

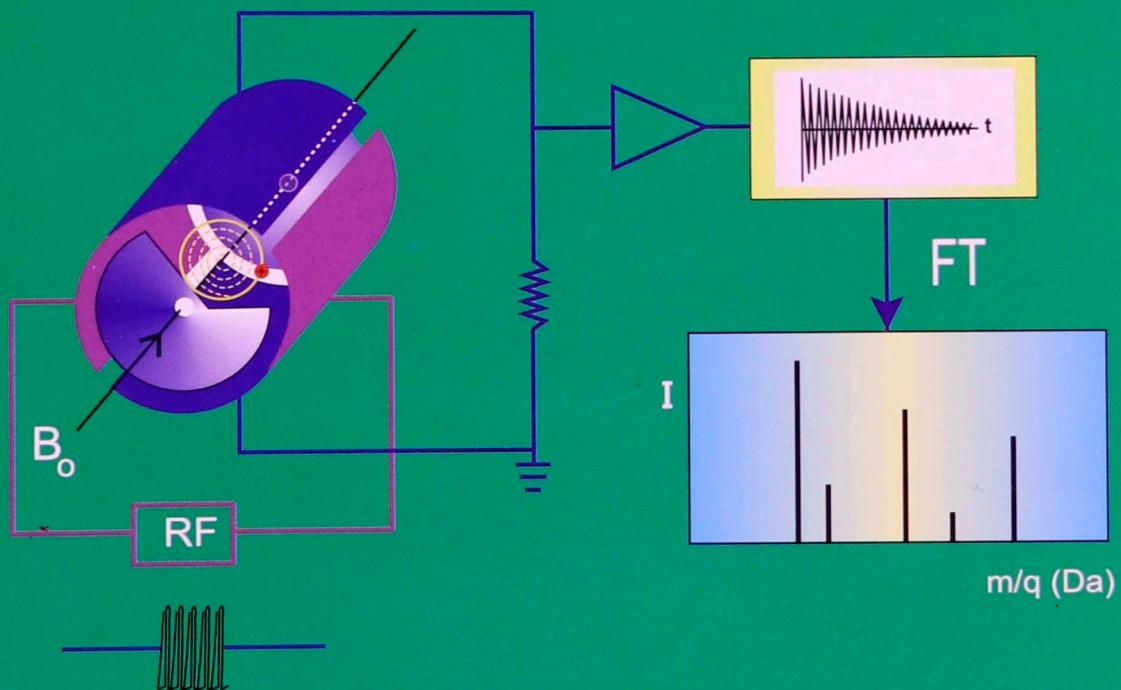
REVCIUNI

VOLUMEN 12

NÚMERO 1

ENERO-DICIEMBRE 2008

Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI



UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

LIMA - PERÚ

AUTORIDADES UNIVERSITARIAS

RECTOR

Mg. Ing. Aurelio Padilla Ríos

PRIMER VICERRECTOR

Geól. José L. Martínez Talledo

SEGUNDO VICERRECTOR

Arq. Luis Cabello Ortega

DECANO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS

Dr. Pedro Canales García

CARÁTULA: *Esquema de la celda de confinamiento y del circuito electrónico del espectrómetro FT-ICR*

Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI – REVCIUNI
Volumen 12, Número 1, enero – diciembre 2008
ISSN: 1813-3894

Publicada por el Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias
de la Universidad Nacional de Ingeniería

Director del Instituto de Investigación
Dr. Roger Javier Metzger Alván

Editor: Dr. Rosendo Ochoa Jiménez

Comité Científico

- Dr. Adolfo la Rosa Toro Gómez
- Dr. Gino Picasso Escobar
- Dr. Abel Gutarra Ezpinoza
- Dra. Susana Petrick Casagrande

La revista se distribuye en la Facultad de Ciencias – UNI
Av. Túpac Amaru 210 – Rímac
Lima – Perú
Teléfono: (51-1) 381-3868
Página web: <http://fc.uni.edu.pe/revciuni>
E-mail: rochoaj@uni.edu.pe

Registro de Depósito Legal No. 15010199-3597
Revista indexada en el LATINDEX

Impresión: Diagramaciones y Diseño Gráfico FABET
Jr. José Mendiburo y Bonet 134. Teléfono: 567-9576 / 996307721
e-mail: fabianamensajes@yahoo.com, fabianabeatriz@hotmail.com

EDITORIAL

En mi condición de Decano entre los años 2006 – 2008, aposté por un apoyo abierto y decidido a todos aquellos colegas que mantienen vivo el interés por la publicación de uno o más artículos científicos inéditos o de divulgación especializada.

Con frecuencia escuchamos hablar sobre calidad, investigación y desarrollo e innovación tecnológica, pero no es muy frecuente encontrar en nuestro medio, artículos de revistas que guarden relación con lo que se dice. Felizmente en nuestra Facultad tenemos la publicación periódica de la revista REVCIUNI (revista de la Facultad de Ciencias de la UNI), que se publica desde los años 1995, habiendo despertado a través de estos años el hábito de investigar y publicar resultados por parte de muchos profesores investigadores de nuestra Facultad y algunos amigos de ella.

Como bien lo dice en uno de sus artículos la Ley Universitaria y el Estatuto de la UNI, la investigación es una tarea inherente a la Universidad, es fuente de conocimiento de la realidad nacional y vía válida de independencia cultural, científica y tecnológica del país. Así pues, es claro que esto, define el perfil de la docencia universitaria, según el cual todo docente puede y debe participar en proyectos de investigación, publicando sus resultados además de su producción intelectual.

Quiero terminar estas líneas, agradeciendo la colaboración y el esfuerzo de todos aquellos profesores investigadores, editor y personal administrativo que de una u otra manera contribuyeron a la publicación del presente número de nuestra revista.

“La calidad no se pregoná, se nota cuando existe”.

