con regulación de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

En las valoraciones potenciométricas se utilizó un potenciómetro Beckman con electrodo de antimonio y para las gravimetrías un horno Heron mod. MBM.

Los métodos usados para el análisis son los siguientes:

Gravimétricos

Una vez obtenidos los precipitados según las técnicas descritas anteriormente se analizan: el estaño como SnO_2 , gravimétricamente por destrucción térmica del precipitado y calcinación a $1075\text{-}1100^\circ\text{C}$ para cada una de ellas. La calefacción debe ser lenta, puesto que estos compuestos tienen una gran facilidad para deflagrar, alrededor de 300°C .

Para la determinación del arsénico, una cantidad pesada de precipitado se funde cuidadosamente con K_2CO_3 y Na_2O_2 . En el extracto acuoso del producto de fusión, se determinan los iones arseniato por valoración yodométrica.

Los resultados son los siguientes:

	% Sn	% As	at. Sn/at. As	Sn(IV)/Ac.4H3NFA
Compuesto A téc. Portnov	15,5	20,9	1 : 2	1 : 2
Compuesto B téc. Merck	30,0	19,0	1 : 1	1 : 1

Lo que confirma nuestra hipótesis. La composición del precipitado obtenido no tiene influencia apreciable sobre la determinación del Sn(IV) si se usan métodos gravimétricos en que se pesa el SnO_2 , pero sí la tienen si se sigue el método bromatómico descrito por I. Portnov.

Bromatometría

Ha sido la técnica usada por I. Portnov para la obtención de la fórmula del nitrofenolarsonato de Sn(IV).

Según I. Portnov, el compuesto de Sn(IV) y ácido 4H3NFA, se disuelve en HCl 2M en un baño de agua hirviendo y se enrasa a un volumen determinado. De la disolución transporte se toman partes alíquotas que se colocan en sendos erlenmeyer con tapones esmerilados y se les añade 0,1 gr. de KBr y un volumen determinado de disolución de KBrO_3 de normalidad conocida. De este modo se provoca la aparición de bromo y la consiguiente bromación total del compuesto, para lo cual la disolución se mantiene en agitación durante 15 minutos. Se destruye el exceso de bromo y bromato con una disolución de arsenito de concentración conocida y el exceso de ion arsenito se valora como la misma disolución de KBrO_3 usada anteriormente. El compuesto A, como posee dos núcleos bencénicos, dará lugar a un consumo de 8 átomos gramo de Br/átomo gramo de Sn, por formación de dos moles de dibromonitrofenol y una mol de SnBr_4 .

Para valorar bromatométricamente el compuesto B hemos utilizado la siguiente variante, dada su insolubilidad en HCl. El precipitado se disuelve en la cantidad mínima de una disolución saturada de Na₂CO₃ y la disolución obtenida se coloca en un matraz aforado y se enrasa al volumen correspondiente. Se toma una fracción y se coloca en un erlenmeyer con tapón esmerilado, al cual se le añaden KBr y KBrO₃. Posteriormente se le añade poco a poco HCl 0,1 M hasta que tiene lugar la aparición de bromo, manteniéndose en agitación constante durante 30 minutos. Luego se añade la cantidad de HCl concentrado necesaria para que la disolución sea de 1,5 a 2 M en HCl. Se mantiene en agitación durante 3 ó 4 horas. Finalizada la bromación, se añade un volumen determinado de una disolución de arsenito sódico de concentración conocida, cuyo exceso se valora posteriormente potenciométricamente con la misma disolución de KBrO₃.

Dado que el compuesto B sólo posee un núcleo bencénico debe dar a un consumo de 6 átomos-gr. de Br/átomo-gr. de Sn, formándose una mol de dibromonitrofenol y una mol de SnBr₄.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

	Teóricos	Experimentales
Compuesto A	8	8
Compuesto B	6	5,9

Conductimetrías

Este método no ha sido aplicado anteriormente para la determinación de las estequiometrías de estos compuestos.

Se preparan disoluciones de Sn(IV) 10⁻³ M y de ácido 4H3NFA 19 · 10⁻³ M. La disolución Sn(IV) se introduce en el termostato y se añaden volúmenes crecientes de disolución de ácido 4H3NFA, midiendo la conductividad con el conductímetro.

Realizamos experiencias a distintas temperaturas, unas para obtener el compuesto B y otras para obtener el compuesto A.

Damos a continuación las gráficas correspondientes a dos experiencias realizadas, una a 60°C y otra a 20°C, en las que la disolución inicial era de 100 cc. de Sn(IV) 10⁻³ M.

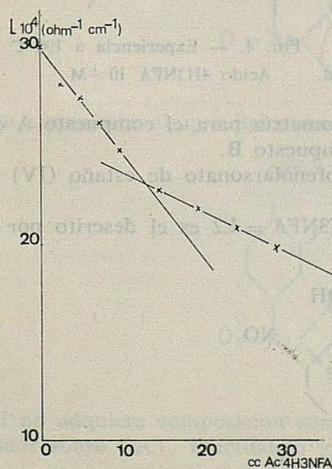


FIG. 1. — Temperatura 20°C

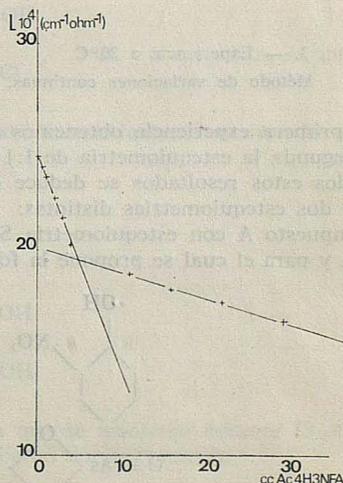


FIG. 2. — Temperatura 60°C

Conductimetrías de 100 cc. de Sn(IV) 10⁻³ M y 4H3NFA 19 · 10⁻³ M

Como podemos comprobar es necesario un volumen doble de ácido 4H3NFA para valorar el Sn(IV) en la forma A (20°C) que en la forma B (60°C) lo que nos confirma que el compuesto A tiene una estequiometría 1:1 y el compuesto B, 1:2.

Método de las variaciones de Job

Este método tampoco se ha usado en la determinación de las estequiometrías de los 4H3NFAtos de Sn(IV).

Se realiza del siguiente modo: se mezclan disoluciones de Sn(IV) 10^{-3} M y de 4H3NFA 10^{-3} M siguiendo el método de las variaciones continuas. Los precipitados obtenidos se disuelven con una disolución de NH_3 10 % más tartrato disódico al 20 %. La coloración amarilla resultante se mide en el espectrofotómetro. Se han realizado dos series, en una de ellas se precipitaba a la temperatura de 20°C mientras que en la otra se precipitaba en caliente, hasta ebullición.

Los resultados obtenidos se dan en las gráficas siguientes.

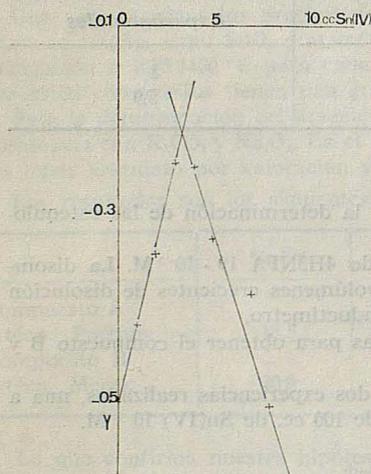


FIG. 3. — Experiencia a 20°C

Método de variaciones continuas. Sn(IV) 10^{-3} M.

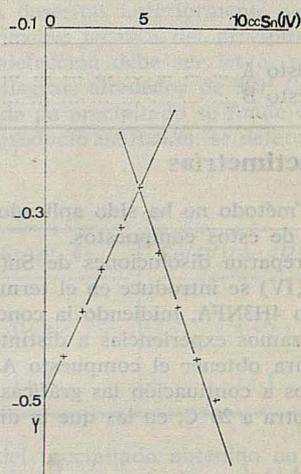


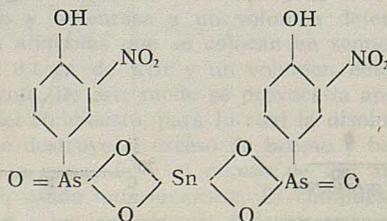
FIG. 4. — Experiencia a 100°C

Acido 4H3NFA 10^{-3} M

De la primera experiencia obtenemos una estequiometría para el compuesto A de 1:2 y de la segunda la estequiometría de 1:1 para el compuesto B.

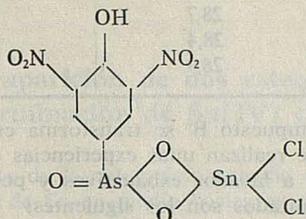
De todos estos resultados se deduce que el nitrofenolarsonato de estaño (IV) puede presentar dos estequiometrías distintas:

El compuesto A con estequiometría Sn(IV):Ac.4H3NFA = 1.2 es el descrito por la bibliografía y para el cual se propone la fórmula



y el compuesto B con estequiometría 1:1, cuya fórmula se quiso determinar.

El compuesto B se lavó reiteradamente con agua destilada y se secó en estufa a 100°C. Dadas las condiciones en que se verificaba la precipitación, inicialmente se supuso la fórmula siguiente:

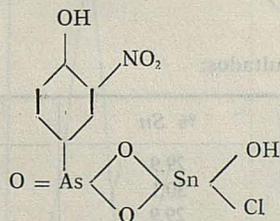


Sin embargo, una vez realizados los análisis de Sn, As y Cl se observó que el % de Cl era variable y no estequiométrico. Esto nos indujo a pensar que los lavados sucesivos provocan la hidrólisis de los enlaces Sn-Cl. Para evitar esta hidrólisis se recurrió a lavar con dioxano, secando después el producto a temperatura ambiente sobre CaCl₂.

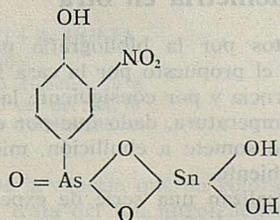
Procediendo de este modo y realizando nuevos análisis se obtuvieron las composiciones que damos a continuación:

	% Sn	% As	% Cl
Teóricos	27,5	17,3	8,2
1.ª Experiencia	27,8	17,3	8,1
2.ª Experiencia	27,5	17,7	8,2

y que conducen a la siguiente fórmula



Este compuesto al que llamamos B' si se lava reiteradamente se transforma en B''



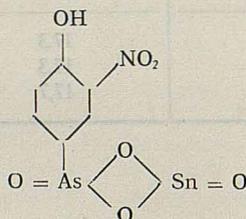
el cual no adquiere composición constante hasta que se mantiene durante 15 días en un desecador sobre CaCl₂. Efectuando los análisis dieron como resultado

	% Sn	% As
Teóricos	28,7	18,1
1. ^a Experiencia	28,4	18,2
2. ^a Experiencia	28,9	18,1

Con objeto de comprobar que el compuesto B' se transforma en el B'', para lo cual deberá perder todos los iones cloruro se realizan unas experiencias en las que cantidades exactamente pesadas de B' se someten a lavados exhaustivos y posterior determinación de Cl⁻ en las aguas de lavado. Los resultados son los siguientes:

Experiencia	grs. de Cl ⁻ calculados teóricamente	grs. de Cl ⁻ determinados experimentalmente
1	0,0907	0,0903
2	0,0779	0,0775

Si este compuesto B'' se somete a desecación en estufa a 100°C se transforma en B'''



cuyos análisis dieron los siguientes resultados:

	% Sn	% As
Teóricos	29,9	19,0
1. ^a Experiencia	30,1	18,9
2. ^a Experiencia	29,9	19,0

Transformación de una estequiometría en otra

Comparando los métodos propuestos por la bibliografía para la determinación de Sn(IV) mediante el ácido 4H3NFA con el propuesto por la casa Merck se ha comprobado, como ya indicamos, que la única diferencia y por consiguiente la única causa que provoca este cambio de estequiometría es la temperatura, dado que por este segundo procedimiento, una vez obtenido el precipitado se somete a ebullición, mientras que en los demás métodos se verifica a temperatura ambiente.

Para comprobar este extremo se realizan una serie de experiencias conductimétricas del modo anteriormente descrito pero a distintas temperaturas. Los resultados fueron los siguientes:

Temperatura (°C)	15	20	29	30,5	35	45	60
Estequiometría	1 : 2	1 : 2	1 : 2	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1

La zona de transición de una a otra estequiometría está, pues, comprendida entre 29 y 30,5°C; entre estas dos temperaturas se obtienen estequiometrías intermedias, lo que nos indican que en este intervalo se obtienen simultáneamente las dos formas.

Influencia de la aparición de dos estequiometrías distintas en los métodos de determinación de Sn(IV) con el ácido 4H3NFA

La especie causante de la coloración amarilla de las disoluciones obtenidas al disolver el nitrofenolarsonato de Sn en medio básico es el ion nitrofenolarsonato.

Para demostrarlo se realizaron las siguientes experiencias:

a) Una muestra de Sn(IV) se precipita en la forma B con ácido 4H3NFA; se disuelve en 20 cc. de NH₃ al 10 % y 20 cc. de tartrato disódico al 20 %.

b) A la cantidad teórica de ácido 4H3NFA que debiera retener el Sn(IV) de la experiencia anterior se le añaden las mismas cantidades de NH₃ y tartarato disódico que en el caso a).

c) Una muestra de Sn(IV) se precipita en la forma B con ácido 4H3NFA y se disuelve con 20 cc. de NaOH de la misma concentración que el NH₃ al 10 % (5,14 N) y 20 cc. de tartrato disódico al 20 %.

d) A la misma cantidad de ácido 4H3NFA del caso b) se le añaden las mismas cantidades de NaOH y tartrato disódico del caso c).

