

REVISTA  
DE LA  
ACADEMIA  
DE  
CIENCIAS

Exactas  
Físicas  
Químicas y  
Naturales

DE  
ZARAGOZA



Serie 2<sup>a</sup>  
Volumen 35

1980

## INDICE DE MATERIAS

M. T. BEITIA y A. NOVALES. — <i>Convergencia fuerte de sucesiones de variables aleatorias M-dependientes con valores en un espacio de Banach ... ..</i>	5
C. CALDERÓN GARCÍA. — <i>Algunas propiedades de las funciones <math>\mu_K^*</math> y <math>\Phi_K^*</math> ... ..</i>	15
V. R. VAREA. — <i>Cuasicentro e hipercentro supersoluble de un álgebra de Lie ...</i>	21
J. FERRER y F. PANYELLA. — <i>Homología y clases de Chern de las hipersuperficies lisas en espacios multiproyectivos ... ..</i>	31
M. CALVO. — <i>Soluciones particulares en el movimiento roto-traslatorio de un satélite artificial en el campo gravitatorio terrestre ... ..</i>	43
M. P. ALFARO GARCÍA. — <i>Polinomios ortogonales sobre la circunferencia unidad. Formas duales de frecuencia y sumación ... ..</i>	49
M. <sup>a</sup> CARMEN DE LAS OBRAS-L. y NASARRE. — <i>Conservación de convergencias por proyección sobre el espacio límite ... ..</i>	55
E. BERNABÉU y J. PELAYO. — <i>Ajuste de una curva experimental de relajación a una suma de funciones exponenciales ... ..</i>	59
J. C. AMARE y E. BERNABÉU. — <i>Numerical simulation of the evolution of spin orientation in an optically pumped alkali-gas system ... ..</i>	67
F. M. ROYO, M. GRACIA y C. GUTIÉRREZ-LOSA. — <i>Thermodynamic study of some binary mixtures and energy parameters of the various types of contacts involved. I. ... ..</i>	75
R. USÓN, L. A. ORO, M. J. FERNÁNDEZ y R. SARIEGO. — <i>Hidrogenación catalítica por complejos del tipo <math>[M(\text{diolefina}) \{P(p - \text{MeOC}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4</math> (<math>M = \text{rh e Ir}</math>)</i>	87
A. LARENA y M. VALERO. — <i>Optimización de reacciones quimioluminiscentes en disolución acuosa: luminol, lucigenina y lofina ... ..</i>	95
J. AZNÁREZ ALDUAN, A. BONILLA y J. M. MIR MARTÍN. — <i>Determinación de microgramos de boro por espectrofotometría de absorción con curcumina, previa extracción como ester del ácido bórico con 2-metil-2, 4-pentanodiol a metil-isobutil-cetona ... ..</i>	105
F. ROMERO, C. ELEJALDE e I. GRACIA. — <i>Contenido de plomo en suelos y plantas de Vizcaya ... ..</i>	113
C. FERNÁNDEZ-NIETO, A. CERVERA y J. M. GONZÁLEZ. — <i>Mineralogía de algunas costras ferruginosas del albense de Utrillas ... ..</i>	127
M. C. GARCÍA-MINA, J. M. GONZÁLEZ, C. FERNÁNDEZ-NIETO y F. ARRESE. — <i>Influencia de la naturaleza del disolvente en el crecimiento epitáxico de ki sobre moscovita e hidromoscovita ... ..</i>	133

## CONVERGENCIA FUERTE DE SUCESIONES DE VARIABLES ALEATORIAS M-DEPENDIENTES CON VALORES EN UN ESPACIO DE BANACH

M.T. Beitia y A. Novales

Departamento de Estadística Matemática e Investigación Operativa. Facultad de Ciencias. Zaragoza. España.

Strong laws of large numbers for sequences of M-dependents random variables ( $X_i$  independent of  $X_j$  if  $|i-j| \geq M$ ), largely studied in the real case, are obtained.

### 1. INTRODUCCION

Se trabaja a lo largo de todo el artículo con un espacio probabilístico  $(\Omega, \mathcal{F}, P)$  y se considera un espacio de Banach  $E$ , real y separable, y el correspondiente espacio  $L_p(E)$  de variables aleatorias con valores en  $E$  y de potencia  $p$ -ésima integrable ( $p \geq 1$ ).

J. Abaurrea y M. San Miguel<sup>1</sup> han estudiado sucesiones de variables aleatorias básicas incondicionales y condicionalmente independientes en espacios de Banach de tipo  $p$ ,  $1 < p \leq 2$ , para las que han obtenido resultados de convergencia.

Parte del presente trabajo se dedica a extender algunos de estos resultados a *sucesiones básicas M-incondicionales* y *diferencias de M-martingala incondicional*, que generalizan las sucesiones básicas incondicionales y condicionalmente independientes, respectivamente.

A. Beck<sup>3</sup> define sucesión de variables aleatorias condicionalmente independientes como una sucesión  $\{X_n\}$  para la cual  $E(X_n / L_n) = a_n$  (c.s.)  $\forall n$ , donde  $L_n = \tau(X_1, \dots, X_{n-1}, X_{n+1}, \dots)$  designa la tribu generada por todas las variables aleatorias salvo ella misma, y los  $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n, \dots$  son elementos del Banach. Cualquier subsucesión de una sucesión de variables aleatorias de este tipo tal que  $E(X_n / L_n) = 0$  (c.s.)  $\forall n$  es también una sucesión de diferencias de martingala, por lo que, al igual que Menard y Raoult<sup>7</sup>, preferimos en lo sucesivo designarlas como *sucesiones de diferencias de*

*martingala incondicional*, reservando el nombre de sucesión de variables aleatorias condicionalmente independientes y condicionalmente centradas para aquella sucesión  $\{X_n\}$  que cumple que, para cualquier  $m > 0$ , existe una subtribu  $C_m$  de  $\tau(X_1, \dots, X_m)$  de modo que las variables  $(X_1, \dots, X_m)$  sean condicionalmente independientes con respecto a  $C_m$  en el sentido habitual y, además,  $E(X_n/C_m) = 0$  para todo  $n$ ,  $1 \leq n \leq m$ .

Los conceptos de espacios de Banach de tipo  $p$  y  $p$ -uniformemente lisos, que se utilizarán en lo que sigue, pueden verse en<sup>2</sup> y<sup>8</sup>, por ejemplo.

## 2. SUCESIONES BASICAS M-INCONDICIONALES.

Sea  $N$  el conjunto de números naturales,  $M \in N$  y designemos con  $A_k$ ,  $k=0, 1, \dots, M-1$ , a las clases de restos módulo  $k$ , de  $N$ :

$$A_k = \{Mr+k; r \in N\}, \quad 0 < k \leq M-1.$$

Supuestos conocidos los conceptos de sucesión de variables aleatorias básica incondicional y básica ortogonal<sup>1</sup>, consideramos las siguientes generalizaciones:

**Definición 1:** Una sucesión  $\{X_n\}$  de elementos de  $E$ , base del subespacio que generan, se llama *sucesión básica M-incondicional*, si para todo par  $r, s \in N$  y todo conjunto de escalares  $\alpha_{i_1}, \dots, \alpha_{i_r}, \alpha_{j_1}, \dots, \alpha_{j_s}$  satisfaciendo:

- i)  $i_1, i_2, \dots, i_r, j_1, \dots, j_s \in A_k$  para algún  $k=0, 1, \dots, M-1$
- ii)  $\{i_1, i_2, \dots, i_r\} \cap \{j_1, j_2, \dots, j_s\} = \emptyset$

existe una constante  $A$ ,  $1 \leq A < \infty$ , tal que:

$$\left\| \sum_{k=1}^r \alpha_{i_k} x_{i_k} \right\| \leq A \cdot \left\| \sum_{k=1}^r \alpha_{i_k} x_{i_k} + \sum_{k=1}^s \alpha_{j_k} x_{j_k} \right\| \quad (1)$$

En el caso particular en que la constante  $A$  de la desigualdad anterior (1) sea igual a 1, la sucesión básica  $M$ -incondicional se llama *sucesión básica M-ortogonal*.

Es evidente que las sucesiones básicas 1-incondicionales y 1-ortogonales son las sucesiones básicas incondicionales y ortogonales.

**Proposición 1.-** Si  $\{x_n\}$  es una sucesión básica  $M$ -incondicional de elementos de  $E$  y  $E$  es de tipo  $p$ ,  $1 < p \leq 2$ , existe una constante  $D > 0$ , tal que:

$$\left\| \sum_{k=1}^n \alpha_k x_k \right\|^p \leq D \cdot \sum_{k=1}^n \|\alpha_k x_k\|^p \quad (2)$$

para todo  $n$  y para toda familia de escalares  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ .

Demostración: Basta descomponer la sucesión  $\{x_n\}$  en  $M$  subsucesiones cuyos índices recorran respectivamente los conjuntos  $A_k$ ,  $0 \leq k \leq M-1$ . Entonces, para cada  $n$ , se tiene:

$$\begin{aligned} \left\| \sum_{k=1}^n \alpha_k x_k \right\|^p &= \left\| \sum_{k_0 \in A_0} \alpha_{k_0} x_{k_0} + \sum_{k_1 \in A_1} \alpha_{k_1} x_{k_1} + \dots + \sum_{k_{M-1} \in A_{M-1}} \alpha_{k_{M-1}} x_{k_{M-1}} \right\|^p \leq \\ &\leq 2^{(M-1)(p-1)} \cdot \left\| \sum_{k_0 \in A_0} \alpha_{k_0} x_{k_0} \right\|^p + 2^{(M-1)(p-1)} \cdot \left\| \sum_{k_1 \in A_1} \alpha_{k_1} x_{k_1} \right\|^p + \\ &+ 2^{(M-2)(p-2)} \cdot \left\| \sum_{k_2 \in A_2} \alpha_{k_2} x_{k_2} \right\|^p + \dots + 2^{p-1} \cdot \left\| \sum_{k_{M-1} \in A_{M-1}} \alpha_{k_{M-1}} x_{k_{M-1}} \right\|^p \leq \\ &\leq C \cdot \sum_{k=1}^n \|\alpha_k x_k\|^p, \end{aligned}$$

donde la primera desigualdad se ha obtenido utilizando la desigualdad -  $c_r$  (Løeve<sup>6</sup>, pág 157) y la segunda, por medio de un resultado conocido para sucesiones básicas incondicionales<sup>1</sup>.  $\#$

Este resultado nos va a permitir obtener para sucesiones básicas  $M$ -incondicionales de variables aleatorias de  $L_p(E)$ ,  $1 < p \leq 2$ , la siguiente desigualdad:

Proposición 2.- Sea  $p$  un número real,  $1 < p \leq 2$ . Son equivalentes:

- i)  $E$  es un espacio de tipo  $p$ .
- ii) Existe una constante  $D > 0$ , tal que, para toda sucesión básica  $M$ -incondicional  $\{X_n\}$  de variables aleatorias de  $L_p(E)$ :

$$\left\| \sum_{k=1}^n \alpha_k X_k \right\|_p^p \leq D \cdot \sum_{k=1}^n \|\alpha_k X_k\|_p^p \quad (3)$$

para todo  $n$  y para toda familia de escalares  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ .

Demostración: Si se cumple ii), en particular cualquier sucesión de variables aleatorias independientes y centradas de  $L_p(E)$  satisface (3) y, por tanto, el espacio es de tipo  $p$ ,  $1 < p \leq 2$ .<sup>1</sup> El recíproco viene dado por la proposición 1, pues  $L_p(E)$  es de tipo  $p$ , ya que  $E$  lo es.  $\#$

Se obtiene ahora una convergencia (c.s.) del tipo Rademacher-Mensof para sucesiones básicas M-incondicionales en espacios de tipo p.

Proposición 3.- Si E es un espacio de Banach de tipo p,  $1 < p \leq 2$ , para toda sucesión básica M-incondicional  $\{X_n\}$  de variables aleatorias de  $L_p(E)$  que verifique:

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^{-p} \cdot \|X_n\|_p^p \cdot \log^p n < \infty,$$

se tiene:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} n^{-1} \sum_{j=1}^n X_j = 0 \quad (\text{c.s.})$$

Demostración: Sea  $n_k$  el número de elementos de  $A_k$  menores o iguales que n en la sucesión de subíndices de la familia  $\{X_n\}$ . Para cada k,  $0 \leq k \leq M-1$ , la sucesión  $\{X_{rM+k}\}$  es básica incondicional, y se tiene por consiguiente<sup>1</sup> (y para variables aleatorias mutuamente ortogonales en espacios p-lisos<sup>8</sup> véase también<sup>8</sup>):

$$\lim_{n \rightarrow \infty} n_k^{-1} \cdot \sum_{rM+k \leq n} X_{rM+k} = 0 \quad (\text{c.s.}),$$

de donde:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (n_k \cdot n^{-1}) \cdot n_k^{-1} \cdot \sum_{rM+k \leq n} X_{rM+k} = 0 \quad (\text{c.s.}) \quad (4)$$

y por tanto:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} n^{-1} \cdot \sum_{j=1}^n X_j = 0 \quad (\text{c.s.}),$$

sin más que sumar las expresiones (4) para las M subsucesiones.  $\#$

### 3. DIFERENCIAS DE M-MARTINGALA INCONDICIONAL.

Pasamos ahora a estudiar una familia de variables aleatorias que generaliza a la sucesión de diferencias de martingala incondicional:

Definición.- Una sucesión  $\{X_n\}$  de variables aleatorias integrables, se llama *sucesión de diferencias de M-martingala incondicional* si, para cada una de las M subsucesiones  $\{X_{rM+k}\}_{r=0}^{\infty}$ :

$$E(X_{rM+k} / G_{rM+k}) = 0 \quad (\text{c.s.}), \quad k=0,1,\dots,M-1$$

para todo  $r \in \mathbb{N}$ , donde  $G_{rM+k} = \tau(X_{sM+k}; s \in \mathbb{N}, s \neq r)$ ,  $k=0,1,\dots,M-1$

Con las siguientes proposiciones tratamos de extender a estas sucesiones de variables aleatorias resultados ya conocidos para diferencias de martingala incondicional.

Proposición 4.- Sea  $\{X_n\}$  una sucesión de diferencias de M-martingala incondicional y sea  $a_{rM+k} = E(X_{rM+k}/G_{rM+k})$  (c.s.).

Entonces:

- i) Toda subsucesión  $\{X_n - a_n\}$  extraída de una sucesión  $\{X_{rM+k} - a_{rM+k}\}$   $k=0,1,\dots,M-1$  es sucesión de diferencias de martingala.
- ii) Si la sucesión  $\{X_n\}$  pertenece a  $L_p(E)$ ,  $\{X_{rM+k}\}$  es sucesión básica ortogonal de  $L_p(E)$ , para  $k=0,1,\dots,M-1$ . #

Y además:

Proposición 5.- Sea  $1 < p \leq 2$ . Son equivalentes:

- i) E es un espacio de tipo p.
- ii) Para toda sucesión de diferencias de M- martingala incondicional, formada por variables aleatorias centradas de  $L_p(E)$ , tales que:

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^{-p} \cdot \|X_n\|_p^p < \infty,$$

se tiene:

$$\lim_n n^{-1} \cdot \sum_{k=1}^n X_k = 0 \quad (\text{c.s.})$$

Demostración: En efecto, a cada subsucesión  $\{X_{rM+k}\}$  se le puede aplicar la proposición D) de 1, teniéndose:

$$\lim_n n_k^{-1} \cdot \sum_{rM+k \leq n} X_{rM+k} = 0 \quad (\text{c.s.})$$

y por tanto:

$$\lim_n n^{-1} \cdot \sum_{k=1}^n X_k = 0 \quad (\text{c.s.}),$$

con la misma técnica de la proposición 3.

El recíproco es obvio, sin más que utilizar el teorema 2.1 de Hoffmann-Jørgensen<sup>4</sup>, pues si ii) se cumple, en particular es satisfecha para toda sucesión de variables aleatorias independientes y centradas.

Y, de modo similar, puede obtenerse el siguiente resultado:

Proposición 6. - Sea E espacio de Banach. Son equivalentes:

- i) E es B-convexo.
- ii) Para toda sucesión  $\{X_n\}$  de diferencias de M-martingala incondicional tales que:

$$\sup_{\mathbb{H}} E \|X_n\|^2 < \infty,$$

se tiene:

$$\lim_{\mathbb{H}} n^{-1} \cdot \sum_{k=1}^n X_k = 0 \quad (\text{c.s.})$$

Demostración: Si  $\sup_{\mathbb{H}} E \|X_n\|^2 < \infty$ , se tiene también  $\sup_{\mathbb{H}} E \|X_n\|^p < \infty$  para todo p tal que  $1 < p \leq 2$ .

Como además:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{E \|X_n\|^p}{n^p} \leq \sup_{\mathbb{H}} E \|X_n\|^p \cdot \sum_{n=1}^{\infty} n^{-p} < \infty,$$

estamos en las condiciones de la proposición anterior ya que E es de tipo p para algún  $p \in (1, 2]$  y se obtiene la convergencia.

Recíprocamente, la hipótesis ii) implica i), según la técnica habitual<sup>2</sup>. #

Por último, para las sucesiones de diferencias de M-martingala incondicional, es válida una desigualdad de Kolmogorof en espacios de tipo 2 similar a la que Jain da para variables independientes<sup>5</sup>.

Proposición 7. - E es de tipo 2 si y sólo si existe un  $\alpha > 0$  tal que para cualquier sucesión de diferencias de M-martingala incondicional se tiene para cualquier  $\lambda \geq 0$ :

$$P \left[ \max_{1 \leq j \leq n} \|S_j\| > \lambda \right] \leq \alpha \cdot \lambda^{-2} \cdot \sum_{j=1}^n E \|X_j\|^2 \quad (5)$$

Demostración: Si  $\{X_n\}$  es una sucesión de diferencias de martingala incondicional,  $\sum X_{ij}$  es martingala y  $\{\|\sum X_{ij}\|\}$  es submartingala real positiva, por lo que la desigualdad maximal da:

$$P \left[ \sup_{\mathbb{H}} \left\| \sum_{j=1}^n X_{ij} \right\|^2 \geq c^2 \right] \leq \frac{\|s\|_2^2}{c^2},$$

donde:

$$\|S\|_2^2 = \sup_n \|S_n\|_2^2 = \sup_{\mathbb{H}^p} E \|\sum X_j\|^2 \leq \sup_{\mathbb{H}^p} \sum E \|X_j\|^2,$$

si E es de tipo 2 y, por tanto, se tiene la desigualdad (5).

Recíprocamente, si es válida la desigualdad de Kolmogorof para sucesiones de diferencias de martingala incondicional, en particular es cierta para variables independientes y centradas y, por Jain<sup>5</sup>, el espacio es de tipo 2.

Este razonamiento, hecho para diferencias de martingala incondicional es extensible a diferencias de M-martingala incondicional, como se podrá deducir de todo lo desarrollado anteriormente. En este caso, bastaría notar que:

$$\left\{ \max_{1 \leq j \leq n} \left\| \sum_{j=1}^n X_j \right\| > \lambda \right\} \subset \bigcup_{k=0}^{M-1} \left\{ \max_{j_k \leq n_k \leq n} \left\| \sum_{j_k \in A_k} X_{j_k} \right\| > \frac{\lambda}{M} \right\}$$

y ya que cada subsucesión  $\{X_{rM+k}\}$  es de diferencias de martingala, por la aplicación del razonamiento anterior se tendría:

$$P \left[ \max_{1 \leq j \leq n} \left\| \sum_{j=1}^n X_j \right\| > \lambda \right] \leq \sum_{k=0}^{M-1} \alpha \cdot \left( \frac{\lambda}{M} \right)^{-2} \cdot \sum_{j_k \in A_k} E \|X_{j_k}\|^2 = \alpha \cdot \lambda^{-2} \sum_{j=1}^n E \|X_j\|^2 \quad \#$$

APENDICE 1.- Se pueden hacer otras generalizaciones análogas a las anteriores, como es el caso de la siguiente:

Definición.- Una sucesión  $\{X_n\}$  de variables aleatorias de  $L_p(E)$  se llama de *diferencias de M-martingala*, si cada una de las M subsucesiones  $\{X_{rM+k}\}_{r=0,1,\dots,k=0,1,\dots,M-1}$  es una sucesión de diferencias de martingala.

Recordando que un espacio de Banach E es p-uniformemente liso,  $1 < p \leq 2$ , si existe una constante  $k > 0$  tal que:

$$\|x + y\|^p + \|x - y\|^p \leq 2 \cdot \|x\|^p + k \cdot \|y\|^p,$$

para cada par de vectores x,y de E, se tiene el siguiente resultado:

Proposición 8. - Si  $(X_n, B_n)$  es una sucesión de diferencias de M-martingala con valores en un espacio de Banach p-uniformemente liso, con  $X_0=0$  y:

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{E \|X_k\|^p}{k^p} < \infty,$$

entonces:

$$\frac{\sum_{k=1}^n X_k}{n} \longrightarrow 0 \quad (\text{c.s.}) \text{ y en } L_p(E)$$

Demostración: Mediante la aplicación del corolario 2.4 de Wóyczynski<sup>9</sup> a cada subsucesión  $\{X_{rM+k}\}_{r=0,1,2,\dots}$ , se tiene:

$$\sum_{rM+k \leq n} \frac{X_{rM+k}}{n_k} \longrightarrow 0 \quad (\text{c.s.}) \text{ y en } L_p(E)$$

por lo que, según la técnica de la proposición 3, puede probarse el resultado. #

APENDICE 2. - Para variables M-dependientes (suficientemente tratadas en el caso real), que no son sino un caso particular de las diferencias de M-martingala incondicional, es válido el siguiente teorema de las tres series en espacios de tipo 2:

Proposición 9. - Sea E un espacio de Banach de tipo 2 y  $\{X_n\}$  una sucesión de variables aleatorias M-dependientes con valores en E. La convergencia de las siguientes series para algún  $c > 0$ :

$$(A) \sum_{j=1}^{\infty} P \left[ \|X_j\| > c \right]$$

$$(B) \sum_{r=1}^{\infty} E \left[ X_{rM+k}^c \right] \quad \text{para } k=0,1,2,\dots,M-1$$

$$(C) \sum_{j=1}^{\infty} E \left[ \|X_j^c - E X_j^c\|^2 \right]$$

implica la convergencia casi segura de la serie  $\sum_{r=1}^{\infty} X_j$  en E, donde:

$$X_j^c = X_j \cdot 1_{\{\|X_j\| \leq c\}}$$

Demostración: Basta utilizar la misma técnica que en las proposiciones anteriores, tras la aplicación del teorema 6.2 de Jain a cada una de las M subsucesiones  $\{X_{rM+k}\}_{r=0,1,\dots,M-1}$ . #

## BIBLIOGRAFIA

- [1] .- J. ABAURREA, M. SAN MIGUEL: "Unconditional basic sequences of random variables in  $L_p(E)$ ". Pendiente de publicación.
- [2] .- BADRIKIAN, A. (1976): "Prolegomènes au calcul des probabilités dans les Banach" . Lect. Notes in Math. 539, 1-165.
- [3] .- BECK, A. (1976): "Conditional Independence". Z. Wahrs. verw. Geb. 33, 253-267.
- [4] .- HOFFMANN - JØRGENSEN, J. y PISIER G. (1976): "The law of large numbers and the Central Limit theorem in Banach spaces". Ann.Prob. 4, 587-599.
- [5] .- JAIN, N.C.(1975): "Central Limit Theorem in a Banach space". Lecture Notes in Math. 526, 113-131.
- [6] .- LOEVE, M. (1963): "Probability Theory". Van Nostrand Reinholdt, New York.
- [7] .- MENARD, E. y RAOULT, J.P. (1978): "Indépendance conditionnelle et uniformité pour les lois fortes des grandes nombres dans les espaces de Banach". Z. Wahr. V. Geb. 41.3, 192-204.
- [8] .- WARREN, P. y HOWELL, J. (1975): " A strong law of large numbers for orthogonal Banach space-valued random variables". Lecture Notes in Math. 526, 253-263.
- [9] .- WOYCZINSKI, W. A. (1975): " Geometry and martingales in Banach spaces" Lecture Notes in Math. 472, 229-275.

ALGUNAS PROPIEDADES DE LAS FUNCIONES  $\mu_k^*$  Y  $\phi_k^*$

C. Calderón García

Facultad de Ciencias. Universidad de Bilbao. España.

In this paper we discuss several properties for the generalized functions  $\mu_k^*$  of Mobius and  $\phi_k^*$  of Euler, obtaining some asymptotic formuale for the  $\phi_k^*$  function and proving that

$$\sum_{m=1}^n \phi_k^*(m) = \frac{n^2 \pi^2}{30} \gamma_k(2) \quad O(n \log n)$$

The note conclude with a determination of the generating functions for  $\phi_k^*$ , when k is even or k is odd.

1. INTRODUCCION

Se considera la función aritmética  $\mu_k^*$  de tipo Möbius, para todo entero positivo k, de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \mu_k^*(1) &= 1 \\ \mu_k^*(n) &= 0 \quad \text{sí } p^{k+1} | n \text{ para algún primo } p \\ \mu_k^*(n) &= (-1)^{\Omega(n)} \quad \text{sí } n = \prod_{i=1}^h p_i^{\alpha_i}, \quad 0 \leq \alpha_i \leq k, \quad \Omega(n) = \sum \alpha_i \end{aligned} \quad (1)$$

La función  $\mu_k^*$  es multiplicativa para cada k. Esto es  $\mu_k^*(1) = 1$  y

$$\mu_k^*(mn) = \mu_k^*(m) \mu_k^*(n), \quad (m, n) = 1 \quad (2)$$

Sí f es una función multiplicativa la suma extendida a todos los divisores d/n del producto de las funciones  $\mu_k^*$  y f verifica

$$\sum_{d/n} \mu_k^*(d) f(d) = \prod_{i=1}^h (1 - f(p_i) + f(p_i^2) - \dots + (-1)^{\beta_i} f(p_i^{\beta_i})) \quad (3)$$

donde  $\beta_i = \alpha_i$  sí n no contiene potencias k+1-ésimas y  $\beta_i = k$  sí para algún i es  $\alpha_i \geq k+1$ .

En particular, si hacemos  $f(n) = 1$  en (3) vemos que se verifica

$$\sum_{d/n} \mu_k^*(d) = \begin{cases} 1 & \text{sí } n = 1 \\ 1 & \text{sí } \beta_i \text{ es par, } i = 1, \dots, h \\ 0 & \text{en los demás casos} \end{cases} \quad (4)$$

donde los  $\beta_i$  son de la forma señalada en (3).

A partir de la función generalizada de Möbius  $\mu_k^*$  se da en <sup>2</sup> una función  $\phi_k^*$  de tipo Euler, definida por

$$\phi_k^*(n) = n \sum_{d|n} \mu_k^*(d)/d \quad (5)$$

y que para  $k = 1$  es la función de Euler usual.

Aplicando (3) a la función  $f(n) = 1/n, n > 1$  se deduce

$$\phi_k^*(n) = n \prod_{p|n} (1 - 1/p + 1/p^2 - \dots + (-1)^\beta / p^\beta) \quad (6)$$

donde  $\beta$  es de la forma expresada en (3). Obsérvese que para  $n=1$  el producto es vacío. En este caso se asigna el valor 1.

## 2. OTRAS PROPIEDADES DE LAS FUNCIONES $\phi_k^*$ Y $\mu_k^*$

De (2) y (5) se deduce que la función  $\phi_k^*$  es multiplicativa para cada  $k \geq 1$  entero. Es decir,  $\phi_k^*(1) = 1$  y

$$\phi_k^*(mn) = \phi_k^*(m) \phi_k^*(n) \quad \text{siempre que} \quad (m,n) = 1. \quad (7)$$

Sí  $m$  y  $n$  son enteros positivos, no primos entre sí, se verifica

### TEOREMA 2.1.-

Sean  $m, n \geq 1$  enteros tales que  $(m,n) = d > 1$  y

$$m = p_1^{\alpha_1} \dots p_r^{\alpha_r} \prod_{i=r+1}^h p_i^{\alpha_i}, \quad n = p_1^{\beta_1} \dots p_r^{\beta_r} \prod_{j=r+1}^{h'} q_j^{\beta_j}$$

Entonces

$$\frac{\phi_k^*(mn)}{\phi_k^*(m) \phi_k^*(n)} = \frac{\phi_k^*(m_1 n_1)}{\phi_k^*(m_1) \phi_k^*(n_1)} \quad (8)$$

donde  $m_1 = p_1^{\alpha_1} \dots p_r^{\alpha_r}$ ,  $n_1 = p_1^{\beta_1} \dots p_r^{\beta_r}$ ,  $(m/m_1, n/n_1) = 1$ .

DEMOSTRACION.- Teniendo en cuenta que

$$mn = m_1 n_1 \prod_{i=r+1}^h p_i^{\alpha_i} \prod_{j=r+1}^{h'} q_j^{\beta_j} \quad \text{y} \quad (m/m_1, n/n_1) = 1$$

podemos aplicar (7) a  $m, n$  y  $m \cdot n$ . Es decir

$$\frac{\phi_k^*(mn)}{\phi_k^*(m) \phi_k^*(n)} = \frac{\phi_k^*(m_1 n_1) \phi_k^*(\prod_{i=r+1}^h p_i^{\alpha_i}) \phi_k^*(\prod_{j=r+1}^{h'} q_j^{\beta_j})}{\phi_k^*(m_1) \phi_k^*(\prod_{i=r+1}^h p_i^{\alpha_i}) \phi_k^*(n_1) \phi_k^*(\prod_{j=r+1}^{h'} q_j^{\beta_j})} = \frac{\phi_k^*(m_1 n_1)}{\phi_k^*(m_1) \phi_k^*(n_1)}$$

Para la suma de la función  $\phi_k^*$  extendida a los divisores  $d/n$  se verifican ciertas propiedades, una de ellas análoga a la conocida para la función de Euler. Deduiremos dichas propiedades a partir de una fórmula que daremos en el siguiente teorema y de la cual se obtiene como caso particular la primera fórmula de la versión de Möbius para  $\mu_k^*$  y para los  $n \in Q_2$  (conjunto de enteros positivos  $n$

libres de cuadrados).

Sea  $n = \prod_{i=1}^h p_i^{\alpha_i}$  la descomposición en factores primos de  $n$ ,  $p_i$  primos distintos. Los divisores  $d/n$  serán de la forma  $d = \prod_{i=1}^h p_i^{\beta_i}$ ,  $0 \leq \beta_i \leq \alpha_i$

TEOREMA 2.2.-

Sean  $n, k$  enteros  $\geq 1$ ,  $f$  una función aritmética y

$$g(n) = \sum_{d/n} \mu_k^*(d) f(n/d) \quad (9)$$

Entonces

$$\sum_{d/n} g(d) = f(n) + \sum_{\substack{d/n, d < n \\ \gamma_i \text{ par} \\ i=1, \dots, h}} f(d) \quad (10)$$

siendo  $\gamma_i = \alpha_i - \beta_i$  cuando  $\alpha_i - \beta_i \leq k$  y  $\gamma_j = k$  sí para algún  $j = 1, \dots, h$  es  $\alpha_j - \beta_j > k$ .

DEMOSTRACION.- Sustituyendo  $n$  por  $n/d$  en (9) la suma de la función  $g$  extendida a los divisores  $d/n$  es

$$\begin{aligned} \sum_{d/n} g(d) &= \sum_{d/n} \sum_{d'/n/d} \mu_k^*(n/dd') f(d') = \sum_{dd'/n} \mu_k^*(n/dd') f(d') = \\ &= \sum_{d'/n} f(d') \sum_{d|n/d'} \mu_k^*(n/dd') \end{aligned}$$

Aplicando (4) se deduce el teorema.

Para los  $n \in Q_2$  se deduce una propiedad análoga a la fórmula de inversión de Möbius para la función  $\mu_k^*$

COROLARIO.-

Sean  $n \in Q_2$ ,  $k$  entero  $\geq 1$ ,  $f$  y  $g$  funciones aritméticas. Entonces,

$$g(n) = \sum_{d/n} f(d) \quad (11)$$

sí y sólo si

$$f(n) = \sum_{d/n} \mu_k^*(d) g(n/d). \quad (12)$$

Sí aplicamos el teorema anterior a la función generalizada  $\phi_k^*$  vemos que para la suma extendida a los divisores  $d/n$  se verifica que

$$\sum_{d/n} \phi_k^*(d) = n + \sum_{\substack{d/n, d < n \\ \gamma_i \text{ par} \\ i=1, \dots, n}} d \quad (13)$$

En particular, si  $n \in Q_2$  obtenemos una fórmula análoga a la de Gauss para la función  $\phi_k^*$

$$\sum_{d/n} \phi_k^*(d) = n.$$

### 3. FORMULAS ASINTOTICAS PARA LA FUNCION $\phi_k^*$

Obtendremos a continuación expresiones asintóticas para la función  $\phi_k^*$ .

LEMA 1. <sup>3</sup>

Sí  $f$  es una función aritmética multiplicativa y  $f(p^m) \rightarrow 0$  cuando  $p^m \rightarrow \infty$  donde  $p$  es un número primo y  $m$  un entero positivo (esto es,  $f(n) \rightarrow 0$ , cuando  $n$  recorre el conjunto de potencias de primos), entonces  $f(n) \rightarrow 0$  cuando  $n \rightarrow \infty$ .

TEOREMA 3.1.-

Sea  $k$  entero  $\geq 1$ . Entonces

$$\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \phi_k^*(n)/n = 1 \quad (14)$$

DEMOSTRACION.- Es evidente que  $\phi_k^*(n) < n$  para  $n > 1$ , ya que por (5) y ser  $\phi_k^*$  y  $\mu_k^*$  multiplicativas basta comprobar para  $n = p^m$ ,  $p$  primo,  $m$  entero  $\geq 1$  que

$$\sum_{d/p^m} (\mu_k^*(d)/d) < 1$$

Pero

$$d \sum_{p^m} \mu_k^*(d)/d = ((-1)^{m'} + p^{m'})/p^{m'}(1+p) < 1$$

donde  $m' = m$  sí  $m \leq k$  y  $m' = k$  sí  $m > k$ . Por otro lado

$$\phi_k^*(n) = n(1 - \frac{p^{m'} - (-1)^{m'}}{p^{m'}(p+1)}) > n(1 - \epsilon)$$

para

$$0 < \frac{1}{p(p+1)} < \frac{p^{m'} - (-1)^{m'}}{p^{m'}(p+1)} < \epsilon < 1$$

Por lo tanto, se cumple (14).

TEOREMA 3.2.-

Para cada  $\delta > 0$

$$1/\phi_k^*(n) = O(1/n^{1-\delta}) \quad \text{sí } n \rightarrow \infty \quad (15)$$

DEMOSTRACION.- Sí  $\delta > 1$  es trivial. Supongamos que  $\delta \leq 1$ , entonces la función  $f(n) = n^{1-\delta}/\phi_k^*(n)$  verifica el lema anterior. Es, además, una función multiplicativa. Por lo tanto, es suficiente probar que  $f(p^m) \rightarrow 0$  sí  $p^m \rightarrow \infty$ . En efecto, para cada  $\delta > 0$

$$f(p^m) = \frac{p^{m(1-\delta)}}{\phi_k^*(p^m)} = \frac{1 + 1/p}{p^{m\delta} (1 + \frac{(-1)^{m'}}{p^{m'} + 1})} \leq \frac{3}{2} \frac{1}{(1 + \frac{(-1)^{m'}}{p^{m'} + 1})} \cdot \frac{1}{p^{m\delta}}$$

pero sí  $p^m \rightarrow \infty$ , entonces  $f(p^m) \rightarrow 0$  y (15) se verifica.

LEMA 2.

Para la función  $\mu_k^*$  se cumple

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_k^*(n)}{n^s} = \frac{\zeta(2s)}{\zeta(s)} \cdot \gamma_k(s) \quad \text{Re } s > 1 \quad (16)$$

donde

$$\gamma_k(s) = \begin{cases} \frac{\zeta((k+1)s)}{\zeta(2(k+1)s)} & \text{sí } k \text{ es par} \\ \frac{1}{\zeta((k+1)s)} & \text{sí } k \text{ es impar} \end{cases} \quad (17)$$

DEMOSTRACION.- Basta tener en cuenta que por ser  $\mu_k^*(n) \cdot n^{-s}$  una función multiplicativa se cumple

$$\sum_{n=1}^{\infty} \mu_k^*(n) \cdot n^{-s} = \prod_p \left( 1 - \frac{1}{p^s} + \dots + \frac{(-1)^{ks}}{p^{ks}} \right)$$

de la cual se deduce el lema.

TEOREMA 3.3.-

Se verifica para la función  $\phi_k^*$

$$\sum_{m=1}^n \phi_k^*(m) = \frac{n^2 \pi^2}{30} \cdot \gamma_k(2) + O(n \log n) \quad (18)$$

donde  $\gamma_k(2)$  está dado por (17) para  $s = 2$ .

DEMOSTRACION.- Aplicando (5) a  $\phi_k^*(m)$ :

$$\begin{aligned} \sum_{m=1}^n \phi_k^*(m) &= \sum_{m=1}^n m \sum_{d|m} \mu_k^*(d)/d = \sum_{d|<n} d' \mu_k^*(d) = \sum_{d=1}^n \mu_k^*(d) \sum_{d'|=1}^{n/d} d' = \\ &= \sum_{d=1}^n \mu_k^*(d) \frac{[n/d]^2 + [n/d]}{2} = \frac{1}{2} \sum_{d=1}^n \mu_k^*(d) [n/d]^2 + O\left(\sum_{d=1}^n [n/d]\right) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{d=1}^n \mu_k^*(d) n^2/d^2 + O(n \log n) = \\ &= \frac{n^2}{2} \sum_{d=1}^{\infty} \mu_k^*(d)/d^2 + O\left(n^2 \sum_{d=n+1}^{\infty} 1/d^2\right) + O(n \log n) \end{aligned}$$

Por el lema anterior, esto es igual a

$$= \frac{n^2}{2} \frac{\zeta(4)}{\zeta(2)} \gamma_k(2) + O(n \log n)$$

Pero  $\zeta(2) = \pi^2/6$  y  $\zeta(4) = \pi^4/90$  por lo tanto

$$\sum_{m=1}^n \phi_k^*(m) = \frac{n^2 \pi^2}{30} \gamma_k(2) + O(n \log n)$$

El teorema queda demostrado.

#### 4. FUNCION GENERATRIZ DE $\phi_k^*$

Fácilmente se comprueba que se verifica la relación siguiente

$$\sum_{n=1}^{\infty} \phi_k^*(n) / n^2 = \zeta(s-1) \sum_{n=1}^{\infty} \mu_k^*(n) / n^s, \quad \text{Re } s > 2 \quad (19)$$

Por lo tanto, aplicando el lema 2 vemos que la función generatriz de  $\phi_k^*$  toma distintos valores según sea  $k$  par o impar. Es decir:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \phi_k^*(n) \cdot n^{-s} = \frac{\zeta(s-1) \zeta(2s)}{\zeta(s)} \gamma_k(s) \quad (20)$$

donde  $\gamma_k(s)$  está dada por (17).

#### BIBLIOGRAFIA

- 1.- T.M. APOSTOL: Introduction to Analytic Number Theory. Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York (1976).
- 2.- C. CALDERON: Sobre unas funciones generalizadas de Möbius y Euler. Revista de la Universidad de Santander, 2, 107-109 (1979).
- 3.- K. CHANDRASEKHARAN: Introduction to Analytic Number Theory. Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York (1968).
- 4.- J. KNOPFMACHER: Abstract Analytic Number Theory. North-Holland American Elsevier, New York (1975).

## CUASICENTRO E HIPERCENTRO SUPERSOLUBLE DE UN ALGEBRA DE LIE

V.R. Varea

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

In this paper we build the supersoluble hypercentre of a Lie algebra in a way that is similar to the building of the nilpotent hypercentre from the centre. For it, first we consider a suitable generalization of the centre, that we call quasi-centre which also is an abelian ideal, and then we find some properties of the supersoluble hypercentre, which is the largest supersoluble hypercentre, which is the largest supersolubly immersed ideal of a Lie algebra. All the algebras considered in this paper have finite dimension.

### INTRODUCCION

Un ideal de un álgebra de Lie se dice inmerso supersolublemente (o hipercentral respecto de la formación de las álgebras de Lie supersolubles) si los factores principales del álgebra por debajo del ideal son de dimensión uno. El hipercentro supersoluble es el mayor ideal inmerso supersolublemente en el álgebra. Este ideal tiene las propiedades deducidas de la teoría general de hipercentros respecto de formaciones realizada en [1] y en [4]. Ahora bien, en el caso de la formación  $\mathcal{N}$  de las álgebras de Lie nilpotentes, el  $\mathcal{N}$ -hipercentro es precisamente el hipercentro esto es, el término donde se estaciona la serie central ascendente.

Nuestro objetivo es generalizar la idea de centro de un álgebra de Lie de modo que el hipercentro correspondiente sea precisamente el hipercentro supersoluble y obtener propiedades de éste.

En teoría de grupos finitos esto se consiguió con el concepto de elemento cuasicentral introducido por Ore. Un elemento  $g \in G$  se dice cuasi-central si  $\langle g \times x \rangle = \langle x \times g \rangle \forall x \in G$ . Mukherjee [3] determina la estructura del cuasi-centro de  $G$ , subgrupo de  $G$  engendrado por los elementos cuasi-centrales, demostrando que es nilpotente e identifica el hipercentro correspondiente con el mayor subgrupo normal de  $G$  inmerso supersolublemente en  $G$ . Todo ello se demuestra a través de la teoría aritmética del grupo, lo que hace que en álgebras de Lie el tratamiento necesariamente tenga que ser distinto, pero es natural esperar que el punto de partida sea el mismo.

## 1. CUASICENTRO DE UN ALGEBRA DE LIE

Sea  $L$  un álgebra de Lie de dimensión finita sobre un cuerpo  $F$ .

### 1.1 DEFINICION

Llamamos cuasi-centro de  $L$  al subespacio vectorial engendrado por los elementos de  $L$  que son vectores propios de toda derivación interna  $\text{ady}$ ,  $y \in L$ . Lo denotaremos por  $Q(L)$ . Así:

$$Q(L) = F\{x \in L \mid \forall y \in L, [y,x] = t(y)x \text{ para algún } t(y) \in F\}.$$

### 1.2 PRIMERAS PROPIEDADES

- $Q(L)$  es un ideal abeliano de  $L$ .
- $Z(L) \leq Q(L)$ , la igualdad no siempre es cierta.
- $L$  nilpotente  $\Rightarrow Z(L) = Q(L)$ , el recíproco no es cierto.
- Puede ocurrir que  $Z(L)$  sea trivial sin que lo sea  $Q(L)$ .
- $L = Q(L) \Leftrightarrow L = Z(L)$ .
- Sea  $\alpha: L_1 \rightarrow L_2$  un isomorfismo de álgebras de Lie entonces,  $\alpha(Q(L_1)) = Q(L_2)$ .

Demostración:

a) Sea  $x \in Q(L)$  cualquiera,  $x = t_1 x_1 + \dots + t_r x_r$  con  $\langle x_i \rangle \triangleleft L \forall i$ . Tenemos  $y \in L$ ,  $yx = t_1 t_1' x_1 + \dots + t_r t_r' x_r$ ,  $t_i \in F$ , luego  $yx \in Q(L)$ .