Dr. Pedro Canales García
Decano

Métodos multimalla para la solución de ecuaciones diferenciales parciales elípticas anisotrópicas

Xyoby Chávez Pacheco, William Echegaray Castillo

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería

E-mail: xyoby@uni.edu.pe, williamechegaray@yahoo.com.br

Recibido el 10 diciembre del 2007; aceptado el 3 de marzo del 2008

Los métodos multimallas solucionan muy eficientemente diferentes clases de problemas. Se aproxima el problema sobre multiples mallas con diferentes grosos y se relacionan entre ellas por medio de operadores de transference. Estos métodos son independientes del grosor de la malla y además la eficiencia es óptimal puesto que el trabajo computacional es proporcional al número de las variables. En este articulo se da una visión general de los métodos multimallas, revisando los métodos iterativos clásicos, operadores intermallados (interpolación y restricción) y un valor inicial óptimo(FMG) como parte de sus componentes. Usamos el análisis de suavización para problemas de tipo elíptico para demostrar que la convergencia lenta de los métodos clásicos se debe a la existencia de los componentes suaves del error, aun cuando las componentes oscilatorias son reducidos rápidamente. Esta propiedad es tratada con detalle para estudiar la convergencia de los métodos multimalla para ecuaciones anisotrópicas, i.e., ecuaciones donde existe fuerte acoplamiento en una dirección de los ejes coordenados.

Palabras claves: Métodos Multimalla, Análisis de Fourier, Anisotropía, Métodos iterativos clásicos

Multigrid Methods solve a large class of problems very efficiently. Approximating a problem on multiples grids with different wide The problem comes near on multiple meshes with different thicknesses and they are related among them by means of transference operators. These methods are independent of the thickness of the mesh and in addition the efficiency is optimal since the computational work is proportional to the number of the variables. In this articule occurs to a general vision of the methods multigrids, reviewing the classic, operating methods iterative intermeshing (interpolation and restriction) and an initial value óptimo(FMG) like part of its components. We used the analysis of smoothing for problems of elliptical type to demonstrate that the slow convergence of the classic methods must to the existence of the smooth components of the error, even though the oscillating components are reduced quickly. This property is dealt with detail to study the convergence of the methods multigrids for anisotropic equations, i.e., equations where exists strong connection in one of the axes direction

Keywords: Multigrid Methods , Fourier analysis, anisotropy, classic iterative methods.

1. Introducción

Las ecuaciones diferenciales parciales (EDP) de tipo elíptico son el corazón de muchos modelos matemáticos usados en la ingeniería y la física, lo que en muchos casos originan problemas de alto costo computacional. Por ello es necesario buscar métodos numéricos que tengan un alto grado de eficiencia, lo que deriva en un bajo costo computacional. El método denominado comúnmente, 'multigrid' o multimallas, cuenta con esta característica. Además de una rápida convergencia éste método no se deteriora cuando la discretización del dominio de la solución es refinado, lo que no sucede con los métodos iterativos clásicos.

El método multimalla ha sido desarrollado desde los años 1964, pero el principal trabajo práctico, tal como lo afirma Wesseling [17,p. 2], fue la publicación de Brandt [1] en 1977, base para el desarrollo de los métodos multimallas. Uno de los descubridores (1976) y promotores de este método fue Wolfgang Hackbusch[7], quien publicó en 1985 un libro que nos permite introducirnos a las aplicaciones del método de multimallas.

Otras referencias importantes son Stüben K - U Trottenberg [12], Briggs [4] y Paul E. Ciesielski Scott R. Folton and Waynw H. Schumber[10].

2. Discretización en diferencias finitas

Problema de Valor de Frontera Continuo

El problema de valor de frontera (PVF) lineal son denotados por

$$\begin{cases} L_\Omega u = f_\Omega(x), & x \in \Omega \\ L_{\partial\Omega} u = f_{\partial\Omega}(x), & x \in \partial\Omega. \end{cases} \quad (1)$$

donde $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ es un dominio dado con frontera $\partial\Omega$. L_Ω es un operador diferencial elíptico en Ω y $L_{\partial\Omega}$ representa un operador lineal de frontera y d es la dimensión del problema. f_Ω denota una función dada sobre Ω y $f_{\partial\Omega}$ una función sobre $\partial\Omega$. Las soluciones de (1) son siempre denotadas por $u = u(x)$.

En lugar de (1) escribiremos por simplicidad

$$Lu = f. \quad (2)$$

Los dos problemas de valor de frontera modelos que serán usados son los siguientes :

Primera ecuación modelo: caso unidimensional

$$\begin{aligned} L_\Omega u &\equiv -u''(x) = f(x), \quad x \in \Omega = (0, 1) \\ L_{\partial\Omega} u &\equiv u(0) = u(1) = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

con $f \in C^0(\bar{\Omega})$. (Las condiciones de frontera son de Dirichlet).

Segunda ecuación modelo: caso bidimensional

$$\begin{aligned} -(\varepsilon c^2 + s^2)u_{xx} + 2(\varepsilon - 1)csu_{xy} - (\varepsilon s^2 + c^2)u_{yy} &= f(x, y), \\ u &= g(x, y). \quad (x, y) \in \partial\Omega \end{aligned} \quad (4)$$

donde $(x, y) \in \Omega$ y $\text{Dom}(g) \in \partial\Omega$, además $c = \cos\beta$, $s = \sin\beta$ donde $\beta \in [0, 2\pi]$.

Definimos los siguiente casos particulares a partir de ecuación (4):

Tabla 1. Parámetros para la segunda ecuación modelo

Laplace	: $\varepsilon = 1$	$\beta = 2\pi$
Anisotrópica	: $0 < \varepsilon \ll 1$ o $\varepsilon \gg 1$	$\beta = 2\pi$
Mixto	:	$\beta \neq 2\pi$

Cuando $\beta = 2\pi$ se obtiene la denominada ecuación de Poisson anisotrópica

$$-\varepsilon u_{xx} - u_{yy} = f. \quad (5)$$

Como puede verse se dice que una ecuación es anisotrópica cuando existe una fuerte dependencia de la dirección de los ejes coordenados.

2.1. Discretización

Las ecuaciones modelos mostradas arriba pueden ser reemplazadas por un esquema de diferencias finitas caracterizándose por su grosor de malla que será denotado por $h \in \mathbb{R}^d$ ($d = 1$ ó $d = 2$).

Definimos la malla infinita

$$G_h := \{x \in \mathbb{R}^d : x = \alpha \cdot h \quad \alpha \in \mathbb{Z}^d\} \quad (6)$$

y el subconjunto

$$\Omega_h = G_h \cap \Omega \quad (7)$$

como la *malla computacional*.