De todas las disoluciones obtenidas presentan los espectros que representamos seguidamente.

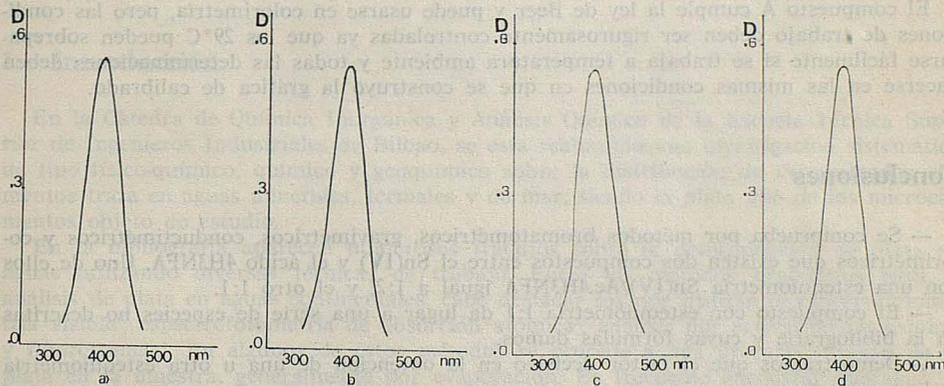


FIG. 5. — a) Sn(IV) + Ac.4H3NFA
 + 20 cc. de NH₃ 10 %
 + 20 cc. de tartrato disódico 20 %
 b) Acido 4H3NFA+20 cc. de NH₃ 10 %
 + 20 cc. de tartrato disódico 20 %

FIG. 6. — c) Sn(IV) + Ac. 4H3NFA
 + 20 cc. de NaOH 5,14 M
 + 20 cc. de tartrato disódico 20 %
 d) Acido 4H3NFA+20 cc. NaOH 5,14 M
 + 20 cc. de tartrato disódico 20 %

De ellas se deduce que la especie que da coloración amarilla es la misma en todos los casos. Evidentemente se trata del ion nitrofenolarsonato, independientemente de la base usada para formarlos.

Este hecho tendrá una influencia decisiva en la determinación de Sn(IV) por el método colorimétrico.

Dada la diferencia de estequiometría entre el compuesto A y el compuesto B la gráfica de calibrado será distinta según que se obtenga un compuesto u otro, ya que la coloración amarilla de las disoluciones depende de los grupos nitrofenolarsonato existentes.

Para demostrarlo se realiza la siguiente experiencia:

Se preparan dos series de muestras con idénticas concentraciones crecientes en Sn(IV) desde 10^{-4} a $5 \cdot 10^{-4}$ M.

Una de las series se precipita con ácido 4H3NFA según la técnica de Portnov, sin calentar, para obtener el precipitado en la forma A, y la otra serie se precipita con el mismo ácido siguiendo la técnica de calentar a ebullición para obtener el precipitado en la forma B.

Posteriormente se disuelven en NH_3 y tartrato y se mide su absorbancia. Los valores obtenidos se representan gráficamente.

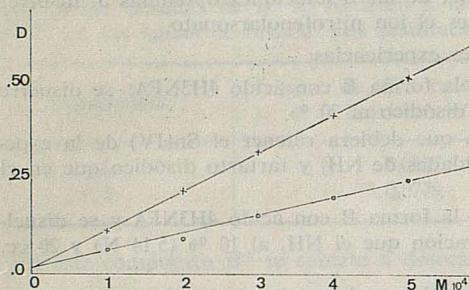


FIG. 7. — Curvas de calibrado en la determinación de Sn(IV) con ácido 4H3NFA.

x compuesto A
o compuesto B

Las disoluciones del compuesto A presentan doble absorbancia y doble pendiente que las del compuesto B, confirmando una vez más que el compuesto A tiene doble cantidad de ion nitrofenol-arsonato.

El compuesto A cumple la ley de Beer y puede usarse en colorimetría, pero las condiciones de trabajo deben ser rigurosamente controladas ya que los 29°C pueden sobrepasarse fácilmente si se trabaja a temperatura ambiente y todas las determinaciones deben hacerse en las mismas condiciones en que se construyó la gráfica de calibrado.

Conclusiones

— Se comprueba por métodos bromatométricos, gravimétricos, conductimétricos y colorimétricos que existen dos compuestos entre el Sn(IV) y el ácido 4H3NFA. Uno de ellos con una estequiometría Sn(IV)/Ac.4H3NFA igual a 1:2, y el otro 1:1.

— El compuesto con estequiometría 1:1 da lugar a una serie de especies no descritas en la bibliografía y cuyas fórmulas damos.

— Demostramos que el factor decisivo en la obtención de una u otra estequiometría es la temperatura.

— Ambas estequiometrías pueden servir como base para la determinación colorimétrica del Sn, siempre que la precipitación se verifique en las mismas condiciones en que se construyó la gráfica de calibrado.

BIBLIOGRAFIA

- (1) I. PORTNOV: *Zur. Anal. Chim.* 9, 175-178 (1954).
- (2) *Acido 2-nitrofenol-arsónico (4) para la determinación fotométrica de estaño*. Publicación de la casa E. Merck. Darmstadt. Alemania.

DETERMINACION DE MICROCONCENTRACIONES DE PLATA EN AGUAS

P O R

I. GRACIA, C. ELEJALDE y A. MARTÍN

Cátedra de Química Inorgánica y Análisis Químico. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Bilbao

Abstract

A method for silver determination in water is proposed. Silver preconcentration in the sample is carried out in two phases: silver concentration and main component separation through chelating resin and silver extraction from eluate with dithizone in M. I. B. K. Silver is determined in the extract through atomic absorption spectrophotometry.

Method sensitivity is about $0,1 \mu\text{g/l}$.

1. Introducción

En la Cátedra de Química Inorgánica y Análisis Químico de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Bilbao, se está realizando una investigación sistemática de tipo físico-químico, químico y geoquímico sobre la distribución de determinados elementos traza en aguas minerales, termales y de mar, siendo la plata uno de los microelementos objeto de estudio.

En la bibliografía aparecen numerosos trabajos sobre la determinación de plata en aguas utilizando diversas técnicas de trabajo. Entre los métodos propuestos para el análisis de plata en aguas continentales, cabe destacar los que utilizan la espectrofotometría visible¹, espectrofotometría de absorción atómica², análisis por activación neutrónica³ y fluorescencia⁴. En algunos de estos métodos se procede a una preconcentración de la plata en la muestra, generalmente por evaporación. Es frecuente encontrar métodos^{5, 6, 7} basados en la extracción de la plata con pirrolidín ditiocarbamato amónico/metil isobutil cetona o ditizona y determinación de la plata en el extracto mediante espectrofotometría de absorción atómica. Las técnicas instrumentales utilizadas en la determinación de plata en aguas de mar son la microscopía⁸, espectrografía^{9, 10}, espectrofotometría^{11, 12} y espectrometría γ ¹³. En la mayor parte de los métodos, se procede a la preconcentración de la plata en la muestra por coprecipitación, evaporación, cocristalización o extracción.

La plata está frecuentemente presente en las aguas continentales y marinas en concentraciones inferiores a $0,003 \mu\text{g/ml}$.

Muchos de los métodos propuestos no permiten alcanzar los bajos niveles de concentración en que se encuentra la plata en las aguas; otros no son lo suficientemente versátiles para adaptarse a cualquier tipo de aguas, y algunos exigen técnicas de trabajo que no están al alcance de muchos laboratorios.

Con el presente trabajo, se ha pretendido desarrollar un método analítico lo suficientemente sensible para alcanzar las concentraciones anteriormente señaladas y que pueda

adaptarse tanto a aguas continentales como marinas. En el método propuesto se hace uso de las ventajas que proporciona la preconcentración con resinas y extracción con ditizona y la medida por espectrofotometría de absorción atómica.

2. Estudio de las condiciones experimentales

En el método propuesto se procede a la preconcentración de la plata en la muestra en dos fases:

- a) Concentración de la plata y separación de los componentes mayoritarios mediante el empleo de resinas formadoras de quelatos, y
- b) Extracción de la plata del eluato con ditizona en diversos disolventes orgánicos.

2.1. Preconcentración con resinas formadoras de quelatos

El estudio del intervalo de pH óptimo para la retención cuantitativa de la plata en la resina se ha efectuado con plata marcada (^{110}mAg) y medida de la actividad gamma por espectrometría gamma multicanal. Como columnas portadoras de las resinas se han empleado filtros de placa filtrante Rosich, de 15×20 , y tamaño medio de poro, con una velocidad de paso de 300 ml./h. El porcentaje de plata retenida por la resina se ha determinado por comparación de la actividad gamma de la ^{110}mAg en la resina y en el efluente. En la Tabla 1 se incluyen los porcentajes de plata retenida a distintos valores de pH.

TABLA 1. — Retención de la plata por la resina en función del pH

pH	Plata retenida en la columna (%)
4,0	80
5,0	80
6,0	80
7,0	100
7,5	100
8,0	100
9,0	80

Como eluyentes de la plata marcada retenida en la resina, se han estudiado soluciones 2N de ácido nítrico, perclórico y sulfúrico, y de los hidróxidos de sodio y amonio. En cada caso, se ha determinado la actividad gamma residual de la resina, después del paso de cada una de cuatro fracciones de 50 ml. de cada uno de los eluyentes mencionados. Comparando dicha actividad gamma residual antes y después del paso de cada fracción de eluato, ha sido posible establecer el porcentaje de plata eluida. Los valores obtenidos se recogen en la Tabla 2. Dichos resultados, aconsejaron hacer un estudio comparativo de la elución de plata marcada con soluciones de ácido nítrico de distintas concentraciones (Tabla 3). El diagrama de elución de la plata con ácido nítrico 4 N se da en la Gráfica 1.

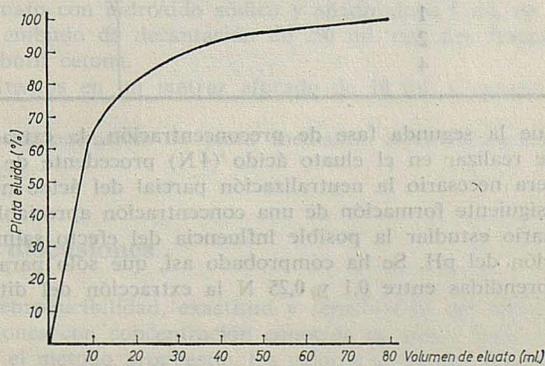
DETERMINACION DE MICROCONCENTRACIONES DE PLATA EN AGUAS

TABLA 2. — Recuperación de la plata de la resina con diversos eluyentes

Eluyente	Plata recuperada			
	1. ^a fracción	2. ^a fracción	3. ^a fracción	4. ^a fracción
NO ₃ H 2N	90	6	2	2
NaOH 2N	12	10	< 1	< 1
NH ₄ OH 2N	13	11	< 1	< 1
ClO ₄ H 2N	80	10	< 1	< 1
SO ₄ H ₂ 2N	87	5	< 1	< 1

TABLA 3. — Elución de la plata con ácido nítrico a distintas concentraciones

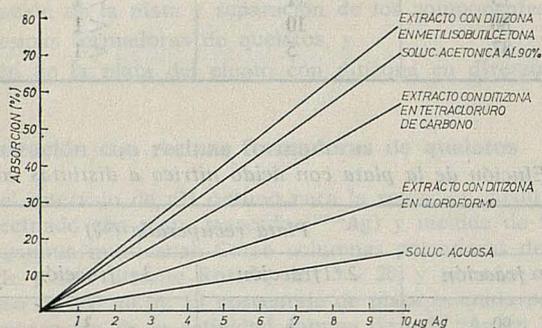
Concentración de NO ₃ H (N)	Plata recuperada (%)			
	1. ^a fracción	2. ^a fracción	3. ^a fracción	4. ^a fracción
0,5	90	3	3	2
1	90	3	3	2
2	90	6	2	2
3	90	4	4	1
4	97	3	—	—
5	95	3	2	—
6	94	3	1	1
7	93	3	2	1
8	65	20	10	4



GRAFICA 1. DIAGRAMA DE ELUCION DE LA PLATA CON NO₃H 4N

2.2. Extracción del ditizonato de plata

En la gráfica 2 se incluyen los resultados obtenidos para la extracción de soluciones patrón de plata en ácido nítrico 0,5 N con solución de ditizona al 0,02 % en cloroformo, tetracloruro de carbono y metil isobutil cetona. La concentración de plata fue determinada en los extractos por espectrofotometría de absorción atómica. A efectos comparativos se recogen también las lecturas resultantes de soluciones patrón de plata en solución acuosa de acetona al 90 % y en agua.



GRÁFICA 2. EXTRACCIÓN DE LA PLATA CON DITIZONA EN DIVERSOS DISOLVENTES

Para soluciones patrón de plata con concentración de ácido nítrico inferior a 1 N, la extracción con soluciones de ditizona en metil isobutil cetona es cuantitativa (Tabla 4) y las lecturas espectrofotométricas máximas.

TABLA 4. — Extracción de la plata con ditizona en metil isobutil cetona de soluciones de ácido nítrico de distinta concentración

Concentración de ácido nítrico (N)	Plata extraída (%)
0,1	100
0,5	100
1	100
2	87,3
4	39,6

Como quiera que la segunda fase de preconcentración, la extracción del ditizonato de plata, se ha de realizar en el eluato ácido (4 N) procedente de la primera fase de preconcentración, era necesario la neutralización parcial del ácido nítrico con hidróxido sódico, con la consiguiente formación de una concentración apreciable de nitrato sódico. Por ello fue necesario estudiar la posible influencia del efecto salino en el proceso de extracción en función del pH. Se ha comprobado así, que sólo para concentraciones de ácido nítrico comprendidas entre 0,1 y 0,25 N la extracción del ditizonato de plata es cuantitativa.