Sean ahora  $x, y \in Q(L)$  con  $\langle x \rangle$  e  $\langle y \rangle$  ideales no nulos de  $L$ , entonces  $[y,x] = tx$ ,  $[x,y] = t'y$ ,  $t, t' \in F$ . Luego  $[y,x] = tx = -t'y$ . Si  $t \neq 0$ , entonces  $x \in \langle y \rangle$  y luego  $[x,y] = 0$ . Y así  $t' = 0$  contradicción con que  $x \neq 0$ . Por tanto  $[x,y] = [y,x] = 0$ .

Ahora por linealidad se obtiene que  $Q(L)$  es abeliano.

(b) y (d)

Sea  $L = \langle e, f, g \rangle$  el álgebra de Lie de dimensión tres con el producto dado por  $[e,f] = 0$ ,  $[e,g] = f$ ,  $[f,g] = e$ .  $L$  es supersoluble pero no nilpotente. Se tiene  $Z(L) = 0$  y  $Q(L) = L'$ . //

c) Sea  $L$  un álgebra de Lie nilpotente y  $x \in L$  con  $\langle x \rangle \triangleleft L$ . Tomemos  $y \in L$ , entonces,  $[y,x] = tx$  para algún  $t \in F$ , entonces  $[y[y,x]] = t[y,x] = t'x$  y en general

$$x(\text{ady})^r = t^r x, \quad r \in \mathbb{N}.$$

Ahora bien, como  $L$  es nilpotente,  $\text{ady}$  es nilpotente (Teorema de Engel) y de aquí  $t = 0$ . Esto es,  $[y,x] = 0 \forall y \in L$ .

Tomemos ahora el álgebra de Lie  $L = \langle x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 \rangle$  de dimensión cinco con el producto dado por:  $[x_1, x_2] = x_5$ ,  $[x_1, x_3] = x_3$ ,  $[x_1, x_4] = -x_4$ ,  $[x_1, x_5] = x_5$ .  $L$  es resoluble,  $Z(L) = Q(L) = \langle x_5 \rangle$  y  $L$  no es nilpotente.

### 1.3 LEMA

- Si  $N \triangleleft L$ , se tiene  $Q(L) + N/N \leq Q(L/N)$ . El contenido puede ser estricto.

b) Sea ahora  $L$  un álgebra de Lie supersoluble y  $N$  un ideal no nulo de  $L$ , entonces,  $N \cap Q(L) \neq 0$ .

Demostración:

a) Sea  $\bar{x} = x + N \in L/N$  con  $x \in Q(L)$ , se tiene  $x = t_1 x_1 + \dots + t_r x_r$  con  $\langle x_i \rangle \triangleleft L$ ,  $t_i \in F$ ,  $i = 1, \dots, r$ . Luego  $\bar{x} = t_1(x_1 + N) + \dots + t_r(x_r + N)$ . Ahora bien,  $\langle x_i + N \rangle = (\langle x_i \rangle + N)/N \triangleleft L/N$  por ser  $\langle x_i \rangle \triangleleft L$ , por tanto  $x_i + N \in Q(L/N)$ .

b) Tomemos un ideal minimal  $K$  de  $L$  por debajo de  $N$ , por ser  $L$  supersoluble  $\dim K = 1$ , así  $K = \langle x \rangle \triangleleft L$  y luego  $0 \neq x \in N \cap Q(L)$ . //

Recordemos que un factor principal  $H/K$  de un álgebra de Lie  $L$  se dice central si  $C_L(H/K) = L$  ó equivalentemente si  $H/K \leq Z(L/K)$ . Recordar también que  $L$  es nilpotente si y sólo si todo factor principal de  $L$  es central.

#### 1.4 DEFINICION

Diremos que un factor principal  $H/K$  de  $L$  es cuasi-central si  $H/K \leq Q(L/K)$ .

#### 1.5 LEMA

Sea  $N$  un ideal minimal de  $L$ . Entonces,  $N \leq Q(L) \iff \dim N = 1$ .

Demostración:

$\Leftarrow$ ) Trivial.

$\Rightarrow$ ) Desde luego si  $Q(L)$  es ideal minimal de  $L$  entonces  $\dim Q(L) = 1$ . Supongamos que  $N \neq Q(L)$ . Consideremos  $\{x_1, \dots, x_r\}$  una base de  $Q(L)$  con  $\langle x_i \rangle \triangleleft L \forall i$ , y  $\{n_1, \dots, n_1\}$  una base de  $N$ . Podemos también suponer que ninguno de los  $x_i$  pertenece a  $N$ . Sea  $X' \not\subseteq \{x_1, \dots, x_r\}$  tal que  $X' \cup \{n_1, \dots, n_1\}$  es base de  $Q(L)$ .

Escribamos  $X' = \{x_1, \dots, x_{r'}\}$ ,  $1 \leq r' < r$  y  $K = F(x_1, \dots, x_{r'}) \triangleleft L$ .

Entonces,  $Q(L) = N + K$  y  $Q(L)/K \cong N$ .

Ahora bien:  $(K + \langle x_{r'+1} \rangle) \triangleleft L$ ,  $K \not\subseteq K + \langle x_{r'+1} \rangle \leq Q(L)$  y como  $Q(L)/K$  es factor principal de  $L$ , resulta que  $Q(L) = K + \langle x_{r'+1} \rangle = K + N$  y de aquí  $\dim N = 1$ . //

#### 1.6 PROPOSICION

Un álgebra de Lie  $L$  es supersoluble si y sólo si los factores principales de  $L$  son cuasi-centrales.

Estudiamos ahora una subálgebra estrechamente relacionada con el cuasi-centro  $Q(L)$ .

Notación:

Para cada  $x \in L$  escribimos  $P(x)$  el  $F$ -subespacio vectorial de  $L$  engendrado por los vectores propios de  $\text{ad}_L x$ . Naturalmente  $x \in P(x)$ .

Denotamos  $P(L) = \bigcap_{x \in L} P(x)$ . Desde luego  $Q(L) \subseteq P(L)$  pero la igualdad no siempre es cierta.

### 1.7 LEMA

a) Para cada  $x \in L$ ,  $P(x)$  es una subálgebra de  $L$ . Así tenemos que  $P(L) \subseteq L$ .

b)  $P(x) = C_L(\langle x \rangle)$  si y sólo si "0" es el único valor propio de  $\text{ad}_x$  que está en  $F$ .

En particular:  $P(x) = L \wedge \text{ad}_x$  nilpotente  $\Leftrightarrow x \in Z(L)$ .

c)  $L$  nilpotente  $\Rightarrow P(L) = Q(L) = Z(L)$ .

Demostración:

a) Si  $y, z \in L$  son vectores propios de  $\text{ad}_x$ , entonces  $[y, z]$  es ó cero ó es asimismo un vector propio de  $\text{ad}_x$ , luego  $P(x)$  es subálgebra de  $L$ .

b) Sea  $L$  nilpotente,  $x \in P(L)$ . Tomemos  $y \in L$  cualquiera, por ser  $L$  nilpotente  $\text{ad}_y$  es nilpotente, luego  $P(y) = C_L(\langle y \rangle)$ .

Ahora como  $x \in P(L) \subseteq P(y) = C_L(\langle y \rangle)$ , tenemos que  $[x, y] = 0$ . Así  $x \in Z(L)$ . //

### 1.8 PROPOSICION

$P(L) = L$  si y sólo si  $L$  es abeliana.

Demostración

$\Rightarrow$ ) Supongamos que  $P(L) = L$ , entonces  $P(x) = L \forall x \in L$ .

Sea  $x \in L$ , como  $P(x) = L$ ,  $L$  posee una base de vectores propios de  $\text{ad}_x$ , distingamos dos casos:

a) "0" es el único valor propio de  $\text{ad}_x$  que está en  $F$ , entonces  $xy = 0 \forall y \in L$  ( $\forall x \in Z(L)$ ).

b)  $\exists y \in L$  t.q.  $[y, x] = \lambda y$  con  $0 \neq \lambda \in F$ . Entonces,  $x(\text{ad}_y)^2 = [[xy]y] = 0$ . Por otra parte,  $P(y) = L$  luego  $\text{ad}_y$  es diagonalizable.

Sea  $\begin{bmatrix} t_1 & & & 0 \\ & \ddots & & \\ & & t_s & \\ 0 & & & \ddots \\ & & & & t_n \end{bmatrix}$  la matriz de  $\text{ad}_y$  correspondiente a la base

$e_1, \dots, e_n$  de  $L$ , formada, por vectores propios de  $\text{ad}_y$ . Notar que algún  $t_i$  es no-nulo. Puesto que  $x(\text{ad}_y)^2 \neq 0$ . Sean  $t_1, \dots, t_s \neq 0$  y

$t_{s+1} = \dots = t_n = 0$ .

$x = t_1' e_1 + \dots + t_n' e_n$ ,  $x(\text{ad}_y)^2 = 0$  luego  $t_1(t_1 t_1') = \dots = t_s(t_s t_s') = 0$ .

Pero como por otra parte  $x(\text{ad}_y)^2 \neq 0$  resulta  $t_i t_i' \neq 0$  para algún

$i \in \{1, \dots, s\}$ .

Así obtenemos,  $t_i = 0$  para algún  $i \in \{1, \dots, s\}$ , contradicción.

Consecuentemente,  $Z(L) = L$ .

$\Leftarrow$ ) Trivial. //

#### 1.9 PROPOSICION

a) Para cada  $x \in P(L)$ , "0" es el único valor propio de  $\text{ad}_L x$  que está en  $F$ .

b) Si el cuerpo  $F$  es algebraicamente cerrado (característica arbitraria) entonces,  $P(L)$  es abeliana.

c) Sea  $L$  resoluble y  $F$  arbitrario, entonces  $P(L) \subseteq N(L)$  siendo  $N(L)$  el nil-radical de  $L$ . En particular:  $P(L)$  es nilpotente.

Demostración:

a) Sea  $x \in P(L)$ , si suponemos que  $\text{ad}_L x$  posee un valor propio  $\lambda \neq 0$ , en  $F$  tenemos que  $\exists y \in L$  tal que  $[yx] = \lambda y$ .

Ahora  $x \in P(L) \subseteq P(y)$  luego podemos escribir  $x = t_1 y + t_2 e_2 + \dots + t_r e_r$  siendo  $(y, e_2, \dots, e_r)$  una base de  $P(y)$  y  $e_i$  vector propio de  $\text{ad}_y$ ,  $i = 2, \dots, r$ .

Tenemos:  $\lambda y = yx = t_2 \lambda_2 e_2 + \dots + t_r \lambda_r e_r$ ,  $\lambda_i \in F$  y de la independencia lineal de  $(y, e_2, \dots, e_r)$  se sigue que  $\lambda = 0$ , contradicción.

b) Por ser  $F$  algebraicamente cerrado, el apartado anterior nos asegura que  $\text{ad}_L x$  es nilpotente  $\forall x \in P(L)$ . Se sigue que  $P(x) = C_L(\langle x \rangle)$ .

Tomemos ahora  $x, y \in P(L)$  cualesquiera,  $y \in P(L) \subseteq P(x) = C_L(\langle x \rangle)$  luego  $yx = 0$ .

c) Por ser  $L$  resoluble,  $C_L(N(L)) \subseteq N(L)$  y como por el Teorema de Engel, todo elemento de  $N(L)$  es ad-nilpotente, se sigue que  $C_L(\{y \in L \mid y \text{ es ad-nilpotente}\}) \subseteq C_L(N(L))$ .

Finalmente,  $P(L) \subseteq C_L(\{y \in L \mid y \text{ es ad-nilpotente}\})$ , pues  $P(x) = C_L(\langle x \rangle)$  para  $x$  ad-nilpotente. //

Recordemos la siguiente

#### 1.10 DEFINICION

Un álgebra de Lie se dice primitiva si posee un ideal minimal  $A$  con  $C_L(A) = A$ .

#### 1.11 PROPOSICION

Sea  $L$  un álgebra resoluble y primitiva de ideal minimal  $A$  y de característica cero.

Entonces: a)  $P(L) = Q(L) = 0$  si  $L$  no es supersoluble.

b)  $P(L) = Q(L) = A$  si  $L$  es supersoluble.

Demostración:

Por hipótesis  $A$  es abeliano y así  $P(a) = C_L(\langle a \rangle)$  para cada  $a \in A$ , luego  
 $\bigcap_{a \in A} P(a) = \bigcap_{a \in A} C_L(\langle a \rangle) = C_L(A) = A$ , se sigue que  $P(L) \subseteq A$ .

Observemos ahora que  $A$  es  $L/A$ -módulo irreducible y que  $L/A$  es resoluble, aplicando el Teorema (11, pág.47 de [2]) tenemos que  $L/A$  es abeliana y que  $\text{adx}|_A : A \rightarrow A$  es semi-simple (ésto es, su polinomio mínimo es irreducible). Para cada  $x \in L \setminus A$ . Sea  $\pi_x(X)$  éste polinomio, entonces el polinomio mínimo de  $\text{ad}_L x$  es  $X \cdot \pi_x(X)$ .

Distingamos dos casos:

1<sup>o</sup>) grado de  $\pi_x(X)$  es uno,  $\forall x \in L \setminus A$ . En este caso resulta que todos los valores propios de todas las derivaciones internas de  $L$  están en  $F$ , y como además  $L'$  es nilpotente, deducimos que  $L$  es supersoluble y así  $\dim A = 1$  y  $P(L) = Q(L) = A$ .

2<sup>o</sup>)  $\exists x \in L \setminus A$  tal que  $\pi_x(X)$  es de grado mayor que uno.

Entonces necesariamente,  $\dim A > 1$  y  $L$  no es supersoluble. Por otra parte,  $P(x)$  es ahora igual a  $C_L(\langle x \rangle)$  pues "0" es el único valor propio de  $\text{ad}_L x$  que está en  $F$ . Finalmente,  $C_L(\langle x \rangle) \cap A = 0$  ya que  $\{a \in A \mid ax = 0\}$  es un ideal de  $L$  contenido en  $A$ , y de la minimalidad de  $A$  y del hecho de que  $x \notin C_L(A)$ , deducimos que  $C_L(\langle x \rangle) \cap A = 0$  y con esto  $P(L) = 0$ . //

La condición sobre la característica del cuerpo no se puede suprimir como muestra el siguiente

EJEMPLO

Sea  $A$  un espacio vectorial de dimensión tres sobre un cuerpo  $F$  algebraicamente cerrado de característica dos. Escribamos  $e, f, g$  una base de  $A$ . Llamemos  $D: A \rightarrow A$  la aplicación lineal dada por  $D(e) = ae$ ,  $D(f) = bf$ ,  $D(g) = cg$  siendo  $b, c \in F^*$  y  $a = b+c \neq 0$ .

$A$  es un álgebra de Lie con la operación  $[e, f] = 0$ ,  $[e, g] = f$ ,  $[f, g] = e$  y entonces  $D$  es una derivación de  $A$ .

Tomemos el álgebra de Lie  $L = \langle u, A \rangle$  producto semi-directo del álgebra de Lie de dimensión uno  $\langle u \rangle$  y  $A$  mediante  $D$ . ( $[u, a] = D(a) \forall a \in A$ ).

Se comprueba que  $L$  es primitiva de ideal minimal  $(e, f)$  y resoluble, pero  $L'$  no es nilpotente.

Se tiene:  $Q(L) = 0$  y sin embargo  $e+f \in P(L)$ . En efecto: Sea  $z = t_1 e + t_2 f + t_3 g + t_4 u$  un elemento arbitrario de  $L$ , se ve que el polinomio característico de  $\text{adz}$  es  $\lambda(\lambda + t_4 c)(\lambda^2 + \lambda t_4(a+b) + t_4^2 ab + t_3^2)$ .

1<sup>er</sup> Caso.  $t_4 \neq 0$ . Entonces los valores propios son todos distintos, luego  $\text{adz}$  es diagonalizable y por tanto  $P(z) = I_1$ .

2<sup>o</sup> Caso.  $t_4 = 0$ . Entonces los valores propios son: "0" doble y  $t_3$  doble. Así, si  $t_3 = 0$  entonces  $z$  es nilpotente y  $P(z) = C_L(\langle z \rangle) \supset (e, f)$ .  
Y si  $t_3 \neq 0$ , comprobamos que  $[e+f, z] = t_3(e+f)$ .  
Luego en cualquier caso  $e+f \in P(z)$ .

## 1.12 COROLARIO

Sea  $L$  resoluble de característica cero. Entonces,  $P(L)$  está contenido en el core de toda subálgebra maximal de codimensión mayor que uno.

Demostración:

Sea  $M < L$  maximal, llamemos  $K = \text{Core } M$ . Entonces,  $L/K$  es primitiva. Ahora por ser  $M$  de codimensión mayor que uno,  $L/K$  no es supersoluble. Por tanto,  $0 = P(L/K) > (P(L) + K)/K$  y de aquí  $P(L) \leq K$ . //

## 2. HIPERCUASICENTRO

### 2.1 DEFINICION

Para un álgebra de Lie  $L$ , sea  $Q_0(L) = 0$  y  $Q_{i+1}(L)/Q_i(L)$  el cuasicentro de  $L/Q_i(L)$ . El hipercuasicentro  $Q^*(L)$  de  $L$  es el término donde se estaciona la cadena de ideales

$$0 = Q_0(L) < Q_1(L) = Q(L) < \dots < Q_m(L) = Q^*(L) .$$

### 2.2 PROPOSICION

Son equivalentes:

- $L$  es supersoluble.
- $Q^*(L) = L$ .
- $L/Q^*(L)$  es supersoluble.

Demostración:

(a)  $\Rightarrow$  (b) Supongamos  $L$  supersoluble y que  $Q^*(L) \neq L$ . Entonces tenemos  $0 \neq L/Q^*(L)$  supersoluble, luego  $Q(L/Q^*(L)) \neq 0$  contradicción con la definición de  $Q^*(L)$ .

(b)  $\Rightarrow$  (a) Sea  $L$  contraejemplo minimal. Como  $\dim L > 1$ , se tiene que  $Q(L) \neq 0$ . Así por la minimalidad de  $L$ ,  $L/Q(L)$  es supersoluble pues  $Q^*(L/Q(L)) = Q^*(L)/Q(L) = L/Q(L)$ . Sea  $r = \dim Q(L)$  y tomemos  $x_1, \dots, x_r$  base de  $Q(L)$  con  $\langle x_i \rangle \triangleleft L$ ,  $i = 1, \dots, r$ .

Consideremos ahora la cadena de ideales de  $L$ :

$$0 < \langle x_1 \rangle < \langle x_1 \rangle + \langle x_2 \rangle < \dots < \langle x_1 \rangle + \dots + \langle x_r \rangle = Q(L)$$

los factores de ésta cadena son de dimensión uno, de aquí se deduce que  $L$  es supersoluble.

(b)  $\Rightarrow$  (c) trivial

(c)  $\Rightarrow$  (b) Sea  $L/Q^*(L)$  supersoluble, como por un lado  $Q(L/Q^*(L)) = 0$  por definición de  $Q^*(L)$  y por otro lado el cuasicentro de un álgebra supersoluble no-trivial es no-trivial, necesariamente  $L = Q^*(L)$ . //

### 2.3 PROPOSICION

Para un álgebra de Lie  $L$ ,  $Q^*(L) = \cap \{N \triangleleft L \mid Q(L/N) = 0\}$ .

Demostración:

Consideremos la cadena:

$$0 = Q_0(L) < Q_1(L) < \dots < Q_m(L) = Q^*(L)$$

y escribamos  $T = \cap \{N \triangleleft L \mid Q(L/N) = 0\}$ .

Entonces como  $Q(L/Q^*(L)) = 0$  tenemos que  $T \leq Q^*(L)$ .

Ahora tomemos  $K \triangleleft L$  tal que  $Q(L/K) = 0$  y supongamos que  $Q_i(L) \leq K$  para algún  $i < m$ , hemos de probar que entonces  $Q_{i+1}(L) \leq K$ .

Sea  $x \in Q_{i+1}(L)$  tal que  $\langle x + Q_i(L) \rangle \triangleleft L/Q_i(L)$ , tenemos que  $[x, y] + Q_i(L) = \lambda(y)x + Q_i(L) \quad \forall y \in L$  con  $\lambda(y) \in F$ . De  $Q_i(L) \leq K$  deducimos que  $[x, y] + K = \lambda(y)x + K$ ,  $\forall y \in L$  luego  $x + K \in Q(L/K) = 0$  y así  $x \in K$ .

Sea ahora  $z \in Q_{i+1}(L)$  arbitrario, podemos escribir  $z + Q_i(L) = t_1 x_1 + \dots + t_r x_r + Q_i(L)$  con  $\langle x_j + Q_i(L) \rangle \triangleleft L/Q_i(L)$  ( $j = 1, \dots, r$ ).

Por lo anterior,  $x_j \in K$  ( $j = 1, \dots, r$ ). Además  $z + K = t_1 x_1 + \dots + t_r x_r + K$  luego  $z \in K$ . //

### 2.4 COROLARIO

- Si  $N \triangleleft L$  entonces,  $(Q^*(L) + N)/N \leq Q^*(L/N)$ .
- Si  $N \triangleleft L$  y  $N \leq Q^*(L)$  entonces,  $Q^*(L/N) = Q^*(L)/N$ .

Demostración:

- Por la proposición anterior  $Q^*(L/N) = \cap \{M/N \triangleleft L/N \mid Q(L/M) = 0\}$ .

Sea  $M/N \triangleleft L/N$  con  $Q(L/M) = 0$ , entonces  $Q^*(L) \leq M$  también por la proposición anterior. Por tanto,  $(Q^*(L) + N)/N \leq M/N$ .

- Escribamos  $W_1/N = Q(L/N)$  y  $(W_i/N)/(W_{i-1}/N) = Q((L/N)/(W_{i-1}/N))$ .

Tenemos así la cadena:

$$0 = N/N < W_1/N < \dots < W_m/N = Q^*(L/N)$$

Como por hipótesis  $N \leq Q^*(L)$ ,  $Q^*(L)/N \leq Q^*(L/N) = W_m/N$  por (a).

Luego  $Q^*(L) \leq W_m$ . Para probar el otro contenido probaremos primero que  $W_1 \leq Q^*(L)$ . Sea  $x + N \in W_1/N$  tal que  $\langle x + N \rangle \triangleleft L/N$ , entonces  $\langle x + Q^*(L) \rangle \triangleleft L/Q^*(L)$  y luego  $x \in Q^*(L)$ , ahora por linealidad deducimos que  $W_1 \leq Q^*(L)$ .

Supongamos ahora que  $W_i \leq Q^*(L)$  y probemos que  $W_{i+1} \leq Q^*(L)$ . Como  $(L/N)/(W_i/N) \cong L/W_i$  se sigue que  $Q^*(L/W_i) = W_{i+1}/W_i$  (4-2,t) y por un razonamiento análogo al anterior deducimos que  $W_{i+1} \leq Q^*(L)$ . //

## 2.5 PROPOSICION

Si  $H$  es una subálgebra de  $L$  y  $Q^*(L) \leq H$ , entonces

$$Q^*(L) \leq Q^*(H)$$

En particular:  $Q^*(Q^*(L)) = Q^*(L)$ .

Demostración:

Probemos primero que  $Q(L) \leq Q(H)$ . Sea  $x \in L$  con  $\langle x \rangle \triangleleft L$ , entonces  $x \in Q(L) \leq Q^*(L) \leq H$  y luego  $\langle x \rangle \triangleleft H$ , esto es  $x \in Q(H)$ . Por linealidad deducimos que  $Q(L) \leq Q(H)$ .

Supongamos ahora que  $Q_i(L) \leq Q_i(H)$  y probemos que entonces  $Q_{i+1}(L) \leq Q_{i+1}(H)$ .

En efecto: Sea  $x + Q_i(L) \in Q(L/Q_i(L))$  con  $\langle x + Q_i(L) \rangle \triangleleft L/Q_i(L)$ .

$x \in Q_{i+1}(L) \leq Q^*(L) \leq H$ , para cada  $y \in H$

$[yx] + Q_i(L) = tx + Q_i(L)$  para algún  $t \in F$ , luego

$[yx] - tx \in Q_i(L) \leq Q_i(H)$ , luego  $[y + Q_i(H), x + Q_i(H)] = [y, x] + Q_i(H) =$

$= tx + Q_i(H)$ ,  $\forall y \in H$ . Se sigue que  $\langle x + Q_i(H) \rangle \triangleleft H/Q_i(H)$  y entonces

$x + Q_i(H) \in Q(H/Q_i(H))$ , esto es  $x \in Q_{i+1}(H)$ . //

## 2.6 COROLARIO

a)  $Q^*(L)$  es supersoluble.

b)  $Q^*(L)$  es el mayor ideal inmerso supersolublemente en  $L$ .

Demostración:

a) basta aplicar 2.5 y 2.2.

b) Sea  $N \triangleleft L$  inmerso supersolublemente, luego existe una cadena de ideales de  $L$

$$0 = N_0 < N_1 < \dots < N_r = N \text{ con } \dim N_{i+1}/N_i = 1 \quad (i = 0, \dots, r-1).$$

Desde luego  $N_1 \leq Q(L) = Q_1(L)$ . Supongamos que  $N_i \leq Q_i(L)$  y probemos

que  $N_{i+1} \leq Q_{i+1}(L)$ . Sea  $z \in N_{i+1}$ , entonces  $\langle z + N_i \rangle \triangleleft L/N_i$  luego

$\forall y \in L$ ,  $[zy] + N_i = \lambda y + N_i$  para algún  $\lambda \in F$ . Ahora,

$[z + Q_i(L), y + Q_i(L)] = zy + Q_i(L) = \lambda y + Q_i(L)$ , pues  $N_i \leq Q_i(L)$  de

aquí deducimos que  $\langle z + Q_i(L) \rangle \triangleleft L/Q_i(L)$  por tanto

$$z + Q_i(L) \in Q(L/Q_i(L)) = Q_{i+1}(L)/Q_i(L).$$

ii)  $Q^*(L)$  está inmerso supersolublemente en  $L$ . En efecto:

Desde luego podemos suponer que  $Q(L)$  es no-nulo, pues en otro caso

$Q^*(L) = 0$ . Tomemos  $N \triangleleft L$  minimal con  $N \leq Q(L)$ , entonces por (1.5)

$\dim N = 1$ .

Procedamos ahora por inducción, como  $Q^*(L/N) = Q^*(L)/N$  (2.4) tenemos que todos los factores principales de  $L$  comprendidos entre  $N$  y  $Q^*(L)$  son de

dimensión uno.

Ahora si  $K$  es otro ideal minimal de  $L$  por debajo de  $Q^*(L)$  resulta que  $(N + K)/N$  es un factor principal comprendido entre  $N$  y  $Q^*(L)$  luego por lo anterior  $\dim K = 1$  y así  $K \leq Q(L)$ .

Finalmente si  $U/V$  es un factor principal de  $L$  por debajo de  $Q^*(L)$  con  $V \neq 0$ , tomemos un ideal minimal  $K$  de  $L$  contenido en  $V$ . Resulta por inducción que  $Q^*(L/K) = Q^*(L)/K$  está inmerso supersolublemente en  $L/K$  luego  $\dim U/V = 1$ . //

## 2.7 PROPOSICION

Sea  $S \leq L$  y  $S$  supersoluble entonces,  $S + Q^*(L)$  es supersoluble. En particular:  $Q^*(L)$  está contenido en toda envoltura supersoluble de  $L$ .

Demostración:

Por inducción sobre  $\dim L$ .

1<sup>er</sup> Caso  $S + Q^*(L) \not\leq L$ , entonces por inducción  $S + Q^*(S + Q^*(L))$  es supersoluble. Pero aplicando (2.5) tenemos que  $Q^*(L) \leq Q^*(S + Q^*(L))$  y por tanto  $S + Q^*(L) \leq S + Q^*(S + Q^*(L))$  supersoluble, luego  $S + Q^*(L)$  es supersoluble.

2<sup>o</sup> Caso  $S + Q^*(L) = L$ , entonces  $L/Q(L) \approx S/S \cap Q^*(L)$  y de aquí se sigue que  $Q^*(S/S \cap Q^*(L)) = 0$ .

Por otra parte, como  $S$  es supersoluble también lo es  $S/S \cap Q^*(L)$  y por (2.2)  $Q^*(S/S \cap Q^*(L)) = S/S \cap Q^*(L)$ . Por consiguiente,  $S \leq Q^*(L)$  y así  $S + Q^*(L) = Q^*(L)$  que es supersoluble (2.6). //

## 2.8 COROLARIO

$Q^*(L)$  está contenido en toda subálgebra supersoluble maximal.

## BIBLIOGRAFIA

- |1| BARNES, D.W.  
Archiv. der Mathematik 30, 1-7, (1978).
- |2| JACOBSON, N.: "Lie Algebras"  
New York-London 1962.
- |3| MUKHERJEE, N.P.  
Proc. Amer. Math. Soc. 26 y 32, 239-243, 24-29, (1970), (1972).
- |4| VAREA, V.R.  
Rev. Acad. Ciencias de Madrid, 72, 79-95, (1978).

## HOMOLOGIA Y CLASES DE CHERN DE LAS HIPERSUPERFICIES LISAS EN ESPACIOS MULTIPROYECTIVOS

J. Ferrer y F. Panyella

Departamento de Matemáticas. E.T.S.I.I.B. Universidad Politécnica. Barcelona. España.

In this paper we study the homology (and cohomology) of smooth hypersurfaces in multiple-projective spaces. The essential starting point is a generalisation of Lefschetz's theorem, which reduces the problem to the computation of the Euler characteristic. This characteristic is computed by two different methods: the first, by means of stratifications and coverings of simple models; the second, by computing the Chern classes. Some consequences are pointed out: Euler characteristic of projective manifolds which are not complete intersections,...

### 1. INTRODUCCION Y NOTACIONES

En el apartado 2 se demuestra (teorema 1) la generalización del teorema de Lefschetz para hipersuperficies de espacios multiproyectivos  $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m$ . Aplicándolo al caso de hipersuperficies lisas, se obtiene (proposición 2) la expresión detallada de su homología (y cohomología) en función de su característica de Euler.

En el apartado 3 se demuestra (proposición 4) en primer lugar que las hipersuperficies lisas de bigrado  $(a,b)$  forman un abierto de Zariski denso en el correspondiente espacio proyectivo de coeficientes. A continuación se demuestra (proposición 5) que todas ellas son difeomorfas, con lo que para su estudio podemos basarnos en modelos simples. Se notarán genéricamente  $V_{nm}^{ab}$ .

Como caso particularmente sencillo, se estudian en el apartado 4 las hipersuperficies lisas de bigrado  $(a,1)$ , dando (proposición 6) una caracterización de las mismas, que permite obtener (proposición 7) una fórmula para el cálculo de su característica de Euler.

En el apartado 5 se estudia el caso general de bigrado  $(a,b)$  según el método señalado: obtención de un modelo de ecuación simple (proposición 8), mediante el cual se determina su característica de Euler (teorema 11 y corolario 13). De ahí, y a través del embebimiento de Segre, obtenemos la homología (y cohomología) de variedades proyectivas lisas que no son intersecciones completas (observación 14).

Finalmente, el apartado 6 contiene el cálculo de las clases de Chern de

una hipersuperficie lisa de bigrado  $(a,b)$  (proposición 15), de las que se deduce una nueva expresión para su característica de Euler (corolario 16). La comparación con la obtenida en el apartado anterior conduce a curiosas igualdades numéricas (observación 17).

Los espacios proyectivos se considerarán siempre complejos. Notaremos  $([x], [u])$  un punto de  $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m$ , con coordenadas bihomogéneas  $([x_0, \dots, x_n], [u_0, \dots, u_m])$ . Es sabido que una hipersuperficie en  $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m$  viene dada por una ecuación bihomogénea, esto es, homogénea en cada sistema de variables  $x_i$  ( $0 \leq i \leq n$ ) y  $u_j$  ( $0 \leq j \leq m$ ) separadamente. Si el grado de homogeneidad respectivo es  $a$  y  $b$ , diremos que la hipersuperficie es de bigrado  $(a,b)$ . Por tanto, una hipersuperficie de bigrado  $(a,b)$  viene dada por una ecuación de la forma

$$\sum_{\substack{\alpha_0 + \dots + \alpha_n = a \\ \beta_0 + \dots + \beta_m = b}} \lambda_{\alpha_0 \dots \alpha_n \beta_0 \dots \beta_m} x_0^{\alpha_0} \dots x_n^{\alpha_n} u_0^{\beta_0} \dots u_m^{\beta_m} = 0$$

De forma más precisa, sean  $\alpha = (\alpha_0, \dots, \alpha_n)$ ,  $\beta = (\beta_0, \dots, \beta_m)$  multiíndices tales que  $|\alpha| = \alpha_0 + \dots + \alpha_n = a$ ,  $|\beta| = \beta_0 + \dots + \beta_m = b$ . Sea  $v(n,m;a,b)$  el número de monomios distintos de la forma

$$x_0^{\alpha_0} \dots x_n^{\alpha_n} u_0^{\beta_0} \dots u_m^{\beta_m} \quad (\equiv x^\alpha u^\beta)$$

Esto es:  $v(n,m;a,b) = \binom{n+a}{a} \binom{m+b}{b}$ . Designemos por  $\mathbb{P}(n,m;a,b)$  el espacio proyectivo de dimensión  $v(n,m;a,b)-1$ , y sus puntos por  $[\lambda]$ , con coordenadas homogéneas  $[\lambda_{\alpha\beta}]_{\alpha,\beta}$ , donde  $|\alpha|=a$ ,  $|\beta|=b$ . A cada  $[\lambda] \in \mathbb{P}(n,m;a,b)$  asociamos el divisor de bigrado  $(a,b)$  en  $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m$ , definido por la ecuación anterior, es decir

$$\sum_{\alpha,\beta} \lambda_{\alpha\beta} x^\alpha u^\beta = 0$$

y recíprocamente.

Si  $X$  es una variedad analítica, es decir, un espacio analítico liso, denotamos por  $T(X)$  el fibrado tangente de  $X$ ; y si  $Y$  es una subvariedad analítica de  $X$ ,  $N(Y)$  será el fibrado normal de  $Y$ .  $\mu_X, \mu_Y, \dots$  denotan las clases de homología fundamentales. Para las clases de Chern de fibrados utilizaremos las notaciones de <sup>1</sup>.

Las notaciones  $i(\cdot, \cdot)$  y  $\cdot$  indican el número y el producto de intersección, respectivamente. Ver <sup>2</sup> para definición y propiedades. Si  $\alpha$  es una clase de homología denotamos por  $\alpha^*$  su clase de cohomología dual, respecto de la dualidad de Poincaré (cuando ésta esté definida).

2. Para este apartado, supondremos que la homología y cohomología es a coeficientes en  $\mathbb{Z}$ . También supondremos  $n \leq m$ , lo que no es restrictivo.

*Teorema 1:* Si  $V$  es una hipersuperficie de  $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m$ , se verifica

$$H_k(V) \cong H_k(\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m), \quad 0 \leq k \leq n+m-2$$

*Demostración:* Sea  $V$  de bigrado  $(a,b)$  definida por

$$\sum_{\alpha,\beta} \lambda_{\alpha\beta} x^\alpha u^\beta = 0$$

Sea  $v_a$  el morfismo de Veronese de  $\mathbb{P}^n$  en  $\mathbb{P}(n;a)$  y  $v_b$  el de  $\mathbb{P}^m$  en  $\mathbb{P}(m;b)$  (notaciones análogas a las expresadas anteriormente:  $\dim \mathbb{P}(n;a) = v(n;a) - 1$ ;  $v(n;a) = \binom{n+a}{a}$ ).

número de monomios distintos de la forma  $x^\alpha$ , con  $|\alpha|=a$ , etc.). Consideremos

$$V_{ab} = v_a \times v_b: \mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m \rightarrow \mathbb{P}(n;a) \times \mathbb{P}(m;b)$$

que es un embebimiento (biholomorfo). Se tiene un homeomorfismo

$$V \cong v_{ab} (\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m) \cap V'$$

donde  $V'$  es la hipersuperficie de bigrado (1,1) en  $\mathbb{P}(n;a) \times \mathbb{P}(m;b)$  asociada de forma natural a  $V$ . De forma precisa, si tomamos coordenadas  $([t_\alpha]_\alpha, [s_\beta]_\beta)$  en  $\mathbb{P}(n;a) \times \mathbb{P}(m;b)$ , de manera que

$$v_{ab}([x], [u]) = ([x^\alpha]_\alpha, [u^\beta]_\beta),$$

$V'$  es la hipersuperficie definida por

$$\sum_{\alpha, \beta} \lambda_{\alpha\beta} t_\alpha s_\beta = 0.$$

Sea  $\sigma$  el morfismo de Segre

$$\sigma: \mathbb{P}(n;a) \times \mathbb{P}(m;b) \rightarrow \mathbb{P}^N$$

donde  $N = v(n;a) \cdot v(m;b) - 1$ , que es asimismo un embebimiento (biholomorfo). Se tiene un homeomorfismo

$$V' \cong \sigma(\mathbb{P}(n;a) \times \mathbb{P}(m;b)) \cap V''$$

donde  $V''$  es el hiperplano de  $\mathbb{P}^N$  asociado de forma natural a  $V'$ . De forma precisa si tomamos coordenadas  $([w_{\alpha\beta}]_{\alpha, \beta})$  en  $\mathbb{P}^N$  de manera que

$$\sigma([t_\alpha]_\alpha, [s_\beta]_\beta) = ([t_\alpha s_\beta]_{\alpha, \beta}),$$

$V''$  es el hiperplano definido por

$$\sum_{\alpha, \beta} \lambda_{\alpha\beta} w_{\alpha\beta} = 0$$

En definitiva se tiene un homeomorfismo

$$V \cong (\sigma \cdot v_{ab}) (\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m) \cap V''$$

Y ahora basta aplicar el teorema de Lefschetz<sup>3,4</sup> teniendo en cuenta que  $(\sigma \cdot v_{ab}) (\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m)$  es de dimensión compleja  $n+m$ , homeomorfo a  $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m$ .

Para el caso de hipersuperficies lisas, esto nos permite determinar su homología (y cohomología), si conocemos su característica de Euler:

*Proposición 2:* Si  $V$  es una hipersuperficie lisa de  $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m$ , todos sus grupos de homología y cohomología son libres; sus números de Betti  $b_q = \text{rang } H_q(V) = \text{rang } H^q(V)$  son (suponiendo  $n \leq m$ ):

$$b_{2k+1} = 0, \text{ para todo } k \text{ tal que } 2k+1 \neq n+m-1$$

$$b_{2k} = k+1, \text{ si } 0 \leq k < n$$

$$b_{2k} = n+1, \text{ si } n \leq k \leq m-1 \text{ y } 2k \neq n+m-1$$

$$b_{2k} = m+n-k, \text{ si } m-1 < k \leq m+n-1$$

$$b_{2k} = 0, \text{ si } m+n-1 < k$$

$$b_{m+n-1} = \begin{cases} -\chi(V) + m(n+1), & \text{si } m+n-1 \text{ impar} \\ \chi(V) - (m-1)(n+1), & \text{si } m+n-1 \text{ par} \end{cases}$$

*Demostración:* Por Kunnetth obtenemos fácilmente la homología de  $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m$ , que resulta lo siguiente ( $n \leq m$ ):

$$\text{rang } H_q = 0, \text{ si } q \text{ impar, o } q > 2(m+n)$$

$$\text{rang } H_{2k} = k+1, \text{ si } 0 \leq k < n$$

$$\text{rang } H_{2k} = n+1, \text{ si } n \leq k \leq m$$

$$\text{rang } H_{2k} = m+n-k+1, \text{ si } m < k \leq m+n$$

Según el teorema anterior

$$H_q(\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m) = H_q(V) \quad 0 \leq q < n+m-1$$

Siendo libres, tendremos (ver <sup>5</sup>)

$$H_q(V) = H^q(V) \quad 0 \leq q < n+m-1$$

$$H^{n+m-1}(V) \text{ libre}$$

Por el teorema de dualidad de Lefschetz (ver <sup>5</sup>) obtenemos

$$H_q(V) = H^q(V) = H_{n+m-1-q}(V), \quad n+m-1 < q \leq 2(n+m-1)$$

$$H_{n+m-1}(V) = H^{n+m-1}(V)$$

con lo que quedan todos determinados, salvo este último, que podemos expresar en función de  $\chi(V)$  como aparece en el enunciado. //.

*Observación 3:* Del homeomorfismo

$$V \cong (\sigma.v_{ab})(\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m) \cap V''$$

que aparece en la demostración del teorema 1, resulta que si el hiperplano  $V''$  es transversal a  $(\sigma.v_{ab})(\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m)$ ,  $V$  es lisa. Por consiguiente, "casi todas" las hipersuperficies de  $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m$  son lisas. En el próximo apartado enunciaremos esto de forma precisa.

3. Para facilitar el estudio de la característica de Euler de las hipersuperficies lisas de  $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m$ , probaremos previamente que todas las del mismo bigrado son difeomorfas, con lo que bastará considerar casos particulares de ecuaciones más simples. Ante todo vamos a precisar la observación 3. Según las notaciones iniciales, el conjunto de los divisores de bigrado  $(a,b)$  en  $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m$  se identifica con  $\mathbb{P}(n,m;a,b)$ , haciendo corresponder a  $[\lambda] \in \mathbb{P}(n,m;a,b)$  la hipersuperficie  $V_{[\lambda]}$  definida por

$$\sum_{\alpha, \beta} \lambda_{\alpha\beta} x^\alpha u^\beta = 0$$

Se verifica:

*Proposición 4:* El conjunto de puntos  $[\lambda]$  para los que  $V_{[\lambda]}$  es lisa, forman un abierto de Zariski denso  $M$  en  $\mathbb{P}(n,m;a,b)$ .

*Demostración:* Sea  $H$  la hipersuperficie de  $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m \times \mathbb{P}(n,m;a,b)$  formada por los  $([x], [u], [\lambda])$  tales que  $([x], [u]) \in V_{[\lambda]}$ , esto es

$$\sum_{\alpha, \beta} \lambda_{\alpha\beta} x^\alpha u^\beta = 0$$

Se comprueba sin dificultad que  $H$  es lisa (basta observar los monomios de la forma  $x_i^a u_j^b$ ).

Sea  $\pi$  la restricción a  $H$  de la proyección sobre  $\mathbb{P}(n,m;a,b)$ , con lo que

$$\pi^{-1}([\lambda]) \cong V_{[\lambda]}$$

Por tanto, si  $[\lambda]$  es un valor regular de  $\pi$ ,  $V_{[\lambda]}$  es lisa. Pero, por ser  $\pi$  propia, el conjunto de valores críticos es un cerrado de Zariski; y el teorema de Sard nos garantiza que no es el total. //.

*Proposición 5:* Sean  $V, V'$  dos hipersuperficies lisas en  $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m$  de bigrado  $(a,b)$ . Entonces  $V$  y  $V'$  son difeomorfas.

(Notación: Las hipersuperficies de este tipo las hotaremos genéricamente  $V_{nm}^{ab}$ ).