Ahora la EDP (2) puede ser aproximada por un problema discreto usando una malla discreta Ω_h , el mismo que será denotado por

$$L_h u_h = f_h \quad (8)$$

donde subíndice h se refiere a la malla computacional Ω_h de grosor de malla h sobre la que se ha hecho la discretización.

2.2. Discretización de la primera ecuación modelo $\Omega \subset \mathbb{R}$

La malla computacional correspondiente es obtenida de la discretización del intervalo $[0, 1]$ en N puntos

$$x_i = ih, \quad i = 0, \dots, N; \quad x_0 = 0, x_N = 1$$

con $h = 1/N$. Luego la malla discretizada en N puntos es:

$$\Omega_h = \{ih : i = 1, \dots, N-1\}.$$

Los $x_i = ih$, $i = 1, \dots, N-1$ son los $n = N-1$ puntos interiores de Ω_h .

En cada punto de la malla $x_i \in \Omega_h$ la ecuación diferencial (3) ha sido reemplazada por la fórmula de diferencias. La más simple es :

$$h^{-2}[-u(x_{i-1}) + 2u(x_i) - u(x_{i+1})] = -u''(x_i) + O(h^2). \quad (9)$$

Obtenemos un sistema de n ecuaciones de diferencias para las n variables del vector u_h (para simplificar tenemos $u_i = u_h(ih)$, además $u_0 = u_{n+1} = 0$):

$$\frac{-u_{i-1} + 2u_i - u_{i+1}}{h^2} = f_i, \quad 1 \leq i \leq n. \quad (10)$$

equivalentemente

$$\frac{1}{h^2} \begin{bmatrix} 2 & -1 & & & & \\ -1 & 2 & -1 & & & \\ & -1 & 2 & -1 & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & & \ddots & \ddots & \\ & & & & -1 & 2 & -1 \\ & & & & & -1 & 2 \end{bmatrix} u_h = f_h \quad (11)$$

Abreviaremos la ecuación (11) en la siguiente forma

$$h^{-2}[-1 \ 2 \ -1]u_h = f_h. \quad (12)$$

Esta abreviación es denominada *notación plantilla*.

2.3. Discretización de la segunda ecuación modelo $\Omega \subset \mathbb{R}^2$

La discretización de la ecuación modelo (4) queda según la elección de la discretización de los términos cruzados:

Esquema de 7 Puntos

$$\begin{aligned} [L_h] &= (\varepsilon c^2 + s^2)[-1 \ 2 \ -1] + (\varepsilon - 1)cs \left[\begin{array}{ccc} 1 & -1 & 0 \\ -1 & 2 & -1 \\ 0 & -1 & 1 \end{array} \right] + \\ & (\varepsilon s^2 + c^2) \left[\begin{array}{c} -1 \\ 2 \\ -1 \end{array} \right] \end{aligned} \quad (13)$$

Esquema de 9 Puntos

$$[L_h] = \begin{bmatrix} \frac{cs(\epsilon-1)}{2} & -c^2 - s^2\epsilon & \frac{cs(1-\epsilon)}{2} \\ -s^2 - c^2\epsilon & 2(c^2 + s^2)(1+\epsilon) & -s^2 - c^2\epsilon \\ \frac{cs(1-\epsilon)}{2} & -c^2 - s^2\epsilon & \frac{cs(\epsilon-1)}{2} \end{bmatrix} \quad (14)$$

Si $\beta = 2\pi$ se tiene un **Esquema de 5 Puntos**.

3. Métodos Iterativos Clásicos

Históricamente los primeros métodos para resolver sistemas de ecuaciones lineales generados a partir de ecuaciones diferenciales parciales son los métodos denominados métodos de suavización o relajación. Estos métodos son relativamente fáciles de implementar y requieren poco almacenamiento, por ello es que son ampliamente usados en la solución numérica de ecuaciones elípticas. Los más conocidos son los métodos de Jacobi, Gauss-Seidel, ADI, SOR y son desarrollados extensamente en J. Stoer, R. Bulirsch [8.§8], J. Strikwerda [11], G. Birkhoff and Lynch [3] o en J. Douglas Faires Richard L. Burden [9].

Definición 3.1. Denotemos el espacio de las funciones malla por \mathcal{U}_h :

$$\mathcal{U}_h = \{u_h : \Omega_h \subset \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}\}. \quad (15)$$

Sea el sistema algebráico lineal que resulta de la discretización de EDP

$$L_h u_h = f_h, \quad (u_h, f_h \in \mathcal{U}_h). \quad (16)$$

Separando

$$L_h = A_h - B_h, \quad A_h \text{ no singular} \quad (17)$$

el **método iterativo básico** para una aproximación inicial u_h^0 es :

$$A_h u_h^{m+1} = B_h u_h^m + f_h, \quad 0 \leq m \in \mathbb{Z}^+ \quad (18)$$

$$u_h^{m+1} = S_h u_h^m + T_h f_h \quad (19)$$

con

$$S_h = A_h^{-1} B_h, \quad T_h = A_h^{-1}, \quad (20)$$

donde S_h es la *matriz de iteración*.

3.1. Convergencia de Métodos Iterativos Básicos

Sea ahora $A_h u_h = B_h u_h + f_h$, así que el error después de m iteraciones es

$$e_h^m = u_h^m - u_h \quad (21)$$

donde u_h es la solución de la ecuación (16) y se satisface que

$$e_h^{m+1} = S_h e_h^m, \quad (22)$$

dónde S_h es la matriz de iteración definida arriba. De la ecuación (22) se sigue por inducción que e_h^m puede ser escrito en términos del error inicial, e_h^0 , como

$$e_h^m = S_h^m e_h^0, \quad (23)$$

donde el super índice sobre S_h es un exponente y $m \geq 0$. En términos de norma vector, tenemos

$$\|e_h^m\| = \|S_h^m e_h^0\| \leq \|S_h^m\| \|e_h^0\| \leq \|S_h\|^m \|e_h^0\|, \quad (24)$$

con $\|\cdot\|$ la norma espectral de la matriz o norma euclídea según sea el caso. El término $\|S_h\|$ es también llamado *número de contracción* del método iterativo básico.