2.3. Consideración de los resultados

Los resultados obtenidos permiten establecer como condiciones experimentales óptimas las siguientes:

a) Preconcentración con resinas formadoras de quelatos:

- La retención de la plata en la resina es cuantitativa cuando el pH de la solución está comprendido entre 7,0 y 8,0.
- La plata se eluye cuantitativamente de la resina con 100 ml. de ácido nítrico 4 N.

b) Extracción del ditizonato de plata:

- Las lecturas espectrofotométricas son máximas cuando se extrae la plata con soluciones de ditizona en metil isobutil cetona.
- En concentraciones de ácido nítrico comprendidas entre 0,1 y 0,25 N, aún considerando la influencia del efecto salino, la extracción del ditizonato de plata con metil isobutil cetona es cuantitativa.

3. Procedimiento propuesto

3.1. Material y reactivos

- Espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN-ELMER, modelo 290 B.
- Filtros de plata filtrante Rosich, de 15 × 20, y tamaño medio de poro.
- Resina «Chelex 100» (Bio Rad Laboratories, Richmond, California), con tamaño de grano de 50-100 mallas. Se trata de una resina de poliestireno conteniendo grupos de ácido imidodiacético.
- Solución de ácido nítrico 4 N.
- Solución de ditizona al 0,02 % en metil isobutil cetona.
- Hidróxido sódico.

3.2. Procedimiento

- Tomar de 1 a 5 litros de muestra (según su contenido de plata).
- Poner entre pH 7 y 8 con solución diluida de hidróxido sódico o ácido clorhídrico.
- Pasar por la resina a una velocidad de unos 300 ml./h.
- Lavar la resina con unos 100 ml. de agua bidestilada.
- Eluir con 100 ml. de ácido nítrico 4 N.
- Neutralizar el eluato con hidróxido sódico y añadir unos 5 ml. de ácido nítrico 4 N.
- Extraer en un embudo de decantación de 250 ml. con dos fracciones de 5 ml. de ditizona en metil isobutil cetona.
- Recoger los extractos en un matraz aforado de 10 ml. y enrasar con solución de ditizona.
- Determinar la concentración de plata mediante espectrofotometría de absorción atómica.

4. Resultados y discusiones

Para conocer la reproducibilidad, exactitud y sensibilidad del método, se prepararon una serie de disoluciones con concentración conocida de plata. Cada muestra fue analizada cinco veces por el método propuesto; los valores obtenidos aparecen en la Tabla 5.

En la Tabla 6 se incluyen algunos de los resultados obtenidos por el método propuesto, para el contenido de plata en diversas muestras de aguas continentales y marinas. Las muestras de agua continental corresponden a aguas termales y minero-medicinales de las provincias de Granada y Ciudad Real; las muestras de aguas marinas fueron tomadas entre una y cinco millas de la costa de Santander (Longitud 3°25' a 3°50').

TABLA 5. — Determinación de plata en muestras con concentración conocida

Muestra	Plata añadida (μ g./l.)	Plata encontrada (μ g./l.)				
Agua destilada	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Agua destilada	1,0	0,9	1,0	0,9	1,0	1,0
Agua destilada	2,0	2,0	2,0	2,0	1,9	1,9
Agua destilada	10,0	9,2	9,1	9,2	9,1	9,4
Agua continental	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Agua de mar	2,0	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9

TABLA 6. — Determinación de plata en diversas muestras de aguas continentales y marinas

Muestras de agua continental	Contenido en plata (μ g./l.)	Muestras de agua marina	Contenido en plata (μ g./l.)
Fuente de La Malaha	< 0,1	S-1	0,3
Manantial de Sierra Elvira	0,5	S-2	0,2
Baños del Peral	< 0,1	S-3	0,4
Fuente de Juan Caliente.	0,3	S-4	0,3
Barrano de la Torrecilla.	1,0	S-5	0,2
Fuente de La Baija	0,1	S-6	0,5
Fuente de Zujar	0,1	S-7	0,4
Fuente Alta	< 0,1	S-8	0,4

La recuperación de plata por el método descrito es satisfactoria en el intervalo de 0,1 a 10 μ g./l. El método propuesto es suficientemente reproducible y proporciona determinaciones bastante exactas. La separación de la plata de los componentes mayoritarios mediante la utilización de resinas formadoras de quelatos, junto a la posterior determinación de la plata mediante espectrofotometría de absorción atómica, hace que el análisis por este procedimiento esté prácticamente libre de interferencias químicas.

La sensibilidad del método, en nuestras condiciones de trabajo, es de 0,1 μ g./l.

BIBLIOGRAFIA

1. WICHROWSKA, B.: Roczn. Panstw. Zakl. Hig., 22, 561 (1971); Chem. Abstr., 76, 37254 f (1972).
2. TALALAIEV, B. M., MIRONOVA, O. N.: Zh. Anal. Khim., 25, 1317 (1970); Chem. Abstr., 74, 6269 (1971).
3. ABDULLAEV, A. A.: Ibid., pp. 113-16, Chem. Abstr., 76, 117359 j (1972).
4. WHITE, M. N., LISK, D. L.: J. Ass. Office Anal. Chem., 53, 1055 (1970).
5. WEST, F. K., WEST, P. W., RAMAKRISHNA, T. V.: Environ. Sci. Technol. 1, 717 (1967).
6. TAKEUCHI, T., SUZUKI, H.: Anal. Chim. Acta, 36, 258 (1966).
7. SACHDEV, S. L., WEST, P. W., Anal. Chim. Acta, 44, 301 (1969).
8. HABER, F.: Das Gold im Meerwasser. Z. Angew. Chem., 40, 303 (1927).
9. NODDACK, I., NODDACK, W.: Arkiv Zool., 32 A, 1 (1939).
10. BLACK, W. A. P., MITCHELL, R. L.: J. Marine Biol. Assoc., U. K. 30, 575 (1952).
11. LAI, M. G., WEISS, H. V.: Anal. Chem., 34, 1012 (1962).
12. SOYER, J.: Vie et Milieu, 14, 1 (1963).
13. SCHUTZ, D. F., TUKEKIAN, K. K.: Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 259 (1965).

ESTUDIO ESTRUCTURAL DE ALGUNOS OXINATOS DE COBRE DIVALENTE*

P O R

F. GÓMEZ BELTRÁN, F. PALACIO PARADA, R. DE VAL MALLÉN

Cátedra de Química Inorgánica Estructural. Facultad de Ciencias
Universidad de Zaragoza

Summary

In order to obtain informations about the behaviour of several «oxine» derivatives as complexing agents eleven Cu(II) complexes of these compounds were prepared and examined. Their chemical properties and ultraviolet spectra give us the possibility of arranging these «oxines» in order of their increasing tendency towards π -bond formation with the copper ion.

Introducción

En un trabajo realizado en nuestro laboratorio (1), en el que se estudian los complejos de Ni^{2+} y Co^{2+} formados por varios derivados de sustitución (posiciones 5 y 7) de la 8 hidroxiquinoleína, se obtiene, a partir de las «facilidades» de deshidratación de los quelatos de níquel de fórmula $Ni(\text{oxinato})_2 \cdot 2H_2O$ y a partir de los momentos magnéticos de los «oxinatos» de cobalto de fórmula $Co(\text{oxinato})_2 \cdot 2H_2O$, una secuencia de «tendencias hacia la formación de complejos plano-cuadrados» que, en general, responde bien a las ideas actuales sobre efectos inductivos y mesómeros de los sustituyentes. Sin embargo, las particularidades finas de la serie presentan todavía puntos oscuros que conviene aclarar. Por ello, con el fin de aportar más datos a la resolución de este problema se han preparado y estudiado una serie de 8 hidroxiquinoleinatos sustituidos de cobre divalente.

Preparación de los complejos

Las 8 hidroxiquinoleínas utilizadas son las descritas en (1).

En la preparación de los complejos se siguió una técnica adecuada para impedir, en lo posible, la deshidratación.

Se puede decir que, en las condiciones de trabajo utilizadas, los complejos que aparecen como anhidros a temperatura ambiente, poseen este estado como forma estable.

En general, la precipitación se llevó a cabo en frío, mezclando cantidades estequiométricas de una sal cúprica [$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$ ó $CuCl_2 \cdot 2H_2O$] disuelta en agua y la «oxina» disuelta o dispersa en alcohol. Casi siempre, al agitar esta mezcla se iba produciendo un precipitado azul o verde de complejo de cobre. El pH de las disoluciones era del orden de 2 ó 3.

* Este trabajo es parte de la tesina de licenciatura de F. Palacio Parada.

Mediante NaOH 0,1 N se llevaba el pH a \approx 5,5. Se mantenía agitando la mezcla durante varias horas, se filtraba y lavaba el precipitado con agua destilada y se dejaba secar al aire.

En algunos casos, con el fin de deshidratar el complejo se precipitó con la «oxina» disuelta en acetona y el precipitado filtrado se lavó con acetona desecándolo después en estufa a 40-50°C.

De aquí en adelante llamaremos respectivamente a estos dos métodos de obtención A y B.

Los productos obtenidos, junto con los métodos de preparación utilizados y los resultados de los análisis de N, C y H se recogen en la Tabla 1.

En los productos de la Tabla 1, el carácter anhidro o hidratado se comprobó a través de los espectros infrarrojos. La existencia de bandas en 3200-3400 cm^{-1} sirvió para asegurar la presencia de agua de hidratación.

TABLA 1

Complejo	Método preparación	Encontrado			Calculado			Observaciones
		N%	C%	H%	N%	C%	H%	
[5SO ₃ Na7IOx] ₂ Cu · 4H ₂ O	A	3,08	24,48	1,73	3,18	24,57	1,83	
[5SO ₃ Na7IOx] ₂ Cu · 4H ₂ O*	B	2,96	24,00	1,46	3,18	24,57	1,83	
[5SO ₃ NaOx] ₂ Cu · 3H ₂ O	A	4,55	35,64	2,57	4,59	35,44	2,64	
[5SO ₃ KOx] ₂ Cu	B	4,65	36,51	1,80	4,76	36,76	1,71	
[Ox] ₂ Cu · 2H ₂ O	A	7,21	55,02	—	7,22	55,74	4,16	* * *
[Ox] ₂ Cu	**	7,86	60,31	3,54	7,96	61,45	3,44	* * *
[5ClOx] ₂ Cu	A	6,50	51,28	2,53	6,66	51,39	2,39	
[5ClOx] ₂ Cu	B	6,68	51,44	2,48	6,66	51,39	2,39	
[5CH ₃ Ox] ₂ Cu	A y B	7,28	63,03	4,31	7,37	63,23	4,24	* * *
[5,7Cl ₂ Ox] ₂ Cu	A y B	5,71	44,66	1,77	5,71	44,16	1,66	
[5 fenildiazo Ox] ₂ Cu	A	14,97	63,11	3,50	15,00	64,34	3,60	

* El producto se desecó en estufa de vacío sobre P₂O₅ a 50°C.

** Se obtuvo por el método A pero después se deshidrató en estufa a 110°.

*** Los análisis elementales se llevaron a cabo sin oxidante alguno.

Cuando en el método de preparación pone A y B queremos indicar que, por ambos procedimientos, se produce un complejo anhidro. El producto analizado fue siempre el obtenido por el método B. El carácter anhidro y la identidad de los compuestos se determinó por espectrometría infrarroja.

Las «oxinas» elegidas para la preparación de estos complejos van de un extremo a otro de la serie presentada en (1). Así, están las dos que producen los complejos de níquel con menor carácter planocuadrado (5-sulfónico 7-iodo 8-hidroxiquinoleína y 5-sulfónico 8-hidroxiquinoleína) y la primera que ya, con poco esfuerzo, producen un quelato diamagnético de níquel (5,7-dicloro 8-hidroxiquinoleína). Se pretende con ello cubrir, sin hacer la serie completa de quelatos de Cu²⁺, todo el intervalo de sustituyentes estudiados en (1). En especial, se han elegido «oxinas» poco tendientes hacia la planocuatridad, pues al ser el Cu²⁺ un ión de mayor carga nuclear efectiva se sospecha que la «oxina» límite estaría dentro de los quelatos de Cu²⁺ que forman estas «oxinas».

Comportamiento espectrofotométrico V-UV de los complejos preparados

Todos los espectros se determinaron sobre los complejos en estado sólido por el método de reflectancia difusa empleando un espectrofotómetro Beckman D. U. Como patrón de reflexión se utilizó CO_3Mg .

Los complejos hidratados presentan un espectro (fig. 1) formado por una sola banda muy asimétrica hacia el rojo. Las posiciones de los máximos de dicha banda para los tres complejos hidratados obtenidos se recogen en la Tabla 2.