*Demostración:* Con la construcción de la proposición anterior,  $V$  y  $V'$  serán las fibras de dos puntos de  $M$  (es una comprobación directa que si  $V_{[\lambda]}$  es lisa,  $[\lambda]$  es un valor regular de  $\pi$ ). Por el teorema de Ereshman (ver <sup>6</sup>).

$$\pi|_{\pi^{-1}(M)} : \pi^{-1}(M) \rightarrow M,$$

es una fibración  $C^\infty$  localmente trivial. Y al ser la base arcoconexa (abierto de Zariski), dos fibras cualesquiera son difeomorfas.

4. Estudiemos en primer lugar el caso particularmente sencillo de bigrado  $(a,1)$ . Según la proposición 5, bastaría considerar, por ejemplo, la hipersuperficie definida por:

$$\sum_{\substack{0 \leq i \leq n \\ 0 \leq j \leq m}} \mu_{ij} x_i^a u_j = 0$$

con  $(\mu_{ij})_{i,j}$  una matriz  $(n+1) \times (m+1)$  de rango máximo. No obstante, para este caso se tiene una útil caracterización general de las hipersuperficies lisas:

*Proposición 6:* Sea  $V$  una hipersuperficie de bigrado  $(a,1)$  en  $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m$ , definida por la ecuación

$$\sum_{j=0}^m u_j f_j(x) = 0$$

donde  $f_0, \dots, f_m$  son polinomios homogéneos de grado  $a$ , en  $n+1$  variables. Se verifica:  $V$  es lisa si y sólo si  $W \subset \mathbb{P}^n$  definida por

$$f_j(x) = 0 \quad 0 \leq j \leq m$$

es una intersección completa lisa (o vacía).

*Demostración:* Si  $W$  no es una intersección completa lisa en  $\mathbb{P}^n$ , existirá un punto  $[p] = [p_0, \dots, p_n]$  tal que:

$$\begin{aligned} f_j(p) &= 0 & 0 \leq j \leq m \\ \text{rang} \frac{\partial (f_0, \dots, f_m)}{\partial (x_0, \dots, x_n)}(p) &< m+1 \end{aligned}$$

Lo que implica que existe  $[q] = [q_0, \dots, q_m] \in \mathbb{P}^m$  tal que:

$$\begin{cases} \sum_{j=0}^m q_j f_j(p) = 0 \\ \sum_{j=0}^m q_j D_r f_j(p) = 0 & 0 \leq r \leq n \\ f_j(p) = 0 & 0 \leq j \leq m \end{cases}$$

que a su vez implica que  $([p], [q])$  es una singularidad de  $V$ .

El recíproco se obtiene invirtiendo las implicaciones. //.

Podemos ahora determinar fácilmente  $\chi(V_{nm}^{a,1})$  en función de la característica de Euler de una intersección completa lisa en  $\mathbb{P}^n$  (ver 7,8)

*Proposición 7:* Sea  $V_{nm}^{a,1}$  una hipersuperficie lisa de bigrado  $(a,1)$  en  $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m$ . Se verifica

$$\chi(V_{nm}^{a,1}) = (n+1)m + \chi(a;n,m)$$

donde  $\chi(a;n,m)$  es la característica de Euler de una intersección completa lisa (o vacía) en  $\mathbb{P}^n$ , de grados  $(a, \dots, a)$  y codimensión  $m+1$ .

*Nota:* Según <sup>8</sup>,

$$\chi(a;n,m) = a^{m+1} \sum_{i=0}^{n-m+1} (-1)^{m-n-1-i} \binom{n+1}{i} d^{n+m-1-i} \binom{n-1-i}{n-m-1-i}$$

*Demostración:* Tomemos  $V_{nm}^{a,1}$  como en la proposición anterior. Sea  $\pi$  la restricción a  $V_{nm}^{a,1}$  de la proyección natural  $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m \rightarrow \mathbb{P}^n$ . Y sean:

$$\begin{aligned} V_1 &= \pi^{-1}(P^{n-W}) & \pi_1: V_1 \rightarrow P^{n-W} \\ V_2 &= \pi^{-1}(W) & \pi_2: V_2 \rightarrow W \end{aligned}$$

$\pi_1$  y  $\pi_2$  son aplicaciones propias y submersivas, con lo que por el teorema de Ereshman (ver <sup>6</sup>) determinan fibraciones. Como sus fibras son, respectivamente  $P^{m-1}$  y  $P^m$ , se tiene (ver <sup>5</sup>)

$$\chi(V_1) = \chi(P^{m-1}) \chi(P^{n-W}) = m \chi(P^{n-W})$$

$$\chi(V_2) = \chi(P^m) \chi(W) = (m+1) \chi(W)$$

En virtud del teorema de dualidad de Lefschetz (ver <sup>5</sup>), se tiene:

$$\chi(P^{n-W}) = \chi(P^n) - \chi(W) = n+1 - \chi(W)$$

$$\chi(V_1) = \chi(V_{nm}^{a1}) - \chi(V_2)$$

Por tanto

$$(V_{nm}^{a1}) = m(n+1 - \chi(W)) + (m+1)\chi(W) = (n+1)m + \chi(W). \quad //.$$

Observación 7': Si  $n \leq m$ , es  $W = \emptyset$ , con lo que:

$$\chi(V_{nm}^{a1}) = (n+1)m$$

5. Pasemos ya al caso general de bigrado  $(a,b)$ . Según la proposición 5 podemos remitirnos a modelos de ecuación particularmente simple. Vamos a determinar los que utilizaremos, análogos a los del apartado anterior

Proposición 8: Consideremos en  $P^n \times P^m$  la hipersuperficie  $V$  de bigrado  $(a,b)$ ,  $b > 1$ , definida por

$$\sum_{j=0}^m u_j^b f_j(x) = 0$$

donde  $f_j$  son polinomios homogéneos de grado  $a$ . Una condición necesaria y suficiente para que sea lisa, es que las variedades  $V_{j_0 \dots j_k}$  de  $P^n$  definidas por

$$f_{j_0}(x) = \dots = f_{j_k}(x) = 0$$

sean intersecciones completas lisas (o vacías) para todo  $0 \leq j_0, \dots, j_k \leq m$ .

Demostración: Veamos que si  $([p], [q])$  es un punto crítico de la hipersuperficie  $V$ , alguna  $V_{j_0 \dots j_k}$  no es una intersección completa lisa en  $[p]$ . En efecto,

$([p], [q])$  verificará

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_j q_j^b f_j(p) = 0 \\ \sum_j q_j^b D_r f_j(p) = 0, \quad 0 \leq r \leq n \\ q_j^{b-1} f_j(p) = 0, \quad 0 \leq j \leq m \end{array} \right.$$

En virtud de la última igualdad, para algún índice  $j$  será  $f_j(p) = 0$ . Sean  $j_0, \dots, j_k$  tales índices.

Podemos suponer que son los  $k+1$  primeros, es decir  $f_0(p) = \dots = f_k(p) = 0$ ,  $f_{k+s}(p) \neq 0$ ,  $1 \leq s \leq m-k$ .

Por tanto  $q_{k+1} = \dots = q_m = 0$  con lo que habrá de ser  $(q_0, \dots, q_k) \neq (0, \dots, 0)$ . En virtud de la segunda igualdad se tendrá pues que  $q_0^b, \dots, q_k^b$  es una solución

no trivial del sistema lineal homogéneo de matriz  $\frac{\partial (f_0, \dots, f_k)}{\partial (x_1, \dots, x_n)}(p)$ .

Por consiguiente el rango de la matriz de este sistema es  $< k+1$ . Es decir el punto  $[p]$  verifica

$$f_0(p) = \dots = f_k(p) = 0$$

$$\text{rang} \frac{\partial (f_0, \dots, f_k)}{\partial (x_0, \dots, x_n)}(p) < k+1$$

como queríamos probar. El recíproco es totalmente análogo. //.

*Observaciones 9:*

1. Si  $V$  es como en la proposición, las secciones  $V \cap \{u_1 = \dots = u_r = 0\}$  son también lisas, del tipo  $V_{n-m-r}^{ab}$ .
2. Como hemos visto en la proposición 6, para  $b=1$  la condición del enunciado es suficiente; pero no necesaria.

*Ejemplo 10:* Sea  $B$  el abierto de Zariski denso en el espacio de las matrices  $(m+1) \times (n+1)$  a coeficientes en  $\mathbb{C}$ , formado por las que tienen los determinantes de todos sus menores distintos de 0. En virtud de la proposición 8 y de  $\delta$ ,

si  $(b_{ij})_{0 \leq i \leq n} \in B$ , la hipersuperficie

$$\sum_{i,j} b_{ij} x_i^a u_j^b = 0$$

es lisa de bigrado  $(a,b)$  en  $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m$ , es decir, de tipo  $V_{nm}^{ab}$ .

*Teorema 11:* Sea  $V_{nm}^{ab}$  una hipersuperficie lisa de bigrado  $(a,b)$  en  $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m$ . Se verifica

$$\chi(V_{nm}^{ab}) = \sum_{r=0}^m \sum_{j=0}^{m-r} b^{m-r} (-1)^j \binom{m+1}{r} \binom{m+1-r}{j} \chi(V_{n-m-r-j}^{a1})$$

*Demostración:* Tomemos  $V_{nm}^{ab}$  como en la proposición anterior.

Sea  $\phi$  la aplicación de  $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m$  en  $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m$  definida por

$$\phi([x], [u]) = ([x], [v])$$

con  $v_j = u_j^b$ ,  $0 \leq j \leq m$ . Está claro que la restricción de  $\phi$  a  $V_{nm}^{ab}$  que seguimos denotando  $\phi$ , es una aplicación exhaustiva de  $V_{nm}^{ab}$  en la hipersuperficie lisa  $V_{nm}^{a1}$  definida por la ecuación

$$\sum_{j=0}^m v_j f_j(s) = 0$$

El método que vamos a seguir consiste en estratificar  $V_{nm}^{ab}$  y  $V_{nm}^{a1}$  convenientemente de modo que la restricción de  $\phi$  a los estratos sea un recubrimiento y que la característica de Euler de  $V_{nm}^{ab}$  sea la suma de las características de los estratos.

Indicaremos por  $i(r)$  un multiíndice del tipo  $i_1, \dots, i_r$ . Notaremos  $I(r)$  el conjunto de tales multiíndices con  $0 \leq i_1, \dots, i_r \leq m$ , distintos entre sí; y  $I$  la reunión de los  $I(r)$ , con  $0 \leq r \leq m$ . Entonces  $i(r), j$  indicará  $i_1, \dots, i_r, j$ , etc.

Estratificamos  $\mathbb{P}^m$  del modo siguiente: Sea  $L'_{i(r)}$  el subconjunto de  $\mathbb{P}^m$  formado por los puntos  $[u]$  tales que  $u_{i_1} = \dots = u_{i_r} = 0$ , siendo no nulos el resto

de coordenadas.  $L'_{i_0}$  es el conjunto de los  $[u]$  tales que  $u_i \neq 0$  para todo  $i$ ,

$0 \leq i \leq m$ . Se tiene que cada  $L'_{i(r)}$  es un abierto de un espacio proyectivo de dimensión  $m-r$ . Así pues, la familia  $(L'_{i(r)})_{i(r) \in I(r)}$  es una estratificación de  $\mathbb{P}^m$ .

La familia anterior induce de forma natural estratificaciones de  $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m$ ,  $V_{nm}^{ab}$  y  $V_{nm}^{al}$ :  $L_{i(r)} = \mathbb{P}^n \times L'_{i(r)}$ ;  $T_{i(r)} = V_{nm}^{ab} \cap L_{i(r)}$ ;  $S_{i(r)} = V_{nm}^{al} \cap L_{i(r)}$ .

Escribiremos  $L_r = \bigcup_{i(r) \in I(r)} L_{i(r)}$ , y análogamente  $T_r$ ,  $S_r$ .

La demostración consiste en probar las siguientes igualdades:

- 1)  $\chi(V_{nm}^{ab}) = \sum_{i(r) \in I} \chi(T_{i(r)})$
- 2)  $\chi(T_{i(r)}) = b^{m-r} \chi(S_{i(r)})$
- 3)  $\chi(S_{i(r)}) = \sum_{j=0}^{m-r} (-1)^j \binom{m+1-r}{j} \chi(V_{n \ m-r-j}^{al})$

ya que entonces una simple sustitución nos da el resultado.

Antes de iniciar la demostración de estas igualdades es importante observar lo siguiente: La reunión

$$L_{i(r)} \cup \left( \bigcup_{j_1} L_{i(r)j_1} \right) \cup \dots \cup \left( \bigcup_{j_1 \dots j_{m-r}} L_{i(r)j_1 \dots j_{m-r}} \right)$$

es un espacio multiproyectivo de tipo  $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^{m-r}$ . Si cortamos esta reunión con  $V_{nm}^{ab}$  y  $V_{nm}^{al}$  obtenemos reuniones análogas que son, en virtud de la proposición 8 y las observaciones que la siguen, hipersuperficies lisas del tipo  $V_{n \ m-r}^{ab}$  y  $V_{n \ m-r}^{al}$ , respectivamente.

Asimismo, cada  $T_{i(r)}$  (y análogo para  $S_{i(r)}$ ) es una variedad analítica, luego orientable (abierto de una hipersuperficie del tipo  $V_{n \ m-r}^{ab}$ ).

1) Empezaremos probando que

$$\chi\left(\bigcup_{k=0}^m T_{r+k}\right) = \sum_{k=0}^m \chi(T_{r+k})$$

Para ello observemos que

$$\bigcup_{k=0}^m T_{r+k} - \bigcup_{f=1}^m T_{r+k} = T_r = \bigcup_{i(r) \in I(r)} T_{i(r)}$$

es una variedad analítica y que  $\bigcup_{k=0}^m T_{r+k}$  es compacto. Se tendrá entonces, por dualidad de Lefschetz

$$\chi\left(\bigcup_k T_{r+k}\right) = \chi(T_r) + \chi\left(\bigcup_{k=1}^m T_{r+k}\right)$$

Una inducción elemental nos da la igualdad en cuestión.

Veamos ahora que

$$\chi(T_p) = \sum_{i(r) \in I(r)} \chi(T_{i(r)})$$

Con lo que 1) quedará probada. Pero esta última igualdad es consecuencia (Mayer-Vietoris) de ser cada  $T_{i(r)}$  abierto en su reunión disjunta  $T_r$ .

2) Basta observar que  $\phi: T_{i(r)} \rightarrow S_{i(r)}$  es un recubrimiento con  $b^{m-r}$  hojas ( $T_{i(r)}$  y  $S_{i(r)}$  tienen nulas las coordenadas  $i_1, \dots, i_r$ -ésimas y no nulas las demás).

3) Denotemos

$$V_{m-r}^{i(r)} = S_{i(r)} \cup \left( \bigcup_{j_1} S_{i(r)j_1} \right) \cup \dots = V_{nm}^{al} \cap \{v_{i_1} = \dots = v_{i_r} = 0\}$$

que es una hipersuperficie de tipo  $V_{n \ m-r}^{al}$ . De nuevo por dualidad de Lefschetz se tiene

$$\chi(S_{i(r)}) = \chi(V_{n \ m-r}^{al}) - \chi(V_{m-r}^{i(r)} - S_{i(r)})$$

Ahora bien

$$V_{m-r}^{i(r)} - S_{i(r)} = \bigcup_{j_1} V_{m-r}^{i(r)j_1}$$

de donde teniendo en cuenta que

$$V_{m-r}^{i(r)j_1} \cap V_{m-r}^{i(r)j_2} = V_{m-r}^{i(r)j_1j_2}$$

resulta, aplicando el lema que enunciamos a continuación que la igualdad 3) es cierta y con ella la proposición.

(Obsérvese que  $\chi(S_{i(r)})$  es independiente de la permutación  $\{i_1, \dots, i_r\}$  y sólo depende de  $r$ ). //.

*Lema 12:* Sean  $V_1, \dots, V_p$  variedades analíticas compactas, tales que la intersección de un número finito cualquiera de ellas  $V_{i_1} \cap \dots \cap V_{i_k}$  es una variedad analítica. Entonces

$$\chi(V_1 \cup \dots \cup V_p) = \sum_{\substack{1 \leq k \leq p \\ 1 \leq i_1 < \dots < i_k \leq p}} (-1)^{k+1} \chi(V_{i_1} \cap \dots \cap V_{i_k})$$

(De hecho es también válido con hipótesis más generales).

*Demostración:* Inducción sobre  $p$ . Por dualidad de Lefschetz

$$\begin{aligned} \chi(V_1 \cup \dots \cup V_{p+1}) - \chi(V_1 \cup \dots \cup V_p) &= \\ &= \chi(V_{p+1}) - \chi((V_1 \cap V_{p+1}) \cup \dots \cup (V_p \cap V_{p+1})) \end{aligned}$$

y ahora basta aplicar la hipótesis de inducción. //.

*Corolario 13:* Sea  $V_{nm}^{ab}$  una hipersuperficie lisa de bigrado  $(a, b)$  en  $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m$ . Se verifica:

$$\begin{aligned} \chi(V_{nm}^{ab}) &= \sum_{\substack{0 \leq q \leq n \\ 0 \leq k \leq q \\ 0 \leq p \leq m \\ 0 \leq j \leq p}} (-1)^{j+k} a^{n-q+k} b^{m-p+j} \binom{n+1}{q} \binom{q}{k} \binom{m+1}{p} \binom{p}{j} \\ &\quad [(n-q)(m-p) + \sup\{n-q, m-p\}] = \\ &= \sum_{\substack{0 \leq q \leq n \\ 0 \leq p \leq m}} a^q (1-a)^{n-q} b^p (1-b)^{m-p} \binom{n+1}{q+1} \binom{m+1}{p+1} [qp + \sup\{q, p\}] \end{aligned}$$

(En esta última, si  $a=1$  ó  $b=1$ , por convenio  $0^0=1$ )

*Demostración:* Los términos  $\chi(V_{nm-r-j}^{al})$  de la fórmula de la proposición se reducen por una análoga a los del tipo

$$\chi(V_{n-s-k}^{11}{}_{m-r-j}) = (n-s-k)(m-r-j) + \sup\{n-s-k, m-r-j\}.$$

Llamando  $p=r+j$ ,  $q=s+k$  y operando se obtiene la primera expresión. Agrupando los factores en  $j$  y en  $k$ , y llamando ahora  $p$ ,  $q$  a  $m-p$ ,  $n-q$  respectivamente, se obtiene la segunda expresión. //.

*Observaciones 14:*

- 1) Pueden obtenerse otras expresiones para  $\chi(V_{nm}^{ab})$  combinando el teorema 11 con la proposición 7.
- 2) Si  $\sigma: \mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^m \rightarrow \mathbb{P}^{nm+n+m}$  es el embebimiento de Segre, las expresiones del corolario anterior se aplican también para la característica de Euler de  $\sigma(V_{nm}^{ab})$ , que es lisa, pero no intersección completa. Por ejemplo,  $W \subset \mathbb{P}^5$  definida por

$$w_{00}w_{11}-w_{01}w_{10} = w_{00}w_{12}-w_{10}w_{02} = w_{01}w_{12}-w_{11}w_{02} = 0$$

$$w_{00}^a + w_{01}^a = w_{11}^a + w_{12}^a$$

es una superficie lisa, no intersección completa, y  $\chi(W) = \chi(V_{12}^{aa})$ .

6. Vamos a determinar las clases de Chern de una hipersuperficie lisa  $V_{nm}^{ab}$ . En particular ello nos permitirá obtener otra expresión para la característica de Euler de  $V_{nm}^{ab}$ . Comencemos con unas consideraciones de tipo general. Si  $X$  es una variedad analítica (compleja) de dimensión  $n$  y  $Y$  es una subvariedad de codimensión 1 se tiene la sucesión exacta de fibrados

$$0 \rightarrow T(Y) \rightarrow j^*T(X) \rightarrow N(Y) \rightarrow 0$$

donde  $j$  es la inclusión natural de  $Y$  en  $X$ . De aquí resulta el isomorfismo

$$j^*T(X) \cong T(Y) \oplus N(Y)$$

de donde

$$c(j^*T(X)) = c(Y) c(N(Y))$$

y de aquí, teniendo en cuenta que  $c_1(N(Y)) = e(N(Y)) = (u' |_{X'})|_Y$ , se tiene

$$c(Y) = j^*c(X) \cdot (1+u' |_{X'})^{-1}$$

(Naturalmente, el producto que se considera es el "cup").

Situémonos ahora en el caso en que  $X = P^n \times P^m$  y  $Y = V_{nm}^{ab}$ . Si  $h$  y  $k$  son generadores convenientes de  $H^2(P^n)$  y  $H^2(P^m)$  respectivamente, tales que

$$c(P^n) = (1+h)^{n+1}, \quad c(P^m) = (1+k)^{m+1}$$

se tendrá

$$j^*c(P^n \times P^m) = (1+\hat{h})^{n+1} (1+\hat{k})^{m+1}$$

donde si  $p$  es la proyección de  $P^n \times P^m$  sobre  $P^n$ ,  $\hat{h} = j^*p_1^*h$  y análogo para  $\hat{k}$ .

Escribimos  $w_Y = u |_{P^n \times P^m}$  (ver <sup>1</sup>, §11, para notaciones y propiedades). Entonces

$$w_Y = \alpha(h \times 1) + \beta(1 \times k)$$

resultando la siguiente interpretación para  $\alpha$  y  $\beta$ . Si  $L'$  es una variedad lineal de  $P^n$  de dimensión 1 (=codimensión  $Y$ ), es:

$$a(\text{grado del polinomio en las variables de } P^n) =$$

$$= i(L' \times \{pt\}, Y) = \mu_{L' \times \{pt\}} \cdot \mu_Y =$$

$$= (j_* \mu_{L' \times \{pt\}})^* \cap j_* \mu_Y$$

Teniendo ahora en cuenta que

$$j_* \mu_A = w_A \cap \mu_{P^n \times P^m}, \quad \text{para cualquier subvariedad cerrada } A \text{ de } P^n \times P^m$$

(donde  $w_A = u |_{P^n \times P^m}$ , respecto de  $A$ )

$$j_* \mu_{L'}, \quad \text{generador de } H_2(P^n) \text{ compatible con la orientación}$$

y que

$$\langle h^n, \mu_{P^n} \rangle = \langle k^m, \mu_{P^m} \rangle = 1$$

resulta que  $a = \alpha$ . Análogamente se ve que  $b = \beta$ .

Hemos probado, por tanto, la siguiente

*Proposición 15:* Sea  $V_{nm}^{ab}$  una hipersuperficie lisa de  $P^n \times P^m$  de bigrado  $(a, b)$ .

Su clase total de Chern viene dada por

$$c(V_{nm}^{ab}) = (1+\hat{h})^{n+1} (1+\hat{k})^{m+1} (1+a\hat{h}+b\hat{k})^{-1}$$

*Corolario 16:* Si A y B son respectivamente los coeficientes de  $h^{n-1} k^m$  y  $h^n k^{m-1}$  en  $c(V_{nm}^{ab})$ , la característica de Euler de  $V_{nm}^{ab}$  viene dada por

$$\chi(V_{nm}^{ab}) = aA + bB = (n+1)(m+1) - \sum_{\substack{0 \leq r \leq n \\ 0 \leq s \leq m}} (-1)^{r+s} a^r b^s \binom{r+s}{r} \binom{n+1}{r+1} \binom{m+1}{s+1}$$

(con el convenio  $\binom{0}{0} = 1$ ).

*Demostración:* Para la primera igualdad es suficiente tener en cuenta <sup>(4)</sup> que

$$\chi(V_{nm}^{ab}) = \langle c_{n+m-1}(V_{nm}^{ab}), \mu_Y \rangle = A \langle j^*(h^{n-1} \times k^m), \mu_Y \rangle + B \langle j^*(h^n \times k^{m-1}), \mu_Y \rangle.$$

Operando, se obtiene fácilmente

$$A = \sum_{\substack{0 \leq r \leq n-1 \\ 0 \leq s \leq m}} (-1)^{r+s} a^r b^s \binom{r+s}{s} \binom{n+1}{r+2} \binom{m+1}{s+1}.$$

y análogamente para B. Llamando r a r+1 en el término aA, y s a s+1 en bB, se obtiene la expresión final. //.

*Observaciones 17:*

1. A pesar de que la fórmula final tiene sentido para  $n=0$  ó  $m=0$ , está claro que no puede aplicarse directamente, dada la definición de B y A respectivamente. Por ejemplo, para  $m=0$ , la característica de Euler vendría dada simplemente por aA, obteniéndose la característica de Euler de una hipersuperficie lisa de grado a en  $\mathbb{P}^n$  (ver, por ejemplo, <sup>8</sup>).
2. Es interesante comparar las dos fórmulas, aparentemente tan dispares obtenidas para  $\chi(V_{nm}^{ab})$ : corolario 13 y corolario 15. Pueden deducirse igualdades curiosas; así, haciendo  $a=b=1$  se obtiene:

$$\text{sup } \{n, m\} = n+m+1 - \sum_{\substack{0 \leq r \leq n \\ 0 \leq s \leq m}} (-1)^{r+s} \binom{r+s}{r} \binom{n+1}{r+1} \binom{m+1}{s+1}$$

3. La proposición anterior puede extenderse de forma natural a intersecciones completas de hipersuperficies lisas en posición general.

Nuestro agradecimiento a LÉ D.T., V. Navarro y F. Puerta por diversas conversaciones mantenidas sobre el tema. Algunas de ellas supusieron aportaciones esenciales.

#### BIBLIOGRAFIA

1. J.W. MILNOR and J.D. STARSHEFF: Characteristic Classes, Princeton U.P. (1974).
2. A. DOLD: Lectures on Algebraic Topology, Springer Verlag (1972).
3. S. LEFSCHETZ: L'Analysis Situs et la Géométrie Algébrique. Paris, Gauthier-Villars (1924).
4. A. ANDREOTTI and T. FRANKEL: The Lefschetz Theorem on Hyperplane Sections, Ann. of Math., 69 (1959), 713-717.
5. E. SPANIER: Algebraic Topology, McGraw-Hill (1966).
6. C. EHERESMANN: Sur les Espaces Fibrés Differentiables, C.R. Acad. Sci Paris, 224 (1947), 1611-1612.
7. F. HIRZEBRUCH: Der Satz von Riemann-Roch in Faisceau - Theoretischer Formulierung Einige Anwendungen und Offene Fragen, Proc. 7th I.C.M., Amsterdam (1954), 457-473.

8. V.NAVARRO: Sobre la topología local y global de las intersecciones completas, Tesis doctoral (a aparecer), Universidad Politécnica de Barcelona.

DEPARTAMENTO DE MATEMATICAS

ESCUELA TECNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES DE BARCELONA

UNIVERSIDAD POLITECNICA DE BARCELONA

Diagonal, 647 - Barcelona (28)

## SOLUCIONES PARTICULARES EN EL MOVIMIENTO ROTO-TRASLATORIO DE UN SATELITE ARTIFICIAL EN EL CAMPO GRAVITATORIO TERRESTRE

M. Calvo

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

The motion of an axially symmetric artificial satellite in the gravitatory field of the Earth is considered. Taking into account only the main term of the gravitational torque, the existence of two family of particular solutions is established.

### 1. INTRODUCCION

Cuando un satélite artificial está situado en el campo gravitatorio terrestre, sus movimientos de rotación y traslación no son estrictamente independientes ya que existen perturbaciones en el movimiento rotatorio debido a la traslación y recíprocamente. Sin embargo en la mayor parte de los casos para simplificar el problema, se analizan independientemente las ecuaciones que determinan la traslación y rotación.

Por lo que respecta al problema roto-traslatorio (Beletskii, Duboshin, Kondurar' V.T.) son conocidas algunas soluciones particulares, entre las cuales las más importantes son:

1) El centro de masa del satélite describe una órbita circular fija y los ejes principales de inercia están orientados según el radio vector, la tangente y la binormal a esta órbita circular. Esta solución tiene interés por corresponder aproximadamente al movimiento de la Luna respecto a la Tierra.

2) Existen también otras soluciones en las que el centro de masa describe una órbita contenida en un plano fijo y el satélite gira alrededor de un eje principal de inercia que se mantiene en todo instante perpendicular al plano orbital.

En el presente trabajo se considera el movimiento de un satélite artificial en el campo terrestre suponiendo que el satélite tiene simetría de revolución y que las únicas fuerzas actuantes son las debidas al término principal del potencial gravitatorio terrestre. En estas condiciones se prueba la exis-

tencia de dos familias de soluciones particulares en las que el c.d.m. del satélite describe una órbita circular contenida en un plano fijo, girando asimismo el satélite con velocidad angular constante alrededor de su eje de simetría situado no perpendicularmente al plano orbital.

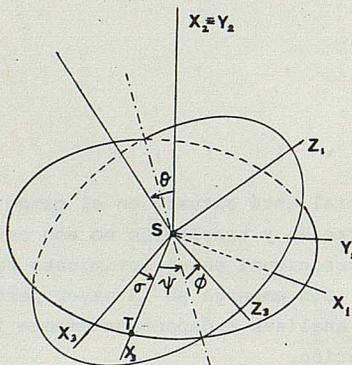
## 2. ECUACIONES DIFERENCIALES

Con objeto de especificar el movimiento definamos los siguientes sistemas cartesianos orientados positivamente con origen en el centro de masa del satélite:

Sistema fijo x: El plano  $Sx_1x_3$  coincide con el plano orbital y  $Sx_3$  con la dirección de la Tierra en el instante inicial  $t=0$ .

Sistema rotante y: Obtenido del anterior por un giro alrededor de  $Sx_2$  de tal manera que  $Sy_1$  coincide con la dirección de la Tierra en todo instante.

Sistema de satélite z: Formado por los ejes principales de inercia con  $Sz_2$  el eje de simetría del mismo. Si denotamos por  $I_i$  el momento de inercia respecto a  $Sz_i$  se tiene  $I_1=I_3 \neq I_2$



Si llamamos  $\bar{R}$  al vector de posición del c.d.m. del satélite respecto a la Tierra y  $\bar{\omega}$  a su velocidad angular, las ecuaciones del movimiento son:

$$m \frac{d^2 \bar{R}}{dt^2} = \frac{\partial U}{\partial \bar{R}} \quad (1)$$

$$I \frac{d\bar{\omega}}{dt} + \bar{\omega} \wedge I \bar{\omega} = \bar{N} \quad (2)$$

donde

$m$  es la masa del satélite

$I$  la matriz de inercia cuyas componentes respecto a los ejes principales de inercia son

$$I = \begin{pmatrix} I_1 & 0 & 0 \\ 0 & I_2 & 0 \\ 0 & 0 & I_1 \end{pmatrix}$$

$U$  la función de fuerzas

$\bar{N}$  el par gravitatorio que actúa sobre el satélite.

La función de fuerzas y el par gravitatorio<sup>(1)</sup> pueden escribirse en la forma

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{\mu m}{R} + \frac{\mu}{2R^3} (I_1 + I_2 + I_3) - \frac{3\mu}{2R^3} (I_1 y_1^2 + I_2 y_2^2 + I_3 y_3^2) \\
 N_1 &= 3 \frac{\mu}{R^3} (I_3 - I_2) y_2 y_3 \\
 N_2 &= 3 \frac{\mu}{R^3} (I_1 - I_3) y_3 y_1 \\
 N_3 &= 3 \frac{\mu}{R^3} (I_2 - I_3) y_1 y_2
 \end{aligned} \tag{3}$$

donde la constante  $\mu$  es el producto de la constante gravitación por la masa de la Tierra y  $(y_1, y_2, y_3)$  son las componentes del vector unitario  $\bar{u}_3$  en la dirección de  $\bar{R}$  respecto a los ejes principales de inercia.

Sean  $\psi, \phi, \theta$  los ángulos de Euler que determinan la orientación del sistema de los vectores unitarios  $\bar{u}_i$  en las direcciones  $y_i$  respecto al sistema del satélite pueden ponerse

$$\begin{aligned}
 u_1 &= (c\theta \ c\psi \ c\phi - s\psi \ s\phi, -s\theta \ c\psi, s\phi \ c\theta \ c\psi + c\phi \ s\psi) \\
 u_2 &= (c\phi \ s\theta, c\theta, s\phi \ s\theta) \\
 u_3 &= (-c\phi \ c\theta \ s\psi - s\phi \ c\psi, s\theta \ s\psi, -s\phi \ c\theta \ s\psi + c\phi \ c\psi)
 \end{aligned} \tag{4}$$

donde  $c\phi$  y  $s\phi$  son las funciones coseno y seno de  $\phi$  respectivamente.

### 3. SOLUCIONES PARTICULARES

Sean  $R$  y  $\sigma$  las coordenadas polares de la Tierra en el plano  $Sx_1x_3$ . Comencemos probando la existencia de una familia de soluciones en las que  $T$  describe una circunferencia respecto a  $S$  con velocidad constante, o sea

$$\begin{aligned}
 x_1 &= R \ s\sigma \\
 x_2 &= 0 \\
 x_3 &= R \ c\sigma
 \end{aligned} \tag{5}$$

$R$  constante y  $\sigma = d\sigma/dt = \text{constante}$ . Y los ángulos de Euler  $\psi, \theta, \phi$  dados por

$$\begin{aligned}
 \psi &= 0 \\
 \theta &= \text{constante} \\
 \phi &= \text{función lineal de } t
 \end{aligned} \tag{6}$$

lo que significa una rotación uniforme alrededor del eje de simetría. En este caso las componentes  $(y_1, y_2, y_3)$  del vector unitario  $u_3$  respecto a los ejes principales de inercia son

$$(y_1, y_2, y_3) = (-s\phi, 0, c\phi) \tag{7}$$

Por consiguiente la función de fuerzas (3) cuando  $I_1 = I_3$  queda

$$U = \frac{\mu m}{R} + \frac{1}{2} \frac{\mu}{R^3} (I_2 - I_1) \tag{8}$$

Al sustituir (5) en (1), donde  $U$  está dada por (8) se obtiene la siguiente condición necesaria y suficiente para que (5) sea solución

$$\ddot{\sigma} = -\frac{1}{mR} \frac{\partial U}{\partial R} = \frac{\mu}{R^3} \left[ 1 + \frac{3(I_2 - I_1)}{2 m R^2} \right] \tag{9}$$

Por tanto para cada valor constante de  $R$ , existe una solución (5) cuya velocidad angular está dada por (9). Obsérvese que esta difiere de la correspondiente al movimiento kepleriano puro en el segundo término de (9).

Por otro lado la velocidad angular correspondiente a la solución (5) (6) en vista de (4) es

$$\begin{aligned} w_1 &= \dot{\sigma} s \theta c \phi \\ w_2 &= \dot{\sigma} c \theta + \dot{\phi} \\ w_3 &= \dot{\sigma} s \phi s \theta \end{aligned}$$

y asimismo las componentes del par gravitatorio en virtud de (7) son idénticamente nulas, luego las ecuaciones (2) se reducen a

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (\dot{\sigma} s \theta c \phi) + \eta w_2 \dot{\sigma} s \phi s \theta &= 0 \\ \dot{\sigma} c \theta + \dot{\phi} = w_2 = k \text{ (constante)} & \\ \frac{d}{dt} (\dot{\sigma} s \phi s \theta) - \eta w_2 \dot{\sigma} c \phi s \theta &= 0 \\ \eta = (I_1 - I_2) / I_1 & \end{aligned} \quad (10)$$

este sistema es equivalente a

$$\begin{aligned} \dot{\sigma} c \theta + \dot{\phi} &= k \\ \dot{\phi} &= \eta k \end{aligned}$$

de aquí se deduce que

$$\dot{\phi} = ((I_1 - I_2) / I_2) \dot{\sigma} c \theta$$

es condición necesaria y suficiente para que se verifiquen las ecuaciones (10) con  $\dot{\sigma}$  y  $\theta$  constantes. Así pues, para cada par de valores constantes  $R$  y  $\theta$  tenemos la solución

$$\begin{aligned} \bar{R} &= (R s \sigma, 0, R c \sigma) \\ \psi &= 0 \\ \dot{\phi} &= ((I_1 - I_2) / I_2) \dot{\sigma} c \theta \end{aligned} \quad (11)$$

donde

$$\dot{\sigma}^2 = (\mu / R^3) [1 + 3(I_2 - I_1) / 2mR^2] \quad (12)$$

Pasemos finalmente a comprobar la existencia de otra familia de soluciones en la que las coordenadas de  $T$  están dadas por (5) mientras que los ángulos de Euler son

$$\begin{aligned} \psi &= \pi / 2 \\ \theta &= \text{constante} \\ \phi &= \text{función lineal de } t \end{aligned} \quad (13)$$

Ahora las componentes de  $\bar{u}_3$  en el sistema del satélite son

$$(Y_1, Y_2, Y_3) = (-c \phi c \theta, s \theta, -s \phi c \theta)$$

luego la función de fuerzas (3) con  $I_1 = I_3$  queda

$$U = \frac{\mu m}{R} + \frac{1}{2} \frac{\mu}{R^3} [I_1 (2 - 3c^2 \theta) + I_2 (1 - 3s^2 \theta)] \quad (14)$$

Procediendo de modo análogo al caso anterior la condición necesaria y suficiente para que (5) sea solución de (1) es

$$\dot{\sigma}^2 = (-1/mR) \frac{\partial U}{\partial R} = (\mu / R^3) [1 + 3[I_1 (2 - 3c^2 \theta) + I_2 (1 - 3s^2 \theta)] / 2mR^2] \quad (15)$$

Por otro lado la velocidad angular correspondiente a la solución (5) (13) es

$$\begin{aligned}w_1 &= \dot{\sigma} s \theta \, c \phi \\w_2 &= \dot{\sigma} c \theta + \dot{\phi} \\w_3 &= \dot{\sigma} s \phi \, s \theta\end{aligned}$$

y las componentes del par gravitatorio

$$\begin{aligned}N_1 &= -3(\mu/R^3)(I_1 - I_2) s \theta \, c \theta \, s \phi \\N_2 &= 0 \\N_3 &= 3(\mu/R^3)(I_1 - I_2) s \theta \, c \theta \, c \phi\end{aligned} \quad (16)$$

luego las ecuaciones (2) se reducen a

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} (\dot{\sigma} s \theta \, c \phi) + \eta w_2 \dot{\sigma} s \theta \, s \phi &= N_1 / I_1 \\ \dot{\sigma} c \theta + \dot{\phi} &= w_2 = k \text{ (constante)} \\ \frac{d}{dt} (\dot{\sigma} s \phi \, s \theta) - \eta w_2 \dot{\sigma} s \theta \, c \phi &= N_3 / I_1\end{aligned}$$

y este sistema es equivalente al par de ecuaciones

$$\begin{aligned}-\dot{\sigma} \dot{\phi} + \eta w_2 \dot{\sigma} &= -3(\mu/R^3) \eta \, c \theta \\ \dot{\sigma} c \theta + \dot{\phi} &= w_2 = k\end{aligned}$$

luego

$$\dot{\phi} = \frac{(I_1 - I_2) c \theta}{\sigma I_2} [\dot{\sigma}^2 + 3\mu/R^3]$$

que es condición necesaria y suficiente para que se satisfaga el sistema (17).

Finalmente para cada par de valores de R y  $\theta$  tenemos la solución

$$\begin{aligned}\bar{R} &= (R s \sigma, 0, R c \sigma) \\ \psi &= \pi/2 \\ \dot{\phi} &= [(I_1 - I_2) c \theta / I_2 \dot{\sigma}] [\dot{\sigma}^2 + 3\mu/R^3]\end{aligned}$$

donde

$$\dot{\sigma}^2 = (\mu/R^3) \{1 + 3[I_1(2 - 3c^2\theta) + I_2(1 - 3s^2\theta)] / 2 m R^2\}$$

#### Referencias

1. V.V. BELETSKII: Motion of an Artificial Satellite about its center of mass  
Israel Programm for Scientific Translations, Jerusalem (1966)
2. G.N. DUBOSHIN: Astr. Zhur. 265-276 (1958).
3. V.T. KONDURAR: Astr. Zhur. 516-26 (1962).

## POLINOMIOS ORTOGONALES SOBRE LA CIRCUNFERENCIA UNIDAD, FORMULAS DUALES DE FRECUENCIA Y SUMACION

M.P. Alfaro García

Departamento de Teoría de Funciones. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. España.

We obtain in this paper families, both of recurrence and Christoffel-Darboux formulas of order  $p$ , from the ones already known. The process, although simple, is completely general and it is possible to use it to obtain from any of this kind of expressions a new family, we are going to call *dual* of the previous one.

En [2] se obtuvieron para  $\Pi(z)$  y  $\Pi(\frac{1}{z})$  fórmulas de recurrencia y suma-  
ción que generalizaban las habitualmente designadas con esa denominación (v.  
[1] y [3] ó [4]). A partir de ellas y por procedimiento muy simple que se jus-  
tifica posteriormente, se deducen aquí nuevas familias de relaciones de ambos  
tipos; también es éstas resultan, como caso particular, las fórmulas usuales  
de recurrencia y sumaición antes citadas.

La técnica utilizada es totalmente general y puede aplicarse a cualquier  
familia de fórmulas de recurrencia o sumaición de orden  $p$  en  $\Pi(z)$  ( $\Pi(\frac{1}{z})$ )  
para obtener otra familia de fórmulas de recurrencia o sumaición en  $\Pi(\frac{1}{z})$   
( $\Pi(z)$ ). A las relaciones que se obtienen de esta manera las llamaremos *duales*  
de las inicialmente dadas.

Utilizaremos en lo que sigue las notaciones de [2], trabajo del que este  
artículo es continuación natural.

### 1. RECURRENCIA

Se comprueba fácilmente que para  $n \in \mathbb{N}$

$$\begin{aligned} z^{-n} \hat{P}_n(z) &= \hat{K}_{-n}(z, \infty) \\ z^{-n} \hat{K}_n(z, 0) &= \hat{P}_{-n}(z) \end{aligned} \quad (1)$$

Por tanto, al dividir por  $z^n$  cada una de las fórmulas de recurrencia de  
orden  $p$  ( $p \leq n$ ) obtenidas en [2] para  $\Pi_n(z)$  y hacer uso de (1) se obtie-  
ne una nueva relación de recurrencia para  $\Pi_n(\frac{1}{z})$ .