Puesto que L_h es un operador lineal definimos el *defecto o residual* en la m ésima iteración

$$d_h^m = L_h u_h^m - f_h$$

para la ecuación (16). Consecuentemente se tiene

$$d_h^m = L_h e_h^m. \quad (25)$$

Así usando (22) resulta:

$$d_h^{m+1} = \hat{S}_h d_h^m = L_h S_h L_h^{-1} d_h^m \quad (26)$$

donde $\hat{S}_h = L_h S_h L_h^{-1} = B_h A_h^{-1}$ es la matriz iteración del defecto. El propósito de usar el defecto es tener una referencia de la aproximación a la solución, en vista que el error es desconocido.

3.2. Métodos Iterativos Jacobi, Gauss Seidel y ADI

En esta sección describimos varios métodos iterativos clásicos que resultan de la elección de las matrices de la ecuación (17).

Considerando un sistema lineal (16) donde L_h puede ser un operador de cinco o nueve puntos, la ecuación en un punto (x_i, y_j) de la malla puede ser entonces

$$S u_{i,j-1} + W u_{i-1,j} + C u_{i,j} + E u_{i+1,j} + N u_{i,j+1} = f_{i,j} \quad (27)$$

donde los subíndices (i, j) de los coeficientes han sido suprimidos. Equivalentemente:

$$L_h u_{i,j} = \begin{bmatrix} 0 & N & 0 \\ W & C & E \\ 0 & S & 0 \end{bmatrix} u_{i,j} = f_{i,j} \quad (28)$$

De forma similar puede obtener una fórmula de 9 puntos

$$\begin{array}{ccccc} NW u_{i,j+1} & +N u_{i,j+1} & +N E u_{i,j+1} \\ W u_{i-1,j} & +C u_{i,j} & +E u_{i+1,j} \\ S W u_{i-1,j-1} & +S u_{i,j-1} & +S E u_{i+1,j-1} \end{array} = f_{i,j} \quad (29)$$

Equivalentemente

$$L_h u_{i,j} = \begin{bmatrix} NW & N & NE \\ W & C & E \\ SW & S & SE \end{bmatrix} u_{i,j} = f_{i,j} \quad (30)$$

3.2.1. Jacobi Puntual

En (17) se tiene

$$A_h = \text{diag}(L_h),$$

produciendo la siguiente iteración

$$A_h u_h^{m+1} = B_h u_h^m + f, \text{ donde } B_h = A_h - L_h.$$

Para la fórmula de 5 puntos tenemos

$$S u_{i,j-1}^m + W u_{i-1,j}^m + C u_{i,j}^m + E u_{i+1,j}^m + N u_{i,j+1}^m = f_{i,j}. \quad (31)$$

Equivalentemente

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & C & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} u_{i,j}^{m+1} = - \begin{bmatrix} 0 & N & 0 \\ W & 0 & E \\ 0 & S & 0 \end{bmatrix} u_{i,j}^m + f_{i,j} \quad (32)$$

Para la fórmula de 9 puntos

$$\begin{array}{ccc} NWu_{i,j+1}^m & +Nu_{i,j+1}^m & +NEu_{i,j+1}^m \\ Wu_{i-1,j}^m & +Cu_{i,j}^m & +Eu_{i+1,j}^m \\ SWu_{i-1,j-1}^m & +Su_{i,j-1}^m & +SEu_{i+1,j-1}^m \end{array} = f_{i,j} \quad (33)$$

equivalentemente

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & C & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} u_{i,j}^{m+1} = - \begin{bmatrix} NW & N & NE \\ W & 0 & E \\ SW & S & SE \end{bmatrix} u_{i,j}^m + f_{i,j} \quad (34)$$

3.2.2. Jacobi por Bloques

En (17) A_h es obtenido de la siguiente manera:

$$A_h = \text{tridiag}(L_h) = \begin{cases} 0 & , j \neq i \pm 1 \\ L_{h;i,j} & , \text{en otro caso} \end{cases},$$

Luego con un ordenamiento lexicográfico nos da una *Jacobi lineal horizontal*; con un ordenamiento lexicográfico rotado uno obtiene una *Jacobi lineal vertical*. Una iteración lineal horizontal seguido de una iteración Jacobi lineal vertical nos da una Jacobi alterna. Para el caso Jacobi lineal horizontal tenemos la siguiente fórmula de iteración

$$S u_{i,j-1}^m + W u_{i-1,j}^m + C u_{i,j}^m + E u_{i+1,j}^m + N u_{i,j+1}^m = f_{i,j} \quad (35)$$

ó equivalentemente

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ W & C & E \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} u_{i,j}^{m+1} = - \begin{bmatrix} 0 & N & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & S & 0 \end{bmatrix} u_{i,j}^m + f_{i,j} \quad (36)$$

y para la fórmula de 9 puntos

$$\begin{array}{ccc} NWu_{i,j+1}^m & +Nu_{i,j+1}^m & +NEu_{i,j+1}^m \\ Wu_{i-1,j}^m & +Cu_{i,j}^m & +Eu_{i+1,j}^m \\ SWu_{i-1,j-1}^m & +Su_{i,j-1}^m & +SEu_{i+1,j-1}^m \end{array} = f_{i,j} \quad (37)$$

ó equivalentemente

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ W & C & E \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} u_{i,j}^{m+1} = - \begin{bmatrix} NW & N & NE \\ 0 & 0 & 0 \\ SW & S & SE \end{bmatrix} u_{i,j}^m + f_{i,j} \quad (38)$$

3.2.3. Gauss-Seidel Puntual

El proceso de suavización más frecuentemente usado es la iteración dada por Gauss-Seidel [18,p. 3]. Para la formulación matricial hemos introducido la descomposición de L_h en

$$\begin{aligned} L_h &= D - A_h - B_h, \\ D &\text{: Matriz diagonal.} \end{aligned} \quad (39)$$

$A_h(B_h)$: Matriz triangular inferior (superior)

La iteración es equivalente a

$$\begin{aligned} u_h^{m+1} &= \mathcal{I}(u_h^m, f) = (D - A_h)^{-1}(B_h u_h^m + f) \\ &= S u_h^m + T_h f. \end{aligned} \quad (40)$$

donde

$$\begin{aligned} S &= (D - A_h)^{-1} B_h = I - (D - A_h)^{-1} L_h, \\ T_h &= (D - A_h)^{-1}. \end{aligned}$$

La separación de (39) es única, pero la representación de una ecuación modelo no es única. La construcción de L_h depende del número de variables (i.e. puntos en la malla).