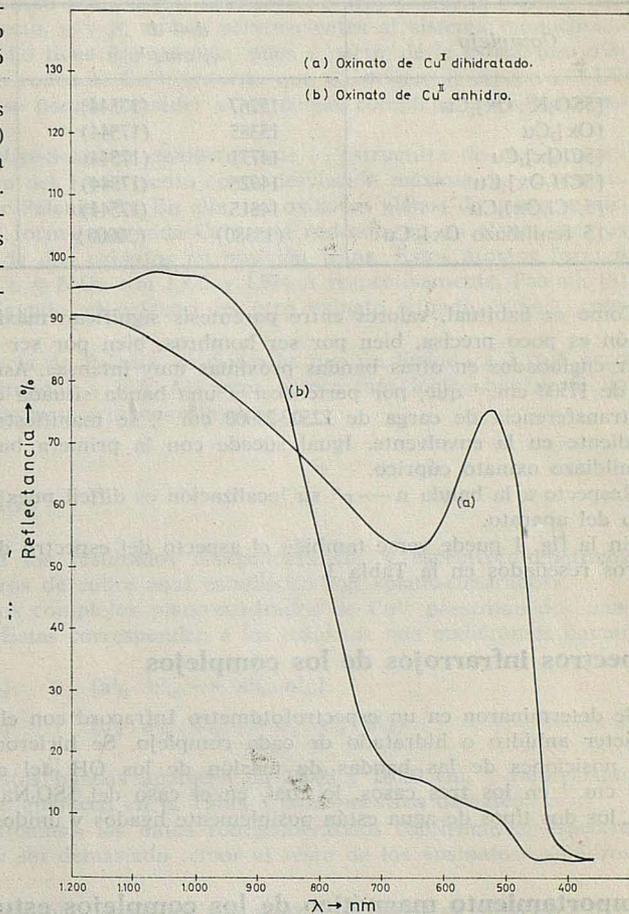


Fig. 1

TABLA 2. — Espectro V-UV para los complejos de Cu^{2+} de fórmula $\text{Cu}(\text{«oxinato»})_2 \cdot (n + 2) \text{H}_2\text{O}$

Complejo	$d-d$ ν, cm^{-1}	$n \rightarrow \pi^*$ ν, cm^{-1}
$[\text{SO}_3 \text{NaIOx}]_2\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16.260	(27.000)
$[\text{SO}_3\text{NaOx}]_2\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	15.150	(27.000)
$[\text{Ox}]_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15.267	(27.000)

Por su parte, los complejos anhidros presentan un espectro V-UV que posee dos bandas $d-d$ hacia 15000 cm^{-1} y una transferencia de carga en unos 23000 cm^{-1} . Los valores en cada caso pueden verse en la Tabla 3.

TABLA 3

Complejo	$d-d$ ν, cm^{-1}		$n \rightarrow \pi^*$ ν, cm^{-1}
$[5\text{SO}_3\text{K} \cdot \text{Ox}]_2\text{Cu}$	15267	(17544)	(23256)
$[\text{Ox}]_2\text{Cu}$	15385	(17544)	(22472)
$[5\text{ClOx}]_2\text{Cu}$	14771	(17544)	(23256)
$[5\text{CH}_3\text{Ox}]_2\text{Cu}$	14925	(17544)	(23256)
$[5,7\text{Cl}_2\text{Ox}]_2\text{Cu}$	14815	(17544)	(23256)
$[5\text{ fenildiazo Ox}]_2\text{Cu}$	(15380)	(20000)	—

Como es habitual, valores entre paréntesis significan máximos de bandas cuya localización es poco precisa, bien por ser hombros, bien por ser picos poco diferenciados al estar englobados en otras bandas próximas muy intensas. Así sucede p. ej. con los valores de 17500 cm^{-1} que, por pertenecer a una banda situada entre la de 15000 cm^{-1} y la de transferencia de carga de $22500-23000\text{ cm}^{-1}$, se manifiesta sólo como un cambio de pendiente en la envolvente. Igual sucede con la primera banda en 15000 cm^{-1} del bis 5-fenildiazo oxinato cúprico.

Respecto a la banda $n \rightarrow \pi^*$ su localización es difícil pues se halla en el límite de trabajo del aparato.

En la fig. 1 puede verse también el aspecto del espectro de uno de los complejos anhidros reseñados en la Tabla 3.

Espectros infrarrojos de los complejos

Se determinaron en un espectrofotómetro Infracord con el propósito de comprobar el carácter anhidro o hidratado de cada complejo. Se hicieron con la técnica del nujol. Las posiciones de las bandas de tensión de los OH del agua ligada aparecen hacia 3400 cm^{-1} en los tres casos, lo cual, en el caso del $5\text{SO}_3\text{Na} \cdot 7\text{ICu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ indica además que, los dos tipos de agua están posiblemente ligados y unidos por puentes de hidrógeno.

Comportamiento magnético de los complejos estudiados

Es conocido que los complejos de Cu^{2+} , independientemente de que su simetría sea O_h o D_{4h} poseen un spin desaparejado por lo que su momento magnético es siempre del orden de $1,72\ \mu_B$. En este sentido, no es pues interesante determinar el comportamiento magnético particular de cada compuesto. Ahora bien, en los compuestos anhidros pudiera existir alguna interacción Cu-Cu que produjese una curva $\chi-T$ análoga (aunque con el máximo a menores temperaturas) a la existente en el acetato anhidro de cobre (2). Con el fin de comprobar este extremo, en el $\text{Cu}(\text{oxinato})_2$, elegido por ser el compuesto magnéticamente más concentrado, se midieron las susceptibilidades magnéticas a $293,7$, $233,4$ y $77,67^\circ\text{K}$ obteniendo: $3,66 \cdot 10^{-6}$, $4,62 \cdot 10^{-6}$ y $14,58 \cdot 10^{-6}$ u. e. m. respectivamente. Una recta que pasa por estos puntos da $\theta = 5,21$ y $\mu = 1,72\ \text{MB.}$, de acuerdo con una ley de Curie-Weiss, poniendo de manifiesto que, hasta 77°K , no hay muestras de interacciones metal-metal.

Diagramas de polvo de rayos X

Se realizaron en un difractómetro Philips modelo 1050/25 provisto de tubo generador con anticátodo de cobre. El objetivo fue comprobar a qué forma cristalina corresponde el oxinato anhidro de cobre obtenido pues, según Palenik (3) y Hoy y Morris (4), hay dos formas distintas de ese compuesto, α y β , ambas pertenecientes al sistema monoclinico y grupo espacial $P2_1/C$. Este hecho tiene importancia, pues a partir de la estructura cristalina se deduce el entorno que rodea al Cu^{2+} , entorno que da origen al espectro V-UV observado y que, por analogía, se podría extender a los demás complejos anhidros obtenidos.

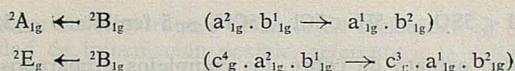
Un análisis del diagrama Debye-Scherrer demostró que la estructura de nuestro oxinato anhidro de cobre es, dentro del 1 por ciento como desviación máxima, la correspondiente a la forma β descrita por Palenik (3). En ella, los oxinatos planos de cobre se disponen en capas paralelas de tal forma que cada Cu^{2+} está rodeado, en un plano, por los dos oxígenos y dos nitrógenos de dos oxinatos en posición trans. Estos átomos forman un cuadrado. Las distancias O-Cu y N-Cu son 1,925 y 1,974 Å respectivamente. Palenik (3) sugiere que existe un quinto ligando, el oxígeno del otro oxinato situado encima, cuya distancia O-Cu es 2,83 Å.

Sea o no correcta la sugerencia de Palenik, lo cierto es que un ligando a 2,83 Å poco puede significar frente a los situados a 2 Å. Así pues parece más lógico hablar de un complejo tetracoordinado que de uno pentacoordinado.

Discusión de los resultados

Parece evidente a partir de los resultados röntgenográficos y espectrofotométricos V-UV, que los completos anhidros de cobre aquí estudiados son «plano-cuadrados».

De acuerdo con Figgis (5), los complejos plano-cuadrados de Cu^{2+} presentan dos bandas de absorción en el visible. Estas corresponden a los tránsitos que pudiéramos llamar



En el $\text{Cu}(\text{acetilacetato})_2$ estas bandas aparecen en 15000 y 18000 cm^{-1} , valores que coinciden muy bien con los que aparecen en la Tabla 3 para nuestros oxinatos.

En el caso del complejo $\text{Cu}(\text{oxina})_2$ los datos röntgenográficos confirman el espectro visible. Se puede pues extender sin demasiado temor al resto de los «oxinatos» anhidros la simetría planocuadrada.

Además, según se encuentra en (6), cuando los complejos hidratados de níquel que forman los derivados dihalogenados de la oxina se transforman en plano-cuadrados por deshidratación, la banda de transferencia de carga $n \rightarrow \pi^*$ se desplaza hacia mayores longitudes de onda. En los «oxinatos» de níquel el desplazamiento batocrómico de esta banda es de unos 5000 cm^{-1} ($n \rightarrow \pi^* \sim 25000 \text{ cm}^{-1}$ en los complejos hidratados y $n \rightarrow \pi^* \sim 20000 \text{ cm}^{-1}$ en los complejos anhidros). De forma paralela, en los complejos de Cu^{2+} aquí estudiados, el paso de hidratado a anhidro se traduce en un efecto batocrómico de unos 4000 cm^{-1} en esta banda, lo que está de acuerdo con la asignación hecha.

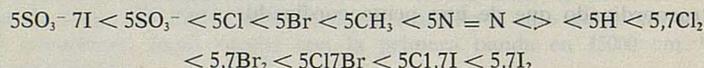
Por otro lado, los datos de la tabla 2, nos permiten asegurar que los complejos hidratados son octaédricos pues según es sabido, el Cu^{2+} en un entorno de simetría O_h presenta un espectro V-UV con una sola transición, la ${}^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$. Esta banda, como consecuencia de la asimetría del campo, puede dar lugar a tres bandas (7). Belford y alia (8) encuentran, tras un análisis de los espectros a los que ajustan una suma de gaussianas, estas tres bandas en el acetilacetato de cobre.

En nuestro caso, la cola hacia el rojo que presenta la banda de 15000 cm^{-1} podría esconder tres bandas. De cualquier modo, la asimetría indica distorsiones en el campo octaédrico que sólo pueden provenir de diferencias fuertes en los de los ligandos. Tales asimetría, que ya se ponen de manifiesto en los «oxinatos» de níquel, se potencian en el caso del Cu^{2+} como consecuencia de su mayor carga nuclear efectiva y, por ello, de su mayor tendencia al empleo de orbitales π en el enlace.

En el caso del $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ la transición ${}^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$ está, según Ballhausen (9), en 11200 cm^{-1} mientras que en el $\text{Cu}(\text{acetilacetato})_2 \cdot 2\text{ Piridina}$ (8), está en unos 14500 cm^{-1} , valor próximo al encontrado en los oxinatos de cobre. Morpurgo y Williams (10) dan las transiciones d—d correspondientes a una serie de «oxinatos» de cobre disueltos en piridina y de ellas se deduce, como promedio, un valor de 15200 cm^{-1} para la transición ${}^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$, en buen acuerdo con los valores de la Tabla 2.

Una vez establecidas las características estructurales de los complejos estudiados, de las particularidades de la obtención de los diferentes «oxinatos» de cobre preparados, se deduce que todas las 8 hidroxiquinoleinas sustituidas con sustituyentes de primer orden dan lugar, aun en las condiciones más suaves de obtención, a oxinatos planocuadrados, mientras que las sustituidas con el grupo SO_3^- dan lugar a oxinatos hidratados de cobre.

Las secuencias de «oxinas» que se deduce a partir de los momentos magnéticos de los «oxinatos» de Co^{2+} es, según (1):



en la que los signos de desigualdad significan «tendencia hacia la formación de enlace π con el ión central». Esta secuencia coincide con los hechos magnetoquímicos observados en los correspondientes quelatos de Ni^{2+} .

Del comportamiento espectroscópico y preparativo aquí estudiado se deduce que la secuencia de «tendencias de las oxinas hacia la formación de enlaces π con el Cu^{2+} » en los «oxinatos» es:



ya que, desde el 5 cloro oxinato de cobre, los complejos preparados fueron espontáneamente anhidros y plano cuadrados.

Esta última secuencia coincide con las anteriores salvo en la posición de la 8 hidroxiquinoleina hecho que, por el momento y con los datos de que disponemos, no somos capaces de explicar.

BIBLIOGRAFIA

- (1) F. GÓMEZ BELTRÁN, L. A. ORO y J. PISA: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza. Serie 2.^a, tomo XXVI, núm. 2, 413 (1971).
- (2) B. N. FIGGIS y R. L. MARTÍN: J. Chem. Soc., 3837 (1956).
- (3) G. J. PALENIK: Acta Cryst. 17, 687 (1964).
- (4) R. C. HOY y R. H. MORRIS: Acta Cryst., 22, 476 (1967).
- (5) B. N. FIGGIS: *Introduction to ligand Fields*. Interscience Publishers, pág. 316 (1966).
- (6) F. GÓMEZ BELTRÁN, A. ROY, L. A. ORO y F. PALACIO: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza. Serie 2.^a, tomo XXVI, núm. 3, 565 (1971).
- (7) C. J. BALLHAUSEN: Kgl. Danske Videnskab. Selskab Mat. Phys. Medd. 29, 4 (1954).
- (8) R. L. BELFORD, M. CALVIN y J. BELFORD: J. Chem. Phys., 26, 1165 (1957).
- (9) C. J. BALLHAUSEN: *Introduction to Ligand Field Theory*. McGraw-Hill, pág. 269 (1962).
- (10) L. MORPURGO y R. J. P. WILLIAMS: J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theoret., 1, 73 (1966).

APLICACION DE LA F. D. T. A LA DETERMINACION DE LA CALIDAD DE IMAGENES FOTOGRAFICAS: II) CRITERIOS DE CALIDAD

P O R

J. R. DE F. MONEO y J. J. BARANDALLA
Departamento de Optica. Universidad de Barcelona (España)

Abstract

Photografic images of one object are obtained under different conditions (field, aperture and focusing) and their quality is estimated by several observers. Such subjectiv estimations are compared with analytical expressions deduced from the Optical Transfer Function and with other objectiv criteria. The value of the analytical expressions as a measurement of the image quality is discussed and the specific problems wich arise in the application of the OTF to extra-axial images are clasified. A normalization of the quality criteria is established in ordee to make them independent from the observation conditions.