Resultan de esta manera:

$$\left. \begin{aligned}
 \widehat{K}_{-(n-p)}(z, \infty) &= \sum_{j=0}^{p-1} \frac{\overline{\tau_{n-j}}}{\sqrt{e_{n-p}}} z^{-1} \widehat{P}_{-(n-j-1)}(z) + \sqrt{\frac{e_n}{e_{n-p}}} \widehat{K}_{-n}(z, \infty) \\
 \widehat{P}_{-n}(z) &= \sqrt{\frac{e_n}{e_{n-1}}} z^{-1} \widehat{P}_{-(n-1)}(z) + \sqrt{e_n} \widehat{P}_n(0) \widehat{K}_{-n}(z, \infty) \\
 \widehat{P}_{-(n-h)}(z) &= \sum_{j=0}^{h-1} \overline{\tau_{n-j}} \widehat{P}_{n-h}(0) z^{-1} \widehat{P}_{-(n-j-1)}(z) + \\
 &\quad + \sqrt{\frac{e_{n-h}}{e_{n-h-1}}} z^{-1} \widehat{P}_{-(n-h-1)}(z) + \sqrt{e_n} \widehat{P}_{n-h}(0) \widehat{K}_{-n}(z, \infty)
 \end{aligned} \right\} (2-I)$$

(h=0, 1, ..., p-1)

$$\left. \begin{aligned}
 z^{-1} \widehat{P}_{-(n-i-1)}(z) &= \frac{\overline{\tau_{n-i}}}{\sqrt{e_{n-p}}} \widehat{K}_{-(n-p)}(z, \infty) + \sqrt{\frac{e_{n-i}}{e_{n-i-1}}} \widehat{P}_{-(n-i)}(z) + \\
 &\quad + \sum_{j=i+1}^{p-1} \overline{\tau_{n-i}} \widehat{P}_{n-j}(0) \widehat{P}_{-(n-j)}(z) \\
 &\hspace{15em} (i=0, 1, \dots, p-2) \\
 z^{-1} \widehat{P}_{-(n-p)}(z) &= \frac{\overline{\tau_{n-p+1}}}{\sqrt{e_{n-p}}} \widehat{K}_{-(n-p)}(z, \infty) + \sqrt{\frac{e_{n-p+1}}{e_{n-p}}} \widehat{P}_{-(n-p+1)}(z) \\
 \widehat{K}_{-n}(z, \infty) &= \sqrt{\frac{e_n}{e_{n-p}}} \widehat{K}_{-(n-p)}(z, \infty) + \sqrt{e_n} \sum_{j=0}^{p-1} \widehat{P}_{n-j}(0) \widehat{P}_{-(n-j)}(z)
 \end{aligned} \right\} (2-II)$$

Las (1) permiten igualmente obtener una fórmula de recurrencia de orden  $p$  en  $\Pi_n(z)$ , al multiplicar por  $z^n$  cada una de las deducidas en [2] para elementos de  $\Pi_n(\frac{1}{z})$ . Por consiguiente, son válidas en  $\Pi_n(z)$  las relaciones:

$$\left. \begin{aligned}
 \widehat{K}_{n-p}(z, 0) &= \sum_{j=0}^{p-1} \frac{\overline{\tau_{n-j}}}{\sqrt{e_{n-p}}} z \widehat{P}_{n-j-1}(z) + \sqrt{\frac{e_n}{e_{n-p}}} \widehat{K}_n(z, 0) \\
 \widehat{P}_n(z) &= \sqrt{\frac{e_n}{e_{n-1}}} z \widehat{P}_{n-1}(z) + \sqrt{e_n} \widehat{P}_n(0) \widehat{K}_n(z, 0) \\
 \widehat{P}_{n-h}(z) &= \sum_{j=0}^{h-1} \overline{\tau_{n-j}} \widehat{P}_{n-h}(0) z \widehat{P}_{n-j-1}(z) + \\
 &\quad + \sqrt{\frac{e_{n-h}}{e_{n-h-1}}} z \widehat{P}_{n-h-1}(z) + \sqrt{e_n} \widehat{P}_{n-h}(0) \widehat{K}_n(z, 0)
 \end{aligned} \right\} (3.I)$$

(h=0, 1, ..., p-1)

$$\left. \begin{aligned}
 z^{\hat{p}}_{n-i-1}(z) &= \frac{\tau_{n-i}}{\sqrt{e_{n-p}}} \hat{K}_{n-p}(z, 0) + \sqrt{\frac{e_{n-i}}{e_{n-i-1}}} \hat{P}_{n-i}(z) + \\
 &+ \sum_{j=i+1}^{p-1} \tau_{n-i} \overline{\hat{P}_{n-j}(0)} \hat{P}_{n-j}(z) \\
 &\qquad\qquad\qquad i=0, 1, \dots, p-2 \\
 z^{\hat{p}}_{n-p}(z) &= \frac{\tau_{n-p+1}}{\sqrt{e_{n-p}}} \hat{K}_{n-p}(z, 0) + \sqrt{\frac{e_{n-p+1}}{e_{n-p}}} \hat{P}_{n-p+1}(z) \\
 \hat{K}_n(z, 0) &= \sqrt{\frac{e_n}{e_{n-p}}} \hat{K}_{n-p}(z, 0) + \sqrt{e_n} \sum_{j=0}^{p-1} \overline{\hat{P}_{n-j}(0)} \hat{P}_{n-j}(z)
 \end{aligned} \right\} (3. II)$$

En el caso particular  $p = 1$ , resultan las 4 fórmulas ordinarias de recurrencia en  $\Pi_n(\frac{1}{z})$  y  $\Pi_n(z)$  respectivamente.

Esta situación admite una interpretación sencilla. Se comprueba fácilmente que, en el primer caso, el hecho de dividir por  $z^n$  supone pasar de las descomposiciones de  $\Pi_n(z)$

$$\Pi_n(z) = \left\langle \begin{aligned}
 &z^p \Pi_{n-p}(z) \oplus L[\{z^j \hat{K}_{n-j}(z, 0)\}_{j=0}^{p-1}] \\
 &\Pi_{n-1}(z) \oplus L[\hat{P}_n(z)]
 \end{aligned} \right.$$

punto de partida en [2] para la obtención de las fórmulas de recurrencia de orden  $p$ , a las descomposiciones de  $\Pi_n(\frac{1}{z})$

$$\Pi_n(\frac{1}{z}) = \left\langle \begin{aligned}
 &\Pi_{n-p}(\frac{1}{z}) \oplus L[\{\hat{P}_{-(n-j)}(z)\}_{j=0}^{p-1}] \\
 &\frac{1}{z} \Pi_{n-1}(\frac{1}{z}) \oplus L[\hat{K}_{-n}(z, \infty)]
 \end{aligned} \right.$$

y en definitiva, trabajar en este espacio con la base

$$B_{-p}^{(n)}: (\{z^{-n-p-j} \hat{K}_{-j}(z, \infty)\}_{j=0}^{n-p}; \{\hat{P}_{-(n-j)}(z)\}_{j=0}^{p-1})$$

como se hacía en [2] con la allí utilizada  $B_{-p}^{(n)}$ .

Análogamente, en el segundo caso, al multiplicar por  $z^n$ , de las descomposiciones de  $\Pi_n(\frac{1}{z})$

$$\Pi_n(\frac{1}{z}) = \left\langle \begin{aligned}
 &\frac{1}{z^p} \Pi_{n-p}(\frac{1}{z}) \oplus L[\{z^{-j} \hat{K}_{-(n-j)}(z, \infty)\}_{j=0}^{p-1}] \\
 &\Pi_{n-1}(\frac{1}{z}) \oplus L[\hat{P}_{-n}(z)]
 \end{aligned} \right.$$

se pasa a las de  $\Pi_n(z)$ :

$$\Pi_n(z) = \left\langle \begin{aligned}
 &\Pi_{n-p}(z) \oplus L[\{\hat{P}_{n-j}(z)\}_{j=0}^{p-1}] \\
 &z \Pi_{n-1}(z) \oplus L[\hat{K}_n(z, 0)]
 \end{aligned} \right. (5)$$

y las relaciones obtenidas son el resultado de trabajar en [2] con la base

$$B_p^{(n)} : \{z^{n-p-j} \hat{K}_j(z,0)\}_{j=0}^{n-p} ; \{\hat{P}_{n-j}(z)\}_{j=0}^{p-1}$$

en el lugar de la  $B_p^{(n)}$ .

Si  $p = 1$ ,  $B_1^{(n)}$  y  $B_1^{\prime(n)}$  son bases ortonormales distintas de  $\Pi_n(z)$ , pero ambas dan lugar al mismo par de bases en el subespacio  $[z \Pi_{n-1}(z)]^1_n$  (v. [2]); ello justifica que también de estas fórmulas duales aparezcan las fórmulas de recurrencia ordinarias, al hacer  $p = 1$ . La situación es la misma por lo que se refiere a  $B_{-1}^{(n)}$  y  $B_{-1}^{\prime(n)}$ .

NOTA. Las nuevas bases citadas  $B_p^{(n)}$  y  $B_{-p}^{\prime(n)}$  resultan ser respectivamente  $[B_p^{(n)}]_*^{*n}$  y  $[B_{-p}^{\prime(n)}]_*^{*n}$  (v. [1]).

## 2. SUMACION

En [2] se obtenía la expresión

$$K_n(z,y) = \sum_{j=0}^n \bar{y}^{-j} \overline{\hat{K}_{n-j}(y,0)} z^j \hat{K}_{n-j}(z,0)$$

que puede también escribirse en la forma:

$$\frac{K_n(z,y)}{z^n \bar{y}^n} = \sum_{h=0}^n \overline{\hat{P}_{-h}(y)} \hat{P}_{-h}(z) = K_{-n}(z,y) \quad (6)$$

Esta relación permite obtener de cada fórmula de sumación de  $\Pi_n(z)$  una fórmula de sumación en  $\Pi_n(\frac{1}{z})$  y recíprocamente, con interpretación análoga a la antes dada. Resultan así las fórmulas de sumación duales de las obtenidas en [2].

Para  $\Pi_n(z)$  :

$$K_{n-p}(z,y) = \frac{- \sum_{h=n-p+1}^n z^{n-h} \bar{y}^{n-h} \overline{\hat{K}_h(z,0)} \overline{\hat{K}_h(y,0)} + \sum_{j=0}^{p-1} \overline{\hat{P}_{n-j}(y)} \hat{P}_{n-j}(z)}{z^p \bar{y}^{p-1}}$$

$$K_n(z,y) = \frac{- \sum_{h=n-p+1}^n z^{n-h} \bar{y}^{n-h} \overline{\hat{K}_h(y,0)} \hat{K}_h(z,0) + z^p \bar{y}^p \sum_{j=0}^{p-1} \overline{\hat{P}_{n-j}(y)} \hat{P}_{n-j}(z)}{z^p \bar{y}^{p-1}}$$

$$K_{n-p}(z,y) = \bar{y}^n \frac{\sum_{i=n-2p+1}^{n-p} C_i^{(-p)} z^{n-p-i} \overline{\hat{K}_i(z,0)} + \sum_{j=0}^{p-1} D_j^{(-p)} \overline{\hat{P}_{n-j}(z)}}{1 - z^p \bar{y}^p}$$

$$K_{n-p}(z,y) = z^n \frac{\sum_{i=n-2p+1}^{n-p} C_i^{(-p)} \bar{y}^{n-p-i} \overline{\hat{K}_i(y,0)} + \sum_{j=0}^{p-1} D_j^{(-p)} \overline{\hat{P}_{n-j}(y)}}{1 - z^p \bar{y}^p}$$

donde

$$C_i^{(-p)} = (\bar{y}^{-p} z^{-p-1}) K_{-(n-p)}(z, y) \circ z^{-p} \hat{P}_{-i}(z)$$

$$i = n-2p+1, n-2p+2, \dots, n.$$

$$D_j^{(-p)} = (\bar{y}^{-p} z^{-p-1}) K_{-(n-p)}(z, y) \circ z^{-j} \hat{K}_{-(n-j)}(z, \infty)$$

$$j = 0, 1, \dots, n-1$$

y con la notación  $\overline{D_i^{(-p)}}$ ,  $\overline{D_j^{(-p)}}$  se indica sustitución de  $y$  por  $z$  y conjugación de coeficientes.

Para  $\Pi_n(\frac{1}{z})$ :

$$K_{-(n-p)}(z, y) = \frac{- \sum_{h=n-p+1}^n z^{-(n-h)} \bar{y}^{-(n-h)} \overline{\hat{K}_{-h}(y, \infty)} \hat{K}_{-h}(z, \infty) + \sum_{j=0}^{p-1} \overline{\hat{P}_{-(n-j)}(y)} \hat{P}_{-(n-j)}(z)}{\bar{y}^{-p} z^{-p-1}}$$

$$K_{-n}(z, y) = \frac{- \sum_{h=n-p+1}^n z^{-(n-h)} \bar{y}^{-(n-h)} \overline{\hat{K}_{-h}(y, \infty)} \hat{K}_{-h}(z, \infty) + z^{-p} \bar{y}^{-p} \sum_{j=0}^{p-1} \overline{\hat{P}_{-(n-j)}(y)} \hat{P}_{n-j}(z)}{\bar{y}^{-p} z^{-p-1}}$$

$$K_{-(n-p)}(z, y) = \bar{y}^{-n} \frac{\sum_{i=n-2p+1}^{n-p} C_i^{(p)} z^{-(n-p-i)} \overline{\hat{K}_{-i}(z, \infty)} + \sum_{j=0}^{p-1} D_j^{(p)} \hat{P}_{-(n-j)}(z)}{1 - z^{-p} \bar{y}^{-p}}$$

$$K_{-(n-p)}(z, y) = z^{-n} \frac{\sum_{i=n-2p+1}^{n-p} C_i^{(p)} \bar{y}^{-(n-p-i)} \overline{\hat{K}_{-i}(y, \infty)} + \sum_{j=0}^{p-1} D_j^{(p)} \hat{P}_{-(n-j)}(y)}{1 - z^{-p} \bar{y}^{-p}}$$

donde

$$C_i^{(p)} = (\bar{y}^p z^p - 1) K_{n-p}(z, y) \circ z^p \hat{P}_i(z)$$

$$i = n-2p+1, n-2p+2, \dots, n-p$$

$$D_j^{(p)} = (\bar{y}^p z^p - 1) K_{n-p}(z, y) \circ z^j \hat{K}_{n-j}(z, 0)$$

$$j = 0, 1, \dots, p-1$$

y se emplea la notación  $\overline{C_i^{(p)}}$ ,  $\overline{D_j^{(p)}}$  en el sentido que se ha precisado anteriormente.

Para  $p = 1$  se tienen también ahora, las fórmulas de sumación ordinarias en  $\Pi_n(z)$  y  $\Pi_n(\frac{1}{z})$ .

#### BIBLIOGRAFIA

1. M. ALFARO: "Teoría paramétrica de polinomios ortogonales sobre la circunferencia unidad". Rev. Acad. Ci. Zaragoza (2), 29 (1974), pp. 5-79.
2. M.P. ALFARO: "Fórmulas de recurrencia y sumación de orden  $p$  para polinomios ortogonales sobre la circunferencia unidad", Pendiente de publicación.

3. G. FREUD: "Orthogonal polynomials" Pergamon Press. Londres, (1971).

4. Y. A.L. GERONIMUS: "Orthogonal polynomials" Consultants Bureau. Nueva York, (1961).

CONSERVACION DE CONVERGENCIAS POR PROYECCION SOBRE EL ESPACIO LIMITE

M<sup>a</sup> Carmen de las Obras-L. y Nasarre

Departamento de Matemáticas. Facultad de Ciencias. Universidad de Oviedo. España.

Let  $\mathcal{H}$  be a real separable Hilbert space. The convergences defined for sequences of closed linear subspaces, are preserved by projection on the limit space.

The same result is obtained by the action of a bounded operator with bounded inverse.

Se considera el espacio de Hilbert separable real,  $H$ . Designemos con  $G(H)$  la geometría de los subespacios lineales de  $H$ , con  $S = \{E^{(n)} \mid n \in \mathbb{N}\}$  una sucesión en  $G(H)$  y con  $[ ]$  la envoltura lineal cerrada.

Demostraremos que dada una sucesión  $S$  convergente a un subespacio  $E$ , la sucesión de las proyecciones de  $S$  sobre  $E$  converge del mismo modo a  $E$ . Para ello empezaremos por recordar las distintas definiciones de convergencias (1) y (3) en  $G(H)$ .

Definición. Dada una sucesión  $S = \{E^{(n)} \mid n \in \mathbb{N}\}$  se dice que:

$$\begin{aligned}
 E^{(n)} \xrightarrow{\text{--}} E &\Leftrightarrow \begin{cases} \text{i) Si } x_{h_n} \in E^{(h_n)} \wedge x_{h_n} \xrightarrow{\text{--}} x \Rightarrow x \in E \\ \text{ii) } \forall x \in E, \text{ existe } x_n \in E^{(n)} \text{ tal que } x_n \xrightarrow{\text{--}} x \end{cases} \\
 E^{(n)} \xrightarrow{\text{--}} E &\Leftrightarrow \begin{cases} \text{i) Si } x_{h_n} \in E^{(h_n)} \wedge x_{h_n} \xrightarrow{\text{--}} x \Rightarrow x \in E \\ \text{ii) } \forall x \in E, \text{ existe } x_n \in E^{(n)} \text{ tal que } x_n \xrightarrow{\text{--}} x \end{cases} \\
 E^{(n)} \xrightarrow{\text{--a}} E &\Leftrightarrow \underline{1_S} E^{(h_n)} = E \quad \forall (h_n) \subset (n) \\
 E^{(n)} \xrightarrow{\text{--b}} E &\Leftrightarrow [\underline{1_S} E^{(h_n)}] = E \quad \forall (h_n) \subset (n)
 \end{aligned}$$

Teorema. Si la sucesión  $\{E^{(n)} \mid n \in \mathbb{N}\}$  tiene por límite  $E$  para cualquiera de las convergencias anteriores, la sucesión  $\{P_E E^{(n)} \mid n \in \mathbb{N}\}$  converge de igual modo a  $E$ .

Demostración

1.- Sea  $E^{(n)} \xrightarrow{d} E$  y veamos que  $P_E E^{(n)} \xrightarrow{d} E$ , y para esto que se verifica:  
i) Si  $x_{h_n} \in P_E E^{(h_n)}$  tal que  $x_{h_n} \xrightarrow{d} x$ , como  $E$  es cerrado (2),  $x$  pertenece a  $E$ .  
ii) Partimos de un vector  $x$  de  $E$ , sabemos que existe una sucesión  $\{x_n\}$  con  $x_n$  perteneciente a  $E^{(n)}$  tal que  $\{x_n\}$  converge débilmente a  $x$ . Descomponemos esta sucesión según  $E$  y  $E^\perp$   $x_n = y_n + z_n$   $y_n \in E$ ,  $z_n \in E^\perp$  y al ser las sucesiones  $\{y_n\}$  y  $\{z_n\}$  doblemente acotadas y  $E$ ,  $E^\perp$  cerrados, existen sucesiones parciales  $\{y_{h_n}\}$ ,  $\{z_{h_n}\}$  convergentes a  $y \in E$ , y  $z \in E^\perp$  respectivamente. Por otra parte  $x = y + z$  luego necesariamente  $z = 0$  y la sucesión  $\{y_n\}$  proyección de  $\{x_n\}$  sobre  $E$  converge débilmente a  $x$ .

2.- Sea  $E^{(n)} \xrightarrow{f} E$  probaremos que  $P_E E^{(n)} \xrightarrow{f} E$ .  
i) Si  $x_{h_n} \in P_E E^{(h_n)}$  y  $x_{h_n}$  converge fuertemente a  $x$  razonando como en 1,  $x \in E$ .  
ii) Sea  $x \in E$ . Existe una sucesión  $\{x_n\}$  con  $x_n$  perteneciente a  $E^{(n)}$  que converge fuertemente a  $x$ . Proyectando la sucesión  $\{E^{(n)}\}$  sobre  $E$  y  $E^\perp$ , obtenemos  $x_n = y_n + z_n$  con  $y_n \in E$ ,  $z_n \in E^\perp$ , las sucesiones  $\{y_n\}$ ,  $\{z_n\}$  d.a. y existen por tanto subsucesiones  $\{y_{h_n}\}$   $\{z_{h_n}\}$  convergentes a  $y \in E$  y a  $z \in E^\perp$  respectivamente. Como  $x_n$  converge fuertemente a  $x$ , en particular converge débilmente luego  $x = y + z$  y  $z$  es el vector nulo. Por tanto  $\{y_n\}$  converge fuertemente a  $x$ .

3.- Consideremos  $E^{(n)} \xrightarrow{a} E$ , entonces se verificará  $P_E E^{(n)} \xrightarrow{a} E$ . Tendremos que demostrar que  $\underline{ls} P_E E^{(h_n)} = E \ \forall (h_n) \subset (n)$ . Sea un vector  $x$  del límite superior débil de la sucesión  $\{P_E E^{(h_n)}\}$ , existirá una subsucesión  $\{x_{k_n}\}$  de  $\{x_{h_n}\}$  tal que  $x_{k_n} \xrightarrow{d} x$  con  $x \in E$ , luego  $\underline{ls} P_E E^{(h_n)} \subset E$ . Recíprocamente si  $x$  es un vector de  $E$ , existe una sucesión  $\{x_{h_n}\}$ ,  $x_{h_n} \in E^{(h_n)}$  tal que  $x_{h_n} \xrightarrow{d} x$ . Procediendo como en el caso 1, existe una sucesión  $\{y_{k_n}\}$ , con  $y_{k_n} \in P_E E^{(k_n)}$  junto con  $y_{k_n} \xrightarrow{d} y$ , por consiguiente  $x \in \underline{ls} P_E E^{(h_n)}$  y  $E = \underline{ls} P_E E^{(h_n)} \ \forall (h_n) \subset (n)$ .

4.- Finalmente sea  $E^{(n)} \xrightarrow{b} E$ , igualmente se tendrá  $P_E E^{(n)} \xrightarrow{b} E$ . En efecto, tenemos que ver que  $[\underline{ls} P_E E^{(h_n)}] = E \ \forall (h_n) \subset (n)$ . Evidentemente se verifica el contenido  $\underline{ls} P_E E^{(h_n)} \subset E$ , por ser  $E$  subespacio lineal cerrado. Sea  $x \in E$  y a su vez perpendicular al  $\underline{ls} P_E E^{(h_n)}$  y  $r$  el rayo  $\omega(x)$  siendo  $\omega$  la aplicación canónica de  $H=0$  sobre  $P(H)$ . Sabemos por (1) que  $E^{(n)\perp} \xrightarrow{d} E^\perp$  y como  $r \subset E$ , existe un cono de eje  $r$  y amplitud  $\theta$ ,  $0 < \theta < \pi/2$ , que corta a casi todo  $E^{(n)}$ . Sea  $r_{h_n} \in C(r, \theta) \cap E^{(h_n)}$  por la compacidad débil del cono, existe una subsucesión  $\{r_{k_n}\} \subset \{r_{h_n}\}$  tal que  $r_{k_n} \xrightarrow{d} s$  y  $s \in C(r, \theta)$ . Entonces el ángulo  $\alpha(r, s) \leq \theta$  junto con  $s \in \underline{ls} E^{(h_n)} \subset E$ . Tomando representantes  $y_{h_n} \in r_{h_n}$  y  $s$  se tiene  $y_{h_n} \xrightarrow{d} y$ , y proyectando sobre  $E$   $x_{h_n} = P_E y_{h_n} \xrightarrow{d} P_E y = y$  luego  $y \in \underline{ls} P_E E^{(h_n)}$  y de aquí que  $\alpha(r, s) = \pi/2$ , absurdo.  $\square$

Corolario. Si  $\{E^{(n)}\}$  converge fuerte y débilmente a  $E$  sus proyecciones sobre  $E$  convergen fuerte y débilmente a  $E$  y las proyecciones de sus ortogonales sobre  $E^\perp$  lo hacen a  $E^\perp$ .

Si consideramos proyecciones sobre otro espacio, ya no se puede asegurar la conservación de las convergencias debido a que en la condición i) de la convergencia débil, si  $x_{h_n} \in P_F E^{(h_n)}$  y la sucesión  $\{x_{h_n}\}$  converge débilmente a  $x$ , la sucesión  $\{y_{h_n}\}$  tal que  $y_{h_n} \in E^{(h_n)}$  y  $P_F y_{h_n} = x_{h_n}$ , puede no ser acotada y dicha sucesión no convergente. Análogamente para la convergencia fuerte y las otras  $\xrightarrow{a}$ ,  $\xrightarrow{b}$ . Ahora bien si se define la sucesión  $\{M^{(n)} \mid n \in \mathbb{N}\}$  tal que  $M^{(n)} = \{x_n \in E^{(n)} \text{ tales que } \omega(x_n) \text{ tiene un único rayo de acumulación débil}\}$  entonces  $P_F M^{(n)} \xrightarrow{a} P_F E$ , y lo mismo con las otras convergencias.

Dando un paso mas, si  $A$  es un operador acotado con inverso tambien acotado, las convergencias anteriores se conservan mediante el operador  $A$ .

1.-  $E^{(n)} \xrightarrow{a} E \Leftrightarrow A(E^{(n)}) \xrightarrow{a} A(E)$ . Probaremos que se verifican las condiciones i) y ii). Sea  $y_{h_n} \in A(E^{(h_n)})$  convergente a  $y$ . Por ser  $A^{-1}$  acotado es continuo respecto a la convergencia débil de rayos, luego  $A^{-1}(y_{h_n}) \xrightarrow{a} A^{-1}(y)$ , pero  $A^{-1}(y_{h_n})$  pertenece a  $E^{(h_n)}$  entonces  $A^{-1}(y) \in E$  y por consiguiente  $y \in A(E)$ . Para la otra condición, si  $y \in A(E)$ , existe un vector  $x$  de  $E$  tal que  $y = A(x)$  y una sucesión  $\{x_n\}$ ,  $x_n \in E^{(n)}$  débilmente convergente a  $x$ . Aplicando el operador  $A$ ,  $A(x_n) \xrightarrow{a} A(x) = y$ , siendo  $A(x_n) \in A(E^{(n)})$ . Por consiguiente podemos afirmar que  $A(E^{(n)}) \xrightarrow{a} A(E)$ . Para el recíproco, basta aplicar el resultado obtenido a la convergencia  $A(E^{(n)}) \xrightarrow{a} A(E)$ .

2.- De modo análogo se prueba la equivalencia anterior para la convergencia fuerte y la  $\xrightarrow{a}$  convergencia. Para la  $\xrightarrow{b}$  convergencia basta tener en cuenta la equivalencia  $E^{(n)} \xrightarrow{b} E$  y  $E^{(n)\perp} \xrightarrow{b} E^\perp$ .

Quiero expresar mi agradecimiento al Prof. A. Plans, por su orientación y continuo apoyo.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1.- OBRAS M. C.  $L$  y  $L^*$ -convergencias en  $G(H)$ . Rev. Mat. Hisp.-Amer. (en prensa)
- 2.- OBRAS M. C. Convergencias en  $G(H)$ . Rev. Mat. Hisp.-Amer. (en prensa)
- 3.- PLANS A. Propiedades angulares de la convergencia en el espacio de Hilbert Rev. Mat. Hisp.-Amer. 21, 100-109 (1961).

## AJUSTE DE UNA CURVA EXPERIMENTAL DE RELAJACION A UNA SUMA DE FUNCIONES EXPONENCIALES

E. Bernabeu y J. Pelayo

Física Fundamental, Cátedra de Óptica. Universidad de Zaragoza. España.

A method is presented to analyse experimental decay curves which are superpositions of a given number of exponential functions. The estimation of the different time constants is the result of a two-step calculation: a) obtention of the eigenvector with the lowest eigenvalue corresponding to a matrix formed with experimental data, b) resolution of an algebraic equation with coefficients given by the eigenvector components. Advantages and limitations of the method are discussed in comparison with other methods previously reported.

### INTRODUCCION

Una combinación lineal de funciones exponenciales expresa la evolución temporal de procesos de relajación de naturaleza muy diversa: procesos de desintegración radiactiva, desexcitación de sistemas atómicos, fluorescencia de muestras cristalinas, cinética de reacciones químicas, etc. La medida en función del tiempo de una magnitud representativa de la experiencia proporciona una curva experimental constituida por la señal propiamente dicha más el ruido aleatorio asociado al proceso de medida. El ajuste de esta curva experimental "ruidosa" a una curva teórica, suma de funciones exponenciales, constituye pues una etapa necesaria en el análisis de numerosos experimentos, del tipo de los citados (1,2).

La complejidad de la técnica de ajuste requerida es consecuencia de la propia naturaleza de la curva teórica, que impide reducir el problema, mediante una transformación matemática sencilla, a una simple regresión lineal.

En este trabajo presentamos un método general de ajuste de una curva experimental, dada por los valores de la ordenada correspondientes a valores precisos equidistantes de la abscisa, a una combinación lineal de un número preestablecido de funciones exponenciales. Se asume que el ruido aleatorio que se superpone a la señal presenta una distribución normal de media nula y desviación típica idéntica en cada uno de los puntos de la curva experimental.

Los valores estimados de las constantes de tiempo de las distintas exponenciales se obtienen mediante la resolución de una ecuación algebraica establecida en base a un resultado preliminar tomado en esencia de la referencia (3). La estimación de las amplitudes se efectúa posteriormente mediante una técnica convencional de mínimos cuadrados (4).

El problema concreto que ha suscitado el presente trabajo es el análisis de los transitorios de relajación de una muestra de vapor de cesio, después de su orientación mediante bombeo óptico. El transitorio corresponde concretamente a la evolución temporal de la intensidad absorbida por la muestra de un haz de luz con un estado de polarización adecuado. En este caso concreto, el cociente señal-ruido (ruido originado fundamentalmente en el detector de luz), correspondiente a una única medida del transitorio de relajación, es del orden de la unidad. Promediando un número suficientemente elevado de medidas se obtiene finalmente una curva experimental con un cociente señal-ruido del orden de cien, a la que se aplica la técnica de ajuste objeto de este trabajo.

En la exposición que sigue del método de ajuste, planteado de un modo general, utilizaremos no obstante la terminología adecuada al caso práctico habitual, en el que la variable independiente es el tiempo.

#### DEMOSTRACION DE UN RESULTADO PRELIMINAR

Consideremos la función  $f(x)$  combinación lineal de  $N$  funciones exponenciales

$$f(x) = \sum_{j=1}^N a_j \exp(\gamma_j x). \quad [1]$$

Entre los valores que toma esta función para  $n$  valores equidistantes de la abscisa

$$x_i = x_0 + ih; \quad i = 1, \dots, n, \quad [2]$$

tomemos, a partir de uno dado  $f(x_\ell)$ , los  $N+1$  correspondientes a valores de la abscisa también equidistantes pero con mayor espaciamento entre sí. Los denotaremos por

$$f_K^\ell = f(x_\ell + Kh'), \quad K = 0, \dots, N; \quad [3]$$

con

$$h' = mh, \quad m \text{ entero}. \quad [4]$$

Si introducimos también las notaciones

$$a_j^\ell = a_j \exp(\gamma_j x_\ell), \quad [5]$$

$$N_j = \exp(\gamma_j h'), \quad j = 1, \dots, N, \quad [6]$$

podemos escribir las N primeras igualdades dadas por [3] en la siguiente forma matricial

$$\begin{pmatrix} f_0^\ell \\ f_1^\ell \\ \cdot \\ \cdot \\ f_{N-1}^\ell \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ U_1 & U_2 & & U_N \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ (U_1)^{N-1} & (U_2)^{N-1} & & (U_N)^{N-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1^\ell \\ a_2^\ell \\ \cdot \\ \cdot \\ a_N^\ell \end{pmatrix}. \quad [7]$$

Nuestro propósito es eliminar entre las N+1 igualdades dadas por [3] las N magnitudes  $a_j^\ell$  dependientes de las amplitudes  $a_j$  de las exponenciales, a fin de obtener una ecuación que relacione los valores  $f_k^\ell$  de la función  $f(x)$  con las magnitudes  $U_j$  que dependen unicamente de las constantes de tiempo de las distintas exponenciales. Para ello, despejemos del sistema de ecuaciones definido por [7] los respectivos valores de  $a_j^\ell$

$$a_j^\ell = d_j^\ell / d, \quad [8]$$

con

$$d_j^\ell = \begin{vmatrix} 1 & \dots & 1 & f_0^\ell & 1 & \dots & 1 \\ U_1 & \dots & U_{j-1} & f_1^\ell & U_{j+1} & \dots & U_N \\ \cdot & & \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ (U_1)^{N-1} & \dots & (U_{j-1})^{N-1} & f_{N-1}^\ell & (U_{j+1})^{N-1} & \dots & (U_N)^{N-1} \end{vmatrix}$$

y

$$d = \begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ U_1 & U_2 & \dots & U_N \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ (U_1)^{N-1} & (U_2)^{N-1} & \dots & (U_N)^{N-1} \end{vmatrix}$$

Finalmente, si sustituimos los valores de  $a_j^\ell$ , dados por [8], en la última de las igualdades dadas por [3] obtenemos la ecuación

$$\left[ df_N^\ell - \sum_{j=1}^N d_j^\ell (U_j)^N \right] / d = 0,$$

que, a su vez, se puede escribir en la forma

$$\begin{vmatrix} f_0^\ell & 1 & \dots & 1 \\ f_1^\ell & U_1 & \dots & U_N \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ f_N^\ell & (U_1)^N & \dots & (U_N)^N \end{vmatrix} \cdot d^{-1} = 0,$$

como se puede comprobar sin más que desarrollar el determinante por los elementos de la última fila. Si, por el contrario, desarrollamos el determinante por los elementos de la primera columna, obtenemos una ecuación equivalente que denotaremos por

$$\sum_{j=0}^N S_j f_j^\ell = 0, \quad [9]$$

en la que los coeficientes  $S_j$  (nótese que  $S_N = 1$ ) dependen únicamente, a través de las magnitudes  $U_j$ , de las constantes de tiempo  $\gamma_j$  de las exponenciales que componen  $f(x)$ .

Pues bien, el resultado que buscábamos se puede enunciar del modo siguiente:

"La ecuación algebraica de grado  $N$ , en la incógnita  $U$ ,

$$\sum_{j=0}^N S_j (U)^j = 0, \quad [10]$$

con coeficientes  $S_j$  que verifican, para cualquier valor de  $\ell$ , la ecuación [9], tiene por soluciones las magnitudes  $U_j = \exp p(\gamma_j h')$ ,  $j = 1, \dots, N$ .

La comprobación de este resultado es inmediata teniendo en cuenta que, por la definición de los coeficientes  $S_j$ , la ecuación [10] se puede escribir en la forma

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ U & U_1 & \dots & U_N \\ \cdot & \cdot & & \\ \cdot & \cdot & & \\ (U)^N & (U_1)^N & \dots & (U_N)^N \end{vmatrix} d^{-1} = 0$$

#### ESTIMACION DE LAS CONSTANTES DE TIEMPO

A partir del resultado anterior, podemos abordar el problema de la estimación de las constantes de tiempo de una curva experimental  $y(x)$  que suponemos se ajusta a una combinación lineal de funciones exponenciales como la expresada por la ecuación [1].

La curva  $y(x)$  vendrá dada por el valor de la ordenada  $y(x_i)$  correspondiente a cada uno de los  $n$  valores equidistantes de la abscisa  $x_i$ , dados por [2]. Supondremos que los diferentes valores  $y(x_i)$  forman un conjunto de variables aleatorias independientes con medias respectivas  $f(x_i)$  y varianzas  $\sigma^2$ , independiente de  $i$ .

Según el resultado mostrado en el apartado anterior, la estimación de las constantes de tiempo  $\gamma_j$  se reduce a la de los coeficientes  $S_j$ , caracterizados por la ecuación [9]. Con los valores estimados para estos coeficientes, podemos construir la ecuación [10] cuyas soluciones se relacionan inmediatamente con los valores buscados  $\gamma_j$ .

La estimación de los coeficientes  $S_j$  se puede llevar a cabo aplicando el método de mínimos cuadrados (4) a las variables

$$Z_\ell(S_0, \dots, S_N) = \sum_{j=0}^N S_j y_j^\ell, \quad [11]$$

con (véase [3], [4])

$$y_j^\ell = y(x_\ell + j h').$$

Cada una de las variables  $Z_\ell$  presentará valores aleatorios, con una distribución normal de varianzas  $\sigma^2 \sum_j (S_j)^2$  en torno a un valor medio que, de acuerdo con [9], será nulo cuando  $S_j = S_j$ ,  $j = 0, \dots, N$ .

Por tanto, los valores estimados para los coeficientes  $S_j$ , que denotaremos por  $\tilde{S}_j$ , coincidirán con aquellos de  $S_j$  tales que minimicen la expresión

$$E(\tilde{S}_0, \dots, \tilde{S}_N) = \frac{\sum_{\ell} (Z_\ell)^2}{\sigma^2 \sum_j (S_j)^2}, \quad [12]$$

en la que el sumatorio en  $\ell$  se extiende a todos los valores de dicho índice que conduzcan a una  $Z_\ell$  independiente. En particular, puede tomarse  $m$ , en la expresión [4], tal que

$$\frac{n}{N+1} - 1 < m \leq \frac{n}{N+1},$$

con lo que el número de sumandos en el numerador de [12] sería justamente igual a  $m$ , asegurando la independencia de las variables  $Z_\ell$ , así como el uso del máximo número de datos.

Teniendo en cuenta la definición [11] de las variables  $Z_\ell$ , la expresión [12] puede escribirse en la forma

$$E(\tilde{S}_0, \dots, \tilde{S}_N) = \frac{\sum_j \tilde{S}_j H_{jj} \tilde{S}_j}{\sigma^2 \sum_j (\tilde{S}_j)^2},$$

con

$$H_{jj} = \sum_k y_j^k y_j^k, \quad [13]$$

Por el teorema de Ritz (5),  $E(\hat{S}_0, \dots, \hat{S}_N)$  es mínimo para valores de  $\hat{S}_j$  tales que sean proporcionales a las componentes del vector propio correspondiente al menor valor propio de la matriz definida por los elementos  $H_{jj}$ . La diagonalización de esta matriz constituye, pues, un método apropiado para la estimación de los coeficientes  $S_j$ ; el menor valor propio representa además una medida de la calidad de estimación.

Así pues, el procedimiento a seguir en la práctica para la estimación de las constantes de tiempo  $\gamma_j$  puede resumirse del siguiente modo: a) construcción, a partir de los puntos de la curva experimental, de los elementos de matriz (obviamente simétricos)  $H_{jj}$ , de acuerdo con la expresión [13]; b) obtención del vector propio  $(\bar{S}_0, \dots, \bar{S}_N)$  correspondiente al menor valor propio de la matriz de elementos  $H_{jj}$ ; c) resolución de la ecuación algebraica de grado  $N$ ,  $\sum_{j=0}^N \bar{S}_j (U)^j = 0$ , en la incógnita  $U$ . Las soluciones  $\bar{U}_j$  de esta ecuación se relacionan con las constantes de tiempo estimadas  $\bar{\gamma}_j$  por medio de  $\bar{U}_j = \exp(\bar{\gamma}_j h')$ , (véase [6]).

#### ESTIMACION DE LAS AMPLITUDES

A partir de los valores estimados de las constantes de tiempo  $\bar{\gamma}_j$ , obtenidos según el método que se acaba de exponer (o bien, a partir de valores de las constantes de tiempo preestablecidos de cualquier otro modo) podemos proceder a la estimación independiente de las amplitudes  $a_j$ . Para ello, aplicaremos el método de mínimos cuadrados al conjunto de variables

$$v(\hat{a}_1, \dots, \hat{a}_N) = \sum_{j=1}^N \hat{a}_j \exp[\bar{\gamma}_j(x_0 + ih)] - y_i,$$

que supondremos se pueden considerar variables aleatorias independientes con varianza  $\sigma^2$ , independiente de  $i$ , y media nula para  $\hat{a}_j = a_j$ ,  $j = 1, \dots, N$ . En consecuencia, los valores estimados de las amplitudes  $\hat{a}_j$  serán aquellos que minimicen la expresión

$$\sigma^2 E(\hat{a}_1, \dots, \hat{a}_N) = \sum_{i=1}^N [v_i(\hat{a}_1, \dots, \hat{a}_N)]^2.$$

Las condiciones de minimización  $\partial E / \partial \hat{a}_j = 0$ ,  $j = 1, \dots, N$  conducen al sistema de ecuaciones

$$\sum_j c_{jj} \hat{a}_j = c_j, \quad j = 1, \dots, N \quad [14]$$

con

$$c_{jj} = \sum_{i=1}^n \exp \left[ (\bar{\gamma}_j + \bar{\gamma}_{j,i})(x_0 + ih) \right]$$

$$c_j = \sum_{i=1}^n y_i \exp \left[ \bar{\gamma}_j (x_0 + ih) \right].$$

La resolución del sistema de ecuaciones [14] conduce a los valores estimados  $\bar{a}_j$  para las amplitudes. La desviación cuadrática total entre curva experimental y ajuste resulta finalmente

$$\sigma^2_E = \sum_{i=1}^N (y_i)^2 - \sum_{j=1}^N \bar{a}_j c_j.$$

#### DISCUSION

Las características del método de ajuste que se expone en este trabajo permiten superar las limitaciones inherentes a otro método utilizado anteriormente por nosotros (6), consistente en lo siguiente: estimación asintótica de la constante de tiempo y amplitud de la exponencial de evolución más lenta, a partir de una zona de la curva suficientemente alejada del origen; sustracción de dicha exponencial a la curva experimental; reiteración del proceso sobre la diferencia así obtenida hasta agotar el número preestablecido de exponenciales que conforman la señal. La estimación asintótica y sucesiva de las distintas constantes de tiempo y amplitudes requiere tener datos experimentales correspondientes a la zona final de la curva, en la que la contribución de la exponencial más larga sea predominante sobre la de las demás; para que la contribución de una cierta exponencial sea efectivamente predominante sobre la de las más cortas en una determinada zona de la curva se requiere, además, que los valores de las distintas constantes de tiempo se diferencien suficientemente entre sí; nótese, finalmente, que la estimación de cada una de las constantes de tiempo se obtiene necesariamente a partir de la zona de la curva correspondiente con un cociente señal-ruido más desfavorable.

Todas las limitaciones anteriores se superan, como queda dicho, mediante el método de ajuste propuesto en este trabajo: la estimación de las constantes de tiempo se obtiene simultáneamente a partir de la totalidad de los datos disponibles; la proximidad de los valores de las constantes de tiempo queda limitada únicamente por la discriminación que permita el cociente señal-ruido de la curva experimental.

Como segunda alternativa al método propuesto, podemos considerar la aplicación de un método standard de ajuste por mínimos cuadrados, variando iterativamente los parámetros del ajuste (constantes de tiempo y amplitudes de las distintas exponenciales, en el caso que nos ocupa) en busca de un mínimo absoluto de la desviación cuadrática entre la curva experimental y la curva ajustada (7). La viabilidad de tal método standard depende de la posibilidad de establecer unos valores iniciales de los parámetros, como punto de partida del proceso iterativo, que sean suficientemente próximos a los que efectivamente se buscan (2). De lo contrario, el proceso iterativo no converge en absoluto, en el peor de los casos, o se estanca en un mínimo local correspondiente a unos valores de los parámetros sensiblemente incorrec

tos, o bien, en el mejor de los casos, el tiempo de cálculo requerido resulta excesivo. Las ventajas del método propuesto frente a los métodos de ajuste por mínimos cuadrados, se cifran, pues, en que aquel hace innecesario el conocimiento a priori de valores aproximados de los parámetros del ajuste y en el ahorro de tiempo de cálculo. En cualquier caso, los valores de los parámetros estimados según el método propuesto, pueden servir justamente de punto de partida para un ajuste más fino por un método de mínimos cuadrados.

Finalmente, en comparación con otros métodos de ajuste descritos en la literatura (2) (8), basados en la determinación de un "espectro" de funciones exponenciales contenidas en la curva experimental, el método propuesto por nosotros supone una notable simplificación de las técnicas de cálculo necesarias, con la consiguiente facilidad para la puesta a punto de los programas de ordenador y ahorro de tiempo de cálculo.

Las limitaciones que se establecen a priori para la aplicación del método de ajuste expuesto en este trabajo pueden concretarse en: a) equidistancia entre los valores de la abscisa de los distintos puntos de la curva experimental; b) número preestablecido de exponenciales que componen la señal; y c) idéntica desviación típica del ruido aleatorio que se superpone a la señal en cada punto experimental. La primera de estas limitaciones puede obviarse fácilmente por un proceso de interpolación. En cuanto al número de exponenciales que componen la señal, es posible, en cualquier caso, efectuar el ajuste para distintos valores de esta variable y decidir a posteriori sobre la calidad de los distintos ajustes obtenidos mediante un criterio establecido al efecto. Sin embargo, este método no permite tomar en consideración una contribución no uniforme del ruido aleatorio, en los diferentes puntos de la curva experimental.