Observación 3.1. La iteración de Gauss-Seidel depende del ordenamiento de las variables.

Luego tenemos que la fórmula para el método de iteración Gauss Seidel para la notación de cinco puntos es:

$$S u_{i,j-1}^{m+1} + W u_{i-1,j}^{m+1} + C u_{i,j}^{m+1} + E u_{i+1,j}^{m+1} + N u_{i,j+1}^{m+1} = f_{i,j} \quad (41)$$

ó en su notación estencil

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ W & C & 0 \\ 0 & S & 0 \end{bmatrix} u_{i,j}^{m+1} = - \begin{bmatrix} 0 & N & 0 \\ 0 & 0 & E \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} u_{i,j}^m + f_{i,j} \quad (42)$$

Para la formula de 9 puntos

$$\begin{array}{ccc} NWu_{i,j+1}^m & +Nu_{i,j+1}^m & +NEu_{i,j+1}^m \\ Wu_{i-1,j}^m & +Cu_{i,j}^m & +Eu_{i+1,j}^m \\ SWu_{i-1,j-1}^m & +Su_{i,j-1}^m & +SEu_{i+1,j-1}^m \end{array} = f_{i,j} \quad (43)$$

3.2.4. El método de relajación de Gauss Seidel puntual multicolor

El primer tipo de estos métodos de relajación de GS es el de dos colores (RB) que se usa para una discretización de 5 puntos. Definimos los índices de los puntos de malla como

$$\begin{aligned} \text{rojo : } & i+j \text{ par} \\ \text{negro : } & i+j \text{ impar} \end{aligned} \quad (44)$$

En este método procedemos en dos pasos intermedios, uno para cada color de los puntos. La formulación de la ecuación discretizada para los puntos rojos (primer paso intermedio) es

$$S u_{i,j-1}^m + W u_{i-1,j}^m + C u_{i,j}^{m+\frac{1}{2}} + E u_{i+1,j}^m + N u_{i,j+1}^m = f_{i,j} \quad (45)$$

donde $i+j$ es par, y para los puntos de malla negros (segundo paso intermedio)

$$S u_{i,j-1}^{m+\frac{1}{2}} + W u_{i-1,j}^{m+\frac{1}{2}} + C u_{i,j}^{m+1} + E u_{i+1,j}^{m+\frac{1}{2}} + N u_{i,j+1}^{m+\frac{1}{2}} = f_{i,j} \quad (46)$$

donde $i+j$ es impar.

EL método de relajación Gauss Seidel puntual multicolor para una discretización de 9 -puntos tiene cuatro colores. Este método se procede en cuatro pasos, un paso por cada color de punto que esta siendo usado. Para la formulación del método, se tiene para los puntos rojos (Primer cuarto de paso):

$$\begin{aligned} N W u_{i,j+1}^m & + N u_{i,j+1}^m & + N E u_{i,j+1}^m \\ W u_{i-1,j}^m & + C u_{i,j}^{m+\frac{1}{4}} & + E u_{i+1,j}^m \\ S W u_{i-1,j-1}^m & + S u_{i,j-1}^m & + S E u_{i+1,j-1}^m = f_{i,j} \end{aligned} \quad (47)$$

donde i es impar y j es impar. La ecuación para los puntos de mallas negros (segundo cuarto de paso) es:

$$\begin{aligned} N W u_{i,j+1}^m & + N u_{i,j+1}^m & + N E u_{i,j+1}^m \\ W u_{i-1,j}^{m+\frac{1}{4}} & + C u_{i,j}^{m+\frac{1}{2}} & + E u_{i+1,j}^{m+\frac{1}{4}} \\ S W u_{i-1,j-1}^m & + S u_{i,j-1}^m & + S E u_{i+1,j-1}^m = f_{i,j} \end{aligned} \quad (48)$$

donde i es par y j es impar. La ecuación para los puntos de mallas verdes (tercer cuarto de paso) es:

$$\begin{aligned} N W u_{i,j+1}^{m+\frac{1}{2}} & + N u_{i,j+1}^{m+\frac{1}{4}} & + N E u_{i,j+1}^{m+\frac{1}{2}} \\ W u_{i-1,j}^{m+\frac{3}{4}} & + C u_{i,j}^{m+\frac{3}{4}} & + E u_{i+1,j}^{m+\frac{3}{4}} \\ S W u_{i-1,j-1}^{m+\frac{1}{2}} & + S u_{i,j-1}^{m+\frac{1}{4}} & + S E u_{i+1,j-1}^{m+\frac{1}{2}} = f_{i,j} \end{aligned} \quad (49)$$

donde i es impar y j es par. La ecuación para los puntos de mallas amarillos (Cuarto cuarto de paso) es :

$$\begin{aligned} N W u_{i,j+1}^{m+\frac{1}{4}} & + N u_{i,j+1}^{m+\frac{1}{2}} & + N E u_{i,j+1}^{m+\frac{1}{4}} \\ W u_{i-1,j}^{m+\frac{3}{4}} & + C u_{i,j}^{m+1} & + E u_{i+1,j}^{m+\frac{1}{4}} \\ S W u_{i-1,j-1}^{m+\frac{1}{4}} & + S u_{i,j-1}^{m+\frac{1}{2}} & + S E u_{i+1,j-1}^{m+\frac{1}{4}} = f_{i,j} \end{aligned} \quad (50)$$

donde i es par y j es par

3.3. Gauss Seidel por Bloques

3.3.1. Iteración Gauss Seidel Línea en la dirección X

Para esta relajación, tan igual como para la iteración de Jacobi por bloques, se requiere de la solución de un sistema tridiagonal para cada una de las variables por líneas.