Introducción

El fin que se persigue en este trabajo consiste en condensar en uno o varios parámetros, la mayor cantidad de información posible, referente a la calidad de la imagen, de modo que aquellos sirvan como criterio de optimización al calculador de sistemas ópticos.

Los criterios utilizados hoy día se basan por lo general en la F. D. T., si bien puede recordarse que se comenzó por el análisis de la imagen de una estrella, hasta desembocar en criterios de acutancia, poder separador, test sinusoidales, diafragmas de puntos, etc. Muchos de los cuales siguen vigentes todavía.

No obstante, los criterios clásicos no basados en la F. D. T. son por lo general parciales y no responden a todas las necesidades del calculista, al no contener la dualidad de Aberración-Difracción.

Método

Consiste en realizar distintas tomas fotográficas en diferentes planos imagen, de un objeto determinado, con una amplia gama de frecuencias espaciales orientadas en diferentes direcciones. Estas imágenes se proyectan simultáneamente sobre una pantalla y son clasificadas según su calidad, por diferentes observadores.

Al mismo tiempo, se miden los correspondientes módulos de la F. D. T. sagital y tangencial para cada plano imagen y se trata de elaborar un criterio numérico, que responda al visual dado por el observador.

Como criterios de calidad hemos tomado los siguientes:

- a) Poder separador medido en el positivo, por el método de test de Foucault.
- b) Acutancias medidas en positivos por el método de borde de playa.
- c) Criterios de calidad basados en el método de Linfoot¹⁾ el cual define tres coeficientes:

Calidad de correlación:

$$Q = \frac{\iint \langle \sigma I \rangle dx dy}{\iint \langle \sigma^2 \rangle dx dy}$$

Contenido estructural relativo:

$$T = \frac{\iint \langle I^2 \rangle dx dy}{\iint \langle \sigma^2 \rangle dx dy}$$

Fidelidad:

$$Q = \frac{1 - \iint \langle (I - \sigma)^2 \rangle dx dy}{\iint \langle \sigma^2 \rangle dx dy}$$

donde $\sigma(x, y)$ es la distribución de intensidad en el objeto, e $I(xy)$ en la imagen, estando normalizadas de modo que:

$$\iint \sigma(xy) dx dy = \iint I(xy) dx dy$$

Puede demostrarse que, utilizando la F. D. T. estas expresiones se transforman, salvo constantes en:

$$Q = \int_0^{u_m} F(u) du$$

$$T = \int_0^{u_m} F^2(u) du$$

$$\emptyset = 2Q - T$$

donde \emptyset es proporcional a la intensidad en el centro de la imagen de un punto, es decir a la razón de Strehl. $F(u)$ es la F. D. T. y u_m la frecuencia máxima alcanzada.

Definiremos un cuarto coeficiente M , análogo al momento de primer orden de una distribución estadística:

$$M = \int_0^{u_m} F(u) u. du$$

el cual tiende a reforzar la influencia de altas frecuencias.

Observaciones a tener en cuenta

Puesto que el observador va a ser en definitiva quien dé el criterio de calidad, deberemos tener en cuenta la F. D. T. del ojo²⁻³⁾.

Como además va a ser sometido a la observación de la imagen proyectada sobre pantalla, deberán conocerse las F. D. T. del proyector y de la pantalla respectivamente.

En estas condiciones, el observador dará una clasificación de imágenes ordenadas según calidad, de los diferentes planos de enfoque, a la cual debe corresponder una clasificación numérica por medio de la F. D. T.

Para cada plano imagen, la F. D. T. total resultante será:

$$F(u) = d_L \cdot d_{N.P.} \cdot d_A \cdot d_D \cdot d_O$$

donde:

- d_L : es la F. D. T. en módulo, del objetivo fotográfico.
- $d_{N.P.}$: es la F. D. T. en módulo de la pareja negativo-positivo.
- d_A : es la F. D. T. en módulo del proyector.
- d_D : es la F. D. T. en módulo de la pantalla.
- d_O : es la F. D. T. en módulo del ojo.

Condiciones de trabajo y aproximaciones

El objetivo fotográfico empleado, es de focal 175 mm., descrito en la primera parte de este trabajo, cuyas características de funcionamiento son concidas¹⁾.

En lo referente a la imagen proyectada en pantalla, se ha tenido la precaución de colocar al observador en posición tal, que aquélla subtienda un ángulo con respecto a éste análogo al subtendido por una fotografía de $9,5 \times 13,5$ cm., a distancia normal de observación. En estas condiciones 1 l./mm. corresponde, en nuestro caso, a 2 l./grado.

La frecuencia espacial máxima es, en el mejor de los casos, de 20 l./mm. en la diapositiva, lo que corresponde a 0,66 l./mm. en la pantalla.

En nuestro caso, tanto la F. D. T. del proyector como la pantalla son prácticamente la unidad para este rango de frecuencias.

Definición de instrumento perfecto

Definiremos el instrumento óptico perfecto, siempre y cuando entre en juego el ojo del observador, como «aquel cuya F. D. T. vale la unidad en todo el rango de frecuencias cubierto por el ojo».

Siendo dicho rango, de cero a 40 l./grado (fig. 1) se comprende que el instrumento perfecto encaja dentro de la realidad física.

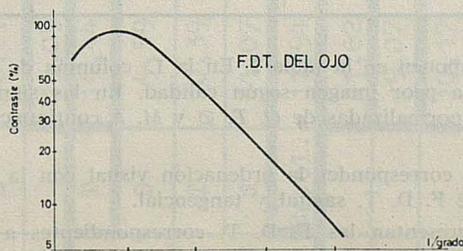


Fig.1

FIG. 1

Según esta definición, normalizaremos las expresiones Q , T , \emptyset y M dividiendo cada una de ellas por el valor que tomarían para el instrumento perfecto. Con esta normalización se obtienen unos criterios numéricos que no dependen de la abertura del instrumento, ni de las unidades utilizadas y que además sirven de medida absoluta de la calidad, expresada en tantos por ciento.

Resultados

Lo primero que saltó a la vista es que, los criterios de acutancia y poder separador, únicamente se corresponden con la ordenación visual cuando se trata de comparar imágenes obtenidas en condiciones muy semejantes, es decir con el mismo campo y diafragma y para planos imagen muy próximos. En estos casos ambos criterios son buenos, sencillos y rápidos.

En los demás casos, cuando se trata de comparar imágenes tomadas en muy diferentes planos, máxime si se mezclan las de diferentes campos y diafragmas, estos criterios están en completo desacuerdo con la ordenación visual.

Sin embargo, los criterios de Linfoot modificados y normalizados, así como el momento de primer orden han dado resultados correctos en general. Se ajustan perfectamente a la ordenación visual salvo en algunos casos muy concretos, en los cuales haciendo las pertinentes consideraciones se supera la excepción.

Como ejemplo de estos casos típicos, pueden considerarse los de la tabla 1, donde «N°» es la referencia de cada fotografía; la distancia al plano paraxial se considera positiva entre ésta y el objetivo.

TABLA 1

N°	Campo	Distancia al plano parax.	Apertura
3	0°	+ 5 mm.	1/33
5	0°	+ 3	1/33
6	0°	+ 2	1/33
12	0°	- 4	1/33
+9	7°	+ 9	1/33 (posic. focal. tang.)
15	7°	+ 5	1/33
16	7°		1/33
18	7°	+ 2	1/33 (posic. focal. sag.)
(7)	0°	+ 1	1/5.4
(8)	0°	0	1/5.4

Los resultados se exponen en la tabla 2. En la 1.ª columna de la izquierda, la ordenación visual de mejor a peor imagen según calidad. En las siguientes, los valores que toman las expresiones normalizadas de Q , T , \emptyset y M . A continuación, el poder separador y acutancias.

Obsérvese que para corresponder la ordenación visual con la numérica, en imágenes de campo donde existe F. D. T. sagital y tangencial.

En la fig. 2 se representan las F. D. T. correspondientes a la fotografía núm. 12 (1/33, eje) y la 18 (1/33, 7.º CAMPO). Las gráficas se han obtenido midiendo sobre el positivo y por tanto falta multiplicarlas por la F. D. T. del ojo. La núm. 18 se ha obtenido sobre la focal sagital. Debe hacerse notar que la F. D. T. se ha medido para frecuencias

TABLA 2

ordenación visual n° foto		Q	T	Ø	M	Poder separ. 1/grado	Acutancia
7		16,445	9,85	19,85	4,26	7,9	48
16	T	15,68	8,77	19,24	4,09	7,7	
	S	10,11	5,04	12,73	1,90	5,7	
12		15,09	9,09	18,19	3,58	8,4	54
18	T	14,44	8,40	17,56	3,41	7,7	100
	S	4,59	2,51	5,67	0,37	4,5	5,1
15	T	10,39	6,39	12,46	1,69	7,7	87
	S	11,07	5,82	13,78	2,18	6,3	18,3
	Envol.	11,94	6,93	14,52	2,32		
6		11,62	7,04	13,99	2,13	6,3	47
(8)		9,07	3,56	11,92	1,97	8,4	11
5		10,17	6,08	12,29	1,65	5,3	30
(7)		6,81	3,40	8,56	0,86	4,5	12
+9	T	3,57	1,78	4,50	0,24	2,3	
	S	6,57	3,63	8,09	0,74	4	
3		6,57	4,01	7,90	0,69	3,2	

espaciales, por tanto, la curva T corresponde a frecuencias tangenciales, es decir barras sagitales y viceversa.

Todavía podremos ir más lejos. La fotografía núm. 15 (1/33, 7.º CAMPO) está tomada en la imagen media entre la focal sagital y tangencial; observar su F. D. T. (fig. 3), tanto la curva T como la S tienen los parámetros parecidos. En la misma figura se compara la F. D. T. correspondiente a la fotografía núm. 16. Es de notar que para encuadrarla en el contexto debemos tomar la envolvente a las curvas T y S . Ni la curva T ni la S por sí mismas, ni el promedio de ambas se ajusta a la ordenación visual.

Las fotografías núm. (8) y 5 corresponden respectivamente a apertura 1/5.4, (EJE) y 1/33 (EJE), donde la 5 está muy desenfocada; sus correspondientes F. D. T. quedan reflejadas en la fig. 4. El observador duda entre la calidad de ambas imágenes no decidiéndose entre ellas. Para la núm. 5, mucho contraste y poco poder separador, y en la (8) poco contraste (debido a la influencia de las aberraciones con esta abertura) y mayor poder resolutivo. La indecisión del observador queda patente en las expresiones numéricas: valorando contrastes Q y \emptyset dan mayor resultado en la núm. 5. Sin embargo, si lo que valoramos es el poder separador, M hace que la (8) quede encima de la (5).

Análogamente, el observador se encuentra indeciso sobre si la fotografía núm. 9 está por encima o debajo de la núm. 3. La primera está tomada sobre la focal tangencial a 7.º de campo y la segunda en eje; ambas con abertura 1/33. Pero aquí duda entre dos imágenes muy parecidas casi indiferenciables. Este hecho se refleja en los resultados medidos sobre las correspondientes F. D. T. (fig. 5).

Es de notar que este orden de calidad visual cambia al hacerlo la distancia de observación. Entonces se desplaza la F. D. T. del ojo a lo largo del eje de las frecuencias, con lo cual cambia el poder separador, pero por esta misma razón también cambiarán los valores de Q , \emptyset y M y su orden relativo.

Es decir, a otra distancia de observación tendríamos otra evaluación visual y numérica correspondientes entre sí.

A la vista de los resultados expuestos encontramos que los criterios Q , T , \emptyset y M dan, en general, una ordenación análoga a la del observador, si convenimos en asignar a cada fotografía los valores de dichos criterios, calculados con la curva F. D. T. más externa, para casos de curva sagital y tangencial de una misma fotografía.

El poder separador y la acutancia dan buenos resultados únicamente, para fotografías obtenidas en circunstancias parecidas.

El M es especialmente útil para comparar curvas de distinta forma, debido a la mayor importancia que da a las frecuencias altas.

De un modo general los criterios Q y \emptyset son lo bastante representativos de la calidad como para servir de medida de ésta en el cálculo de una imagen óptica. El parámetro T tiene más utilidad para calcular \emptyset que como criterio propiamente dicho.

Conclusiones

De la evaluación visual y numérica de la tabla 2 y teniendo presente la clave dada en la tabla 1, se aprecia que la mejor imagen se encuentra, para zona extraxial, cerca de la posición media entre la focal tangencial y sagital, un poco desplazada hacia la sagital, para abertura 1/33.

En cuanto a los criterios de poder separador y de acutancia, éstos dan buen resultado únicamente para fotografías realizadas en condiciones muy semejantes.

Para evaluación de imágenes extraxiales, debe tomarse siempre la más alta de las F. D. T. sagital y tangencial, prescindiendo de la otra. En el caso de que ambas curvas se crucen ha de tomarse en cada intervalo la mayor.