#### REFERENCIAS

- (1) L. ENGSTROM. Nucl. Instr. and Meth., (pendiente de publicación).
- (2) S.W. PROVENCHER. J. Chem. Phys. 64, 7 (1976).
- (3) A. ANGOT. "Compléments de Mathématiques". Ed. de la Revue d'Optique. Paris (1957)
- (4) B.R. MARTIN. "Statistics for Physicists". Academic Press. London (1971).
- (5) C. COHEN-TANUOUDJI, B. DIU, F. LALOË. "Mécanique Quantique". Hermann. Paris (1973)
- (6) R. CORBALAN, E. BERNABEU. Opt. Comm. 10, 81 (1974).
- (7) P.R. BEVINGTON. "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences". McGraw-Hill Inc. New York (1969).
- (8) H.J. STÖCKMANN. Nucl. Instr. and Meth. 150, 273 (1978).

## NUMERICAL SIMULATION OF THE EVOLUTION OF SPIN ORIENTATION IN AN OPTICALLY PUMPED ALKALI-GAS SYSTEM

J.C. Amaré and E. Bernabeu

Departamento de Física Fundamental, Cátedra de Óptica. Universidad de Zaragoza. Zaragoza. España.

We present a numerical method for studying the evolution of the orientation of an alkali vapor subject to longitudinal optical pumping, to collisional relaxation mechanisms against buffer gases and to the effect of container walls. The usual approximations in analytical calculations are discussed from the results. An original approach to the problem of diffusion towards the walls is made in order to carry out the numerical calculation. The method is applied to the Cs-A system; computed and experimental results are compared for this case.

The evolution of alkali-noble gas systems under longitudinal optical pumping, and the phenomena of collisional disorientation have received considerable theoretical<sup>1,2,3)</sup> and experimental<sup>4,5)</sup> attention in recent years. The information available from these experiments enables the derivation of quantitative results for the cross-sections of disorientating interactions. However, it may be interesting to know the evolution of the magnetic sublevels population distribution and other related which would allow a further knowledge of the processes taking place.

The simulation method which we present here aims at the numerical achievement of an optical pumping experiment, and it is based on the theoretical models of the acting interactions.

In the experiment, a circularly polarized light beam ( $D_1$  line) impinges on the sample and excites the transition  $^2S_{1/2}(F,M) \rightarrow ^2P_{1/2}(F',M')$ . The resulting orientation of the excited state is partially lost because the collisions with the gas. The orientation of the ground state, induced by selective population and depopulation of different sublevels is destroyed by collisions with the perturbing gas and the container walls. The contribution of other effects (molecule formation, spin exchange) can be neglected for suitable experimental conditions, and will not be considered in our calculations.

In the numerical simulation the mechanisms of radiative excitation-decay and of collisional disorientation against the gas may be characterized by the corresponding transition probability matrices, which may be obtained from the associated

interaction operators<sup>6)</sup>. The evolution of the population  $p_i$  of the ground state sublevel  $i$  is then ruled by the equation

$$\dot{p}_i = - \sum_{j \neq i} \{b_{ji} + w_{ji}\} p_i + \sum_{j \neq i} \{b_{ij} + w_{ij}\} p_j, \quad (1)$$

where  $B(b_{ij})$  accounts for the phenomena involved in the pumping process and  $W(w_{ij})$  for those related with relaxation. The matrix  $B$  is given in our previous work<sup>3)</sup> and  $W$  is the matrix associated to the collisional interaction.

The numerical method requires that the calculation of the evolution take place step by step in time intervals  $\tau$  negligible against the characteristic time constants of the macroscopic evolution: one must then write (1) in the form

$$\Delta p_i = \sum_{j \neq i} - \{\tilde{b}_{ji} + \tilde{w}_{ji}\} p_i + \sum_{j \neq i} \{\tilde{b}_{ij} + \tilde{w}_{ij}\} p_j. \quad (2)$$

The fact that an atom may undergo  $N = 0, 1, \dots$  events (optical pumping or disorientation) in a time  $\tau$ , imposes the substitution of  $B$  and  $W$  by  $\tilde{B}$  and  $\tilde{W}$  respectively. Matrix  $\tilde{Q}$  is related with matrix  $Q$  by means of the expression

$$\tilde{Q} = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\tau^N Q^N}{(\tau + \tau_Q)^{N+1}} Q^N \quad (3)$$

which represents the summation of the effects of  $N$  processes described by  $Q$  with a weight given by the probability of each to act on the same atom in the time  $\tau$ .

$\tau_Q$  is the average time between two consecutive actions of the mechanism on the same atom.

Since the atoms are in the excited state during a mean time equal to the lifetime of this state,  $\tilde{B}$  may be calculated from the above arguments by the expression<sup>3)</sup>

$$\tilde{B} = U^{(-1)} \tilde{M} D, \quad (4)$$

where  $U^{(-1)}$ ,  $M$ ,  $D$  are the matrices associated to radiative excitation, collisional disorientation in the  $^2P_{1/2}$  state and radiative decay respectively.

The diffusion process of uniformly distributed magnitudes in spherical uncoated cells is a problem mathematically solved<sup>7)</sup>. However the given solutions are unapplicable to this numerical process. The following approach is more suitable for our numerical calculations and the results are in good agreement with that of the referred analytical solution.

In the random mean-path model, the probability that an atom in a point of the sphere at distance  $\rho$  from the center reaches the spherical surface of radius  $R$  is .

$$P = \pi^2 D / (R^2 - \rho^2), \quad (5)$$

where  $D$  is the diffusion coefficient of the mixture.

Accepting the independent shell relaxation hypothesis, assuming an initially uniform spatial distribution and supposing uniform relaxation at the walls, the evolution of total orientation is described by

$$Q(t) = Q^0 \left\{ 1 - \frac{2 \exp\{-\pi^2 DT/R^2\}}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2^k \{\pi^2 DT/R^2\}^{k+1/2}}{(2k+1)} \right\}. \quad (6)$$

It is clear that an initial constraint of uniform distribution correspond to an ideally intense excitation. Usually, the diffusion phenomenon is as important as the excitation one, and the radial distribution after excitation is far from being uniform (Fig. 1(a)).

Such distribution can be obtained starting from a uniform distribution and allowing it to relax by diffusion during a time  $\tau_p$ . This temporal delay is equivalent to the time running between two consecutive absorptions of a photon by an atom. Thus, for a pumping rate characterized by  $\tau_p$  the relaxation by diffusion may be described by  $Q(t + \tau)$ .

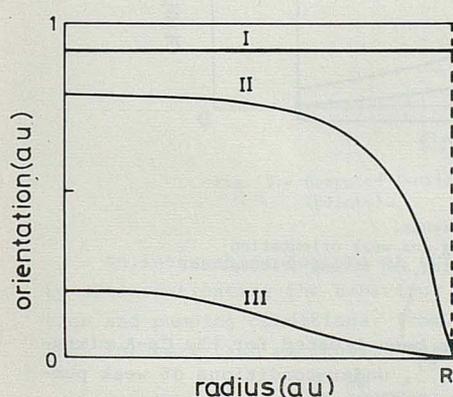


Fig. 1(a).- Radial distribution of the orientation attained for different excitation rates: I strong pumping, II intermediate pumping, III weak pumping.

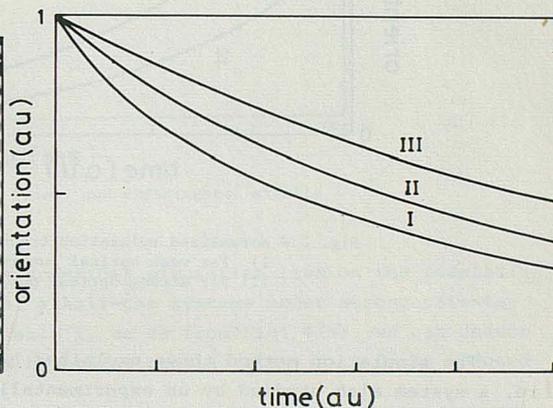


Fig. 1(b).- Normalized relaxation transients calculated for wall collisions associated to the distributions shown in fig. 1(a).

The populations in a time  $t$  will then be given by

$$p_i(t + \tau) = p_i(t) + \sum_j \{-\tilde{w}_{ji} p_i + \tilde{w}_{ij} p_j\} \frac{Q(\tau_p)}{Q(0)} + \left[ p_i(t) + \sum_j \{-\tilde{w}_{ji} p_i + \tilde{w}_{ij} p_j\} - .0625 \right] \frac{Q(t) - A(t+\tau)}{Q(\tau_p)} \quad (7)$$

Studying the diffusion separately and with the restrictions above mentioned about the mechanism involved, the matrix  $W$  describes only the effects of collisional desorientation against the gas.

We have performed the computer calculation in the following way: the parameters and the constraints of the system are introduced, and the time constants associated with each mechanism are calculated; introducing these values and the interaction matrices into formulas (3), (4) we calculate  $\hat{B}$  and  $\hat{W}$ . Finally, with the help of (7) we calculate the evolution of the population (and the observables of interest) in one pumping-relaxation cycle, obtaining the result numerically and grafically (Fig. 2).

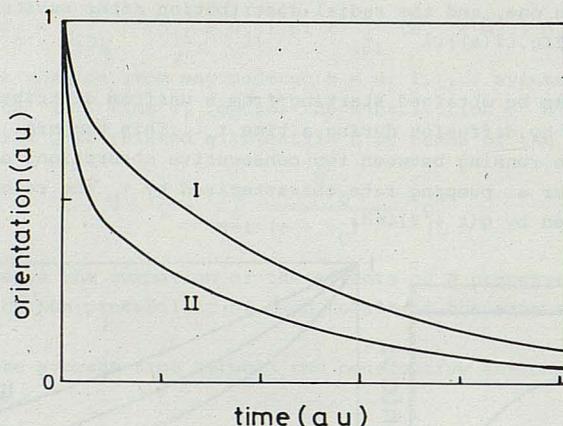


Fig. 2.- Normalized relaxation transients.  
I) For weak optical pumping and weak orientation  
II) For strong optical pumping and strong orientation.

The simulation method above explained has been tested for the Cs-A mixture, a system also studied by us experimentally<sup>5)</sup>, under conditions of weak pumping and weak orientation. We show in Fig. 3 the fitting between simulated and measured transients. The good coincidence enables us to accept the validity of the method and the models assumed to calculate matrices  $B$  and  $W$ <sup>3)</sup>. The meaning of the weak orientation approximation becomes evident from the population distribution obtained in the steady state by pumping at different excitation rates (Fig. 4). The spatial distribution of Fig. 1 illustrate also the meaning of weak pumping. Both situations are usually realized in the case of uncoated cells illuminated by standard spectral lamps.

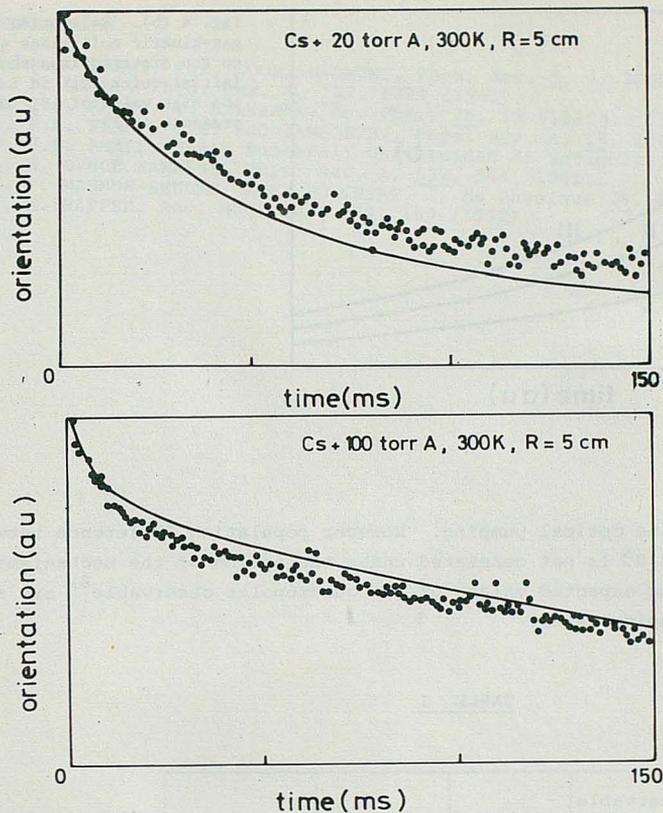
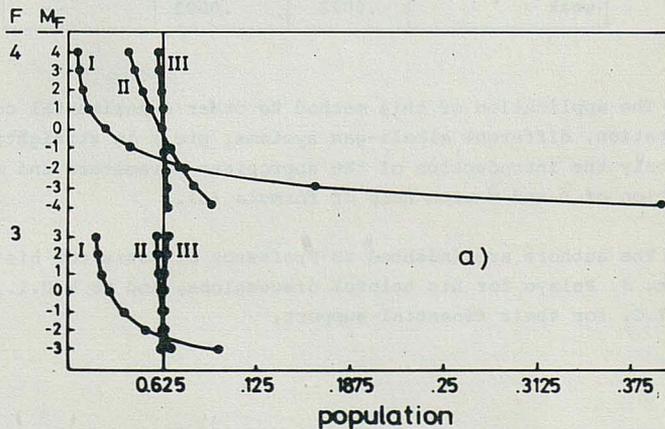


Fig. 3.- Computed (solid lines) and experimental signals (points).

An interesting feature of this numerical simulation lies on the possibility of investigating the behaviour of alkali-gas systems under strong orientation and pumping conditions: from Table I, so as from Fig. 4(a), we can deduce that for very high excitation rates hyperfine pumping ( $\langle S \cdot I \rangle \neq 0$ ) is induced

Fig. 4.- Normalized relaxation transients a) population distributions, for different excitation levels: I strong orientation, II intermediate orientation, III weak orientation.



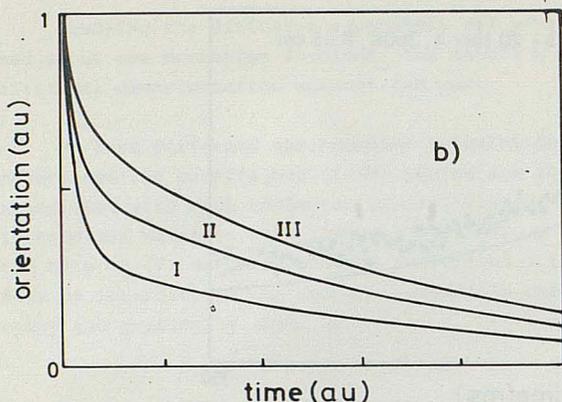


Fig. 4 (b).- Relaxation curves for gas-kinetic collisions associated to the distributions shown. The initial quick fall in I is due to the high value of  $\langle S_z \rangle$  and to the presence  $\langle S \cdot I \rangle$ .

even with broad line optical pumping. However population difference between level  $|4,0\rangle$  and level  $|3,0\rangle$  is not generated under the action of the mechanisms considered. Non vanishing expected values of the quadrupolar observable<sup>8)</sup> are also generated for high pumping rates.

TABLE I

Observable \ Excitation	$\langle S_z \rangle$	$\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$	Quadr.
limit	.5	3.5	.53
strong	.31	1.39	.17
intermediate	.052	.070	.0077
weak	.0022	.0003	--

The application of this method to other experimental conditions ( $D_2$  line, excitation, different alkali-gas systems, etc.) is straightforward: it requires only the introduction of the appropriate parameters and matrices into the calculation of  $\hat{B}$  and  $\hat{W}$  with help of formula (3).

The authors are indebted to Professor J. Casas for his continuous interest, to Dr. J. Pelayo for his helpful discussions, and to M.U.I., the I.E.N. and C.S.I.C. for their financial support.

#### REFERENCES

1. F.A. FRANZ, C.E. SOORIAMOORTHY, Phys. Rev. A, 8, 2390 (1973).
2. H. GIBBS, Phys. Rev. A, 139, 1374 (1965).
3. J.C. AMARE, E. BERNABEU, An. Fis., 76, 15 (1980).
4. F.A. FRANZ, C.E. SOORIAMOORTHY, Phys. Rev. A, 10, 126 (1974).
5. J.C. AMARE, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza (1977).
6. W. BRUCE HAWKINS, Phys. Rev. A, 132, 544 (1961).
7. F. MASNOW-SEEUWS, M.A. BOUCHIAT, J. de Physique 28, 406 (1967).
8. W. HAPPER, Rev. Mod. Phys. 44, 169 (1972).

## THERMODYNAMIC STUDY OF SOME BINARY MIXTURES AND ENERGY PARAMETERS OF THE VARIOUS TYPES OF CONTACTS INVOLVED. I

F.M. Royo, M. Gracia and C. Gutierrez-Losa

Departamento de Química-Física. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. España.

Excess enthalpies and excess volumes, at 303.15 K, for the following binary mixtures: n-heptane, 1,3-dichloropropane, and 1,4-dichlorobutane + n-hexane, + benzene, and + tetrachloromethane, have been measured. Experimental results for excess enthalpies were examined in terms of Barker's treatment in order to determine the interaction energy for the various contacts involved in every mixture.

### INTRODUCTION

This paper is the first of a series whose purpose is to characterize the inter- or intramolecular interactions between certain groups (Cl, O, double bond) and the eventual existence of a proximity effect. We have used Barker's method<sup>(1)</sup> in order to treat excess enthalpy data for evaluating the interaction energy brought into play in the corresponding contacts. Mixtures were so chosen that we have only used our own experimental data, aiming so at the best self-consistency in the estimated energy parameters. Although a strict application of the method requires values at constant volume, we are interested in a comparative study which will retain its significance even when data at constant pressure are used instead.

Excess enthalpy,  $H^E$ , and excess volumes,  $V^E$ , have been measured, at 303.15 K, for the following mixtures: n-heptane ( $C_7H_{16}$ ), 1,3-dichloropropane ( $C_3H_6Cl_2$ ), 1,4-dichlorobutane ( $C_4H_8Cl_2$ ), + n-hexane ( $C_6H_{16}$ ), + benzene ( $C_6H_6$ ), and + tetrachloromethane ( $CCl_4$ ).

### EXPERIMENTAL

The liquids used were n-hexane, benzene, and tetrachloromethane (Merck: >99.5 per cent purity); 1,3-dichloropropane, 1,4-dichlorobutane, and n-heptane (Fluka: >99 per cent). In every case, purity was checked by gas-liquid chromatography. All the liquids were kept on molecular sieve (4 Å), previously activated by heating under vacuum.

Excess enthalpies and excess volumes were determined using both the calorimeter and the dilatometer described elsewhere<sup>(2,3)</sup>. The isobaric and isothermal calorimeter operates in the absence of a vapour phase. The temperature of the bath was held constant within  $\pm 0.002$  K.

#### EXPERIMENTAL RESULTS

The values of  $H^E$  and  $V^E$  (tables 1 and 2) were fitted by least squares to the equation

$$H^E (V^E) = x(x-1) \sum_i A_i (2x-1)^i$$

In tables 1 and 2, experimental results, parameters  $A_i$  and standard deviations  $\sigma$  are given. Solid lines (fig. 1-3 for  $H^E$  and fig. 4-6 for  $V^E$ ) are the curves obtained from the fitted equations.

Grolier and Inglesse<sup>(4)</sup> have measured  $H^E$  for  $C_7H_{16} + C_6H_6$  and  $CCl_4$  at 298.15 K (the former at 323.15 K, too) and their values are higher (348 and 933  $J mol^{-1}$ , respectively, at  $x = 0.5$ ) than ours at 303.15. Polo et al.<sup>(5)</sup> have measured  $H^E$  for  $C_6H_{14} + C_3H_6Cl_2$  and  $+ C_4H_8Cl_2$  at 298.15 K and their values are 1254 and 1245  $J mol^{-1}$ , respectively, at  $x = 0.5$ . For  $C_6H_6 + C_3H_6Cl_2$ , and  $C_4H_8Cl_2$  the only previous reference found in literature was that of Grolier and Kehiaian<sup>(6)</sup>, also at 298.15 K; they have found for  $H^E$  -73  $J mol^{-1}$  ( $x = 0.48$ ) and -138  $J mol^{-1}$  ( $x = 0.5$ ), respectively. Bisell et al.<sup>(7)</sup> have measured  $V^E$  for  $C_7H_{16} + CCl_4$ , at 298.15 K, obtaining 0.2127  $cm^3 mol^{-1}$  at  $x = 0.5$ .

Finally, Palmer and Smith<sup>(8)</sup> have measured  $V^E$  for  $C_7H_{16}$  at 298.15 K and found 0.579  $cm^3 mol^{-1}$  at  $x = 0.5$ .

TABLE 1: Molar excess enthalpies  $H^E$ , smoothing equations, and standard deviation  $\sigma(H^E)$ , at 303.15 K.

x	$H^E/J mol^{-1}$	x	$H^E/J mol^{-1}$	x	$H^E/J mol^{-1}$
$x C_7H_{16} + (1-x) C_6H_{14}$					
0.0946	0.6	0.4228	3.6	0.7170	2.4
0.1704	1.2	0.4573	3.9	0.7871	1.7
0.2364	2.1	0.5191	4.2	0.8817	0.9
0.2915	2.6	0.5573	4.0		
0.3412	3.0	0.6022	3.6		
0.3840	3.3	0.6540	3.0		
$H^E = x(1-x) \{ 15.27 - 0.28(2x-1) - 13.13(2x-1)^2 \} J mol^{-1}; \sigma(H^E) = 0.2 J mol^{-1}$					
$x C_7H_{16} + (1-x) CCl_4$					
0.0158	23.0	0.1619	197.2	0.3147	306.4
0.0436	61.4	0.1953	229.3	0.3471	318.8
0.0690	93.6	0.2259	253.9	0.3758	327.7
0.0930	122.2	0.2406	264.0	0.4033	332.1
0.1292	162.5	0.2784	287.6	0.4289	338.4

TABLA 1: Continued

x	H <sup>E</sup> /J mol <sup>-1</sup>	x	H <sup>E</sup> /J mol <sup>-1</sup>	x	H <sup>E</sup> /J mol <sup>-1</sup>
0.4621	337.1	0.5983	298.5	0.8557	137.2
0.5009	330.8	0.6921	258.9	0.8983	97.6
0.5474	318.2	0.7442	225.2	0.9518	46.9
		0.8006	179.8		

$$H^E = x(1-x) \left\{ 1333.2 + 249.4(2x-1) - 105.2(2x-1)^2 \right\} \text{J mol}^{-1}; \sigma(H^E) = 3.2 \text{J mol}^{-1}$$

$$x \text{C}_7\text{H}_{16} + (1-x) \text{C}_6\text{H}_6$$

0.0135	61.3	0.2276	692.6	0.4791	877.3
0.0257	115.6	0.2499	730.2	0.5011	868.4
0.0408	174.8	0.2715	764.0	0.5270	854.3
0.0570	239.4	0.2885	787.0	0.5540	834.0
0.0754	305.4	0.3090	811.8	0.5858	806.5
0.0934	366.5	0.3236	827.4	0.6167	773.6
0.1131	426.9	0.3411	842.9	0.6419	741.5
0.1318	480.5	0.3545	854.1	0.6693	705.1
0.1486	525.3	0.3803	868.8	0.6957	665.0
0.1648	565.3	0.4050	880.5	0.7252	614.9
0.1848	612.6	0.4241	886.5	0.7603	554.3
0.2061	653.5	0.4521	884.5	0.8018	478.1

x	H <sup>E</sup> /J mol <sup>-1</sup>
0.8408	398.5
0.8814	305.8
0.9229	204.0
0.9603	104.2

$$H^E = x(1-x) \left\{ 3448.8 + 890.0(2x-1) + 233.6(2x-1)^2 \right\} \text{J mol}^{-1}; \sigma(H^E) = 4.9 \text{J mol}^{-1}$$

TABLE 1: Continued

x	H <sup>E</sup> /J mol <sup>-1</sup>	x	H <sup>E</sup> /J mol <sup>-1</sup>	x	H <sup>E</sup> /J mol <sup>-1</sup>
$x \text{ C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2 + (1 - x) \text{ C}_6\text{H}_{14}$					
0.0204	86.9	0.3708	989.3	0.7226	792.3
0.0445	199.9	0.4003	1009.6	0.7647	663.8
0.0658	293.4	0.4269	1026.0	0.7965	615.0
0.0921	395.1	0.4509	1033.1	0.8168	559.7
0.1172	483.7	0.4761	1033.8	0.8403	491.0
0.1419	566.1	0.5616	1035.9	0.8660	413.9
0.1673	642.0	0.5776	1016.9	0.8901	334.7
0.1906	706.5	0.5950	997.4	0.9170	244.4
0.2172	769.6	0.6130	974.2	0.9478	137.1
0.2472	831.7	0.6321	947.3	0.9789	43.3
0.2765	880.9	0.6532	913.8		
0.3034	920.2	0.6741	878.5		
0.3354	958.4	0.6982	832.5		
$H^E = x(1-x) \left\{ 4101.6 + 221.9(2x-1) + 1074.1(2x-1)^2 + 1173.7(2x-1)^3 - 2162.2(2x-1)^4 \right\} \text{ J mol}^{-1}; \quad \sigma(H^E) = 12.4 \text{ J mol}^{-1}$					

x	H <sup>E</sup> /J mol <sup>-1</sup>	x	H <sup>E</sup> /J mol <sup>-1</sup>	x	H <sup>E</sup> /J mol <sup>-1</sup>
$x \text{ C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2 + (1 - x) \text{ CCl}_4$					
0.0188	30.4	0.3715	247.4	0.6283	175.5
0.0916	122.4	0.4293	248.6	0.6925	146.8
0.1662	187.5	0.4583	241.0	0.7724	107.5
0.2277	220.6	0.4919	230.1	0.8719	59.1
0.2810	238.0	0.5299	215.9	0.9479	26.2
0.3296	245.8	0.5757	197.8		
$H^E = x(1-x) \left\{ 897.9 + 587.2(2x-1) + 165.7(2x-1)^2 \right\} \text{ J mol}^{-1}; \quad \sigma(H^E) = 3.3 \text{ J mol}^{-1}$					
$x \text{ C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2 + (1 - x) \text{ C}_6\text{H}_6$					
0.0624	-40.8	0.3347	-156.8	0.7107	-106.2
0.1019	-63.0	0.4479	-160.0	0.7331	-96.2
0.1419	-90.0	0.5045	-161.1	0.8206	-67.2
0.2603	-127.6	0.5498	-155.0	0.8453	-63.2
0.2996	-143.8	0.5926	-141.2	0.9221	-27.6
$H^E = x(1-x) \left\{ -631.9 - 182.1(2x-1) + 125.0(2x-1)^2 \right\} \text{ J mol}^{-1}; \quad \sigma(H^E) = 3.6 \text{ J mol}^{-1}$					

TABLE 1: Continued

x	H <sup>E</sup> /J mol <sup>-1</sup>	x	H <sup>E</sup> /J mol <sup>-1</sup>	x	H <sup>E</sup> /J mol <sup>-1</sup>
x C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> + (1 - x) C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>					
0.0611	315.3	0.4418	1182.2	0.7304	895.0
0.0827	409.8	0.4592	1188.8	0.7446	861.9
0.1123	525.3	0.4766	1193.0	0.7583	827.8
0.1379	619.4	0.4904	1195.1	0.7737	790.3
0.1627	698.8	0.5049	1195.2	0.7898	747.7
0.1843	764.5	0.5237	1192.2	0.8055	704.6
0.2040	819.7	0.5442	1185.3	0.8181	665.7
0.2260	875.8	0.5667	1134.7	0.8325	623.3
0.2486	929.1	0.5796	1127.6	0.8504	566.9
0.2698	974.4	0.5945	1107.1	0.8632	522.1
0.2939	1019.5	0.6093	1090.5	0.8800	460.9
0.3159	1056.3	0.6246	1072.7	0.8956	406.3
0.3358	1086.7	0.6413	1053.6	0.9138	335.8
0.3588	1113.9	0.6586	1029.6	0.9293	275.9
0.3820	1138.2	0.6768	998.7	0.9488	199.9
0.4049	1158.5	0.6961	965.4		
0.4242	1172.4	0.7140	930.3		

$$H^E = x(1-x) \{ 4722.8 + 331.4(2x-1) + 114.1(2x-1)^2 + 482.8(2x-1)^3 \} \text{ J mol}^{-1}; \sigma(H^E) = 8.0 \text{ J mol}^{-1}$$

x	H <sup>E</sup> /J mol <sup>-1</sup>	x	H <sup>E</sup> /J mol <sup>-1</sup>	x	H <sup>E</sup> /J mol <sup>-1</sup>
x C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> + (1 - x) CCl <sub>4</sub>					
0.0268	45.3	0.4267	280.4	0.6403	213.0
0.0650	100.1	0.4655	276.5	0.6924	187.5
0.1224	163.7	0.4893	272.1	0.7554	157.0
0.1662	202.6	0.4886	271.2	0.8311	114.9
0.2034	227.1	0.5202	266.1	0.9027	71.1
0.2749	259.2	0.5549	248.9	0.9274	54.9
0.3339	274.9	0.6007	235.5	0.9659	25.5
0.3851	279.8				

$$H^E = x(1-x) \{ 1060.6 + 486.2(2x-1) + 204.5(2x-1)^2 \} \text{ J mol}^{-1}; \sigma(H^E) = 3.4 \text{ J mol}^{-1}$$

x	H <sup>E</sup> /J mol <sup>-1</sup>	x	H <sup>E</sup> /J mol <sup>-1</sup>	x	H <sup>E</sup> /J mol <sup>-1</sup>
x C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> + (1 - x) C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>					
0.1002	-39.5	0.2948	-78.5	0.7184	-39.0
0.1427	-45.0	0.3584	-74.3	0.7740	-26.6
0.1671	-56.1	0.4771	-75.5	0.8476	-13.1
0.1730	-59.6	0.5373	-70.5	0.9283	-6.5
0.2875	-74.2	0.6447	-49.2		

$$H^E = x(1-x) \{ -284.9 - 204.1(2x-1) + 42.2(2x-1)^2 \} \text{ J mol}^{-1}; \sigma(H^E) = 3.0 \text{ J mol}^{-1}$$

TABLE 2: Molar excess volumes  $V^E$ , smoothing equations, and standard deviation  $\sigma(V^E)$  at 303.15 K.

x	$V^E/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	x	$V^E/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
$x \text{ n - C}_7\text{H}_{16} + (1-x) \text{ n - C}_6\text{H}_{14}$			
0.0770	-0.093	0.5022	-0.0274
0.1837	-0.0198	0.5426	-0.0271
0.2744	-0.0241	0.6020	-0.0273
0.2986	-0.0248	0.7712	-0.0197
0.3865	-0.0277	0.8943	-0.0086
0.4491	-0.0293		

$V^E = x(1-x) \{-0.1139 - 0.0207(2x-1) - 0.0008(2x-1)^2\}$ ,  $\sigma(V^E) = 0.0010 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

x	$V^E/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	x	$V^E/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
$x \text{ n - C}_7\text{H}_{16} + (1-x) \text{ CCl}_4$			
0.1464	0.1194	0.4897	0.2046
0.1789	0.1421	0.5223	0.1972
0.2485	0.1715	0.6422	0.1764
0.3213	0.1940	0.7183	0.1500
0.3286	0.1941	0.8639	0.0866
0.4287	0.2078		

$V^E = x(1-x) \{0.8115 + 0.1717(2x-1) + 0.0793(2x-1)^2\}$ ,  $\sigma(V^E) = 0.0021 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

x	$V^E/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	x	$V^E/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
$x \text{ n - C}_7\text{H}_{16} + (1-x) \text{ C}_6\text{H}_6$			
0.1176	0.2953	0.4538	0.5654
0.1405	0.3365	0.5210	0.5657
0.2738	0.5036	0.6442	0.5032
0.3901	0.5654	0.7869	0.3672
0.3948	0.5685	0.8297	0.3081

$V^E = x(1-x) \{2.6267 + 0.4053(2x-1) + 0.4447(2x-1)^2\}$ ,  $\sigma(V^E) = 0.0030 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

TABLE 2: Continued

x	$V^E/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	x	$V^E/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
$x \text{ C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2 + (1-x) \text{ n - C}_6\text{H}_{14}$			
0.1288	0.0872	0.5109	-0.0341
0.2513	0.0789	0.6027	-0.0655
0.3409	0.0428	0.6620	-0.0826
0.3709	0.0280	0.7149	-0.0909
0.4137	0.0087	0.8979	-0.0512
$V^E = x(1-x) \{-0.1280 + 0.8877(2x-1) + 0.4353(2x-1)^2\}$ , $G(V^E) = 0.0030 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$			

x	$V^E/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	x	$V^E/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
$x \text{ C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2 + (1-x) \text{ CCl}_4$			
0.1451	-0.0386	0.5313	-0.1535
0.2544	-0.0819	0.6457	-0.1457
0.3692	-0.1210	0.7347	-0.1265
0.4275	-0.1368	0.8477	-0.0814
0.4956	-0.1504		
$V^E = x(1-x) \{-0.5988 + 0.2227(2x-1) + 0.2541(2x-1)^2\}$ , $G(V^E) = 0.0010 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$			

x	$V^E/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	x	$V^E/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
$x \text{ C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2 + (1-x) \text{ C}_6\text{H}_6$			
0.1227	0.0270	0.5875	0.0485
0.2322	0.0419	0.6352	0.0461
0.3363	0.0490	0.6795	0.0448
0.4413	0.0503	0.7560	0.0398
0.5196	0.0497	0.8241	0.0327
$V^E = x(1-x) \{0.2016 + 0.0144(2x-1) + 0.0754(2x-1)^2\}$ , $G(V^E) = 0.0007 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$			

TABLE 2: Continued

x	$V^E/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	x	$V^E/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
$x \text{ C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2 + (1-x) \text{ n - C}_6\text{H}_{14}$			
0.1101	-0.0558	0.4752	-0.3320
0.1490	-0.0826	0.4764	-0.3282
0.1857	-0.1064	0.5848	-0.3645
0.2516	-0.1678	0.6514	-0.3586
0.2558	-0.1758	0.7324	-0.3344
0.3549	-0.2569	0.7922	-0.2857
0.4164	-0.2910	0.8505	-0.2315
$V^E = x(1-x)\{-1.3642 + 0.8249(2x-1) + 0.2670(2x-1)^2\}, G(V^E) = 0.0032 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$			

x	$V^E/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	x	$V^E/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
$x \text{ C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2 + (1-x) \text{ CCl}_4$			
0.1005	-0.0803	0.4948	-0.2772
0.1492	-0.1140	0.5510	-0.2806
0.2359	-0.1740	0.6804	-0.2554
0.3822	-0.2500	0.7709	-0.2105
0.4596	-0.2707	0.8484	-0.1577
$V^E = x(1-x)\{-1.1062 + 0.2192(2x-1) + 0.0827(2x-1)^2\}, G(V^E) = 0.0015 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$			

x	$V^E/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	x	$V^E/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
$x \text{ C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2 + (1-x) \text{ C}_6\text{H}_6$			
0.1682	-0.0206	0.6522	-0.0409
0.2898	-0.0315	0.6871	-0.0379
0.3380	-0.0362	0.7904	-0.0290
0.4375	-0.0416	0.8109	-0.0270
0.5370	-0.0420	0.8799	-0.0185
0.5756	-0.0420		
$V^E = x(1-x)\{-0.1706 + 0.0232(2x-1) + 0.0222(2x-1)^2\}, G(V^E) = 0.006 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$			

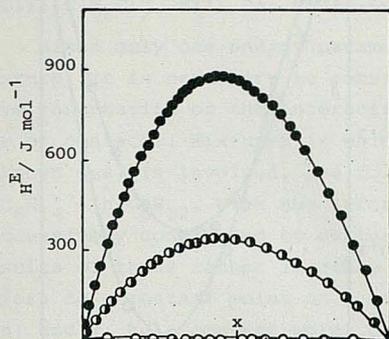


Fig. 1: Excess enthalpies  $H^E$  at 303.15 K for: O,  $x \text{ C}_7\text{H}_{16} + (1-x) \text{ C}_6\text{H}_{14}$ ;  $\odot$ ,  $x \text{ CCl}_4 + (1-x) \text{ C}_6\text{H}_6$ ;  $\ominus$ ,  $x \text{ C}_7\text{H}_{16} + (1-x) \text{ CCl}_4$ ;  $\bullet$ ,  $x \text{ C}_7\text{H}_{16} + (1-x) \text{ C}_6\text{H}_6$ .

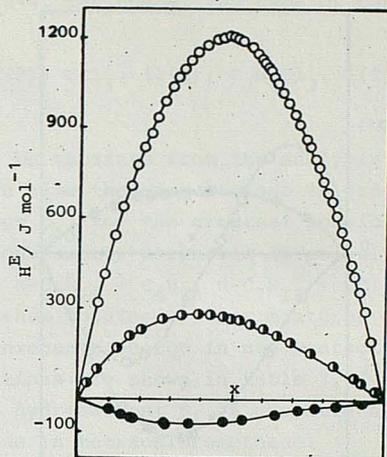


Fig. 2: Excess enthalpies  $H^E$  at 303.15 K for: O,  $x \text{ C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2 + (1-x) \text{ C}_6\text{H}_{14}$ ;  $\odot$ ,  $x \text{ CCl}_4 + (1-x) \text{ C}_6\text{H}_6$ ;  $\ominus$ ,  $x \text{ C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2 + (1-x) \text{ CCl}_4$ ;  $\bullet$ ,  $x \text{ C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2 + (1-x) \text{ C}_6\text{H}_6$ .

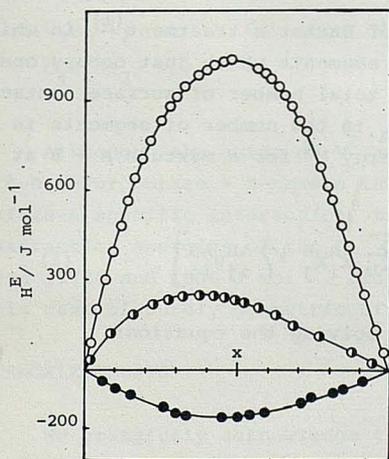


Fig. 3: Excess enthalpies  $H^E$  at 303.15 K for: O,  $x \text{ C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2 + (1-x) \text{ C}_6\text{H}_{14}$ ;  $\odot$ ,  $x \text{ CCl}_4 + (1-x) \text{ C}_6\text{H}_6$ ;  $\ominus$ ,  $x \text{ C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2 + (1-x) \text{ CCl}_4$ ;  $\bullet$ ,  $x \text{ C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2 + (1-x) \text{ C}_6\text{H}_6$ .

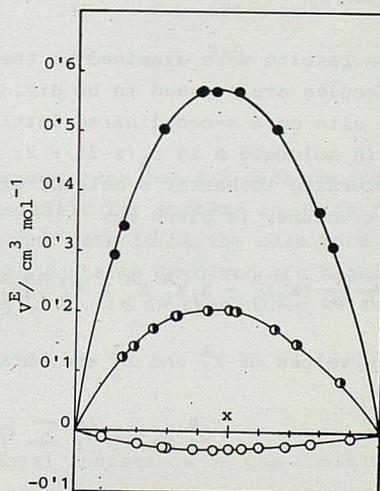


Fig. 4: Excess volumes  $V^E$  at 303.15 K for: O,  $x \text{ C}_7\text{H}_{16} + (1-x) \text{ C}_6\text{H}_{14}$ ;  $\odot$ ,  $x \text{ CCl}_4 + (1-x) \text{ C}_6\text{H}_6$ ;  $\ominus$ ,  $x \text{ C}_7\text{H}_{16} + (1-x) \text{ CCl}_4$ ;  $\bullet$ ,  $x \text{ C}_7\text{H}_{16} + (1-x) \text{ C}_6\text{H}_6$ .

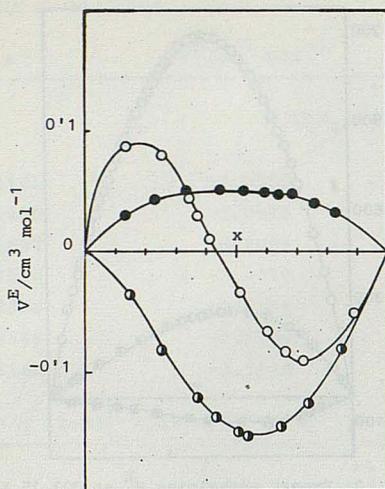


Fig. 5: Excess volumes  $V^E$  at 303.15 K for: O,  $x$   $C_3H_6Cl_2$  +  $(1-x)$   $C_6H_{14}$ ; ●, +  $(1-x)$   $CCl_4$ ; ●, +  $(1-x)$   $C_6H_6$ .

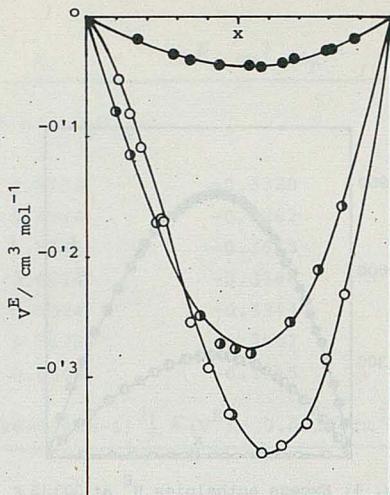


Fig. 6: Excess volumes  $V^E$  at 303.15 K for: O,  $x$   $C_4H_8Cl_2$  +  $(1-x)$   $C_6H_{14}$ ; ●, +  $(1-x)$   $CCl_4$ ; ●, +  $(1-x)$   $C_6H_6$ .

#### DISCUSSION

The results were examined on the basis of Barker's treatment<sup>(1)</sup> in which the molecules are supposed to be divided into segments which just occupy one lattice site on a  $z$ -coordinated lattice. The total number of surface contact points in molecule A is  $r_A(z-2) + 2$ , where  $r_A$  is the number of segments in A.

According to Barker's method, excess energy  $U^E$  for a mixture A + B at constant volume, is given by:

$$U^E = 2 \left[ \sum_A \sum_j (X_i^A X_j^A - X_A X_i^A X_j^A) \eta_{ij}^{AA} U_{ij}^{AA} + \sum_{A \neq B} \sum_j X_i^A X_j^B \eta_{ij}^{AB} U_{ij}^{AB} \right] \quad (1)$$

The values of  $X_i^A$  and  $X_j^B$  are obtained by solving the equations:

$$Q_i^A X_A = 2 X_i^A \sum \eta_{ij}^{AB} X_j^B$$

$$X_i^A = X_i^A \quad (X_A = 1)$$

where  $\eta_{ij} = \exp(-A_{ij}/RT)$ ;  $A_{ij}$  and  $U_{ij}$  are, respectively, the exchange Helmholtz free energy and the energy for the quasi-chemical process:  $1/2 (i-i) + 1/2 (j-j) = (i-j)$ .  $Q_i^A$  is the number of contacts on A of type i.