La relajación Gauss Seidel por línea en la dirección X sin un ordenamiento multicolor para una discretización de nueve puntos esta dado por:

$$\begin{aligned} N W u_{i,j+1}^m & + N u_{i,j+1}^m & + N E u_{i,j+1}^m \\ W u_{i-1,j}^{m+\frac{1}{2}} & + C u_{i,j}^{m+\frac{1}{2}} & + E u_{i+1,j}^{m+\frac{1}{2}} \\ S W u_{i-1,j-1}^{m+\frac{1}{2}} & + S u_{i,j-1}^{m+\frac{1}{2}} & + S E u_{i+1,j-1}^{m+\frac{1}{2}} = f_{i,j} \end{aligned} \quad (51)$$

Cuando se usa un ordenamiento de dos colores RB Zebra o llamado antes Línea-Zebra, los colores son definidos

$$\begin{aligned} \text{rojo : } & j \text{ impar} \\ \text{negro : } & j \text{ par} \end{aligned} \quad (52)$$

La relajación es realizada en dos pasos intermedios, el primero sobre los puntos rojos, y el segundo paso sobre los puntos negros. El primer paso de la relajación lineal para la discretización de nueve puntos es lo siguiente:

$$\begin{aligned} N W u_{i,j+1}^m & + N u_{i,j+1}^m & + N E u_{i,j+1}^m \\ W u_{i-1,j}^{m+\frac{1}{2}} & + C u_{i,j}^{m+\frac{1}{2}} & + E u_{i+1,j}^{m+\frac{1}{2}} \\ S W u_{i-1,j-1}^m & + S u_{i,j-1}^m & + S E u_{i+1,j-1}^m = f_{i,j} \end{aligned} \quad (53)$$

donde j es impar para el primer paso intermedio, y el segundo paso intermedio es:

$$\begin{aligned} N W u_{i,j+1}^{m+\frac{1}{2}} & + N u_{i,j+1}^{m+\frac{1}{2}} & + N E u_{i,j+1}^{m+\frac{1}{2}} \\ W u_{i-1,j}^{m+\frac{3}{4}} & + C u_{i,j}^{m+\frac{3}{4}} & + E u_{i+1,j}^{m+\frac{3}{4}} \\ S W u_{i-1,j-1}^{m+\frac{1}{2}} & + S u_{i,j-1}^{m+\frac{1}{2}} & + S E u_{i+1,j-1}^{m+\frac{1}{2}} = f_{i,j} \end{aligned} \quad (54)$$

donde j es par.

3.3.2. Iteración Gauss Seidel Línea en la dirección Y

Para esta relajación, tan igual como para la iteración Gauss Seidel Línea en la dirección X, se requiere de la solución de un sistema tridiagonal para cada una de las variables por líneas.

Presentamos la relajación Gauss Seidel por línea en la dirección Y para una discretización de nueve puntos (Observar que para una discretización de 5 puntos es un caso especial de nueve puntos cuando $NW = NE = SW = SE = 0$). La relajación Gauss Seidel por líneas en

la dirección Y sin un ordenamiento multicolor para una discretización de nueve puntos esta dada por:

$$\begin{array}{lll} NWu_{i,j+1}^{m+1} & +Nu_{i,j+1}^{m+1} & +NEu_{i,j+1}^m \\ Wu_{i-1,j}^{m+1} & +Cu_{i,j}^{m+1} & +Eu_{i+1,j}^m \\ SWu_{i-1,j-1}^{m+1} & +Su_{i,j-1}^{m+1} & +SEu_{i+1,j-1}^m \end{array} = f_{i,j} \quad (55)$$

Cuando un ordenamiento multicolor es usado con un RB Zebra en la dirección Y los colores son definidos por :

$$\begin{array}{ll} \text{rojo : } & i \text{ impar} \\ \text{negro : } & i \text{ par} \end{array} . \quad (56)$$

La relajación es realizada en dos pasos intermedios, el primero sobre los puntos rojos, y el segundo paso sobre los puntos negros. El primer paso de relajación lineal para la discretización de nueve puntos es:

$$\begin{array}{lll} NWu_{i,j+1}^m & +Nu_{i,j+1}^{m+\frac{1}{2}} & +NEu_{i,j+1}^m \\ Wu_{i-1,j}^m & +Cu_{i,j}^{m+\frac{1}{2}} & +Eu_{i+1,j}^m \\ SWu_{i-1,j-1}^m & +Su_{i,j-1}^{m+\frac{1}{2}} & +SEu_{i+1,j-1}^m \end{array} = f_{i,j} \quad (57)$$

donde i es impar, para el segundo paso intermedio tenemos,

$$\begin{array}{lll} NWu_{i,j+1}^{m+\frac{1}{2}} & +Nu_{i,j+1}^{m+1} & +NEu_{i,j+1}^{m+\frac{1}{2}} \\ Wu_{i-1,j}^{m+\frac{1}{2}} & +Cu_{i,j}^{m+1} & +Eu_{i+1,j}^{m+\frac{1}{2}} \\ SWu_{i-1,j-1}^{m+\frac{1}{2}} & +Su_{i,j-1}^{m+1} & +SEu_{i+1,j-1}^{m+\frac{1}{2}} \end{array} = f_{i,j} \quad (58)$$

donde i es par.

3.3.3. Iteración Gauss Seidel Línea Alternante

El método de Gauss Seidel líneas alternantes es realizado haciendo una Gauss Seidel línea coloreado Zebra por líneas en la dirección X seguido por un Gauss Seidel lineal coloreado por líneas en la dirección Y .

4. El método multimalla

4.1. Efectos de suavización de método iterativos

Consideremos primero la primera ecuación modelo unidimensional (3). Luego de haber hecho su discretización obtenemos un sistema lineal:,

$$L_h u_h \equiv h^{-2} [-1 \ 2 \ -1] u_h = f_h$$

donde $h = 1/N$ y L_h una matriz de orden $N \times N$. Podemos escoger, por su facilidad, el método de Jacobi para observar una de las características de los métodos iterativos clásicos sobre los efectos de suavización. Podemos

descomponer la matriz L_h como se hizo en la sección 3.2.1

$$L_h = A_h - B_h \text{ donde } A_h = 2h^{-2} I$$

(I : matriz identidad) A_h es la matriz diagonal de la matriz L_h . Escribimos así el sistema $L_h u_h = f_h$ como

$$A_h u_h = B_h u_h + f_h, \quad B_h = A_h - L_h$$

generando las iteraciones

$$\begin{aligned} u_h^{i+1} &= A_h^{-1} (B_h u_h^i + f_h) \\ &= u_h^i - A_h^{-1} (L_h u_h^i - f_h) \end{aligned} \quad (59)$$

mostrando que la corrección $u_h^{i+1} - u_h$ es obtenida del defecto $L_h u_h^i - f_h$. Volviendo a la iteración de Jacobi ahora amortiguada con parámetro de amortiguamiento Θ

$$u_h^{i+1} = u_h^i - \Theta A_h^{-1} (L_h u_h^i - f_h), \text{ con } \Theta \in (0, 1) \quad (60)$$

En nuestro caso tenemos $A_h^{-1} = \frac{1}{2} h^2 I$. Colocando $\omega = \Theta/2$, reescribiremos la ecuación 60 como

$$u_h^{i+1} = u_h^i - \omega A_h^{-1} (L_h u_h^i - f_h), \text{ con } \omega \in (0, 1/2) \quad (61)$$

La nueva aproximación será obtenida de la presente menos un peso apropiado del defecto.