En lo referente a los criterios Q , T , \emptyset y M debemos concluir que el primero, integral de la función de transmisión y por tanto, intensidad en el centro de la imagen de un

DETERMINACION DE LA CALIDAD DE IMAGENES FOTOGRAFICAS

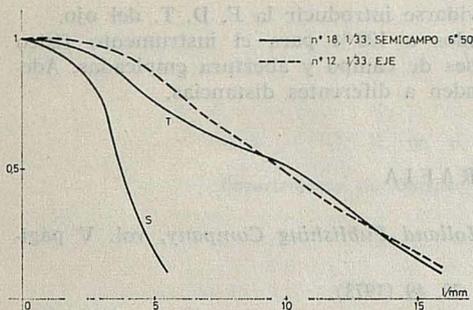


Fig. 2

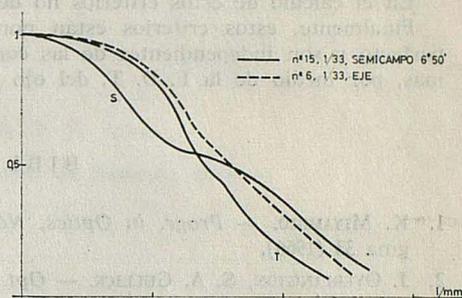


Fig. 3

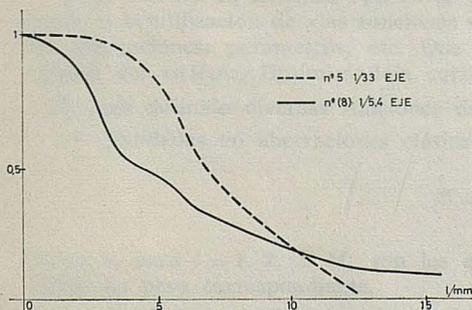


Fig. 4

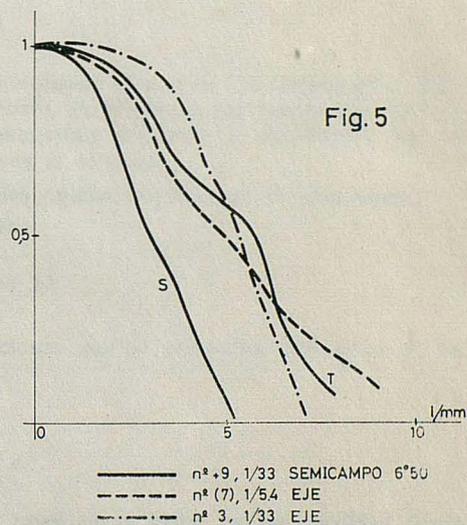


Fig. 5

punto, responde bastante bien de la calidad de una imagen óptica, y esto con calidades más bien bajas, es decir con una razón de Strehl mucho menor de 0,8.

La expresión de T , por el contrario es menos recomendable como criterio, debiéndose utilizar únicamente para calcular \emptyset el cuál es un criterio bueno, incluso mejor que Q .

El momento M , es bueno en general y especialmente indicado para comparar F. D. T. de distinta forma.

En el cálculo de estos criterios no debe olvidarse introducir la F. D. T. del ojo.

Finalmente, estos criterios están normalizados a 100 % para el instrumento físico perfecto y son independientes de las condiciones de campo y abertura empleadas. Además, por medio de la F. D. T. del ojo responden a diferentes distancias.

BIBLIOGRAFIA

1. K. MIYAMOTO. — *Progr. in Optics, North Holland Publishing Company*, vol. V página 33 (1966).
2. J. OVERLINGTON, S. A. GULLICK. — *Opt. Acta*, 20, 49 (1973).
3. L. LEVI. — *Progr. in Optics, North Holland Publishing Company*, vol. VIII, pág. 345 (1970).
4. M. J. YZUEL, J. CASAS y J. R. DE F. MONEO. — *Rev. Acad. Ciencias de Zaragoza*, XXI, 15 (1966).

ESTUDIOS DE CRITERIOS DE OPTIMIZACION PARA EL CALCULO AUTOMATICO DE SISTEMAS OPTICOS

Parte I

P O R

J. R. DE F. MONEO y F. ABBAD

Departamento de Optica. Universidad de Barcelona (España)

Abstract

We search for a simple merit function usable in automatically computing the configuration of a system up to third order. For this purpose certain analytical expressions are obtained from third order wave aberrations.

Introducción

En el cálculo de sistemas ópticos se ha generalizado el uso de los ordenadores, obligando a la utilización de «las funciones de mérito». Entendiendo por tal una función de las aberraciones, parámetros, etc. Que sea monótona creciente o decreciente con la calidad del sistema. Optimizándola corregiremos el sistema.

Se han definido diversas funciones de mérito pudiéndose agrupar en tres tipos:

1.º Fundadas en aberraciones clásicas como:

$$\emptyset = \sum_{i=1}^M w_i^2 e_i^2$$

donde e_i para $i = 1, 2, \dots, M$; son las aberraciones que se pretenden corregir y w_i su factor de peso correspondiente.

2.º Fundadas en diagramas de impactos:

$$\emptyset = \sum_{i=1}^M d_i^2$$

siendo d_i la distancia de los impactos de los rayos en el plano imagen medidos desde el impacto de uno de ellos considerado como central.

3.º Fundadas en la aberración de onda:

A este tipo pertenecen las que toman como función \emptyset : la varianza de la aberración de onda, la relación de Strehl y la función de transferencia.

Elegida la función de mérito se pueden seguir diversos métodos para su optimización:

a) Tomando diversas configuraciones se calcula la función \emptyset para cada una de ellas eligiendo la configuración del sistema correspondiente a la mejor \emptyset .

b) Métodos matemáticos como: el del gradiente, el de multiplicadores de Lagranje.

En este proceso de optimización aparecen ciertas dificultades:

- a) La corrección automática no lleva al mejor valor posible y en general no llega a alcanzarlo.
- b) Todos los procedimientos de optimización predicen un punto extremal; pero ese punto es el más próximo al de partida, pudiendo existir otros incluso tal vez mejores.
- c) La falta de linealidad de las funciones respecto a los parámetros.
- d) La gran excentricidad de los hiperelipsoides asociados a \emptyset en el espacio configuración de los parámetros.

T. H. Jamieson en [1] afirma: «Meiron ha publicado recientemente algunos resultados obtenidos con el uso de la relación de Strehl como función de mérito. Un sistema previamente optimizado usando las aberraciones de rayo transversales fue reoptimizado usando la varianza de la aberración de onda como función de mérito y obtuvo una reducción significativa en las aberraciones residuales de los rayos transversales; pero aún fue más importante el que se obtuvo un considerable incremento en el valor medio de la función de transferencia. Debe advertirse que probablemente se hubiera obtenido una optimización análoga utilizando la función de mérito original, si se hubiera conocido la elección correcta de pesos».

Nos proponemos comprobar esa afirmación; tratando de encontrar una función de mérito sencilla y unos pesos adecuados que permitan al ordenador alcanzar sin detenerse el punto óptimo de corrección.

Corregiremos sólo aberraciones de tercer orden y tan sólo de punto. Consideramos condición necesaria el estar corregidas las de punto.

Las razones de la corrección en tercer orden solamente son:

- a) Fáciles de calcular, utilizando las sumas de Seidel.
- b) Habiendo corregido el tercer orden y dando pequeñas modificaciones a los parámetros se consigue la corrección de las exactas y esto con más facilidad; puesto que en un entorno pequeño de los parámetros las aberraciones de órdenes superiores son más lineales.
- c) No se puede pensar en la compensación total de las aberraciones de tercer orden con las de órdenes superiores para valores grandes de las primeras debido a que varían de diferente modo con el campo y la abertura; es decir, se pueden compensar para ciertos puntos, pero no para todos; esa compensación tan sólo se consigue dentro de tolerancia, cuando se está en el límite de las de tercer orden.

Búsqueda de una función de mérito sencilla

Trataremos de formar una Φ , en la que se incluyen algunas condiciones con el fin de obtener una superficie de onda a la salida del sistema, que sea más esférica, simétrica y con una aberración de onda menor.

Con la intención de obtener tales condiciones, realizaremos un estudio analítico de la función aberración de onda en pupila, que según Hopkins [2] referida a la focal sagital es:

$$W = \frac{S_1}{8} (\rho/h)^4 + \frac{S_2}{2} (\rho/h)^3 \cos \varphi + \frac{S_3}{2} (\rho/h)^2 \cos \varphi \quad (1)$$

siendo S_1, S_2, S_3 las tres primeras sumas de Seidel; ρ, φ coordenadas angulares en pupila y h radio de la pupila.

Vamos a hacer un estudio de la función W ; para tal fin pasamos de coordenadas po-

lares (ρ, φ) a cartesianas (x, y) , tomando el eje Y en el plano meridiano y haciendo el cambio:

$$\left. \begin{aligned} x &= (\rho/h) \text{sen } \varphi \\ y &= (\rho/h) \text{cos } \varphi \end{aligned} \right\} \equiv \left\{ \begin{aligned} (\rho/h)^2 &= x^2 + y^2 \\ (\rho/h) \text{cos } \varphi &= y \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

sustituyendo (2) en (1) daría:

$$W = \frac{S_1}{8} (x^2 + y^2)^2 + \frac{S_2}{2} (x^2 + y^2) y + \frac{S_3}{2} y^2 \quad (3)$$

Esta función es simétrica respecto al eje x , para un valor de y constante nos quedaría así:

$$W = Ax^4 + Bx^2 + C$$

Siendo A, B y C constantes dependientes de S_1, S_2, S_3 e y .

La representación de W en función de x sería en general como aparece en la figura 1. Según los valores A, B y C , adoptará las formas 1, 2 ó 3, ó sus simetrías respecto al eje x .

En e caso de ser $y = 0, x = 0$ implica $W = 0$, por tanto la superficie pasa por el origen de coordenadas.

Estudiando la W en el plano meridiano (y, W) , es decir para una x constante, de la (3) obtendríamos una ecuación del tipo:

$$W = Ay^4 + By^3 + Cy^2 + Dy + E$$

donde los coeficientes A, B, C, D y E depende de x_1, S_1, S_2 y S_3 .

Para comprender mejor su forma podemos hallar los máximos y mínimos de W en función de x e y .

De la ecuación (3) desarrollando y ordenando términos daría:

$$W = \frac{S_1}{8} x^4 + \frac{2}{8} (S_1 y^2 + 2 S_2 y) x^2 + \frac{1}{8} (S_1 y^4 + 4 S_3 y^2 + 4 S_3 y^2) \quad (4)$$

$$8W = S_1 x^4 + 2(S_1 y^2 + 2 S_2 y) x^2 + (S_1 y^4 + 4 S_2 y^3 + 4 S_3 y^2) \quad (5)$$

Los puntos de máximo o mínimo implican que:

$$\frac{\partial W}{\partial x} = \frac{\partial W}{\partial y} = 0$$

por tanto derivando (5) respecto a x e y .

$$8 \frac{\partial W}{\partial x} = 4 S_1 x^3 + 4 (S_1 y^2 + 2 S_2 y) x = 0 \quad (6)$$

$$8 \frac{\partial W}{\partial y} = 4 (S_1 y + S_2) x^2 + 4 S_1 y^3 + 12 S_2 y^2 + 8 S_3 y = 0 \quad (7)$$

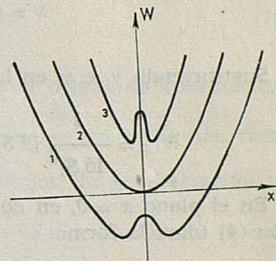


figura 1

De la ecuación (6) obtendríamos:

$$x [S_1 x^2 + (S_1 y^2 + 2 S_2 y)] = 0$$

que nos da las soluciones:

1.º

$$x = 0$$

2.º

$$x^2 + y^2 + 2 S_2/S_1 y = 0 \tag{9}$$

Como deben cumplir la ecuación (7) las sustituiremos en esa ecuación y nos darán las posibles soluciones:

1.º $x = 0$ al sustituir en (7) da:

$$4 y (S_1 y^2 + 3 S_2 y + 2 S_3) = 0$$

soluciones posibles en este caso serán:

$$x = 0 \quad y_0 = 0 \quad \Rightarrow \quad W = 0$$

$$x = 0 \quad y_{1,2} = \frac{-3 S_2 \pm \sqrt{9 S_2^2 - 8 S_1 S_3}}{2 S_1}$$

Sustituyendo y_1 e y_2 en la ecuación (4), se llega a obtener para la aberración:

$$W_{1,2} = \frac{1}{16 S_1^3} [9 S_2^2 - 8 S_1 S_3] S_1 S_3 - 27 (S_2^2 - S_1 S_3) \pm (9 S_2^2 - 8 S_1 S_3)^{3/2}] \tag{8}$$

En el plano $x = 0$, en donde están situados los puntos 1 y 2, la función W de la ecuación (4) toma la forma:

$$W = \frac{y^2}{8} (S_1 y^2 + 4 S_2 y + 4 S_3)$$

W se anula para $y = 0$, y para

$$y = \frac{-2 S_2 \pm 2 \sqrt{S_2^2 - S_1 S_3}}{S_1}$$

Por tanto W corta al eje Y en tres puntos como máximo; siendo $y = 0$ un máximo o mínimo.

Representando gráficamente la W para $x = 0$, en unos ejes de coordenadas (y, W), nos daría unas representaciones del tipo de la figura 2, pudiendo estar orientadas hacia las W negativas.

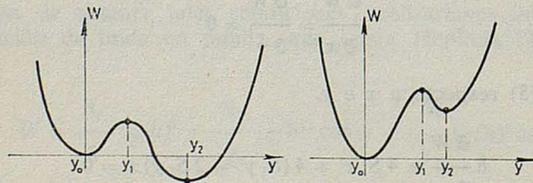


figura 2

2.º Solución

$$x^2 + y^2 + 2 S_2/S_1 y = 0 \tag{9}$$

despejando x^2 y sustituyendo en (7) daría:

$$x^2 = -y \left(y + \frac{2 S_2}{S_1} \right)$$

$$4 (S_1 y + S_2) \left(y + \frac{2 S_2}{S_1} \right) (-y) + 4 y (S_1 y^2 + 3 S_2 y + 2 S_2) = 0$$

haciendo operaciones tendríamos

$$4 y \left[2 \left(\frac{-S_2^2}{S_1} + S_3 \right) \right] = 0$$

cuya posible solución es $y = 0$ que al sustituir en (9) daría $x = 0$, solución vista antes.