Some plausible approximations have to be done. Thus, we assume that: i)  $U_V^E \approx H_V^E$ ; ii) interactions between contact of the same type in different binary

mixtures have the same energy; and iii)  $z=4$ . The number and type of contact points assigned to each compound were:

$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ , 14(I);  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ , 16(I);  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 12(S);  $\text{CCl}_4$ , 12(T);  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ , 6(I) + 6(Cl);  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ , 8(I) + 6(Cl).

Since only one energy parameter can be obtained from the analysis of a mixture, it is necessary to consider each time the adequate one in order to have information on the interaction energy  $U_{ij}$  for the greatest possible number of contacts. Mixtures in which only one energy parameter (precisely the unknown one) is involved, are following:  $n\text{-C}_7\text{H}_{16} + \text{C}_6\text{H}_6$ ;  $n\text{-C}_7\text{H}_{16} + \text{CCl}_4$ ;  $n\text{-C}_6\text{H}_{14} + n\text{-C}_6\text{H}_{12}$ . With the information thus obtained, other mixtures can be successively considered to evaluate the exchange energy in new contacts. The results of these rather lengthy calculations are shown in table 3. Symbol I refers to a contact point on a saturated hydrocarbon; S, an aromatic hydrocarbon; and T, to a contact point on chlorine in tetrachloromethane.

In general, agreement between the curves of  $H^E$  vs. composition obtained from Barker's equation using the calculated parameters and the experimental ones is satisfactory, particularly in those cases in which only one adjustable parameter was used to make the fit.

TABLE 3: Exchange energies for the contacts operating in the binary mixtures.

Compound	Interaction	I	S	T
$\text{C}_7\text{H}_{16}$	I	0	265	$100 \text{ J mol}^{-1}$
$\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$	Cl	1780	280	710
$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$	Cl	1850	230	750

Although the curve of  $V^E$  against composition for 1,3-dichloropropane or 1,4-dichlorobutane + n-hexane is characteristic for systems in which there exists a specific interaction, this does not seem to be the case here, as the interaction energies of the Cl aliphatic contacts involved are highly positive ( $1780$  and  $1850 \text{ J mol}^{-1}$ , respectively). So, it is reasonable to think in this case of purely geometric effects.

#### ACKNOWLEDGMENTS

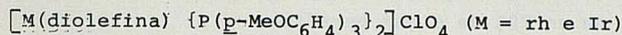
We gratefully acknowledge the financial assistance of the Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica.

#### BIBLIOGRAPHY

1. J.A. BARKER: J. Chem. Phys., 20, 1526 (1952).
2. G. GUTIERREZ LOSA and M. GRACIA: Rev. Acad. Cienc. Exactas Fis.-Quím. Natur. Zaragoza, XXVI, 1, 101 (1971).
3. M. GRACIA: J. Chem. Thermodynamics, 9, 55 (1977).

4. J.P.E. GROLIER and A. INGLESE: *Canad. J. Chem.*, 54, 1952 (1976).
5. C. POLO; C. GUTIERREZ; M.R. KECHARARZ and H.V. KEHIAIAN: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 84, 525 (1980).
6. J.P.E. GROLIER and H.V. KEHIAIAN: *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.*, 70, 807 (1973).
7. T. BISELL; G. OKAFOR and A. WILLIANSOM: *J. Chem. Thermodynamics*, 3, 393, (1973).
8. D. PALMER and B. SMITH: *J. Chem. Eng. Data*, 17, 71 (1972).

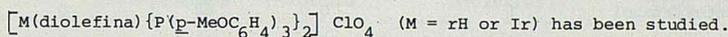
## HIDROGENACION CATALITICA POR COMPLEJOS DEL TIPO



R. Usón, L.A. Oro, M.J. Fernandez y R. Sariego

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. España.

The dependence upon the solvent used of the hydrogenation rate of 1-hexene by cationic complexes of the type



The use of non-coordinating solvents causes a significant increase in the catalytic activity of the systems.

The studied complexes show high selectivities in the hydrogenation of 3-hexyne and several diolefins towards monoolefins.

### INTRODUCCION

Schrock y Osborn<sup>1-4</sup> han demostrado que algunos complejos catiónicos de formulación general  $[\text{Rh}(\text{diolefina})(\text{PR}_3)_2]^+$ , reaccionan en disolventes oxígeno dadores con hidrógeno molecular con eliminación de la diolefina coordinada y formación de especies  $[\text{Rh}_2(\text{PR}_3)_2\text{S}_2]^+$  que son capaces de hidrogenar diversos tipos de substratos insaturados. Recientemente, Crabtree<sup>5</sup> ha puesto de manifiesto la excepcional actividad catalítica que presentan algunos complejos de iridio del tipo  $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PR}_3)_2]^+$ , cuando se utiliza diclorometano como disolvente.

Dentro de esta línea, hemos descrito que en complejos de formulación  $[M(\text{diolefina})\{P(\underline{p}\text{-YC}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$  ( $M = \text{Ir}^6$  o  $\text{Rh}^7$ ), el metoxiderivado ( $Y = \text{MeO}$ ) presenta una mayor actividad y estabilidad.

En este artículo, describimos una comparación de la actividad catalítica de complejos  $[M(\text{diolefina})\{P(\underline{p}\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$  ( $M = \text{Ir}$  o  $\text{Rh}$ ) en diversos disolventes, así como su capacidad para efectuar hidrogenaciones selectivas sobre diolefinas y 3-hexino.

### RESULTADOS Y DISCUSION

#### 1. Influencia del disolvente.

Se estudió la hidrogenación catalítica de 1-hexeno por los complejos

$[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{P}(\text{p-MeOC}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$  y  $[\text{Rh}(\text{NBD})\{\text{P}(\text{p-MeOC}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$  en los disolventes clorados, diclorometano y cloroformo, disolventes oxígeno dadores, etanol, 2-metoxietanol y acetona, así como en benceno. La Tabla 1 recoge las velocidades de formación de hexano, junto con la composición observada cuando se ha producido la formación de un 20% de dicha parafina.

TABLA 1. Hidrogenación de 1-hexeno por  $[\text{M}(\text{diolefina})\{\text{P}(\text{p-MeOC}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$  (M= Ir o Rh)

M	Disolvente	Velocidad de formación de hexano <sup>a</sup>	Composición cuando la concentración de hexano es 20%			
			1-hexeno	trans-2-hexeno	cis-2-hexeno	trans-3-hexeno
Ir	Diclorometano	67	0	56	7	17
	Cloroformo	45	0	62	1	17
	Etanol	3	0	61	0	19
	Metoxietanol	1	0	62	0	18
	Acetona	1.5	0	61	0	19
	Benceno	3	0	61	0	19
Rh	Diclorometano	29	0	58	12	10
	Cloroformo	15	59	17	4	0
	Etanol	5.4	78	1	1	0
	Metoxietanol	4.5	80	0	0	0
	Acetona	1.1	22	32	26	0
	Benceno	0.9	68	5	7	0

<sup>a</sup> Mol H<sub>2</sub> (mol M)<sup>-1</sup> (min)<sup>-1</sup>

Las velocidades de formación de hexano observadas, para los dos catalizadores en condiciones análogas, son mayores en disolventes no coordinantes como diclorometano o cloroformo, que en disolventes oxígeno dadores. Un caso interesante lo constituye el disolvente benceno que parece indicar alguna interacción coordinativa, a la vista de los bajos valores encontrados. De acuerdo con ello, se han descrito algunos compuestos catiónicos con enlaces benceno-rodio<sup>8,9</sup>.

En general, el complejo de iridio es mucho más activo que el complejo de rodio en disolventes no coordinantes, mientras que en disolventes coordinantes, oxígeno dadores, se presenta una situación inversa.

Todos estos complejos simultanean con la hidrogenación, la isomerización de la olefina de partida. Sin embargo, mientras que para el complejo de iridio en los diversos disolventes cuando se alcanza el 20% de hexano la proporción de isómeros es muy similar (56-62% trans-2-hexeno y 17-19% de trans-3-hexeno), la isomerización presente utilizando el complejo de rodio depende notablemente del disolvente, siendo más acusada en disolventes no coordinantes, de modo que cuando se ha alcanzado un 20% de hexano, solo en diclorometano, es observable la presencia de 3-hexeno. La constancia en la

relación trans-2-hexeno/trans-3-hexeno, observada en el complejo de iridio, es practicamente idéntica a la encontrada en experiencias de isomerización de 1-hexeno en etanol, lo que parece sugerir que en dichas disoluciones se ha alcanzado ya el estado de equilibrio.

## 2. Influencia de la monoolefina

La Tabla 2 reúne las velocidades de hidrogenación en diclorometano de diversas monoolefinas, junto con la composición cuando se ha producido la formación de un 30% del producto saturado.

TABLA 2. Hidrogenación de monoolefinas por  $[M(\text{diolefina})\{P(\text{p-MeOC}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$  (M= Ir o Rh)

M	Monoolefina	Velocidad de hidrogenación <sup>a</sup>	Composición cuando se ha formado un 30% de parafina		
			1-olefina	2-olefina	Otros isómeros
Ir	1-deceno	49	0	b	b
	1-octeno	52	0	24	46
	1-hepteno	64	0	40	30
	1-hexeno	67	0	56	14
	2,3-dimetil-1-buteno	10	70	0	-
Rh	1-deceno	21	0	b	b
	1-octeno	21	0	14	56
	1-hepteno	26	0	55	15
	1-hexeno	29	0	61	9
	2,3-dimetil-1-buteno	3	67	3	-

<sup>a</sup>Mol H<sub>2</sub> (mol M)<sup>-1</sup> (min)<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>No estudiada

Las velocidades de hidrogenación son superiores en el complejo de iridio que en el de rodio. Con respecto a las olefinas lineales, dichas velocidades son relativamente similares para cada complejo, aunque se puede observar un ligero aumento al crecer la longitud de la cadena. La olefina 2,3-dimetil-1-buteno se hidrógena con una velocidad inferior a las olefinas lineales, de acuerdo con el efecto estérico introducido por el grupo metilo.

Por otra parte, un ensayo realizado en hidrogenación catalítica de *cis*-2-hepteno por el complejo  $[\text{Ir}(\text{COD})\{P(\text{p-MeOC}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$ , muestra una velocidad de formación de heptano a partir de este sustrato de 49 mol (mol Ir)<sup>-1</sup> (min)<sup>-1</sup>, algo inferior a la observada para la olefina terminal 1-hepteno.

## 3. Reacciones de hidrogenación selectiva

Se ha estudiado la hidrogenación selectiva de 3-hexino y diversas diolefinas a las correspondientes monoolefinas, utilizando diclorometano como disolvente. Los datos resumidos en la Tabla 3 muestran que la formación de monoolefinas tiene lugar con elevada selectividad, que es particularmente acusada cuando se utiliza el complejo de iridio.

TABLA 3. Hidrogenación de diversos sustratos por  $[M(\text{diolefina})\{P(\text{p-MeOC}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$   
(M= Ir o Rh)

M	Substrato	Velocidad de formación de la monoolefina <sup>a</sup>	Selectividad(%)
Ir	3-hexino	34	95 (cis-3-hexeno)
	1,4-ciclohexadieno	18	93 (ciclohexeno)
	2-metil-1,3-butadieno	14	85 (49% 2-metil-2-buteno + 36% 2-metil-1-buteno)
	2,3-dimetil-1,3-butadieno	7	82 (2,3-dimetil-1-buteno)
Rh	3-hexino	33	88 (85% cis-3-hexeno + 3% cis-2-hexeno)
	1,4-ciclohexadieno	3	86 (ciclohexeno)
	2-metil-1,3-butadieno	1.2	71 (55% 2-metil-2-buteno + 16% 1-metil-1-buteno)
	2,3-dimetil-1,3-butadieno	0.3	b

<sup>a</sup>Mol H<sub>2</sub>(mol M)<sup>-1</sup> (min)<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>Se desactiva progresivamente.

Es de destacar que mientras el sustrato 2,3-dimetil-1,3-butadieno experimenta una adición 1,2 de hidrógeno, con formación de una olefina terminal, la diolefina 2-metil-1,3-butadieno favorece preferentemente la adición 1,4, de modo que se produce una superior formación de la monoolefina interna. Con este sustrato, se observa también una fuerte isomerización de monoolefina terminal a monoolefina interna, cuando se ha consumido la diolefina (Figura 1).

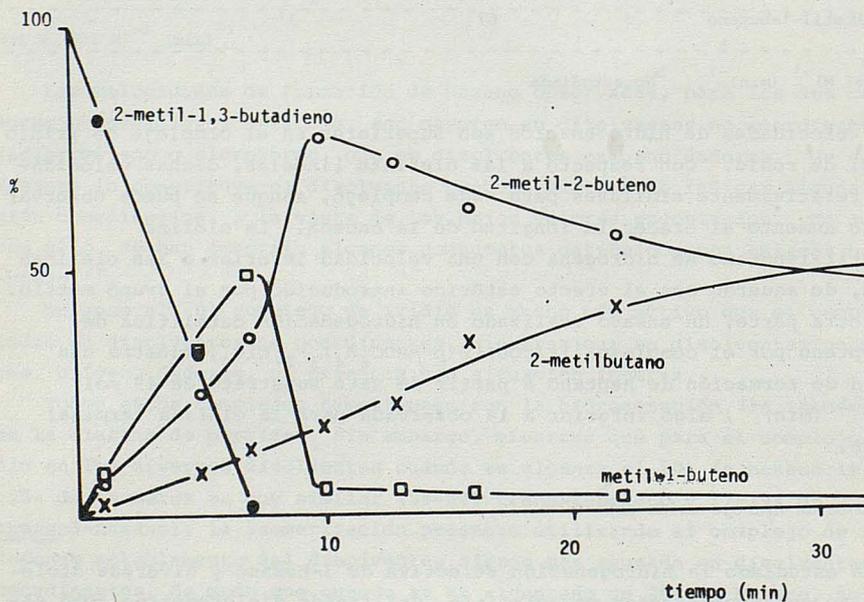


Figura 1. Hidrogenación de 2-metil-1,3-butadieno en diclorometano por  $[\text{Ir}(\text{COD})\{P(\text{p-MeOC}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$ .

El resultado más sobresaliente de este estudio es la hidrogenación de 3-hexino a cis-3-hexeno (Figura 2) por el complejo  $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{P}(\text{p-MeOC}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$  con una selectividad del 95%. Este valor es uno de los más elevados descritos en la literatura y constituye el primer ejemplo de hidrogenación altamente selectiva de alquinos por complejos de iridio.

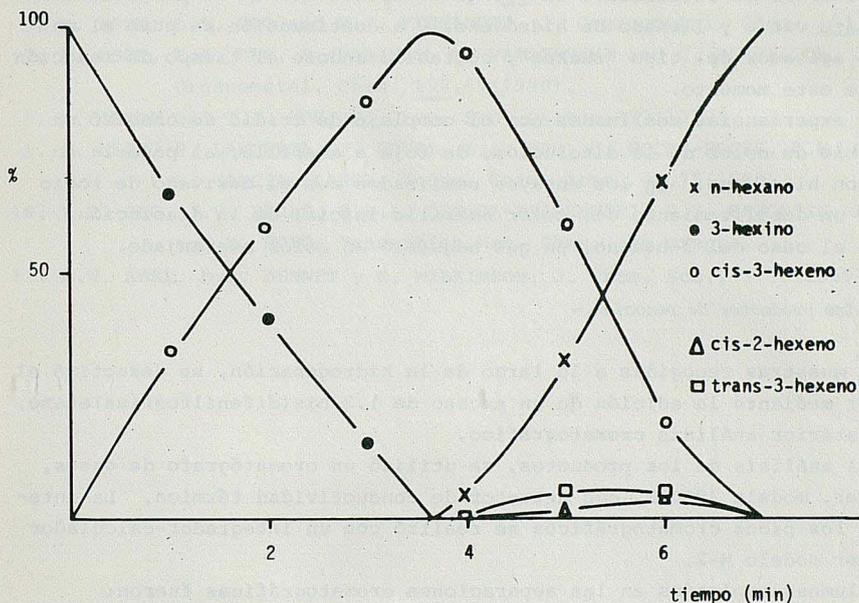


Figura 2. Hidrogenación de 3-hexino en diclorometano por  $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{P}(\text{p-MeOC}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$ .

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### Precursores de catalizador.-

Se han utilizado generalmente los complejos  $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{P}(\text{p-MeOC}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$  y  $[\text{Rh}(\text{NBD})\{\text{P}(\text{p-MeOC}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$ . Ambos se han descrito con anterioridad<sup>6,10</sup>, aunque el derivado de rodio lo hemos preparado por un método alternativo consistente en la reacción de  $[\text{RhCl}(\text{NBD})_2]$ <sup>11</sup> con perclorato de plata en acetona y posterior adición de la fosfina.

##### Substratos y disolventes.-

En todos los casos se comprobó la ausencia de peróxidos en los substratos utilizados (calidades "purum" o "puriss") por el método  $\text{SCN}^-/\text{Fe}^{++}$ . Cuando se observó su presencia, se eliminaron haciendo pasar el substrato a través de alumina activada neutra grado I (Merck, 90% activa).

Todos los disolventes fueron desecados antes de su utilización.

#### *Reacciones de hidrogenación.-*

Se realizaron a 20°C y 1 atm. de hidrógeno molecular, en un aparato convencional de hidrogenación provisto de "septum" de silicona.

El procedimiento seguido en cada ensayo fue el siguiente: Se introdujo en el matraz de hidrogenación una disolución de 1,5 mmol de sustrato y 0.015 mmol de precursor de catalizador en 7,5 ml de disolvente. Se purgó el sistema mediante vacío y llenado de hidrógeno, y a continuación se puso el matraz en un agitador del tipo "shaker", contabilizándose el tiempo de reacción a partir de este momento.

En las experiencias realizadas con el complejo de iridio se observó un rápido cambio de color de la disolución, de roja a amarilla, al ponerla en contacto con hidrógeno. En los ensayos realizados con el derivado de rodio se observó un debilitamiento del color amarillo inicial de la disolución, excepto en el caso del 3-hexino, en que adquirió un color anaranjado.

#### *Análisis de los productos de reacción.-*

En las muestras recogidas a lo largo de la hidrogenación, se desactivó el catalizador mediante la adición de un exceso de 1,2-bis(difenilfosfina)etano, para su posterior análisis cromatográfico.

Para el análisis de los productos, se utilizó un cromatógrafo de gases, Perkin-Elmer, modelo 3920 B, con detector de conductividad térmica. La integración de los picos cromatográficos se realizó con un integrador-calculador Perkin-Elmer modelo M-2.

Las columnas empleadas en las separaciones cromatográficas fueron:

- A: Columna de 4m por 1/8" al 15% de  $\beta,\beta$ -oxidipropionitrilo, sobre Chromosorb W, 80/100 mallas.
- B: Columna de 4m por 1/8" al 20% de ftalato de dinonilo, sobre Chromosorb P, 80/100 mallas.
- C: Columna de 2m por 1/8" al 10% de carbowax 20M, sobre Chromosorb W, 80/100 mallas.
- D: Columna de 3,6m por 1/8" al 15% de FFAP sobre Chromosorb E, 80/100 mallas.

Se utilizaron las columnas A y B, conectadas en serie, para el análisis de los productos de la hidrogenación de: 3-hexino, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno y 2-metil-1,3-butadieno. Las columnas C y D en serie para las de la hidrogenación: 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 1-deceno. La columna B para las de la hidrogenación de 1,4-ciclohexadieno.

#### BIBLIOGRAFIA

1. R.R. SCHROCK and J.A. OSBORN, *J. Am. Chem. Soc.*, 98,2134(1976).
2. R.R. SCHROCK and J.A. OSBORN, *J. Am. Chem. Soc.*, 98,2143(1976).
3. R.R. SCHROCK and J.A. OSBORN, *J. Am. Chem. Soc.*, 98,4450(1976).
4. R.R. SCHROCK and J.A. OSBORN, *Chem. Comm.* 567(1970).
5. R.H. CRABTREE, *Accounts Chem. Res.*, 12,331(1979).
6. R. USON, L.A. ORO and M.J. FERNANDEZ, *J. Organometal. Chem.*, 143,127(1980).
7. R. USON, L.A. ORO, R. SARIEGO, M. VALDERRAMA and C. REBULLIDA, *J. Organometal. Chem.*, 197,87(1980).
8. M. GREEN and T.A. KUC, *J. Chem. Soc. Dalton*, 832(1972).
9. R. USON, P. LAHUERTA, J. REYES, L.A. ORO, C. FOCES-FOCES, F.H. CANO and S. GARCIA-BLANCO, *Inorg. Chim. Acta.*, 42,75(1980).
10. L.A. ORO, J.V. HERAS, K.H.A. OSTOJA-STARZEWSKI, P.S. PREGOSIN, A. MANRIQUE and M. ROYO, *Transition Met. Chem.*, en prensa.
11. E.W. ABEL, M.A. BENNET y G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, 3178(1959).

## OPTIMIZACION DE REACCIONES QUIMIOLUMINISCENTES EN DISOLUCION ACUOSA: LUMINOL, LUCIGENINA Y LOFINA

A. Larena y M. Valero

Departamento de Química. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Universidad de Zaragoza. España.

We have investigated the chemiluminescence reactions for the systems: 5-amino-2, dihidro-1, 4 ftalazinadiona, hydrogen peroxide and catalyst; N,N-dimetil-9, 9'-biacridinio, hydrogen peroxide; and 2,4,5-trifenilimidazol, hidrogen peroxide and catalyst. The reactions conditions for maximun chemiluminescence and maximun decay constant are determined for all them. The results obtained for the three systems are compared.

### 1.- INTRODUCCION

Es conocido desde hace años el hecho de que ciertas reacciones químicas, en determinadas condiciones, presentan emisión de luz<sup>1</sup>; sin embargo, más recientemente ha habido una intensificación en el estudio de estas reacciones quimioluminiscentes, tanto por su interés aplicativo como por el desconocimiento en gran parte de los mecanismos de reacción y de los procesos luminiscentes.

Concretamente, dentro del estudio de reacciones quimioluminiscentes en disolución es conocida la existencia de algunas de ellas en que el efecto de emisión parece deberse a la desexcitación de ciertos productos de reacción obtenidos en el transcurso de la misma<sup>2</sup>. De estas, la literatura refiere a diversos luminóforos tales como: 5-amino-2,3-dihidro-1,4-ftalazinadiona (luminol), N,N'-dimetil-9,9' biacridinio (lucigenina) y 2,4,5-trifenilimidazol (lofina), cuya quimioluminiscencia parece adecuarse al esquema señalado. La intensidad de luz emitida por una reacción para un luminóforo dado depende en gran medida de las condiciones de reacción. Esto ha hecho que cada autor escoja determinadas condiciones, principalmente en cuanto a las proporciones de los reaccionantes se refiere; si bien estas condiciones difieren entre sí en muchos casos. Concretamente, para luminol son varios los autores que han estudiado diversas condiciones para reacciones quimioluminiscentes<sup>3-5</sup>, sin constituir ésto para ellos el objeto principal de su investigación. Para las reacciones con lucigenina<sup>6,7</sup> es menor la información que se tiene en cuánto a las condiciones de reacción y finalmente, la quimioluminiscencia de la lofina ha sido escasamente considerada hasta el presente<sup>4,8</sup>.

El propósito de este trabajo ha sido realizar un estudio sistemático, varian

do las proporciones iniciales de los diferentes componentes del sistema de reacción para cada una de las reacciones base de los luminóforos anteriormente señalados, con lo que puede fijarse las condiciones óptimas en cuanto a la intensidad de luz emitida y su persistencia temporal. El procedimiento seguido ha consistido en el estudio de la quimioluminiscencia en función de la variación de concentraciones de los diferentes reaccionantes dejando constantes los demás.

## 2.- PARTE EXPERIMENTAL

Las diferentes reacciones quimioluminiscentes estudiadas se han llevado a cabo en medio acuoso básico y en presencia de peróxido de hidrógeno, siendo necesario en algunos casos la utilización de un catalizador, que ha sido el ferricianuro potásico. Las reacciones se llevaron a cabo en una célula espectrofotométrica de cuarzo fundido de 10 mm de camino óptico. Las disoluciones de los reaccionantes, preparadas en el momento de la reacción, eran mezcladas en la célula en orden y proporciones específicas a cada caso. Los reactivos empleados eran de pureza analítica.

Como instrumentación se ha utilizado un sistema equivalente al empleado anteriormente por uno de nosotros<sup>9</sup> y está constituido por un fotomultiplicador 4V-V (Oriel 7060) y un registrador X-Y (Hewlett-Packard, 7004B). La célula y el detector estaban montados en un banco óptico y el sistema situado en una cámara oscura. Los espectros de emisión han sido registrados con ayuda de un monocromador de red (Jarrell Ash. 5), seguido de un fotomultiplicador (RCA PR1400) que conecta a una cadena de detección en corriente, y un registrador X-Y (Hewlett-Packard, 7004A).

## 3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

### 3.1.- Luminol (5-amino-2,3-dihidro-1,4-ftalazinadiona)

La reacción quimioluminiscente estudiada acontece por oxidación del luminol en un medio acuoso básico y en presencia de un catalizador ferricianuro potásico; y se ha llevado a cabo por adición de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno y ferricianuro potásico, de concentraciones conocidas, sobre una disolución acuosa básica de luminol, de concentración y pH conocidos. La emisión de luz comienza a partir de este instante.

El espectro de emisión del luminol presenta una sola banda cuyo máximo corresponde a una longitud de onda de 420 mμ (Fig. 1)<sup>9</sup>. La curva continua registra el espectro experimental y la curva discontinua el espectro de emisión corregido con un máximo a 470 mμ. El color observado en la quimioluminiscencia es azul-violeta de acuerdo con su espectro de emisión.

La cinética recogida para el proceso de emisión de luz queda reflejada en la Fig. 2. En ella se observa que el tiempo transcurrido hasta alcanzar el máximo de emisión es superior a 5 seg, descendiendo bruscamente hasta extinguirse totalmente la emisión de luz al cabo de 2 minutos.

A concentraciones variables de peróxido de hidrógeno en el medio de reacción y permaneciendo constantes las demás condiciones de reacción, se observa una pequeña variación del máximo de quimioluminiscencia para el rango de concentraciones considerado, los resultados obtenidos quedan reflejados en la Fig. 3. Mientras que no se observa variación apreciable para la constante de relajación del proceso de emisión.

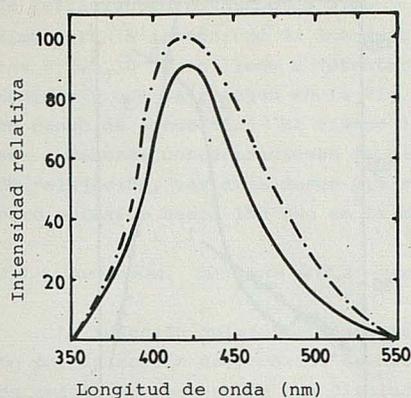


Fig. 1.- Espectro de emisión quimioluminiscente para la reacción del luminol en medio acuoso. Experimental (curva continua) y resultados corregidos (curva discontinua).

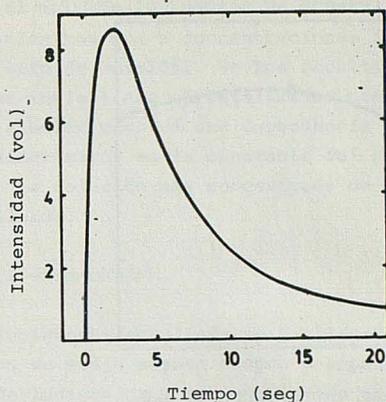


Fig. 2.- Cinética de la emisión de luz en la reacción quimioluminiscente del luminol  
luminol  $5.10^{-4}M$ ,  $H_2O_2$   $1,25.10^{-1}M$ ,  
 $K_3Fe(CN)_6$   $1,25.10^{-2}M$  y NaOH 0,5%.

Se observan variaciones más acusadas cuando se estudia el comportamiento del pH del medio de reacción y la influencia de la solución amortiguadora que lo mantiene. Tres han sido las soluciones empleadas para mantener el medio alcalino, y para todas ellas se ha trabajado con todos los demás parámetros constantes. La primera es el tampón ácido bórico-hidróxido sódico ( $H_3BO_3/NaOH$ ) para el rango de pH comprendido entre 9 y 11,6, mostrando una variación lineal respecto a la intensidad del máximo de emisión (Fig. 4, curva 1). Para la solución fosfatomonácido de sodio-hidróxido sódico ( $Na_2HPO_4/NaOH$ ) se observa un incremento de la intensidad máxima con el aumento del pH dentro del rango comprendido entre los valores de 11 y 12,5 (Fig. 4, curva 2). El estudio para pH superiores a 12 se han realizado utilizando diferentes concentraciones de NaOH, la variación observada ha sido en decaimiento rápido de la intensidad de luz, que muestra una dependencia lineal como queda reflejado en la curva 3 de la Fig. 4.

En este caso la constante de relajación  $t_{1/2}$ , experimenta una variación acusada según el pH del medio: para valores de pH elevados es muy baja, del orden de 0,5 seg, mientras que a pH del orden de 10,5 se observan mayores constantes de relajación.

La influencia de la concentración del luminol sobre la intensidad de la luz emitida sería de preveer muy acusada sobre la base de reacción de primer orden para luminol, medio básico y oxígeno<sup>10</sup>. El estudio de la concentración del luminol se ha realizado para valores comprendidos entre  $5.10^{-3}M$  y  $5.10^{-7}M$ , quedando limitado el estudio de mayores concentraciones por la solubilidad propia del luminol. Su influencia sobre el máximo de la intensidad de luz emitida queda reflejada en la Fig. 5, donde puede apreciarse una variación casi lineal, de pendiente positiva muy acusada para concentraciones comprendidas entre  $10^{-4}$  y  $10^{-2}M$ . Para valores en la concentración inferiores a  $1,25.10^{-5}M$  apenas se detecta quimioluminiscencia.

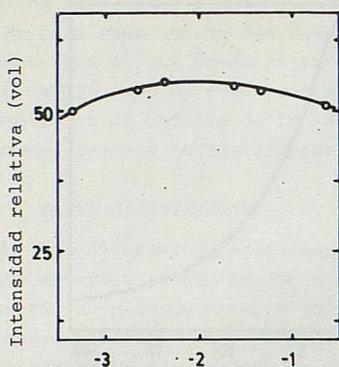


Fig. 3. Variación del máximo de la intensidad de luz emitida en función de la concentración de agua oxigenada.  
 Luminol  $2,82 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$   $2,27 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . NaOH (pH 11,4)

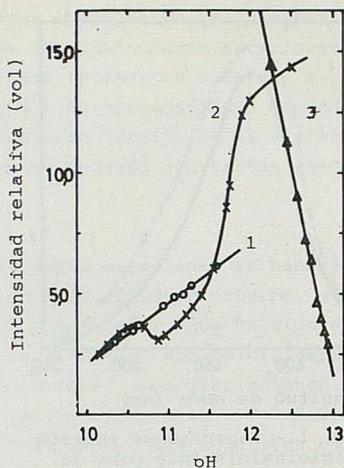


Fig. 4. Variación del máximo de la intensidad de luz emitida en función del pH.  
 Luminol  $2,55 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .  $\text{H}_2\text{O}_2$   $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  y  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$   $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .  
 o-solución amortiguadora  $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{NaOH}$   
 x-solución amortiguadora  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$   
 -solución básica NaOH.

El efecto de la variación de la concentración de  $\text{k}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , utilizado como catalizador se pone fuertemente de manifiesto tanto sobre el máximo de intensidad de luz emitida como sobre el tiempo de decaimiento de la emisión. A concentraciones

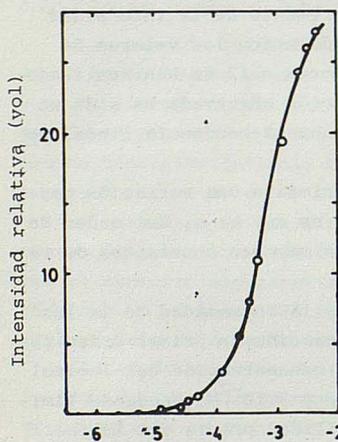


Fig. 5.- Variación del máximo de la intensidad de la luz emitida en función de la concentración de luminol.  
 $\text{H}_2\text{O}_2$   $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .  $\text{k}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$   $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$   
 solución básica NaOH (pH=11,25)

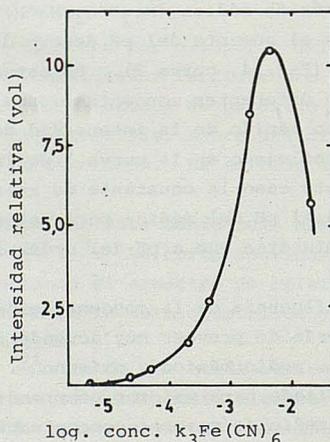


Fig. 6.- Variación del máximo de la intensidad de emisión en función de la concentración de  $\text{k}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$   
 Luminol  $2,82 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .  $\text{H}_2\text{O}_2$   $4,54 \cdot 10^{-3} \text{ M}$   
 medio básico NaOH (pH=11,4).

de ferricianuro potásico de  $5.10^{-3}M$ , en el medio de la reacción se observa un máximo para la intensidad de luz emitida, mientras que a concentraciones inferiores a  $0,5.10^{-5}M$  no llega a detectarse efecto de emisión. De los resultados obtenidos y que se recogen en la Fig. 6, se infiere que el catalizador presenta un rango de actuación. El tiempo de relajación muestra una dependencia inversa: a menores concentraciones de catalizador mayor es la constante del período de relajación, variando desde 0,5 seg en la solución más concentrada de ferricianuro potásico hasta 150 seg en la más diluida.

### 3.2.- Lucigenina. Dinitrato de (N,N'-dimetil-9,9'-biacridinio).

La reacción quimioluminiscente de lucigenina estudiada se ha llevado a cabo por la acción de peróxido de hidrógeno en medio acuoso básico y en ausencia de catalizadores: sobre una disolución de lucigenina y agua oxigenada se añade una disolución de pH tamponado.

El espectro de emisión de la reacción quimioluminiscente de la lucigenina aparece en el rango comprendido entre 4.250 Å y 6.200 Å, Fig. 7 y presentan tres máximos correspondientes a las longitudes de onda de 4.408 Å, 4.883 Å y 5.521 Å

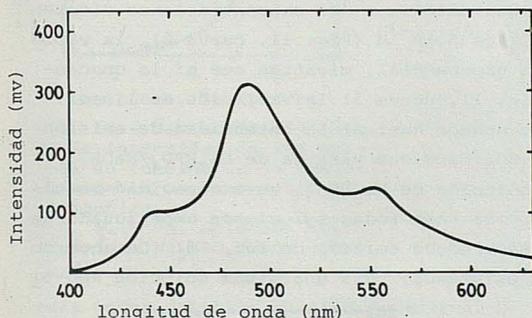


Fig. 7.- Espectro de emisión de la lucigenina en medio acuoso.

Lucigenina  $5.10^{-4}M$ ,  $H_2O_2$ ,  $2,5.10^{-2}M$ , y medio básico NaOH (pH=11,3)

que indican la posible participación de tres estados de excitación molecular. La luz emitida tras el proceso quimioluminiscente de lucigenina es de coloración azul-verdosa, modificando las condiciones puede obtenerse una emisión de luz azul ( $\lambda=4.700 \text{ \AA}$ ). La Fig. 8 presenta la cinética de emisión recogida en la que el máximo de intensidad aparece instantáneamente tras la adición, seguido de un decaimiento muy lento de la intensidad emitida. Sin embargo, cuando la reacción se produce en un medio de etanol o dimetilsulfóxido (DMSO) (Fig. 9) para las mismas concentraciones de los reaccionantes la cinética de emisión es diferente. El efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno en la emisión quimioluminiscente se estudia permaneciendo la concentración de lucigenina constante,  $5.10^{-4}M$ , y pH básico mantenido por una solución amortiguadora de  $Na_2HPO_4/NaOH$ . El intervalo de concentraciones de  $H_2O_2$  abarca de  $5.10^{-2}M$  hasta  $5.10^{-5}M$ .

En la Fig. 10, se muestran el efecto del peróxido de hidrógeno a dos pH diferentes. Para concentraciones inferiores a  $5.10^{-4}M$  en  $H_2O_2$  apenas se produce quimioluminiscencia, hallándose las condiciones óptimas a la concentración de  $3,5.10^{-2}M$ , resultado análogo tanto para la curva a pH 10,9 como para la curva a pH 11,75.

Para el estudio de la influencia del medio básico en la variación de la luz emitida se han tomado tres soluciones amortiguadoras diferentes: La primera formada por una solución tampon  $H_3BO_3/NaOH$ , mostrando, a partir del pH 10, un aumento

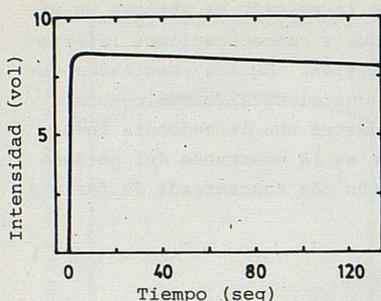


Fig. 8.- Cinética de emisión de luz para la lucigenina en medio acuoso.

Lucigenina  $5.10^{-4}M$ ;  $H_2O_2$ ,  $2,5.10^{-2}M$  y solución básica NaOH (pH=11,3).

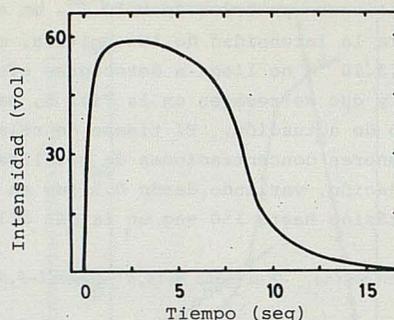


Fig. 9.- Cinética de emisión para la reacción quimioluminiscente de lucigenina en una disolución 78% EtOH.

Lucigenina  $5.10^{-4}M$ ;  $H_2O_2$ ,  $1,25.10^{-1}M$  y solución NaOH al 0,5%.

exponencial de la intensidad máxima de emisión con respecto al crecimiento del pH (Fig. 11, curva 1). Con la solución amortiguadora  $Na_2HPO_4/NaOH$  se ha estudiado su influencia en el máximo de la intensidad emitida a dos concentraciones diferentes de  $H_2O_2$ . Si la concentración de  $H_2O_2$  es  $5.10^{-3}M$  (Fig. 11, curva 2), la variación de la intensidad emitida es de tipo exponencial, mientras que si la concentración de agua oxigenada es  $5.10^{-4}M$  (Fig. 11, curva 3) la variación es lineal. De las curvas 1, 2 y 3 de la Fig. 11, se deduce que: a) La intensidad de emisión relativa es mayor para la solución de  $H_3BO_3/NaOH$  que para la de  $Na_2HPO_4/NaOH$ . b) El intervalo de pH es mayor para la solución de  $Na_2HPO_4$ , cuya capacidad reguladora es mejor dentro de dicho intervalo. c) Para todas soluciones amortiguadoras se observa que por debajo del pH 10 no se produce emisión de luz. d) De acuerdo con el estudio de la variación del agua oxigenada; para una misma solución amortiguadora

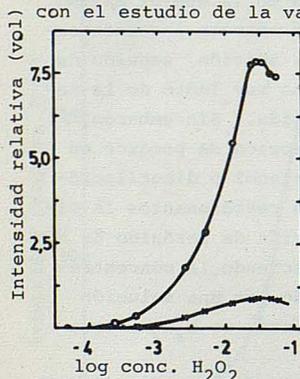


Fig. 10.- Variación del máximo de la intensidad de luz emitida en función de la concentración de  $H_2O_2$ .

Lucigenina  $5.10^{-4}M$ .  
o-pH=11,75.  
x-pH=10,9

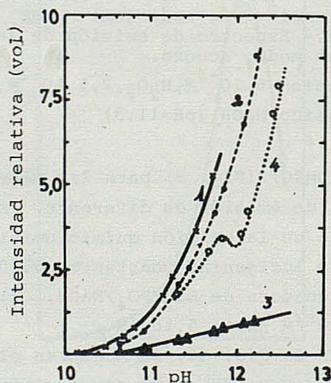


Fig. 11.- Variación del máximo de la intensidad de luz emitida en función de la variación del pH. Lucigenina  $5.10^{-4}M$ .  $H_2O_2$   $5.10^{-3}M$ . x- $H_3BO_3/NaOH$  o--- $Na_2HPO_4/NaOH$ .  $\Delta$ - $Na_2HPO_4/NaOH.H_2O_2$   $5.10^{-4}M$  o...KCl/NaOH.

cuadora a distintas concentraciones de peróxido de hidrógeno le corresponden, al mismo pH, intensidades distintas y en el orden esperado.

Para la solución amortiguadora KU/NaOH (Fig. 11, curva 4) lo más característico es el cambio de intensidad que se produce sobre el pH 11,8-12, apareciendo un punto de inflexión.

La variación de la intensidad emitida en función de la concentración de lucigenina se estudia en el intervalo de  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$  a  $5 \cdot 10^{-6} \text{M}$ , manteniendo constantes la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el pH. A concentraciones inferiores de  $5 \cdot 10^{-6} \text{M}$

de lucigenina no se observa emisión de luz, es a partir de concentraciones de  $10^{-5} \text{M}$  en donde se registra quimioluminiscencia, que va aumentando lentamente hasta llegar a adquirir un valor elevado a partir de concentraciones de  $8 \cdot 10^{-4} \text{M}$ .

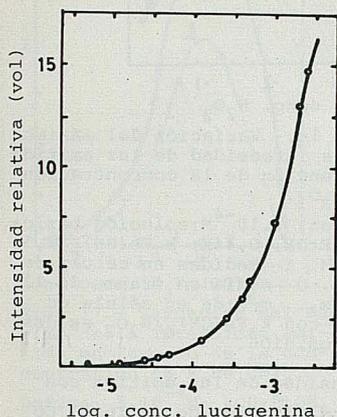


Fig. 12.- Variación del máximo de intensidad de luz emitida en función de la variación de la concentración de lucigenina,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ . Solución amortiguadora  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$  (pH=11,9).

### 3.3.- Lofina: (2,4,5-trifenilimidazol).

La obtención de la quimioluminiscencia a partir de lofina requiere diferente tratamiento que en los casos anteriores, debido a que la lofina soluble en solución etanólica al 0,45% o en acetona al 1%<sup>11</sup>, comienza a precipitar cuando el medio de la reacción posee un porcentaje de  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  inferior al 50%. En cualquier caso, su quimioluminiscencia es baja, obteniéndose mejores resultados a temperaturas elevadas,  $60^\circ\text{C}$ . Tanto el oxidante,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , medio básico así como el catalizador  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  son indispensables para obtener la quimioluminiscencia y las respectivas concentraciones deben ser relativamente altas,

para poder detectar emisión a temperatura ambiente.

La reacción quimioluminiscente se produce por adición de una solución etanólica de lofina e hidróxido potásico a una solución de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  y peróxido de hidrógeno.

La cinética de la intensidad emitida recoñida presenta un máximo a los 5 seg de la mezcla de los reaccionantes descendiendo la intensidad emitida a partir del punto máximo de forma exponencial hasta su total extinción al cabo de tres minutos, (Fig. 13).