Proposición 4.1. Los vectores propios de L_h son

$$\psi^k = \sqrt{2h} [\sin(ik\pi h)]_{i=1}^n, \quad (62)$$

para $k = 1, \dots, n$ y los correspondientes valores propios son:

$$\lambda_k = \frac{4}{h^2} \sin^2(k\pi h/2) \quad (63a)$$

verificándose que

$$L_h \psi^k = \frac{4}{h^2} \sin^2(k\pi h/2) \psi^k. \quad (63b)$$

Puesto que

$$S_h = I - \omega h^2 L_h$$

tiene los mismos vectores propios que L_h , ψ^k , pues

$$\begin{aligned} S_h \psi^k &= \psi^k - \omega h^2 L_h \psi^k \\ &= \psi^k - \omega h^2 \lambda \psi^k = [1 - 4\omega \sin^2(k\pi h/2)] \psi^k. \end{aligned}$$

Luego

$$\lambda_k(\omega) = \lambda_k(S_h) = 1 - 4\omega \sin^2(k\pi \frac{h}{2}), \quad 1 \leq k \leq n \quad (64)$$

Se observa que el valor máximo de $\rho(S_h)$ se alcanza en $k = 1$. La elección $\omega = \frac{1}{2}$ produce la iteración de Jacobi normal. La razón de convergencia es

$$\rho(S_h) = \lambda_1(\frac{1}{2}) = 1 - 2 \sin^2(\pi \frac{h}{2}) = 1 - \frac{1}{2} \pi^2 h^2 + O(h^4),$$

lo que demuestra que el método converge muy lentamente, más aún $\rho(S_h) \rightarrow 1$ si $h \rightarrow 0$. Para $\omega \in (0, \frac{1}{2})$

la razón de convergencia es aún errada. Con $\omega = 1/4$ tenemos:

$$\rho(S_h) = \lambda_1\left(\frac{1}{4}\right) = \cos^2\left(\pi\frac{h}{2}\right) = 1 - \frac{1}{4}\pi^2h^2 + O(h^4).$$

Así la iteración (61) con $\omega = 1/4$ requiere dos veces más iteraciones que con $\omega = 1/2$.

Como

$$|\lambda_k(\omega)| < 1 \text{ para } 0 < \omega \leq 1, \quad k = 1, \dots, n,$$

todas las frecuencias k serán amortiguadas si $0 < \omega \leq 1$. Sin embargo con una elección apropiada de ω es posible amortiguar las frecuencias altas, i.e. $(n+1)/2 \leq k \leq n$, de manera menos fuerte. En particular

$$\max_{(n+1)/2 \leq k \leq n} |\lambda_k(\omega)|$$

será mínimo para $\omega = 1/3$, y entonces $|\lambda_k(\omega)| \leq 1/3$ para $(n+1)/2 \leq k \leq n$ (Ver [8,p. 704]). Fijemos $\omega = 1/4$. Aún con la iteración (61) prueba ser muy lento. Los componentes ψ^k con frecuencias $k \geq (n+1)/2$ son reducidos al menos por un factor de $\frac{1}{2}$ por iteración. Esto significa que la razón de convergencia de la iteración Jacobi amortiguado restringido al sub espacio

$$\text{span} \{ \psi^k : (n_1 + 1)/2 \leq k \leq n \}$$

de altas frecuencias es $\frac{1}{2}$. La iteración es rápidamente convergente con respecto a las altas frecuencias. La convergencia es lenta debido sólo a las bajas frecuencias. .

4.2. Introducción al método de dos mallas

Para mallas con $h_l = \frac{1}{2^{l+1}}$ re-escribimos $\Omega_l \equiv \Omega_{h_l}$.

$$L_l u_l = f_l. \quad (65)$$

Se tiene $L_l u_l = f_l$. Sea \tilde{u}_l alguna aproximación inicial dada para $u_l = L_l^{-1} f_l$. Aplicando un método de suavización \bar{u}_l . El error $e_l = \bar{u}_l - u_l$ es suave, (más suave que $\tilde{u}_l - u_l$). El error e_l puede ser usado como corrección de la solución exacta

$$u = \bar{u}_l - e_l.$$

Insertando \bar{u}_l en la ecuación $L_l u_l - f_l = 0$ obtenemos el **defecto** de \bar{u}_l

$$d_l = L_l \bar{u}_l - f_l, \quad (66)$$

el cual se anula si y sólo si \bar{u}_l es la solución exacta u_l . Tenemos

$$L_l e_l = L_l \bar{u}_l - L_l u_l = L_l \bar{u}_l - f_l = d_l$$

luego la corrección exacta e_l es la solución de

$$L_l e_l = d_l. \quad (67)$$

Para aproximar el problema $L_l e_l = d_l$ por una ecuación en la malla gruesa podemos hacer

$$L_{l-1} e_{l-1} = d_{l-1} \quad (68)$$

donde la matriz L_{l-1} es ya definido por (11). d_{l-1} depende linealmente sobre el lado derecho de la ecuación d_l . Haciendo una aplicación lineal llamada *restricción* $r : \mathcal{U}_l \rightarrow \mathcal{U}_{l-1}$ definido por

$$d_{l-1} = r d_l. \quad (69)$$

Veamos la siguiente restricción para el caso unidimensional

$$(r d_l)(x) = \frac{1}{4} [d_l(x - h_l) + 2d_l(x) + d_l(x + h_l)], \\ x \in \Omega_{l-1} \subset \Omega_l \quad (70a)$$

Su notación plantilla será

$$r = \frac{1}{4} [1 \ 2 \ 1] \quad (70b)$$

Esta es una restricción especial denominada *weighted*.