Pero si $\left(-\frac{S_2^2}{S_1} + S_3 \right) = 0$

entonces y puede tomar otros valores tales que

$$x^2 + y^2 + 2 \frac{S_2}{S_1} y = 0 \quad (10)$$

La (10) es la ecuación de una circunferencia que pasa por el origen de coordenadas $x = 0, y = 0$; estando su centro en el punto $x_c = 0, y_c = -\frac{S_2}{S_1}$ es decir de radio $R = |S_2/S_1|$ y que es el lugar geométrico de máximos o mínimos de la aberración de onda.

La condición $-S_2^2/S_1 + S_3 = 0$ se puede escribir como $(S_2^2 - S_1 S_3)$; quedando la condición en la forma $S_7 = 0$.

Función S7

Si estudiamos la función $W(x, y)$ para el caso de ser W constante, la ecuación (5) podríamos expresarla:

$$S_1 x^4 + 2 y (S_1 y + 2 S_2) x^2 + (S_1 y^4 + 4 S_2 y^3 + 4 S_3 y^2 - 8 W) = 0$$

ecuación bicuadrada en x despejando x^2 y simplificando obtendríamos:

$$x^2 = -y^2 - \frac{2 S_2}{S_1} y \pm \frac{\sqrt{2 W + (S_2^2 - S_1 S_3) y^2}}{S_1} \quad (11)$$

para estudiar la (11) en un plano de W constante con coordenadas x e y , hacemos primero $W = 0$; la ecuación (11) pasa a ser:

$$x^2 + y^2 + \frac{2 S_2}{S_1} y = \pm \sqrt{\frac{S_2^2 - S_1 S_3}{S_1}} \quad (12)$$

La ecuación (12) representa dos circunferencias tangentes como las de la figura 3 (a) o (b).

Siendo el punto común $x = y = 0$, y los centros O_1 y O_2 pueden estar al mismo o distinto lado del eje x .

Si $S_2^2 - S_1 S_3 = 0$, la ecuación (12) es la de una sola circunferencia.

$$x^2 + y^2 + \frac{2 S_2}{S_1} y = 0$$

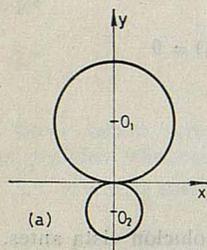
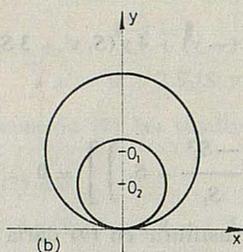


figura 3



(b)

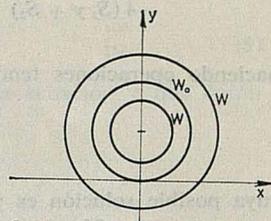


figura 4

con centro $x_c = 0$ $y_c = -S_2/S_1$, de radio

$$R = \left| \frac{S_2}{S_1} \right|$$

que pasa por el punto $x = y = 0$.

Para W distinto de 0 , si $S_2^2 - S_1 S_3 = 0$ vemos que la ecuación (11) se simplificará así:

$$x^2 + y^2 + \frac{2 S_2}{S_1} y = \pm \frac{2 W}{S_1} \quad (13)$$

ecuación de dos circunferencias concéntricas, con centro en el punto $x = 0$, $y = -S_2/S_1$ (véase la figura 4), pudiendo existir las dos o al menos una según sea el valor de W .

Volvemos a encontrar la condición obtenida antes $S_7 = S_2^2 - S_1 S_3 = 0$, que daba como lugar geométrico de los máximos o mínimos de W una circunferencia, en el plano x, y .

El hecho de ser con la condición $S_7 = 0$ circunferencias también las curvas de W constante en planos paralelos al x, y ; nos hace pensar que la onda debe ser más simétrica con esa condición y tal vez más esférica.

Función S8

Los tres puntos de máximo o mínimo encontrados, en el caso general son:

1.º

$$x_0 = y_0 = 0 \Rightarrow W = 0$$

2.º

$$x = 0 \begin{cases} y_1 = \frac{-3 S_2 + \sqrt{9 S_2^2 - 8 S_1 S_3}}{2 S_1} \\ y_2 = \frac{-3 S_2 - \sqrt{9 S_2^2 - 8 S_1 S_3}}{2 S_1} \end{cases}$$

si $S_7 = S_2^2 - S_1 S_3 = 0$ tendremos

1.º

$$x_0 = y_0 = 0 \Rightarrow W = 0$$

2.º

$$x = 0 \begin{cases} y_1 = -S_2/S_1 \\ y_2 = -2S_2/S_1 \end{cases}$$

Los puntos (x_0, y_0) e $(0, y_2)$ corresponden a mínimos si W está orientada hacia el lado positivo del eje de las y , siendo $(0, y_1)$ un máximo.

El valor de W para los puntos $(0, y_1)$ y $(0, y_2)$, según (8) si $S_7 = 0$ será:

$$W_{1,2} = \frac{1}{16 S_1^3} [S_2^4 \pm S_2^4] \Rightarrow \begin{cases} W_1 = S_2^4/8 S_1^3 \\ W_2 = 0 \end{cases}$$

En el plano $x = 0$, la W en función de y , viene indicada por la figura 5.

El máximo W_1 lo podremos expresar así:

$$W_1 = \frac{S_2^4}{8 S_1^3} = \frac{S_3^2}{8 S_1}$$

A este valor de W_1 le llamamos S_8 .

$$S_8 = \frac{S_3^2}{8 S_1}$$

S_8 nos daría el valor de los máximos o mínimos de la aberración fuera del centro de la pupila que producirán una deformación de la superficie de onda; por tanto la S_8 debe hacerse tender a 0.

Funciones S_9 y S_{10}

Estas dos condiciones las obtendremos del estudio de los valores extremos de la aberración de onda en el borde de pupila; es decir para $(c/h) = 1$, que será:

$$W = \frac{S_1}{8} + \frac{S_2}{2} \cos \varphi + \frac{S_3}{2} \cos^2 \varphi \tag{14}$$

En el plano de coordenadas x, y ; las curvas de igual W serían las representadas en la figura 6; en el caso más general los valores extremos de W en el borde de pupila se hallarán haciendo $(\partial W/\partial \varphi) = 0$ por tanto:

$$\frac{\partial W}{\partial \varphi} = -\frac{S_2}{2} \sin \varphi - S_3 \cos \varphi \sin \varphi = 0$$

sacando factor común

$$\sin \varphi (S_2 + 2 S_3 \cos \varphi) = 0$$

las soluciones son:

1.º

$$\cos \varphi = -S_2/2 S_3$$

sustituyendo en (14) esa solución nos da:

$$W = \frac{S_1 S_3 - S_2^2}{8 S_3} = \frac{-S_7}{8 S_3}$$

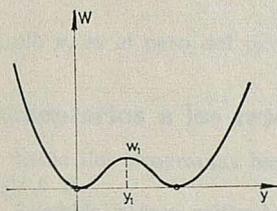


figura 5

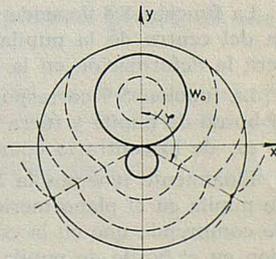


figura 6

Al valor que toma la W_{φ} , le llamamos S_9 , por tanto será:

$$S_9 = \frac{-S_7}{8 S_3}$$

Representa el valor mayor absoluto de la aberración existente en el borde de pupila y fuera del plano meridiano; por lo cual deberá hacerse tender a 0.

2.º

$$\text{sen } \varphi = 0 \Rightarrow \text{cos } \varphi = \pm 1$$

la φ puede tomar los valores de 0, π radianes.

Sustituyendo los valores de φ en (14) nos da:

$$W_0 = \frac{S_1}{8} + \frac{S_2}{2} + \frac{S_3}{2}$$

$$W_{\pi} = \frac{S_1}{8} + \frac{S_2}{2} + \frac{S_3}{2}$$

En el caso de ser $S_7 = 0$ nos dará:

$$W_0 = \frac{(S_1 + 2 S_2)^2}{8 S_1} \qquad W_{\pi} = \frac{(S_1 - 2 S_2)^2}{8 S_1}$$

A la mayor en valor absoluto de las dos le llamamos S_{10} que será:

$$S_{10} = \frac{(|S_1| + 2 |S_2|)^2}{8 |S_1|}$$

S_{10} nos da el mayor valor absoluto de la aberración de onda en el plano meridiano, para el borde de pupila; de donde se deberá imponer como condición que S_{10} tienda a 0.

Comentarios sobre las funciones obtenidas

La condición $S_7 = 0$, da cuenta de la esfericidad de la onda y su simetría.

La función S_8 depende de los máximos o mínimos situados en el plano meridiano fuera del centro de la pupila, que deforman la onda. Cuanto menor sea S_8 más pequeña será la deformación en la función de onda.

La función S_9 corresponde al valor absoluto de la aberración, que puede aparecer en el borde de pupila y fuera del plano meridiano; en el caso de ser S_7 nula, la S_9 también lo es; de lo contrario como depende de S_3 puede tomar valores muy superiores a la S_7 .

Finalmente tenemos la S_{10} , la cual da los valores mayores de la aberración en borde de pupila en el plano meridiano, tomando de las dos posibles la mayor en valor absoluto. Se comprende que en la corrección se tratará de disminuir el valor absoluto de la aberración en el borde de pupila y en el plano meridiano.

Estas cuatro funciones las hemos añadido a la función de mérito. Más adelante analizaremos su comportamiento.

Para comprobar la eficacia de estas condiciones, las utilizaremos en dos programas de corrección:

1.º Programa: Trata de optimizar Φ considerando como parámetro variable en cada paso un solo radio, calculando el último con la condición de conservar la focal, siendo Φ :

$$\Phi = \sum_{i=1}^{10} f_i^2 \quad f_i = w_i e_i$$

donde las f_i , $i = 1, 2, \dots, 10$; son las seis sumas de Seidel más las funciones S7, S8, S9 y S10; multiplicadas por sus pesos, que deben ser mínimas.

2.º Programa: Puede considerarse como variable todos los radios optimizando Φ por el método de multiplicadores de Lagrange, tomando como condición exacta la de mantener la focal.

La función de mérito que tomamos para este programa es:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{10} f_i^2 + \sum_{j=1}^N p_j^2 (x_j - x_{0j})^2 \quad f_i = w_i e_i$$

donde p_j es el peso del parámetro x_j , w_i pero de la aberración e_i .

Comentarios a los resultados obtenidos

Estos dos programas han sido utilizados en los oculares que llamamos M-2-III-2; 4-II; III-1 y 11.

También hemos utilizado un objetivo de la firma comercial «Meopta Narodni Podnik» al que designamos «Meopta».

Hemos observado que el corregir la cromática transversal limitaba los incrementos de los ángulos de incidencia de los rayos con los dioptrios.

Al minimizar la función S7 disminuyen los valores del coma y astigmatismo. Los oculares utilizados no permiten la corrección de las tres aberraciones de punto simultáneamente; pues concretamente intentar reducir la esférica por debajo de cierto límite, produce un aumento exagerado de las otras aberraciones.

Dando distintos pesos a la C_i nos encontramos con casos en que no es fácil discernir cual de los estados finales es mejor sobre todo el ocular 11 y el objetivo Meopta.

Para poder estudiar mejor esos casos dudosos utilizaremos el criterio de «la varianza de la aberración de onda, para el punto de mejor imagen»; «el diagrama de impactos en tercer orden, en el plano perpendicular al eje, que comprende al punto de mejor imagen» y «la proyección en dos dimensiones de la superficie aberración de onda en pupila». Esta último nos permite ver cómo sería la superficie de onda si la esfera de referencia se convirtiera en un plano.

Cálculo de: «la varianza de la aberración de onda para el punto de mejor imagen»

Hemos realizado un programa que partiendo de la focal sagital, se calcula la varianza de la aberración de onda, buscando un punto imagen para que dicha varianza sea mínima.

La varianza la calculamos según el método de King [3], cuyas fórmulas resumidas son:

$$E_a = \sum_{i=1}^A \sum_{j=1}^A P(i, j) W_i W_j$$

$$E_e = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N Q(i, j) U_i U_j$$

$$E_o = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^{N-1} R(i, j) V_i V_j$$

Siendo E_a la varianza de un punto axial; E_e , E_o las partes par e impar de la varianza de un punto extraxial $P(i, j)$, $Q(i, j)$ y $R(i, j)$ ciertos coeficientes cuyos valores vienen dados en [3]. W_i es la aberración de onda para el rayo $i = 1, 2 \dots (2N-1)$.

$$V_j = \frac{W_j - W_{j+N}}{2} \quad \text{para } j = 1, 2 \dots N-1$$

$$U_N = W_N$$

$$U_j = \frac{W_j + W_{j+N}}{2} \quad \text{para } j = 1, 2 \dots N-1$$

A es el número de rayos de abertura para un acimut cero y $N = A + (S + 1)/2$, siendo S el número de rayos cruzados.

Con esa varianza King define una función de mérito:

$$\Phi = \sum_{\lambda} (\alpha E_a) + \sum_{\lambda} \sum_{\tau} (\beta E_e + \gamma E_o)_{\tau, \lambda}$$

siendo λ la longitud de onda de la luz τ el ángulo de campo. Nosotros hemos tomado una sola λ , un solo campo y $\beta = \gamma$, por tanto la Φ será:

$$\Phi = \alpha E_a + \beta (E_e + E_o)$$

La W_i será la W_{io} dada por Hopkins en [2] más la debida a los desplazamientos del punto imagen respecto a la focal sagital:

$$W_i = W_{oi} + \Delta W_{xi} + \Delta W_{zi}$$

donde

$$\left. \begin{aligned} \Delta W_{zi} &= (\text{sen } \sigma_i \cos \varphi_i) \Delta z \\ \Delta W_{xi} &= (1 - \cos \sigma_i) \Delta x \end{aligned} \right\}$$

Hallando los máximos y mínimos de Φ respecto x, z ; obtendremos los $\Delta x, \Delta z$ necesarios para que la Φ sea óptima.