La influencia de la variación de la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre el máximo de emisión de luz queda reflejada en la Fig. 14. Se han reproducido los mismos valores en diferentes células de reacción, observándose cualitativamente la misma variación en función de la concentración de peróxido de hidrógeno, lo que hace suponer que no depende de la geometría del sistema empleado y hace pensar en la poca influencia de los fenómenos de difusión. En las tres curvas el máximo corresponde a la misma concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ . Las disoluciones de  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  fueron preparadas momentos antes de verificar la reacción, en caso contrario se han observado variaciones en la quimioluminiscente, Fig. 14 curva 3, como consecuencia de su descomposición.

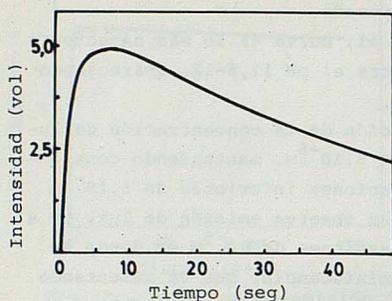


Fig. 13.- Cinética de emisión de luz para la reacción de lofina en medio 50% etanólico. Lofina,  $5 \cdot 10^{-4}M$ . KOH, 1,25%.  $H_2O_2$ ,  $1,25 \cdot 10^{-1}M$ .  $k_3Fe(CN)_6$ ,  $1,25 \cdot 10^{-2}M$ .

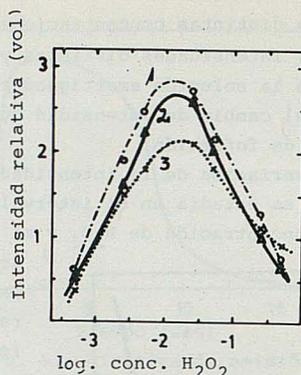
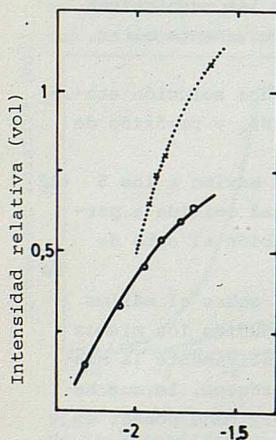


Fig. 14.- Variación del máximo de la intensidad de luz emitida en función de la concentración de  $H_2O_2$ .

Lofina,  $5 \cdot 10^{-4}M$ ; solución básica KOH/EtOH, 0,44M;  $k_3Fe(CN)_6$ ,  $2,5 \cdot 10^{-3}M$ .  $\Delta$ —medidas en célula de 3 cc.  $\circ$ —medida en frasco de 12 cc. x... medida en célula de 3 cc con  $k_3Fe(CN)_6/H_2O_2$  es de composición.

En la Fig. 15 se representa la variación de la intensidad de luz emitida con respecto a la concentración de KOH a dos concentraciones diferentes de lofina. Correspondiendo la curva de menor intensidad de emisión relativa a la que posee una menor concentración de lofina. El intervalo del efecto quimioluminiscente es muy reducido, extinguiéndose muy rápidamente por debajo de concentraciones, de  $10^{-2}g/cc$  de KOH en etanol.



log. conc. KOH (g/cc)  
Fig. 15.- Variación del máximo de la intensidad emitida en función de la concentración de KOH/EtOH.  
 $H_2O_2$ ,  $2,27 \cdot 10^{-2}M$ ;  $k_3Fe(CN)_6$ ,  $2,27 \cdot 10^{-2}M$ . x...lofina,  $5 \cdot 10^{-4}M$ ; o--lofina  $1,25 \cdot 10^{-4}M$ .

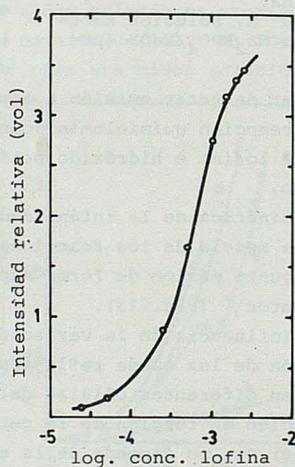
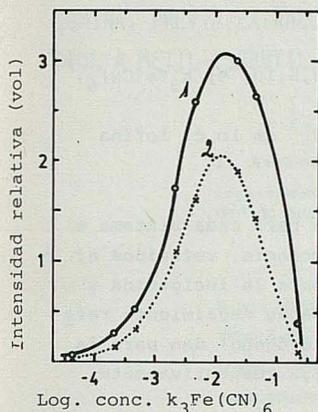


Fig. 16.- Variación del máximo de la intensidad de la luz emitida en función de la concentración de lofina.  
 $H_2O_2$ , 0,227M;  $k_3Fe(CN)_6$ ,  $2,27 \cdot 10^{-3}M$  KOH, 0,44M en EtOH.

La variación de intensidad de emisión respecto a la concentración de lofina queda reflejada en la Fig. 16. En cuanto a su capacidad de emisión disminuye notablemente para concentraciones inferiores a  $3.1 \cdot 10^{-5} M$ , alcanzando el máximo a la concentración de  $2,5 \cdot 10^{-3} M$ .



Log. conc.  $k_3Fe(CN)_6$

Fig. 17.- Variación del máximo de la intensidad emitida en función de la concentración de  $k_3Fe(CN)_6$ .

Lofina,  $5 \cdot 10^{-4} M$ ; KOH/EtOH, 0,44M; o—  $H_2O_2$ ,  $2,27 \cdot 10^{-2} M$ ; x...  $H_2O_2$ ,  $2,27 \cdot 10^{-3} M$ .

Los resultados obtenidos para la variación de la intensidad emitida en función del catalizador,  $k_3Fe(CN)_6$  aparecen en la Fig. 17. El máximo de emisión de luz corresponde a una concentración de  $k_3Fe(CN)_6$   $1,5 \cdot 10^{-2} M$  a ambos lados decrece rápidamente la intensidad, existiendo sólo reacción quimioluminiscente en el intervalo de  $5 \cdot 10^{-5} M$  a  $2,5 \cdot 10^{-1} M$ . Estos resultados aplicables a ambas concentraciones de peróxidos de hidrógeno (curvas 1 y 2).

#### 4.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS-ANALISIS COMPARATIVO

Aunque la reacción quimioluminiscente no difiera sustancialmente para el luminol, lucigenina, lofina, cada uno de estos luminóforos posee peculiaridades propias con respecto a los otros, como son: el medio donde se produce la reacción, la cinética que sigue la intensidad de luz emitida, el tiempo de decaimiento y la longitud de onda de la radiación. Características que permiten su comparación y proporcionan la información precisa para decidir sobre la utilización de cada uno de estos sistemas quimioluminiscentes en orden al estudio de cinéticas de reacción, en dosimetrías, determinación de trazas metálicas, indicadores ácido-base, trazadores en fluidos, entre otros. Si bien se han observado variaciones en la quimioluminiscencia cuando se han utilizado diferentes medios de reacción, en este trabajo nos hemos centrado en el estudio de las reacciones en disolución acuosa como solvente base.

La cinética de emisión varía para cada reacción quimioluminiscente dependiendo en gran medida del disolvente empleado. En el caso del luminol y de lofina una vez alcanzado el máximo de emisión se produce un decaimiento de tipo exponencial en función del tiempo, mientras que para la reacción lumínica emitida este decae de forma lineal y lentamente, sin embargo en un medio que contiene EtOH o DMSO en proporción superior al 50% la cinética de emisión es análoga a la del luminol y lofina.

Hay una marcada diferencia para cada luminóforo en la longitud de onda de la radiación emitida: el luminol emite luz azul-violeta ( $\lambda: 427 nm$ ), la lucigenina verde-azulada ( $\lambda 480 nm$ ) y la lofina amarillo-verdosa ( $\lambda: 525 nm$ )<sup>4</sup>, para las condiciones de reacción expuestas.

De los resultados obtenidos se infieren las condiciones óptimas para los sistemas luminol, lucigenina y lofina-peróxido de hidrógeno:

<sup>4</sup>Sistema luminol-peróxido de hidrógeno.

a) máxima quimioluminiscente:  $H_2O_2$   $5 \cdot 10^{-3} M$ ; pH=12, NaOH; luminol  $5 \cdot 10^{-3} M$ , y catalizador,  $k_3Fe(CN)_6$ ,  $5 \cdot 10^{-3} M$ .

b) máximo tiempo de relajación: luminol  $5 \cdot 10^{-3} M$ ;  $H_2O_2$ ,  $5 \cdot 10^{-3} M$ , pH=11 (NaOH),  $k_3Fe(CN)_6$   $5 \cdot 10^{-4} M$ .

*Sistema lucigenina-peróxido de hidrógeno.*

- a) máximo quimioluminiscencia:  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3,5 \cdot 10^{-2}$  M, pH=11,5  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ , lucigenina  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M.  
b) máximo tiempo de decaimiento:  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3,5 \cdot 10^{-2}$  M, pH=11,5  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ , lucigenina  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M.

*Sistema lofina-peróxido de hidrógeno.*

- a) máximo quimioluminiscencia:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $2 \cdot 10^{-2}$  M; pH, lofina  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M;  $\text{k}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $1,5 \cdot 10^{-2}$  M.  
b) máximo tiempo de decaimiento:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $10^{-3}$ ; KOH/EtOH  $5 \cdot 10^{-3}$  gr lc.c. lofina  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M;  $\text{k}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$  M.

Finalmente, en condiciones muy próximas a las óptimas para cada sistema el valor comparativo de la intensidad máxima de quimioluminiscencia, referidos al sistema menos intenso (lofina-peróxido de hidrógeno) dan para la lucigenina y el luminol un factor 4 y 300 respectivamente. La constante de decaimiento referida al del sistema de menor valor (luminol-peróxido de hidrógeno) dan para la lucigenina y lofina valores superiores en un factor 50 y 1,2 respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- U. Isacsson and G. Wettermarh, *Anal. Chim. Acta* **68**, 339 (1974).  
D.P. Paul, *Talanta* **25**, 377 (1978).
- 2.- F. McCapra, *Prog. Org. Chem.* **8**, 231 (1973).
- 3.- T.I. Quickenden, *J. New. Zeal. Inst. Chem.* **28**, 10 (1964).
- 4.- F. McCapra, *Quart. Reviews*, **20**, 485 (1966).
- 5.- W. Rudoff Seitz and P.P. Nearly, *Meth. Biochem. Anal.* **23**, 161 (1976).
- 6.- J.R. Totter, *Photochem. Photobiol.* **3**, 231 (1964).
- 7.- R. Maskiewicz, D. Sogah and T.C. Bruce, *J. Amer. Chem. Soc.* **101**, 5355 (1979).  
*J. Amer. Chem. Soc.* **101**, 5347 (1979).
- 8.- K.D. Gundermann, *Angew. Chem.* **77**, 572 (1965).
- 9.- A. Larena and E. Bernabeu, *Environ Sciences* **3**, 601 (1980).
- 10.- E.H. White, O. Zafirion, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 940 (1964).
- 11.- L. Erdey, *Indust. Chem.* **575** (1957).

## DETERMINACION DE MICROGRAMOS DE BORO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION CON CURCUMINA, PREVIA EXTRACCION COMO ESTER DEL ACIDO BORICO CON 2-METIL-2, 4-PENTANODIOL A METIL-ISOBUTIL-CETONA

J. Aznarez Aldúan, A. Bonilla Polo y J.M. Mir Marín

Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza. España.

A new method for determination of boron, based on the extraction of boric acid from 6 M. HCl aqueous phase into MIBK with 2-methyl-2, 4-pentanediol, is proposed. The colour for spectrophotometric determination is development in the same phase of extraction by addition of curcumine solution and phosphoric acid as dehydratant agent. The sensitivity obtained is  $0,011 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  of boron in organic phase as Sandell definition. There are not interferences by the presence in aqueous medium of:  $\text{NH}_4^+$ , Na, K, Ca, Al, Mn, Mg, Cu, Zn, Ni, Ba, Fe,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{SiO}_3^{2-}$ . The proposed method has been applied to the determination of boron in vegetal material (12 different plants analyzed) finding variance coefficients less of 5% for 6 determinations of each sample.

### INTRODUCCION

La extracción del ácido bórico mediante el 2-metil-2,4-pentanodiol en metil-isobutil-cetona (MIBC) permite la concentración y eliminación de interferencias que tan frecuentemente se presentan en la determinación de boro. Esta separación por extracción ha sido utilizada en trabajos nuestros anteriores para la determinación de boro por Absorción Atómica<sup>1</sup>, Fotometría de Llama<sup>2</sup> y por Fluorescencia Molecular con Dibenzoilmetano<sup>3</sup>, con excelentes resultados. No obstante, como el método más frecuentemente empleado para la determinación de microgramos de boro es por Espectrofotometría de Absorción Molecular, con diferentes reactivos como curcumina<sup>4</sup>, ácido carmínico<sup>5</sup>, azometina-H<sup>6</sup>, etc., donde las interferencias que se presentan son tan importantes que exigen la separación previa del ácido bórico por destilación como ésteres metílicos o mediante el empleo de resinas de intercambio iónico, parece de interés estudiar la aplicación del citado método de extracción a la determinación espectrofotométrica del ácido bórico.

El método estudiado se basa en la extracción del ácido bórico con el 2-metil-2,4-pentanodiol en MIBC, y posterior desarrollo de un producto coloreado en el mismo medio de extracción, sin efectuar la re-extracción a fase acuosa, mediante algunos reactivos espectrofotométricos habituales del ácido bórico. Se han estudiado los siguientes reactivos: ácido cromotrópico, ácido carmínico, quinalizarina, 1,1'-diantrimidá, dibenzoilmetano y curcumina. Como consecuencia de los resultados obtenidos se propone un nuevo método de determinación de boro.

mediante la extracción con el 2-metil-2,4-pentanodiol en MIBC y desarrollo del color con curcumina en la fase de extracción, mediante la adición de ácido fosfórico como agente deshidratante. El método propuesto se ha aplicado a la determinación de boro en material vegetal.

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### *Reactivos*

Solución patrón de ácido bórico, conteniendo  $1.000 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$  de boro, preparada a partir de ácido bórico (Merck) disuelto en agua redestilada. Se conserva en un frasco de polietileno. Las soluciones diluidas se preparan en el momento de usarlas.

Solución extractante. Solución 20% (v/v) de 2-metil-2,4-pentanodiol (Merck) en metil-isobutil-cetona (Doesder).

Acidos: clorhídrico, fosfórico y acético, concentrados (Merck).

Sulfato sódico anhidro (Merck).

Reactivos espectrofotométricos: ácido cromotrópico, ácido carmínico, quinalizarina, 1-1'-diantrímida (Merck).

Solución de dibenzoilmetano. Solución al 0,1% (p/v) de dibenzoilmetano (Koch-Ligth) en metil-isobutil-cetona (Doesder).

Solución de curcumina. Solución al 0,1% (p/v) de curcumina (Merck) en ácido acético glacial (Merck). Preparada en el momento de usarla.

Los productos utilizados en el estudio de interferencias han sido de calidad R.A. (Merck).

##### *Aparatos y material*

Agitador mecánico Kotterman. Baño termostático Gebrüder-Haake. Espectrofotómetro UV-visible Pye Unicam SP 8 100.

Siempre que ha sido posible se ha empleado material de teflón, polietileno, cuarzo ó platino, para evitar la contaminación debida al contenido de boro en el vidrio de laboratorio, especialmente en aquellas operaciones en las que hay un prolongado contacto en caliente con las paredes de la vasija.

Las muestras de material vegetal han sido facilitadas por el Prof. Dr. PINTA del Comité Inter-Institutos de Análisis Foliar, ya preparadas de acuerdo con las normas de dicho Comité y cuyos contenidos en diversos elementos vienen señalados en diversas publicaciones de PINTA<sup>6,7,8</sup>.

##### *Estudio de diversos reactivos espectrofotométricos para la determinación de boro después de la extracción*

De los diversos reactivos espectrofotométricos ensayados se ha encontrado que el ácido cromotrópico, la quinalizarina y la 1,1'-diantrímida, no son convenientes debido a que su pequeña solubilidad en MIBC proporciona una baja sensibilidad en la determinación.

Se estudió también la posibilidad de utilización del dibenzoilmetano, que

tan excelentes resultados había dado en la determinación fluorométrica de boro en fase orgánica después de la extracción, como se indica en un trabajo nuestro anterior<sup>3</sup>. Se encontró que el compuesto boro-dibenzoilmetano absorbía a una longitud de onda de 390 nm. en solución de MIBC. No obstante la sensibilidad obtenida también era baja ( $2,5 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$  de boro en fase orgánica para una absorbancia de 0,0044) y la ley de Beer-Lambert se cumplía para el intervalo de 20 a  $120 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$  de boro en la fase orgánica de extracción.

Experimentalmente se ha observado que los mejores resultados se han obtenido empleando curcumina, en solución de ácido acético glacial, como reactivo espectrofotométrico para el boro después de su extracción. Se ha estudiado la estabilidad de la solución de curcumina en ácido acético glacial, observando que su espectro de absorción permanece constante durante 10 horas aproximadamente, presentando un máximo de absorbancia para una longitud de onda de 420 nm. Posteriormente la solución de reactivo se descompone, dando lugar a la desaparición del máximo de absorbancia a 420 nm. y a la aparición de dos máximos de absorbancia a longitudes de onda de 450 y 380 nm. respectivamente. En todas las determinaciones se ha utilizado solución de curcumina en ácido acético glacial preparada en el momento de utilizarla. El espectro del compuesto ácido bórico-curcumina en MIBC, desarrollado de la forma en que se indica posteriormente, presenta un máximo de absorbancia para una longitud de onda de 510 nm., frente a la solución de referencia.

*Estudio de las condiciones para la formación del compuesto ácido-bórico-curcumina en MIBC.*

Se han estudiado las diferentes variables que pueden inferir en la formación del compuesto ácido bórico-curcumina en MIBC, y que en consecuencia afectarán a la determinación espectrofotométrica.

En la tabla n° 1, se exponen los resultados del estudio del tiempo y temperatura de calentamiento para el desarrollo de la reacción espectrofotométrica en las condiciones indicadas en el método propuesto. En consecuencia se considera conveniente un calentamiento a  $70 \pm 3^\circ\text{C}$  durante 60 minutos. En la tabla

TABLA N° 1

Temperatura en grados centígrados	Tiempo de calentamiento en minutos						
	15	30	45	60	90	120	150
	Absorbancia a la longitud de onda de 510 nm.						
20	0,040	0,075	0,090	0,100	0,125	0,130	0,145
50	0,080	0,100	0,150	0,160	0,170	0,170	0,170
60	0,100	0,160	0,220	0,260	0,280	0,300	0,350
70	0,110	0,180	0,275	0,370	0,370	0,370	0,365
80	0,120	0,200	0,230	0,230	0,190	0,180	0,170

n° 2, se estudia la estabilidad del compuesto ácido bórico-curcumina en función del tiempo, después del enfriamiento a temperatura ambiente, por medida de la absorbancia a 510 nm. De los resultados obtenidos se deduce que la medida de la

absorbancia debe efectuarse entre los 15 y 60 minutos después de enfriar la solución a temperatura ambiente. En la gráfica I, se indican los resultados del estudio de la relación de volúmenes de ácido fosfórico: ácido acético: fase MIBC procedente de la extracción, para alcanzar la mejor sensibilidad de la determinación, lo que se logra con una relación (v/v/v) de 2:2:3, calentamiento

a  $70 \pm 3^\circ\text{C}$  durante 60 minutos y medida de la absorbancia a longitud de onda de 510 nm. a los 15-60 minutos después de un rápido enfriamiento a temperatura ambiente.

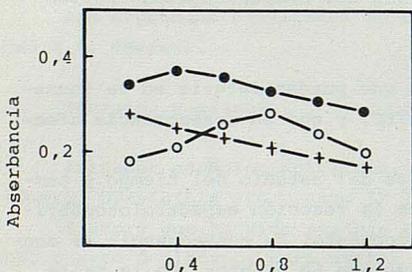
TABLA N° 2

Tiempo en minutos	Absorbancia
5	0,310
10	0,340
15	0,370
30	0,375
45	0,375
60	0,370
120	0,365
180	0,370
240	0,360
300	0,366
360	0,310

*Método propuesto*

El método propuesto consiste en la extracción del boro, en forma de ester del ácido bórico, con el 2-metil-2,4-pentano-diol, de su solución acuosa, en acidez 6M. en ácido clorhídrico, a fase orgánica de MIBC. Separadas las fases, la fase orgánica se deseca cuidadosamente con sulfato sódico anhidro. En un tubo de polietileno se añaden: 3 ml. de la fase orgánica con boro extraído, 2 ml. de la solución de curcumina en ácido acético glacial y 2 ml. de ácido fosfórico. Se calienta a  $70 \pm 3^\circ\text{C}$  durante 1 hora, en un baño termostático, y se mide la absorbancia de las soluciones en el espectrofotómetro a la longitud de onda de 510 nm., entre los 15 y 60 minutos después del rápido enfriamiento de las soluciones a temperatura ambiente.

GRAFICA I



relación: ml.ac.acético/  
ml. totales

relación: ml.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ml.  
totales

○ 0,3  
● 0,4  
+ 0,6

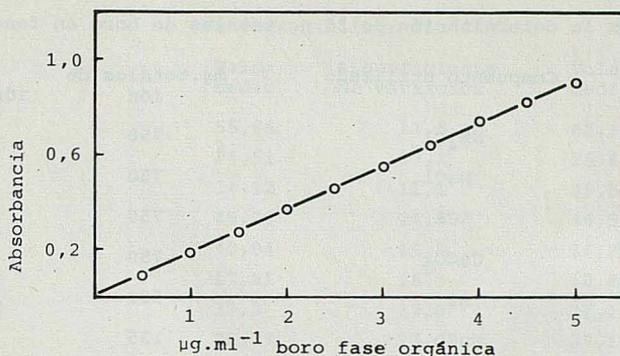
*Recta de calibrado*

Se ha procedido a la obtención de la recta de calibrado según el método propuesto anteriormente, midiendo la absorbancia de la solución frente a una solución preparada en las mismas condiciones pero en ausencia de ácido bórico, a una longitud de onda de 510 nm. Se observa que la absorbancia es lineal para concentraciones comprendidas entre 0,5 y 5  $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$  de boro en fase orgánica, como se observa en la gráfica II. La ecuación de la recta calculada estadísticamente<sup>9</sup>, resultó ser:

$$y = 0,181 x + 5,26 \cdot 10^{-3}$$

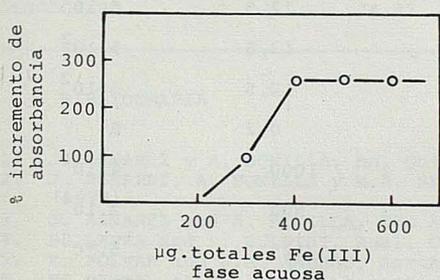
(siendo  $x = \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$  de boro en fase orgánica e  $y = \text{absorbancia}$ ). El error medio de estimación fue de  $1,75 \cdot 10^{-3}$ , el coeficiente de correlación de 1,0004 (determinado con un error típico de 0,01). La sensibilidad de la determinación, definida según Sandell, resultó ser de:  $0,011 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$  de boro en fase orgánica.

GRAFICA II



Estudio de las interferencias

GRAFICA III



Se ha estudiado la influencia de la presencia en solución acuosa de diversos aniones y cationes, en la determinación de 25 µg. totales de boro presentes en fase acuosa por el método propuesto. En la tabla n° 3 aparecen los iones estudiados y que no presentan interferencia en los contenidos citados. De ellos el hierro (III) interfiere en la determinación de boro, debido a que en las condiciones de extracción

es extraído por formación de pares iónicos  $\text{FeCl}_4^-$ : oxónio, con disolventes polares como la MIBC. El hierro extraído es enmascarado después parcialmente por la adición de ácido fosfórico, en el desarrollo del color con la curcumina. En la gráfica III, se observa que en la determinación de 25 µg. totales de boro, la interferencia del hierro (III) se presenta para contenidos de este elemento superiores a 200 µg. totales. La eliminación de la interferencia del hierro (III) se efectúa fácilmente, mediante lavados en solución 6 M. de ácido clorhídrico, con varias proporciones de MIBC, tal como se ha estudiado en un trabajo nuestro anterior<sup>2</sup>. Se ha comprobado experimentalmente que en estas condiciones no hay pérdida apreciable de boro. De forma similar al hierro (III) otros elementos como: Au(III), Sb(III), etc. podrían presentar interferencia en la determinación de boro por este método ya que también son extraíbles, por un mecanismo similar al del hierro (III), a MIBC. Estas interferencias se eliminarían exactamente igual que la del hierro (III) por sucesivos lavados.

*Aplicación del método*

El método propuesto se ha aplicado a la determinación de boro en material vegetal (hojas de plantas). El procedimiento seguido para esta determinación ha

TABLA N° 3

Interferencias en la determinación de 25 µg. totales de boro en fase acuosa

Ión	Compuesto utilizado	mg. totales de ión	relación ión/boro (m/m)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> Cl	750	3.10 <sup>4</sup>
Na <sup>+</sup>	NaCl	750	3.10 <sup>4</sup>
K <sup>+</sup>	KCl	750	3.10 <sup>4</sup>
Ca <sup>+2</sup>	CaCO <sub>3</sub>	750	3.10 <sup>4</sup>
Al <sup>+3</sup>	Al	500	2.10 <sup>4</sup>
Mn <sup>+2</sup>	MnSO <sub>4</sub>	125	5.10 <sup>3</sup>
Mg <sup>+2</sup>	MgO	125	5.10 <sup>3</sup>
Cu <sup>+2</sup>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	12,5	5.10 <sup>2</sup>
Zn <sup>+2</sup>	ZnO	12,5	5.10 <sup>2</sup>
Ni <sup>+2</sup>	Ni	12,5	5.10 <sup>2</sup>
Ba <sup>+2</sup>	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	12,5	5.10 <sup>2</sup>
Fe <sup>+3</sup>	Fe	0,2	8
Cl <sup>-</sup>	HCl	1000	4.10 <sup>4</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub>	500	2.10 <sup>4</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	125	5.10 <sup>3</sup>
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	12,5	5.10 <sup>2</sup>
SiO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	SiO <sub>2</sub>	12,5	5.10 <sup>2</sup>

sido el siguiente: una muestra de 0,5 a 3 g. de materia seca (preparada según normas), dependiendo del contenido de boro de la planta, se pesa exactamente y se calcina a 500°C hasta pesada constante en un crisol de platino. Las cenizas se disuelven en ácido clorhídrico (1+1) y se llevan a volumen con dicho ácido. Se toma un volumen medido de dicha solución, eliminando el hierro (III) si es necesario mediante 4 lavados con MIBC. A continuación se extrae con 10 ml. de solución extractante con agitación mecánica durante 5 minutos. La fase orgánica se deseca cuidadosamente con sulfato sódico anhidro. Con un volumen medido de dicho extracto se desarrolla el color siguiendo el método anteriormente propuesto. Se miden las absorbancias de las soluciones a 510 nm. frente a una solución referencial exenta de boro. Simultáneamente se prepara la recta de calibrado en la que se interpolan los resultados obtenidos. Estos se expresan en la tabla n° 4, en la que se observa que, para 6 determinaciones en cada una de las plantas, en ningún caso se superó el ±5% de coeficiente de variación.

TABLA N° 4

Planta	Valores bibliografía <sup>6,7,8</sup>		Resultados	
	Valor medio	% coeficiente de variación	Valor medio	% coeficiente de variación
HEVEA	55,86	11,5	60,1	2,4
PALMERA	14,51	17,2	15,6	4,4
EUCALIPTUS	34,12	11,1	35,5	1,9
VIÑA	49,28	24,0	46,5	2,4
NARANJO	40,04	11,8	36,2	2,1
OLIVO	17,91	16,3	18,8	3,9
MELOCOTONERO	37,3	13,0	37,1	2,0
CODIA	25,27	13,0	37,1	2,0
MAIZ	23,22	15,3	21,2	2,3
MANZANO COX-NARANJA	32,87	13,3	30,6	2,1
MANZANO GOLDEN	28,35	12,6	28,0	2,8
ALGODONERO	24,87	13,0	23,7	5,0

## BIBLIOGRAFIA

1. J. AZNAREZ y A. BONILLA, An. Quim. 74, 756 (1978).
2. J. AZNAREZ, A. BONILLA y M.A. BELARRA, Rev. Aca. Ciencias Zaragoza, 33, 141 (1978).
3. J. AZNAREZ and A. BONILLA, The Analyst (en prensa).
4. P. LANZA and P. BULDINI, Anal. Chim. Acta, 70(2), 341 (1974).
5. K. POLVAK and H.A. ANDRAS, Agrokon. Taftan, 24, 25(1975).
6. M. PINTA, 4° Colloque International sur le Contrôle de L'Alimentation des Plantes Cultivées, Ed. Rijksuniversiteit Coupure links, 41 (1975).
7. M. PINTA, Analisis, 6(3), 345 (1975).
8. M. PINTA, Akadémiai Kiado, Budapest, 143 (1975).
9. A. LACROIX, L'Analyse Chimique. Interpretation des resultats par le Calcul Statistique, Masson et Cie., Paris (1973).

## CONTENIDO DE PLOMO EN SUELOS Y PLANTAS DE VIZCAYA

F. Romero, C. Elejalde e I. Gracia

Cátedra de Química Inorgánica y Análisis Químico. Escuela Superior de Ingenieros Industriales de Bilbao. España.

The lead contents of soil and some wild plants of urban, rural and industrial zones of Biscay have been determined by atomic absorption spectroscopy, as a function of the distance to the road. Other soil characteristics have been also investigated. The results have been studied by a multiple variable correlation statistical technique. The lead content of the soil depends on i) the pollution intensity of the point, ii) the distance to the road, iii) the soil deepness and iv) a retention factor of the soil enclosing both the cationic exchange capacity and the content of carbonates. The intake of lead by plants seems to be mainly due to their nature, to the lead content of the soil and to the former retention factor, but in some cases there is also a direct assimilation. This paper includes a discussion on the probable mechanisms of lead soil retention and plant intake, and an estimation of toxicity. The actual lead contents may be considered dangerous only near to the road of urban areas. 24 references.

### 1. INTRODUCCION.

Con el uso de preparados antidetonantes conteniendo plomo en las gasolinas ha surgido una gran preocupación sobre los posibles efectos perjudiciales de los niveles crecientes de plomo en el medio ambiente. Se ha indicado que el 70-80% del plomo de los productos de combustión escapa a la atmósfera y que cada automóvil libera unos 80 mg de plomo por kilómetro recorrido.<sup>1</sup>

El peligro asociado con la contaminación ambiental por plomo radica en los efectos sobre el hombre y el reino animal como consecuencia de la inhalación directa del aire contaminado y de la ingestión de plantas conteniendo plomo.<sup>2</sup> El suelo y las plantas son los mayores receptores de plomo y constituyen la base de esta cadena alimenticia que llega hasta el hombre.<sup>3</sup>

Las consecuencias ambientales del plomo sobre el sistema planta-suelo no han sido, con todo, bien establecidas. Las plantas pueden acumularlo por deposición directa sobre sus hojas o por absorción a través de las raíces a partir del suelo contaminado.<sup>4</sup> La relación entre el plomo asimilado por las plantas y el contenido en el suelo es bastante compleja. Así las distintas plantas toman el plomo disponible en cantidades diferentes, no existiendo una relación sencilla entre la asimilación y el contenido en el suelo o la facultad de determinada planta para tolerar altas concentraciones de plomo en el suelo.<sup>5</sup>

Los contenidos de plomo en las plantas son pequeños en comparación con los del suelo, lo que equivale a decir que las plantas lo excluyen en su proceso de asimilación<sup>6</sup> o que el plomo del suelo es relativamente inerte.<sup>7</sup>

Desde un punto de vista matemático no se ha encontrado una correlación lineal estrecha entre la concentración de metales en los vegetales y en los suelos donde se nutren, a pesar de haber efectuado un análisis estadístico multirregresional incorporando el pH y/o el contenido en arcilla del suelo. Los coeficientes de correlación encontrados fueron inferiores a 0,69 en el caso del cinc, y mucho más bajos en el caso del plomo.<sup>8</sup>

Por todo lo anterior, algunos autores dudan que los niveles de plomo encontrados en suelos y plantas próximas a las carreteras constituyan en el momento actual un grave problema,<sup>9</sup> a pesar del incremento hasta tres veces en el contenido normal en suelos<sup>2</sup> y hasta diez veces en el contenido normal en las plantas.<sup>10</sup>

En el presente trabajo se pretende efectuar la medida de la contaminación en plomo de suelos y plantas en zonas urbanas, industriales y rurales de Vizcaya. Al mismo tiempo se intenta profundizar en los mecanismos a través de los cuales el plomo resulta asimilable por las plantas y estimar si los contenidos actuales pueden constituir un peligro tóxico.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL.

### 2.1. Puntos de muestreo.

Para la realización del presente estudio la elección de puntos de toma de muestras se hizo teniendo en cuenta:

a) La situación en una zona de características industriales, urbanas o rurales.

b) La existencia de una pradera a orillas de la carretera, a ser posible poco alterada por la mano del hombre y con suficiente extensión para poder estudiar el efecto de alejamiento de la circulación rodada.

Tras algunas visitas de inspección se seleccionaron los siguientes puntos (ver Fig. 1):

Punto 1. Autopista Bilbao-Behobia en las proximidades de Basauri. La pradera elegida presenta inclinación ascendente, habiendo cierta discontinuidad en las proximidades de la pista como consecuencia del terraplenado. El punto puede considerarse como fundamentalmente rural, aunque no está muy alejado de instalaciones industriales.

Punto 2. Ceberio. Lugar de marcada característica rural, rodeado de terrenos dedicados a la explotación forestal. Hubo igualmente discontinuidad en el punto más cercano a la carretera.

Punto 3. Deusto. Situado en un barrio de la ciudad de Bilbao, en la margen derecha de la rfa. La pradera encontrada, completamente rodeada de edificios, imposibilitó tomar muestras más allá de 25 m de la calzada, que es una de las de mayor tráfico de la ciudad. Se encontraron zonas con desechos, que se evitaron dentro de lo posible.

Punto 4. Lamiaco. Situado en la carretera Bilbao-Las Arenas, en la margen derecha de la rfa. La pradera se halla en una zona de fuerte industria siderúrgica y química. Se encontraron lugares empleados como vertederos de residuos, que se evitaron igualmente en cuanto fue posible.

Punto 5. Autopista Bilbao-Vitoria en las proximidades de Llodio. El lugar escogido correspondió a la ladera de un montículo y debe clasificarse como rural aunque no muy alejado de la zona industrial de Llodio (Alava). La autopista es de reciente inauguración.

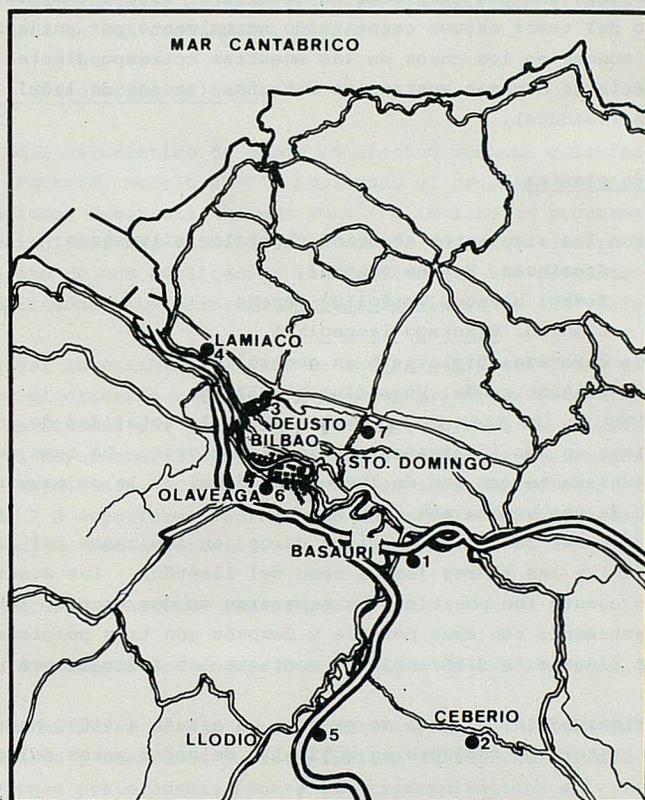


Fig. 1.- Situación geográfica de los puntos de toma de muestra.

Punto 6. Olaveaga. Situado en la ciudad de Bilbao, en la carretera a Baracaldo, en la margen izquierda de la ría, próximo a instalaciones industriales. La pradera tiene una inclinación descendente.

Punto 7. Santo Domingo. Situado en la carretera de Bilbao a Derio en zona eminentemente rural, aunque de elevado tráfico. La pradera tiene cierta inclinación ascendente.

## 2.2. Muestras de suelos.

En cada uno de los puntos seleccionados se tomaron muestras de suelo a 0, 10, 25 y 50 metros aproximadamente de la carretera, salvo en el caso indicado.

La toma de muestras se efectuó eliminando a ras de tierra las plantas existentes y a dos niveles:

- 0 - 5 cm de profundidad, y
- 5 - 10 cm de profundidad.

Las muestras tomadas se desmenuzaron y se pasaron a través de tamiz de 2 mm de luz de malla. Con posterioridad se secaron al aire a temperatura ambiente. El rechazo del tamiz estuvo constituido normalmente por guijarros y restos vegetales, aunque en los casos de las muestras correspondientes a los puntos 3 y 4 aparecieron algunas sustancias extrañas (trozos de ladrillos, de cristal y otros residuos).

### 2.3. Muestras de plantas.

Se eligieron las siguientes especies vegetales silvestres:

- Gramíneas, Poa en general.
- Trébol blanco, Trifolium repens.
- Llantén, Plantago lanceolata.
- Jaramago, Diplotaxis en general.
- Helecho común, Pteridium aquilinum.

tomándose muestras de las tres primeras plantas en la totalidad de los puntos y de las dos últimas en los lugares en que se encontraron. La toma de muestras se efectuó conjuntamente con las de suelos, al final de la primavera (1979) y tras un período de una semana sin lluvia.

Se eliminaron las raíces, los tallos duros (en los casos del jaramago y del helecho común) y las flores (en el caso del llantén). Las muestras se homogeneizaron en cuanto fue posible y se separaron en dos grupos, lavándose uno de ellos abundantemente con agua potable y después con tres porciones de agua destilada. Las plantas se diferenciarán mediante las indicaciones Bruta y Lavada.

Con posterioridad las plantas se secaron en estufa a 110°C hasta peso constante y se trituraron mediante un molinillo de aspás antes del análisis químico.

### 2.4. Métodos de análisis.

En las muestras de suelos tomadas se determinaron pH, carbono orgánico, carbonatos y capacidad de cambio por procedimientos que coinciden básicamente con los de BLAKEMORE y col.<sup>11</sup> El plomo contenido en el suelo fue determinado por espectrofotometría de absorción atómica tras ataque de las muestras con ácidos fluorhídrico y nítrico. El método empleado es análogo al usado por otros autores<sup>12, 13</sup>

Las medidas se efectuaron con un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo 460, usando una lámpara de descarga, a una longitud de onda de 283,3 nm y con llama oxidante aire-acetileno. La determinación de plomo soluble en los líquidos de tratamiento usados para la determinación de la capacidad de cambio (acetato amónico 1 N a pH 7,0) no resultó posible por quedar por debajo del límite de detección del procedimiento.

En dichos líquidos se determinó, no obstante, el contenido en calcio soluble mediante espectrofotometría de absorción atómica, a una longitud de onda de 422,7 nm y con llama oxidante aire-acetileno.

La determinación de plomo en las plantas se verificó por ataque húmedo de las muestras con ácidos fluorhídrico, nítrico y perclórico, según método ya establecido<sup>14</sup>. La medida de plomo se realizó mediante espectrofotometría de absorción atómica en las condiciones indicadas.

### 2.5. Estudio estadístico de datos.

El estudio estadístico de datos se efectuó con una calculadora programable Hewlett-Packard, modelo HP-97, empleando el programa estándar de ajuste de curvas, programas desarrollados por VOLK<sup>15</sup> e incluso un programa propio para tratar de relacionar una variable dependiente con otras cuatro variables, y que será objeto de una publicación independiente. Los programas fueron adecuadamente modificados para permitir incluir funciones de las variables investigadas.

Al ensayar la posible relación de una variable con dos o más variables independientes el criterio estadístico de aceptación fue determinar el valor del factor "t" de Student por comparación del coeficiente de correlación lineal obtenido con el mayor coeficiente de correlación de las ecuaciones de regresión con una variable menos. Con el número de muestras estudiadas, valores de t del orden de 2 ó superiores indican que la correlación obtenida es significativamente mejor que las anteriores.

### 3. CONSIDERACIONES SOBRE LOS RESULTADOS.

La Tabla 1 recoge los contenidos en plomo de las muestras de suelo estudiadas.

En estas muestras se han determinado también el contenido de otros elementos metálicos y numerosas características de los suelos, que serán objeto de publicaciones posteriores. Entre las características del suelo estudiadas se incluyen en la Tabla 1 solamente el pH y los datos que se encontraron más significativos para la interpretación del contenido en plomo.

La inspección de los valores contenidos en la Tabla 1 revela en líneas generales los siguientes hechos:

a) Aparecen contenidos de plomo netamente superiores en dos de los puntos estudiados (3 y 6), correspondientes a zonas urbanas. Esto se debe indudablemente al tipo de circulación más lenta y con mayor consumo de combustible y no a la mayor densidad de circulación. A este respecto se estima a través de los núcleos de población existentes que la densidad de circulación en el punto 4, es al menos, el 60% de la correspondiente al punto 3, situado en la misma carretera.

b) El contenido en plomo disminuye con la distancia a la calzada, aunque en los puntos 4 y 6 aparecen a 50 metros contenidos superiores a los encontrados a 10 y 25 m. Este hecho debe atribuirse a focos contaminantes industriales adicionales situados por la parte posterior de las praderas en que se toma

TABLA 1

Contenidos en plomo y algunas características de las muestras de suelo estudiadas. Muestras secas al aire.

Punto	Distancia, m	Pb, ppm		Capacidad de cambio, meq/100 g		Ca <sup>2+</sup> soluble, %		C orgánico, %		CO <sub>2</sub> , %		pH	
		0-5	5-10 cm	0-5	5-10 cm	0-5	5-10 cm	0-5	5-10 cm	0-5	5-10 cm	0-5	5-10 cm
1	0	88	47	23,6	16,4	0,63	0,28	2,5	1,5	2,7	1,2	7,80	7,95
	10	78	56	15,5	12,4	0,80	0,85	2,6	1,4	18,8	19,6	7,70	8,10
	25	48	29	27,0	23,8	0,13	0,05	2,8	2,1	0,8	0,9	6,20	5,55
	50	30	32	20,9	21,4	0,27	0,31	1,8	1,2	0,9	1,5	7,65	8,20
2	0	206	148	103,6	114,3	1,21	1,11	14,3	16,6	4,4	8,1	6,85	7,05
	10	53	33	37,4	52,7	0,55	0,59	4,1	3,3	1,3	1,2	7,35	7,45
	25	36	35	46,4	33,7	0,60	0,75	4,1	3,7	1,4	3,4	7,15	7,60
	50	45	64	58,9	51,8	0,42	0,46	4,1	3,5	1,3	0,5	6,80	7,40
3	0	580	121	53,6	27,4	0,90	0,68	6,5	2,7	10,8	7,3	7,35	7,90
	10	268	73	50,0	44,6	0,46	0,31	5,3	2,7	1,2	1,4	6,90	7,40
	25	323	60	58,9	26,4	0,44	0,35	7,4	2,4	2,4	3,7	7,10	7,80
4	0	141	87	25,0	17,2	0,47	0,55	3,2	2,2	7,8	9,1	7,60	7,45
	10	46	15	25,9	28,6	0,22	0,20	1,9	1,8	1,3	1,1	6,85	6,10
	25	54	26	5,9	3,5	0,53	0,60	2,0	1,0	29,8	33,7	7,65	7,75
	50	102	34	11,8	18,4	0,47	0,50	1,1	0,8	11,0	10,2	7,85	7,85
5	0	72	29	14,0	14,1	0,52	0,23	2,4	0,7	5,6	2,2	7,95	8,00
	10	42	29	10,7	17,4	0,08	0,07	0,8	1,7	0,9	0,9	4,70	4,40
	25	42	46	18,9	16,0	0,18	0,12	0,7	0,7	1,1	1,1	6,90	7,30
	50	43	59	30,0	21,8	0,22	0,18	2,4	2,6	1,1	1,1	7,40	7,40
6	0	429	316	17,2	15,6	0,42	0,40	3,4	2,4	16,0	15,3	7,50	7,85
	10	118	91	16,1	10,7	0,50	0,56	1,9	1,6	5,8	7,2	7,90	8,25
	25	138	57	25,9	18,8	0,28	0,24	4,2	2,4	1,2	1,4	7,25	7,60
	50	222	120	17,0	14,6	0,28	0,28	2,9	2,5	1,4	1,8	7,50	7,80
7	0	64	47	13,4	13,6	0,53	0,55	2,3	1,9	8,4	8,5	7,65	7,80
	10	37	20	20,5	18,9	0,06	0,04	3,2	3,1	1,0	0,8	5,35	5,15
	25	29	12	22,9	16,4	0,11	0,05	4,4	2,9	0,9	0,9	5,50	4,90
	50	27	14	18,6	17,5	0,11	0,04	3,7	4,0	0,9	0,9	5,45	5,05

ron las muestras. La proximidad a plantas químicas y fundiciones de metales, respectivamente, justifican la anterior afirmación.

c) Los contenidos en plomo del segundo nivel de profundidad son en líneas generales inferiores al primer nivel.

d) En el primer nivel del suelo se aprecia que no basta con el alejamiento de la carretera para explicar el contenido en plomo. Aparecen valores considerablemente elevados en suelos con altas capacidades de cambio, y altos contenidos en carbono orgánico y en carbonatos.

El estudio estadístico de los datos muestra una dependencia con la distancia de tipo experimental. La expresión matemática a que se ha llegado, tras numerosos ensayos para incluir una corrección debida a las características del suelo, ha sido en el intervalo de distancias estudiado la siguiente:

$$\left[ \frac{\text{Plomo en suelo}}{\text{Capacidad de cambio} + \frac{\text{meq CO}_2}{\text{meq Ca}^{2+}_{\text{soluble}}}} \right]_{1^{\text{er}} \text{ nivel}} = A \cdot e^{-B \sqrt{\text{distancia}}}$$

Donde el factor de corrección es la suma de la capacidad de cambio y la relación entre los miliequivalentes de carbonatos y los de  $\text{Ca}^{2+}$  soluble, y A y B son constantes para cada punto estudiado. Los valores de estas constantes y de los coeficientes de correlación obtenidos se reúnen en la Tabla 2. Se logró una buena relación global dividiendo por la constante A de cada punto los valores individuales y haciendo el ajuste estadístico con la totalidad de los datos. Los valores globales encontrados aparecen al final de la Tabla 2.

La constante A está indudablemente relacionada con la intensidad de la contaminación en cada punto. Los valores más altos (puntos 3 y 6) corresponden a zonas urbanas y están de acuerdo con la interpretación que adelantábamos sobre el tipo de circulación en ella. Los valores menores corresponden a una zona eminentemente rural (punto 2) y a una autopista de reciente inauguración al tráfico (punto 7). Los restantes puntos presentan intensidades de contaminación intermedias, aunque sensiblemente menores a las zonas urbanas a pesar de la intensa circulación rodada. El tipo de circulación en carretera abierta, con menor consumo de combustible, justifica plenamente estas diferencias.

La constante B presenta valores similares en todos los puntos, lo que parece indicar que la difusión del contaminante es análoga en ellos. La función exponencial negativa indica que la contaminación es mucho más intensa a orillas de la carretera. En conjunto disminuye aproximadamente al 75% a los 10 metros y al 45% a los 50 metros.

Dos factores básicos parecen ser responsables de la retención de plomo en el primer nivel del suelo: La capacidad de cambio (que, como se conoce, viene determinada principalmente por el contenido en arcilla y en materia orgánica del suelo) y la competencia del plomo con el calcio soluble del suelo para fijarse en forma insoluble como carbonato de plomo. Con sólo estos dos factores se ha conseguido una buena correlación en los suelos estudiados. No se excluye, sin embargo, la participación complementaria de otros factores. Han sido citadas la influencia del fósforo<sup>1,2,7</sup>, del contenido en calcio<sup>1,16</sup> y en sulfa-

tos<sup>17</sup> y del pH como factores químicos adicionales que condicionan la retención del plomo en suelos. Los suelos alcalinos<sup>17</sup> tienen una capacidad mucho mayor para fijar metales pesados, capacidad que en nuestro caso se ha podido relacionar con el contenido en carbonatos y en calcio soluble.

TABLA 2

Relación del contenido en plomo del primer nivel del suelo con la distancia a la carretera. Datos obtenidos en el estudio estadístico.

Punto	Valores de las constantes		Coeficiente de correlación lineal, r
	A	B	
1	3,1715	0,1368	0,9888
2	1,9229	0,1497	0,9523
3	8,5729	0,1217	0,9372
4 (+)	3,4745	0,2613	0,9996
5	3,0676	0,1234	0,9980
6 (+)	7,7573	0,1245	0,9092
7	1,9329	0,1155	0,8393
GLOBAL	0,9847.A	0,1373	0,8850

(+) Tuvieron que excluirse los suelos correspondientes a la distancia de 50 m por la existencia de sendos focos de contaminación de carácter industrial. Tales datos se incluyeron, no obstante, en la correlación global.

Numerosos factores físicos, como la textura y el drenaje del suelo, que condicionan su aireación y sus condiciones redox han sido igualmente señalados<sup>16,17</sup>

Ha sido posible relacionar el contenido en plomo de los niveles 1° y 2° del suelo a través de una expresión del tipo

$$\left( \frac{\text{Plomo en suelo}}{\text{Capacidad de cambio} + \frac{\text{meq CO}_2}{\text{meq Ca}_{\text{soluble}}^{2+}}} \right)_{1^{\text{er}} \text{ nivel}} = A \cdot \left( \frac{\text{Plomo en suelo}}{\text{Capacidad de cambio} + \frac{\text{meq CO}_2}{\text{meq Ca}_{\text{soluble}}^{2+}}} \right)_{2^{\text{o}} \text{ nivel}}$$

obteniéndose para el conjunto de las muestras un valor de A = 0,57 con un coeficiente de correlación r = 0,85.

Esta expresión indica que el movimiento a lo largo del perfil del suelo se debe fundamentalmente a una competencia entre los distintos niveles. El factor de correlación relativamente bajo y la dispersión de los valores de A (desde 0,34 a 0,78) en los distintos puntos es una indicación más de que en la fijación y movilidad del plomo participan algunos factores adicionales.

La Tabla 3 recoge parte de los resultados obtenidos en la determinación de plomo en las plantas estudiadas. En razón de brevedad se han incluido sólo

TABLA 3

Contenido en plomo de algunas muestras de plantas estudiadas, en ppm de Pb. Muestras secas a 110°C. L = Muestras lavadas. B = Muestras brutas.

Punto de muestreo	1		2		3		4		5		6		7		
	0	50	0	50	0	25	0	50	0	50	0	50	0	50	
TREBOL	L	41	24	21	13	38	28	17	36	31	16	47	32	50	28
	B	55	30	24	14	47	35	23	37	53	24	66	38	49	33
JARAMAGO	L	32	17	16	--	28	24	24	28	11	--	45	33	66	--
	B	48	20	29	--	41	36	34	31	11	--	46	38	78	--
HELECHO	L	--	--	--	--	--	--	--	--	38	11	58	68	47	26
	B	--	--	--	--	--	--	--	--	34	18	65	70	84	35
LLANTEN	L	92	65	34	28	50	67	40	60	31	29	108	26	113	29
	B	107	66	45	28	60	115	53	61	34	94	112	29	176	50
GRAMINEAS	L	32	29	13	13	68	33	36	81	74	34	64	28	132	20
	B	34	28	15	14	72	45	42	115	41	53	114	35	129	24

los datos correspondientes a 0 y 50 metros. En el caso del punto 3, se incluyen los valores a 25 m, por falta de extensión de la pradera en que se tomaron las muestras. Los resultados de jaramagos y helechos sólo aparecen en los lugares en que se encontraron dichas plantas.

Como primera consideración se advierte que el contenido de plomo en las muestras lavadas es en general inferior al de las brutas. El ajuste estadístico de los datos se hizo a una recta pasando por el origen de coordenadas, incluyéndose los valores de las pendientes obtenidas en la Tabla 4. Los valores de los coeficientes de correlación fueron superiores a 0,94 salvo en el caso del punto 5 en que se obtuvo un valor de  $r = 0,81$ .

Por tipos de plantas, los datos de la Tabla 4 muestran que el llantén y el trébol presentan al cabo de una semana sin lluvia alrededor de un 25% de plomo eliminable por lavado con agua. Las gramíneas por el contrario mostraron sólo alrededor del 3% más.

Para el estudio de los puntos de muestreo se incluyeron sólo los valores correspondientes a las plantas tomadas en la totalidad de los puntos (llantén, trébol y gramíneas). Los datos incluidos en la Tabla 4 señalan que los valores correspondientes a zonas urbanas (3 y 6) o con un foco de contaminación industrial adicional en plomo (puntos 4 y 6) presentaron valores más elevados en plomo eliminable por lavado (alrededor del 25%). Los puntos correspondientes a autopistas (1 y 5) mostraron las menores cantidades de plomo lavable, lo que

refuerza la influencia del tipo de circulación sobre la intensidad de contaminación en suelos anteriormente señalada.

Un segundo hecho a destacar sobre los valores incluidos en la Tabla 3 es el efecto de la distancia al foco contaminante sobre el contenido en plomo de

TABLA 4

Relación entre los contenidos en plomo en plantas lavadas y brutas. Resultados del estudio estadístico.

Tipo de planta	Valor de la pendiente de la recta de regresión	Punto	Valor de la pendiente de la recta de regresión
Llantén	1,2527	1	1,0603
Trébol	1,2628	2	1,1697
Helecho	1,0689	3	1,2350
Jaramago	1,0779	4	1,2698
Gramíneas	1,0285	5	1,0070
		6	1,2227
		7	1,1584

las plantas. Se aprecian en general los mayores contenidos en las muestras a 0 metros. El punto 4, con un foco industrial contaminante por la parte posterior, presenta normalmente valores superiores en las muestras correspondientes a 50 m. En el punto 6, en iguales circunstancias, los valores correspondientes a 25 m fueron del mismo orden de magnitud o inferiores a los correspondientes a 50 m.

En tercer lugar debe destacarse que entre las plantas estudiadas el llantén y las gramíneas son las que presentan mayores contenidos en plomo en la mayoría de los puntos. Las restantes plantas muestran contenidos inferiores y del mismo orden de magnitud entre sí.

Finalmente se aprecian altos contenidos en plomo en las plantas correspondientes a los puntos 6 (mucho plomo en el suelo) y 7 (poco plomo en el suelo), así como bajos en las plantas correspondientes al punto 3 (el suelo más rico en plomo) y en la muestra de 0 m del punto 2 (suelo rico en plomo).

Estas contradicciones aparentes han hecho necesario profundizar en la relación suelo-planta, que para el caso particular del plomo ha sido calificada de extremadamente anómala<sup>5,8,18,19</sup>. Se ha verificado un estudio estadístico multirregresional de datos para tratar de encontrar alguna correlación entre el plomo asimilado por cada planta y el contenido y características del suelo. Tras numerosos intentos, la expresión que más se adapta a las plantas estudiadas es del tipo:

$$\text{Log Pb en planta} =$$

$$= A \cdot \text{Log Pb en suelo} - B \cdot \text{Log} \left[ \text{Capacidad de cambio} + \frac{\text{meq CO}_2}{\text{meq Ca}^{2+}_{\text{soluble}}} \right] + C$$

a cuya expresión se han tratado de incorporar otros sumandos adicionales para mejorar los coeficientes de correlación. Las expresiones con significado estadístico encontradas aparecen en la Tabla 5.

TABLA 5

Relación entre los contenidos de plomo en plantas y suelos. Resultados del estudio estadístico.

Planta	Coeficientes de la ecuación de regresión (+)					Coeficiente de correlación, $r$	Factor de Student, $t$
	A	B	C	D	E		
Trébol	0,2692	0,5040	1,7822	--	0,0204	0,7192	1,98
Jaramago	0,2519	0,5709	0,4782	1,3782	--	0,8085	1,87
Helecho	0,5842	0,8534	1,7290	--	--	0,7845	2,93
Llantén	0,3553	0,4835	1,6970	--	--	0,5141	1,81
Gramíneas	0,4425	1,0706	2,4918	--	0,0282	0,7520	1,84

(+) Los términos adicionales, con los que se encontró una mejora significativa en el ajuste fueron los siguientes:

D . Log (% Cenizas de la planta) y E .  $\sqrt{\text{Distancia}}$   
cuyos coeficientes D y E aparecen incluidos para las plantas en que tuvieron significación.

Como comentario de tipo general sobre la Tabla 5 debe indicarse que la captación de plomo por las plantas viene favorecida por la cantidad de plomo en el suelo e impedida por un factor de retención del propio suelo, análogo al utilizado al correlacionar el contenido de plomo en el suelo con la distancia al foco contaminante. Los elevados valores de B con respecto a A demuestran que sólo una parte pequeña del plomo retenido en el suelo se vuelve asimilable por las plantas. La acción combinada de los factores de asimilación por la planta y retención por el suelo puede llevar a bajos contenidos en plomo en plantas crecidas en suelos muy contaminados y viceversa.

Por otra parte, los valores relativamente bajos de los coeficientes de correlación encontrados muestran que el problema de asimilación del plomo por las plantas es considerablemente complejo y que deben existir factores adicionales que motiven las asimilaciones.

Entre estos factores adicionales, la distancia al foco contaminante tiene una influencia significativa en dos de las plantas estudiadas (trébol y gramíneas), que presentan menores contenidos en plomo con la distancia. Esto hace

pensar en un mecanismo adicional de asimilación de plomo por las hojas de estas plantas sin participación del suelo.

En el caso del jaramago, el contenido en cenizas de la propia planta mejora la correlación. Este hecho hace pensar que la asimilación de plomo por dicha planta está directamente relacionada con la fijación de algunos de sus componentes fijos mayoritarios.

El llantén, donde se ha encontrado el menor coeficiente de correlación, tiene probablemente una asimilación de plomo influida por un conjunto de factores adicionales. Se han encontrado mejoras (aunque no estadísticamente significativas) efectuando correcciones por la distancia, el porcentaje de cenizas de la planta y el pH del suelo.

#### 4. CONSIDERACIONES FINALES.

A la vista de los resultados obtenidos y de la bibliografía consultada resulta posible recapitular sobre los mecanismos que conducen a la retención de plomo por el suelo y a su asimilación por las plantas.

El plomo emitido en los gases de combustión de los motores se encuentra fundamentalmente en forma de haluros, presumiblemente solubles, que en contacto con el suelo se convierten en productos insolubles<sup>17</sup>. Nuestros resultados señalan como factores principales del contenido de plomo en suelos la distancia al foco contaminante, la capacidad de cambio del suelo, la formación de carbonato de plomo y la movilidad del plomo hacia niveles profundos del suelo, como se ha expuesto en el apartado anterior. Otros autores señalan efectos complementarios, igualmente comentados.

La asimilación de plomo por las plantas ocurre a través de dos mecanismos:

- La asimilación directa.
- La asimilación a través del suelo.

La asimilación directa de plomo a través de las hojas ha sido revisada en tre otros autores por ZIMDAHL<sup>20</sup>, quien indica que entre el 40 y el 55% del plomo existente en la parte visible de ciertas especies vegetales y una cantidad mínima del existente en las raíces tiene esta procedencia. Este autor no descarta la posibilidad de que el plomo esté embebido o fijado sobre las cutículas de las hojas. La asimilación directa ha sido, con todo, sugerida como la principal fuente de contaminación de las plantas crecidas en las proximidades de las carreteras<sup>21</sup>. Nuestros datos sugieren la participación de un mecanismo de asimilación directa en el caso de dos de las plantas examinadas (trébol y gramíneas), así como fuertes retenciones de plomo, eliminables por lavado con agua, en dos de las cinco plantas estudiadas (llantén y trébol). Esta retención física tiene indudablemente una gran importancia de cara a la alimentación animal.

La asimilación del plomo a través del suelo parece resultar algo superior<sup>20</sup>. Se ha sugerido que la mayor parte del plomo queda retenido en las raíces<sup>2</sup> de la planta, de forma que a las partes visibles sólo llegan cantidades mínimas<sup>22</sup> o que las plantas excluyen al plomo en su proceso de asimilación<sup>23</sup>. Hay así un conjunto de factores que determinan la asimilación de plomo en las partes visibles de las plantas. Nuestros resultados indican una competencia entre

el plomo contenido en el suelo y el poder del propio suelo (que es una función de la capacidad de cambio, el contenido en carbonatos y la cantidad de calcio soluble fundamentalmente) para retener al plomo en forma insoluble, con efectos adicionales de algunos otros factores como la distancia al foco emisor (que señala una asimilación directa) y el porcentaje de cenizas de las propias plantas (que sugiere una relación entre el plomo y los componentes mayoritarios de las plantas, muy probablemente un mecanismo de defensa de la planta ante la toxicidad del plomo).

LINZON y col.<sup>24</sup>, entre otros autores, dan cifras orientativas sobre el efecto fitotóxico del plomo. Contenidos de 600 ppm en el primer nivel del suelo, de 150 ppm en plantas no lavadas y de 75 ppm en plantas lavadas son considerados excesivos. En lo referente al contenido en plomo de los suelos estudiados en este trabajo sólo los más próximos a la calzada en zonas urbanas se acercan a valores peligrosos. De las plantas analizadas sólo se aprecian valores peligrosos en algunas muestras de llantén y de gramíneas.

#### BIBLIOGRAFIA

1. R.L. ZIMDAHL y J.M. FOSTER. *J. Environ. Qual.*, 5, 31-34 (1976).
2. L.M. WALSH, M.E. SUMNER y R.B. COREY. Consideration of soils for accepting plant nutrients and potentially toxic non-essential elements. Comunicación privada (1979).
3. P. LITTLE y R.D. WIFFEN. *Atm. Environ.*, 11, 437-447 (1977).
4. R.H. MERRY y K.G. TILLER. *Austr. J. Exp. Agric. An. Husb.*, 18, 89-96 (1977).
5. J. LÅG y B. BOLVIKEN. *Norges geologiske undersøkelser*, 304, 73-96 (1974).
6. D.J. LISK. *Adv. Agron.*, 24, 267-325 (1972).
7. A.J. MAC LEAN, R.L. HALSTEAD y B.J. FINN. *Can. J. Soil Sci.*, 49, 327-334 (1969).
8. K.G. TILLER y col. *Commonwealth Sci. Ind. Res. Org. Austr. Div. Soils, Divisional Report No. 15* (1976).
9. B.E. DAVIES y P.L. HOLMES. *J. Agr. Sci. Cambridge*, 79, 479-84 (1972).
10. H.V. WARREN y R.E. DELAVAUULT. *J. Sci. Food Agr.*, 13, 96-98 (1962).
11. L.C. BLAKEMORE y col. *Methods for chemical analysis of soils. New Zealand Soil Bureau Scientific Report 10 A. Dept. Sci. Ind. Res., New Zealand*, (1977).
12. R.M. HARRISON y D.P.H. LAXEN. *Water, Air and Soil Pol.* 8, 387-392 (1977).
13. D. SCOTT y J.M. THOMAS. *Soil Sci.*, 124, 319-322 (1977).
14. R.A. ISAAC y W.C. JOHNSON. *J.A.O.A.C.*, 58, 436-440 (1975).
15. W. VOLK. *Chem. Eng.* 86(9), 128-132 ; id. 86(19) 131-135 ; id. 86(27) 93-98 (1979).
16. N.E. KORTE y col. *Soil Sci.*, 122, 350-359 (1975).
17. S.C. JARVIS. Heavy metal pollution of Agricultural Soils. Comunicación privada (1979).
18. A. ANDERSON. *Swedish J. Agric. Res.*, 7, 1-5 (1977).
19. A. ANDERSON. *Grundförbättring*, 27 :4, 159-164 (1975/76).
20. R.L. ZIMDAHL. *APCA Journal*, 26, 655-660 (1976).
21. L. WIKLANDER y K. VAHTRAS. *Geoderma*, 19, 123-129 (1977).
22. C. WILKINS. *Environ. Pollut.*, 15, 23-30 (1978).
23. M.J. DUDAS y S. PAWLUK. *Can. J. Soil Sci.*, 57, 329-339 (1977).
24. S.N. LINZON y col. *APCA Journal*, 26, 650-654 (1976).

## MINERALOGIA DE ALGUNAS COSTRAS FERRUGINOSAS DEL ALBENSE DE UTRILLAS

C. Fernández-Nieto, A. Cervera y J.M. González

Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. España.

Have been studied some ferruginous crusts related with two thick sand layers of middle grain that exhibit crossed stratification. These layers belong to the bottom of the upper member of the Escucha Formation and to the bottom of the Utrillas Formation, respectively.

The mineralogical study of the sand heavy fraction reveals the abundance of tourmaline related with staurolite, rutile, garnet, zircon and anatase being quartz near of the 80% of the light minerals. In the lower 2 $\mu$  fraction are present kaolinite and illite being the ratio 4:1. Goethite and lepidocrocite are also present. Ferruginous crusts form part of a siderolitic facies, which was originated by removing under tropical climate the lateritic cover head of the source area, which might be constituted by acid rocks and some of them metamorphics.

### SITUACION GEOGRAFICA Y GEOLOGICA

Las costras objeto de estudio se encuentran relacionadas con depósitos arenosos de edad albense que, geográficamente, se ubican en el cuadrante NW de la Hoja 518 (MONTALBAN) del Mapa Topográfico Nacional a escala 1:50.000, a unos 5,5 Km al ESE de la localidad de Utrillas, en el lugar denominado Casas del Molar.

Las costras se han estudiado en dos potentes niveles de arenas de grano medio con estratificación cruzada, separadas unos 50-60 mts. en el perfil (Fig. 1).

Según G. PARDO (comunicación personal), aunque ambos niveles son atribuibles a canales fluviales por su geometría, estructuras, posición secuencial y distribución granulométrica, quedan emplazadas en formaciones diferentes: El nivel más bajo, en el perfil estratigráfico (Fig. 1), corresponde a la base del miembro superior de la Formación Escucha propuesto por CERVERA y col. (1976), mientras que el nivel más alto se sitúa en la base de la Formación Utrillas.

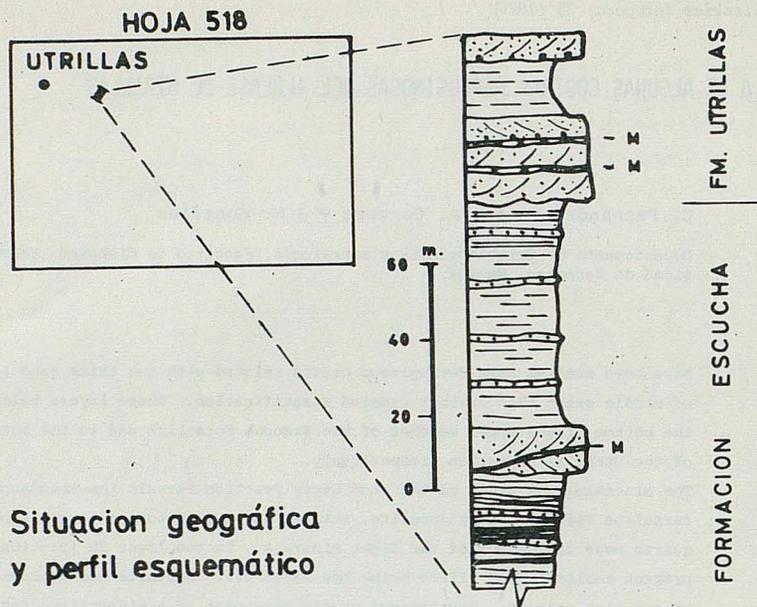


Fig. 1.- Situación geográfica y perfil esquemático

DESCRIPCION DE LAS COSTRAS ESTUDIADAS

*Base del miembro superior de la Formación Escucha:* Se trata de una costra con tonalidades rojizas oscuras que jalona la base de un amplio paleocanal arenoso con estratificación cruzada. La costra parece un microconglomerado con fragmentos de arena gruesa y cantos blandos parcialmente erosionados, lo que le confiere un aspecto oqueroso.

*Base de la Formación Utrillas:* Las costras ferruginosas tienen extensiones y potencias variables, oscilando estas últimas entre 15 y 30 cms., y muestran además texturas y tonalidades diferentes. Algunas de ellas muestran alineaciones irregulares de materiales duros y blandos con tonos amarillentos en su zona exterior, mientras que las zonas interiores presentan coloraciones rojizas oscuras. En el centro de otras costras se observan texturas concéntricas milimétricas con tonos pardo-rojizos y amarillentos. También las hay constituidas por arenas oquerosas pardo-amarillentas, con granos de cuarzo muy rodados. Finalmente existen costras constituidas por arenas de color pardo con pátinas amarillentas.

## ESTUDIO MINERALOGICO: RESULTADOS

Se han separado, granulométricamente, las diferentes fracciones de las muestras recogidas y se ha estudiado tanto la muestra global como cada una de sus fracciones, utilizándose, para la identificación de las diversas especies minerales, el microscopio petrográfico y la difracción de rayos X. Por otra parte se ha intentado cuantificar los resultados y se han establecido una serie de valores que se reflejan a continuación.

Para la exposición de los resultados vamos a considerar una serie de apartados en donde se recogen los datos referentes a minerales pesados, minerales ligeros, minerales de la arcilla y óxidos de hierro.

*Minerales pesados.*- En orden de abundancia, los resultados promedio de las muestras estudiadas han sido:

- Arenas de la base del miembro superior de la Formación Escucha: Turmalina 91%, estauroлита 5%, rutilo 1,5%, granate 1%, circón 1%, anatasa 0,5%.
- Arenas de la base de la Formación Utrillas: Turmalina 76%, rutilo 8%, estauroлита 7%, granate 6%, circón 2%, anatasa 1%.

Se observa un cortejo de minerales resistentes en ambos niveles, con aumento de la proporción de rutilo, granate y estauroлита, paralelo a la disminución de la turmalina para la Formación Utrillas. Estos resultados son congruentes con las diferencias observadas entre ambas formaciones por CERVERA y col. (1976) al estudiar diversos perfiles en el área tipo de Escucha-Utrillas.

*Minerales ligeros.*- El estudio por difracción de rayos X ha revelado la existencia de cuarzo y feldespato potásico, estando ausentes las plagioclasas.

Utilizando el método de tinción con cobaltinitrilo (CAILLEUX et TRICART, 1959) se han determinado los siguientes promedios:

- Formación Escucha: Cuarzo 78%, feldespato potásico 22%.
- Formación Utrillas: Cuarzo 83%, feldespato potásico 16,5%.

*Minerales de la arcilla.*- En la fracción  $<2\mu$  aparecen exclusivamente caolinita e illita. Tanto en los niveles de la Formación Escucha como en los de la Formación Utrillas, domina la caolinita sobre la illita, habiéndose establecido una proporción relativa aproximada de 4:1.

*Oxidos de hierro.*- El estudio difractométrico ha puesto de manifiesto la existencia de goetita y lepidocrocita en diversas proporciones según las muestras estudiadas.

En las muestras de niveles de la Formación Escucha aparece exclusivamente la goetita, mientras que en los niveles de la Formación Utrillas, coexisten goetita y lepidocrocita en diversas proporciones, ya que en una de las muestras estudiadas domina la lepidocrocita en una proporción relativa aproximada de 6:4, y en el resto de las muestras las proporciones relativas aproximadas de goetita:lepidocrocita oscilan alrededor de 7:2.

Por otra parte, en el estudio óptico se puede apreciar que los óxidos de hierro se disponen entre los granos de cuarzo y feldespato y que, en ocasiones, configuran alineaciones entre dichos granos, mientras que otras veces forman una especie de nódulos, conjuntamente con minerales de la arcilla, constituyendo unos y otros el material blando, fácilmente erosionable, de las muestras oquerosas.

#### DISCUSION

Las secuencias litológicas arcillosas-arenosas en donde se encuentran los niveles estudiados y el hecho de que las asociaciones mineralógicas sean las citadas, nos lleva a pensar que forman parte de lo que se denomina una facies siderolítica, definida de una manera general por MILLOT (1967), y en particular para los sedimentos wealdenses españoles por LOPEZ AGUAYO y col. (1973).

En efecto, hemos podido comprobar que se cumplen las condiciones de ritmicidad en los depósitos a escala regional con alternancias, bastante regulares, de niveles arenosos y tramos arcillosos con eventuales lechos de lignito por una parte y, por otra parte, la presencia constante de caolinita.

La génesis de esta facies está claramente aceptada por todos los autores, quienes coinciden en suponer que se origina por la remoción de grandes coberteras lateríticas del área fuente en climas tropicales.

En nuestro caso, se puede deducir que el transporte debió ser importante y que se alcanzó una madurez mineralógica alta, dada la ausencia de minerales poco resistentes. El área fuente debió estar constituida por rocas ácidas y quizás, en parte, metamórficas por la abundancia de turmalina y la presencia de estauroлита y de cuarzo metamórfico.

En cuanto a los minerales de la arcilla, caolinita e ilita, son típicos de la facies siderolítica y constituyen una de las asociaciones mineralógicas básicas en los sedimentos wealdenses españoles, tal como indican CABALLERO y col. (1973). Ambos minerales pueden considerarse heredados. Así pues, ambos se originaron por procesos de lateritización en el área fuente. Este último autor señala que la ausencia de la montmorillonita en esta asociación se puede interpretar como evidencia de una clara influencia continental en el depósito. Además el clima no debió ser excesivamente húmedo, dadas las ausencias de gibbsita y vermiculita (BARSHAD, 1966).

Finalmente, el hierro procede también de la citada cobertera laterítica llegando a la cuenca disuelto en las aguas, ya sea al estado ferroso o bien en forma de complejos ferro-orgánicos, para posteriormente y bajo condiciones oxidantes precipitar en forma de hidróxidos de hierro, impregnando los niveles arenosos. Estos fenómenos, tal como sugiere VATAN (1967), dependen de variaciones climáticas, acentuándose cuando la diferencia entre la estación seca y la húmeda es muy neta, tal y como sucede en zonas climáticas tropicales.

#### BIBLIOGRAFIA

1. I. BARSHAD: Proc. Int. Clay Conf. 1, p. 167-173. Jerusalen (1966)
2. M.A., CABALLERO y F. LOPEZ AGUAYO: Est. Geol. Vol. XXIX, p. 559-562 (1973).
3. A. CAILLEUX et J. TRICART: París, C.D.U., 3 vol. (1959).
4. A. CERVERA, G. PARDO y J. VILLENA: Tecniterrae, n<sup>o</sup> 14, p. 25-33 (1976).
5. F. LOPEZ AGUAYO y M.A. CABALLERO: Est. Geol. Vol. XXIX, p. 131-143 (1973).
6. G. MILLOT: Ed. Mason. París (1964).
7. A. VATAN: Ed. Techniq. París (1967).

## INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DEL DISOLVENTE EN EL CRECIMIENTO EPITAXICO DE KI SOBRE MOSCOVITA E HIDROMOSCOVITA

M.C. García-Mina, J.M. González, C. Fernández-Nieto y  
F. Arrese

Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias.  
Universidad de Zaragoza. España.

The influence of solvent nature on the epitaxial growth of KI upon muscovite and hydromuscovite has been studied. Solvents of different vapour pressure and dielectric constant have been employed. Generally, the epitaxial power increases with the vapour pressure and it decreases as the dielectric constant increases. Water and acetone are the more significant examples in which both effects are added. Exceptions to this rule are justified.

En el estudio de los distintos factores que afectan al crecimiento epitáxico de un cristal sobre otro, es necesario considerar las características del disolvente, del soluto y del sustrato sobre el que se realiza la cristalización.

Este fenómeno de crecimiento orientado de un cristal sobre otro es conocido desde muy antiguo, por ejemplo, WAKERNAGEL (1) y FRANKENHEIM (2) se refirieron al crecimiento orientado de nitrato sódico sobre calcita y de cloruro, bromuro e yoduro potásico sobre mica.

Los trabajos realizados sobre epitaxia se pueden dividir en tres grandes grupos:

1<sup>a</sup> Aquellos en los que se da cuenta de crecimientos orientados, entre los que se pueden incluir los ya citados de WAKERNAGEL (1) y FRANKENHEIM (2), o bien los que se refieren a métodos para la obtención de epitaxias como el de CAPELLA (3), mediante reducción o descomposición térmica en fase gaseosa de sales de la sustancia que se ha de orientar.

2<sup>a</sup> Este segundo grupo está integrado por los trabajos que estudian las relaciones entre la forma y dimensiones del retículo de los cristales que constituyen el depósito y el sustrato. Aquí se incluyen los trabajos de ROYER (4), BARKER (5), FRIEDEL (6) y BRUCK (7).

3<sup>a</sup> En el tercer gran grupo figuran los trabajos que se dedican a estudiar la influencia que tienen sobre el poder epitáxico las modificaciones del sustrato. Destacan en este grupo las investigaciones realizadas por JULIO RODRIGUEZ y col., como la variación térmica del poder epitáxico de la moscovita (8) y de la biotita (9) frente al

$\text{INH}_4$ ; el tratamiento con ácidos de la superficie del sustrato (10); la sustitución de los cationes monovalentes de la superficie de moscovita por cationes divalentes (11) o trivalentes (12).

#### OBJETO DEL TRABAJO

En las investigaciones anteriormente citadas se ha concentrado la atención en dos de los tres factores que intervienen en el crecimiento epitáxico: sustrato, depósito y disolvente. En los trabajos realizados hasta ahora, fundamentalmente se estudiaron el sustrato, el depósito y las relaciones entre ellos. Consideramos que sería también interesante estudiar la influencia de la naturaleza del disolvente en el crecimiento epitáxico. En este sentido, CONCHA (13) ha estudiado la influencia de la constante dieléctrica de algunos disolventes en el crecimiento orientado. Posteriormente, y como principio de esta línea de investigación GONZALEZ MARTINEZ, BESTEIRO y ARRESE (14) han estudiado la influencia de algunos disolventes sobre el poder orientador de moscovita e hidromoscovita frente al  $\text{INH}_4$  llegando a la conclusión de que no solo es la constante dieléctrica la que influye como defendía CONCHA (13) sino también la presión de vapor del disolvente.

Dadas las especiales características del ión  $\text{NH}_4^+$  con la posibilidad de formar puentes de tipo N-H-O con la superficie del filosilicato e incluso posibles interacciones con las moléculas del disolvente y teniendo en cuenta la analogía de tamaño del ión  $\text{NH}_4^+$  con el ión  $\text{K}^+$ , pensamos que sería del mayor interés emplear el KI como depósito, para poder así diferenciar el efecto debido al tamaño del debido a la naturaleza del catión.

#### TRABAJO EXPERIMENTAL

Los disolventes empleados fueron: agua, metanol, etanol, propanol, acetona, dimetilsulfóxido y etilenglicol. La elección fue determinada por sus características de constante dieléctrica y tensión de vapor.

La elección, como puede observarse en el cuadro I se ha realizado de manera que se pueda comprobar lo que ocurre con disolventes cuya constante dieléctrica es similar siendo muy diferente la presión de vapor y a la inversa.

CUADRO I

Disolvente	Constante dieléctrica	Presión de vapor
Agua	78,54	17,5
Dimetilsulfóxido	46,7	0,405
Etilenglicol	37	0,085
Metanol	32,63	87,9
Acetona	20,7	160,5
Propanol	20,1	14,65

Las disoluciones se prepararon con 0,150 grs. de KI y 5 ml. de disolvente y se utilizaron a las 24 horas de su preparación.

Como soporte se emplearon láminas recién exfoliadas de moscovita e hidromoscovita.

La técnica operatoria fue colocar una gota de la disolución sobre la lámina recién exfoliada, dejándola evaporar a la temperatura ambiente. Se estudiaron 3 preparaciones diferentes de cada disolvente y soporte, contando en cada caso, entre 500 y 1000 cristales.

#### EXPOSICION E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

Siguiendo la técnica descrita se obtuvieron los resultados que muestran las Figs. 1 y 2 que representan la variación del poder epitáxico en función de la constante dieléctrica y la presión de vapor del disolvente.

En la Fig. 1 se observa que la capacidad orientadora del soporte disminuye al aumentar la constante dieléctrica del disolvente, con dos excepciones: acetona que se desvía de esta norma dando un máximo en la gráfica y etilenglicol con un valor mínimo. Estas anomalías pueden explicarse teniendo en cuenta los valores de la presión de vapor para ambos disolventes.

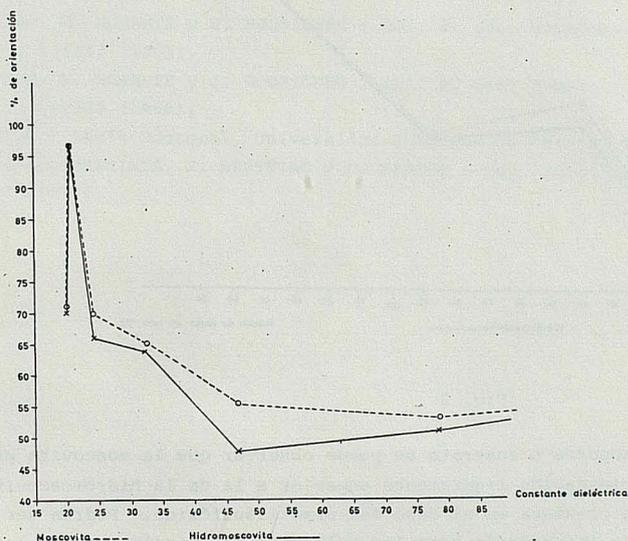


Fig. 1

La explicación de que el poder epitáxico disminuye al aumentar la constante dieléctrica del disolvente puede ser debida al efecto de solvatación de los iones sumado al efecto de bloqueo parcial de la superficie activa del sustrato por los dipolos de las moléculas del disolvente.

Atendiendo a los valores de la constante dieléctrica, a partir de soluciones en acetona y propanol el poder epitáxico debía ser muy similar, pero no obstante, cuando se emplea acetona como disolvente, el poder orientador del sustrato es considerablemente mayor en ambos filosilicatos debido sin duda a su elevada presión de vapor (160,5 mm. Hg) frente a la del propanol (14,65 mm. Hg).

El etilenglicol tiene una constante dieléctrica muy parecida a la del metanol pero ocurre lo contrario que en el caso anterior, tiene una tensión de vapor tan baja (0,085 mm. Hg) frente al metanol (87,9 mm. Hg) que necesita muchísimo tiempo para su secado.

En la Fig. 2 se puede observar como entre el propanol y el agua, con una presión de vapor muy similar, existe una gran diferencia en el poder epitáxico. La mayor constante dieléctrica del agua es responsable de la disminución del poder epitáxico del sustrato.

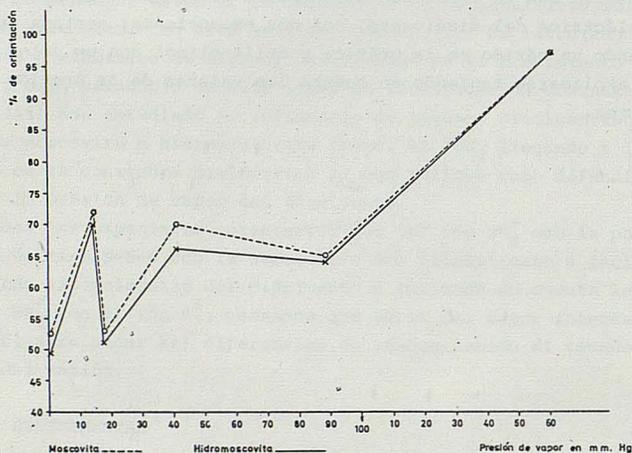


Fig. 2

En cuanto al soporte o sustrato se puede observar que la moscovita presenta una capacidad de orientación ligeramente superior a la de la hidromoscovita. La mayor diferencia se presenta en el caso del dimetilsulfóxido. Podría ser explicada como debida a una interacción entre las moléculas del disolvente con la superficie del sustrato, lo que llevaría consigo el bloqueo de los puntos activos de la misma y disminución del poder orientador en relación con la moscovita.

La presión de vapor también influye en el tamaño de los cristales formados sobre ambos sustratos, disminuyendo al aumentar la presión de vapor del disolvente.

En resumen, se puede concluir que la influencia del disolvente sobre el crecimiento epitáxico, en general, y manteniendo constantes los otros factores, es tal que el poder epitáxico aumenta con la presión de vapor creciente y constante dieléctrica decreciente.

#### BIBLIOGRAFIA

1. WAKERNAGEL : Kastners Archiv fur die Gesamble Natulehre, T. V, 293 (1825).
2. FRANKENHEIM : Poggendorfs Annalen, T. XXXVII, 516 (1836).
3. CAPELLA : Bull. Soc. Franc. Min. Cris., T. LXXXVI, 157, 89 (1963).
4. L. ROYER : Bull. Soc. Franc. Mineral., 51, 7 (1928).
5. BARKER : Zeitschr. fur Kristallographie, T. XLV, 1 (1908).
6. FRIEDEL : Lecons de Cristallographie, 267 (1911).
7. L. BRUCK : Ann. Phys. 26, 233 (1936).
8. F. ARRESE, M.T. MARTIN PATINO y J. RODRIGUEZ : Bol. Soc. Española Hist. Nat. (Geol.), 62, 53 (1964).
9. M.T. MARTIN PATINO, F. ARRESE y J. RODRIGUEZ : Bol. Soc. Española Hist. Nat. (Geol.), 62:221 (1964).
10. F. ARRESE, M. MORANTE y J. RODRIGUEZ : Bol. R. Soc. y Min., T. LXXIX, I, 84 (1968).
11. F. ARRESE, M. MORANTE y J. RODRIGUEZ : Bol. R. Soc. Española Hist. Nat. (Geol.), 63:343 (1965).
12. F. ARRESE, M. MORANTE y J. RODRIGUEZ : Bol. R. Soc. Española Hist. Nat. (Geol.), 64:229 (1966).
13. M. CONCHA : Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 62 (1974).
14. J. GONZALEZ MARTINEZ, J. BESTEIRO y F. ARRESE : Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, 33, 147 (1978).