Cálculo de: «el diagrama de impactos en tercer orden, en el plano perpendicular al eje, que comprende al punto de mejor imagen»

Para hallar las coordenadas de los impactos de los rayos en ese plano, utilizaremos las fórmulas dadas por Hopkins [2] en función de W que son:

$$y = \frac{-R}{n} \left(\text{sen } \varphi \frac{\partial W}{\partial \rho} + \frac{\cos \varphi}{\rho} \frac{\partial W}{\partial \varphi} \right)$$

$$z = \frac{-R}{n} \left(\cos \varphi \frac{\partial W}{\partial \rho} - \frac{\text{sen } \varphi}{\rho} \frac{\partial W}{\partial \varphi} \right)$$

siendo

$$W = W_0 + (1 - \cos \sigma) \Delta x$$

donde Δx , viene dado por el programa anterior, W_0 es la aberración de onda referida a la focal sagital; ρ, φ son las coordenadas en pupila del rayo; R distancia del plano de la pupila al del diagrama de impactos y n el índice de refracción del medio.

Considerando los rayos que salen de diferentes puntos de la pupila y utilizando las fórmulas citadas se obtienen las coordenadas de los impactos en ese plano

TABLA I

<i>Ocular</i>	<i>Pesos de las e_i (corregidos por el 1^{er} programa)</i>	<i>Varianza en el punto de mejor imagen</i>
M-2-III-2	Original	5,32
	100, 200, 10, 0, 0, 0, 0, 0, 0	6,04
	10, 100, 1, 0, 0, 0, 10.000, 0, 0, 0	0,53
	0, 100, 0, 0, 0, 100, 10.000, 0, 100, 100	0,48
4-II	Original	10,33
	100, 200, 10, 0, 0, 0, 0, 0, 0	10,65
	10, 100, 1, 0, 0, 0, 10.000, 0, 0, 0	0,61
	0, 100, 0, 0, 0, 100, 10.000, 0, 100, 100	0,56
III-1	Original	6,29
	100, 200, 10, 0, 0, 0, 0, 0, 0	5,03
	10, 100, 1, 0, 0, 0, 10.000, 0, 0, 0	0,47
	0, 100, 0, 0, 0, 100, 10.000, 0, 100, 100	0,44
11	Original	36,88
	100, 200, 10, 0, 0, 0, 0, 0, 0	6,72
	10, 100, 1, 0, 0, 0, 10.000, 0, 0, 0	0,48
	0, 100, 0, 0, 0, 100, 10.000, 0, 100, 100	0,44
Meopta	Original	21,87
	100, 200, 10, 0, 0, 0, 0, 0, 0	0,99
	10, 100, 1, 0, 0, 0, 10.000, 0, 0, 0	1,28
	0, 100, 0, 0, 0, 100, 10.000, 0, 100, 100	1,86

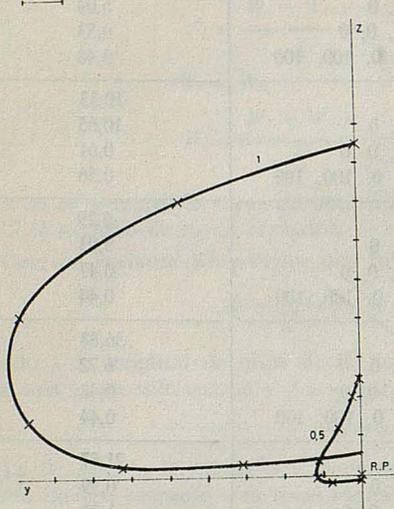
TABLA II

<i>Ocular</i>	<i>Pesos de las e_i (corregidos por el 1^{er} programa)</i>	<i>Varianza en el punto de mejor imagen</i>
M-2-III-2	Original	5,22
	100, 200, 10, 0, 0, 0, 0, 0, 0	1,41
	10, 100, 1, 0, 0, 0, 10.000, 0, 0, 0	0,32
	0, 100, 0, 0, 0, 100, 10.000, 0, 100, 100	0,31
4-II	Original	10,15
	100, 200, 10, 0, 0, 0, 0, 0, 0	5,43
	10, 100, 1, 0, 0, 0, 10.000, 0, 0, 0	0,46
	0, 100, 0, 0, 0, 100, 10.000, 0, 100, 100	0,53
III-1	Original	19,15
	10, 100, 1, 0, 0, 0, 10.000, 0, 0, 0	3,02
	100, 200, 10, 0, 0, 0, 0, 0, 0	0,19
	0, 100, 0, 0, 0, 100, 10.000, 0, 100, 100	0,25
11	Original	36,71
	100, 200, 10, 0, 0, 0, 0, 0, 0	0,46
	10, 100, 1, 0, 0, 0, 10.000, 0, 0, 0	3,38
	0, 100, 0, 0, 0, 100, 10.000, 0, 100, 100	11,81
Meopta	Original	12,73
	100, 200, 10, 0, 0, 0, 0, 0, 0	2,53
	10, 100, 1, 0, 0, 0, 10.000, 0, 0, 0	0,91
	0, 100, 0, 0, 0, 100, 10.000, 0, 100, 100	1,44

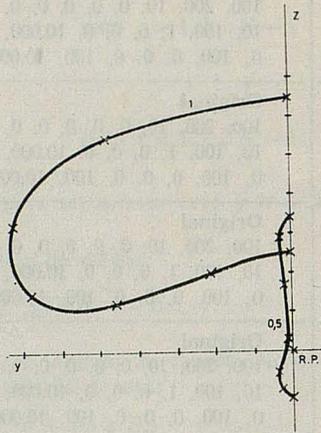
Ocular M-2-III-2

Pesos: 100,200,10,0,0,0,0,0,0,0,

0,01mm



p. focal sagital



p. mejor imagen

Aberraciones:

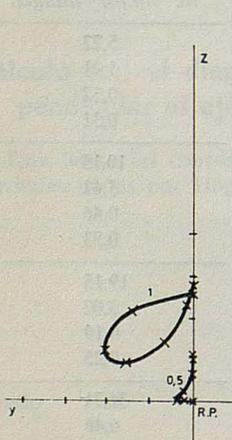
Esf. -0,7024
Com. -0,0449
Astig. -0,3863
S7. 0,0001
Var. 1,41

Campo: 15°

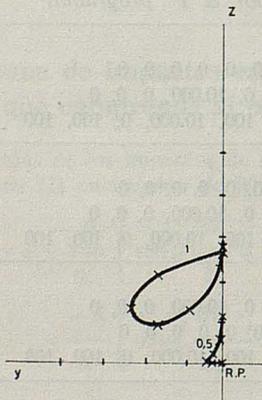
Ocular M-2-III-2

Original

0,1mm.



p. focal sagital



p. mejor imagen

Aberraciones:

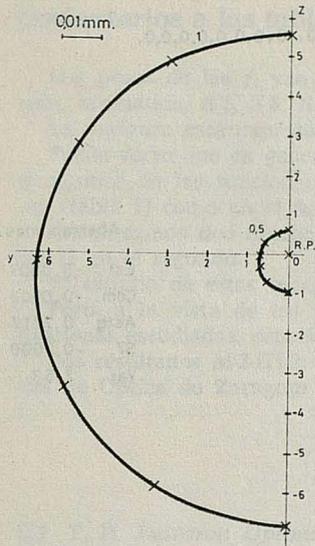
Esf. -1,2734
Com. -0,2618
Astig. -1,3495
S7. 0,0013
Var. 5,22

Campo: 15°

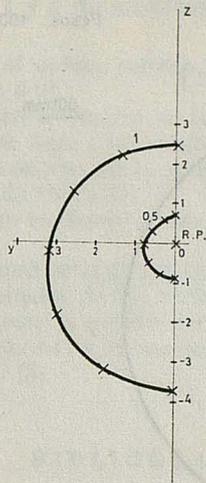
CRITERIOS DE OPTIMIZACION PARA EL CALCULO AUTOMATICO DE SISTEMAS OPTICOS

Ocular M-2-III-2

Pesos: 0, 100,0,0,0,100,10.000,0,100,100



p. focal sagital



p. mejor imagen

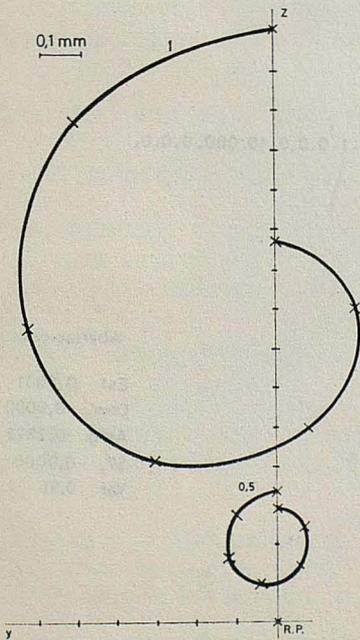
Aberraciones:

Esf. -0,5051
Com. 0,0061
Astg. -0,0047
S7. 0,0000
Var. 0,31

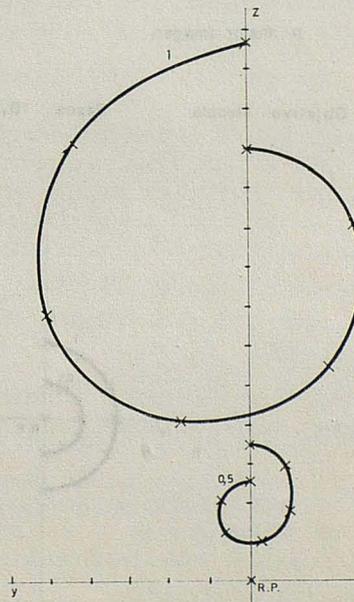
Campo: 15°

Objetivo Meopta

Original



p. focal sagital

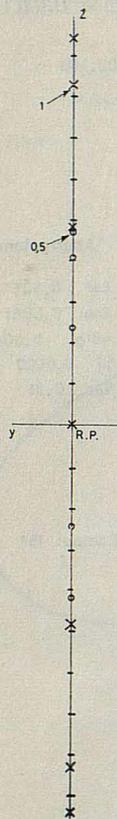


p. mejor imagen

Aberraciones :

Esf. -2,4879
Com. -1,2405
Astg. -0,3149
S7. 0,0706
Var. 12,73

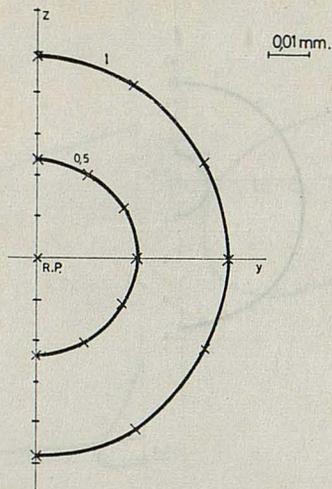
Campo: 15°



p focal sagital

Objetivo Meopta

Pesos: 100, 200, 10, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,



p. mejor imagen

Aberraciones:

Esf. -0,0003

Com. -0,0003

Astg. 0,7712

S7. -0,0000

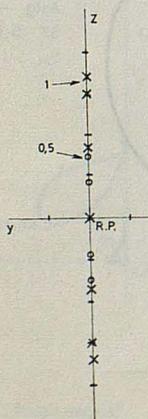
Var. 2,53

Campo: 15°

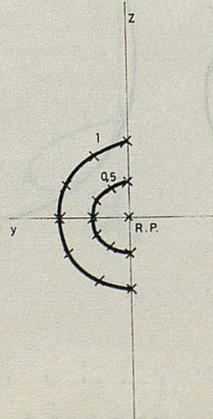
Objetivo Meopta

Pesos: 10, 100, 1, 0, 0, 0, 10, 0, 0, 0, 0, 0,

0.01mm.



p. focal sagital



p. mejor imagen

Aberraciones:

Esf. 0,0001

Com. -0,0000

Astg. -0,2772

S7. -0,0000

Var. 0,91

Campo: 15°

Comentarios a las tablas 1 y 2 de «Varianza de la aberración de onda»

Los pesos de las f_i van en el orden: esférica, coma, astigmatismo, curvatura, distorsión, cromática, S7, S8, S9 y S10.

La varianza está expresada en longitudes de onda (λ).

Puede verse que en general se llega a unas varianzas menores cuando se introducen en Φ algunas de las funciones estudiadas en la primera parte tanto con el primer programa (tabla 1) como en el segundo (tabla 2).

Encontramos dos excepciones es objetivo «Meopta» con el primer programa y el ocular 11 en el segundo.

El estudio de estas excepciones se realizará en un estudio posterior.

Pero, a la vista de los resultados de las tablas, se llega a la conclusión de que las funciones estudiadas, especialmente la S7 son realmente útiles para la corrección.

Los resultados M-2-III-2; III-1; 4-II y 11 han sido estudiados anteriormente en la Cátedra de Optica de Zaragoza [4], [5].

BIELIOGRAFIA

- [1] T. H. JAMIESON: *Optimization techniques in Applied Optics*. Press (1971).
- [2] H. H. HOPKINS: *Wave Theory of Aberrations*. Oxford University Press (1959).
- [3] W. B. KING: *Applied Optics*. Vol. 7, pág. 489 (1968).
- [4] OÑATE: *Tesis doctoral Facultad de Ciencias Universidad de Zaragoza*.
- [5] C. OÑATE, J. CASAS, J. R. de F. MONEO y J. LACASTA: *Contribución al Cálculo de las combinaciones ópticas*. Rev. Acad. Ciencias de Zaragoza (1965).