Habiendo definido d_{l-1} por (69), obtenemos $e_{l-1} = L_{l-1}^{-1} d_{l-1}$ como la solución exacta de la ec.(68). Esperamos que e_{l-1} sea una aproximación a la corrección exacta e_l . Sin embargo, e_{l-1} sólo es definido sobre la malla gruesa Ω_{l-1} . Nosotros tenemos que interpolar esta función de malla gruesa por:

$$\tilde{e}_l = p e_{l-1}, \quad (71)$$

donde la *prolongación* $p : \mathcal{U}_{l-1} \rightarrow \mathcal{U}_l$ describe una interpolación de una malla gruesa a una fina. La interpolación más simple es la interpolación lineal por partes :

$$(p e_{l-1})(x) = \begin{cases} e_{l-1}(x), & x \in \Omega_{l-1}; \\ \frac{e_{l-1}(x-h_l) + e_{l-1}(x+h_l)}{2}, & \text{otro caso.} \end{cases} \quad (72a)$$

En ésta definición colocamos $e_{l-1}(0) = e_{l-1}(1) = 0$ pues suponemos que el error en los extremos son nulos ya que se conocen allí los valores de frontera.

La representacion plantilla del operador p sería:

$$p = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (72b)$$

Puesto que $u_l = \bar{u}_l - e_l$ es la solución exacta y $\tilde{e}_l = p e_{l-1}$ aproximada a e_l , uno trata de mejorar el valor de \bar{u}_l por

$$u_l^{\text{new}} = \bar{u}_l - \tilde{e}_l. \quad (73)$$

El paso de \bar{u}_l a u_l^{new} por (66)-(73) es llamado **corrección de malla gruesa CGC** (Coarse Grid Correction). Combinando las partes separadas (66)-(73), obtenemos la fórmula compacta

$$\bar{u}_l \mapsto \bar{u}_l - p L_{l-1}^{-1} r(L_l \bar{u}_l - f_l) \quad (\text{de (66)}) \quad (74)$$

para el CGC.

Observación 4.2. La corrección en la malla gruesa (74) no es una iteración convergente

Esto muestra que la ecuación de defecto en la malla gruesa (68) en general no siempre es una aproximación razonable para la ecuación de defecto original (67). En particular, aquellos componentes de e_l los que no pueden ser representados sobre la malla gruesa Ω_{l-1} (a los que se les dice "no visibles" sobre la malla $l - 1$), pueden no ser reducidos por el uso de esta malla. Resumiendo tenemos el Algoritmo 1.

Algoritmo 1: Iteración dos mallas para solucionar $L_l u_l = f_l$

Sea u_l^j j-ésima iteración dada, un paso de suavización:

$$\bar{u}_l := \mathcal{J}_l^\nu(u_l^j, f_l), \quad (75a)$$

corrección en la malla gruesa :

$$d_l := L_l \bar{u}_l - f_l \quad (\text{cálculo del defecto}) \quad (75b)$$

$$d_{l-1} := r d_l \quad (\text{restricción del defecto}) \quad (75c)$$

$$e_{l-1} := L_{l-1}^{-1} d_{l-1} \quad (\text{solución en la malla gruesa}) \quad (75d)$$

$$u_l^{j+1} := \bar{u}_l - p e_{l-1} \quad (\text{corrección de } \bar{u}_l) \quad (75e)$$

En el Algoritmo 1, denotado por TGM^ν que depende de ν , ahora se puede realizar la suavización en dos partes, al inicio hacemos ν_1 iteraciones de suavización y ν_2 suavizaciones después para poder eliminar las componentes oscilatorias que pueden aparecer luego del proceso de CGC. Resultando el Algoritmo 2.

Algoritmo 2: Iteración $TGM^{(\nu_1, \nu_2)}$ para solucionar $L_l u_l = f_l$

subroutine $TGM(l, u, f)$, integer l; array: u, f

if $l = 0$ then $u := L_0^{-1} * f$

else array: e, d

$$u := \mathcal{J}_l^{(\nu_1)}(u, f); \quad (\text{pre-suavización}) \quad (76a)$$

$$u := u - p * L_{l-1}^{-1} * r(L_l u - f); \quad (76b)$$

$$u := \mathcal{J}_l^{(\nu_2)}(u, f); \quad (\text{post-suavización}) \quad (76c)$$

end TGM

4.2.1. Convergencia de la iteración del métodos de dos mallas para la ecuación modelo unidimensional

Para nuestro problema modelo de la proposición 4.1 tenemos que los vectores propios de L_l y S_l de la iteración

$$u_l^{j+1} = \mathcal{J}_l(u_l^j, f_l) = S_l u_l^j + T_l f_l, \quad S_l = I - \frac{1}{4} h_l^2 L_l \quad (77)$$

son las funciones malla ψ_l^k , $1 \leq k \leq n_l$, $n_l = N - 1$, $N = 2^l$. Estos vectores forman una base Así la matriz

$$Q_l = [\psi_l^1, \psi_l^{n_l}, \psi_l^2, \psi_l^{n_l-1}, \dots, \psi_l^{n_l-1}, \psi_l^{n_l+1-n_l}, \psi_l^{n_l+1}],$$

donde se tiene un ordenamiento especial de los vectores ψ_l^k es unitaria; es decir $Q_l^{-1} = Q_l^* = Q_l^T$.

Supongamos que la iteración dos mallas es de la siguiente forma:

$$u_l^{j+1} = M_l u_l^j + N_l f_l, \quad \text{donde } M_l = M_l(\nu), \\ \nu \text{ número de relajaciones}$$

donde la matriz de iteración

$$M_l = M_l(\nu) = (I - p L_{l-1}^{-1} r L_l) S_l^\nu, \quad (78)$$

con $S_l^\nu = I - \frac{1}{4} h_l^2 L_l$. Luego tenemos que la matriz de iteración del método dos mallas M_l es semejante a una matriz diagonal por bloques

$$Q_l^{-1} M_l Q_l = \begin{bmatrix} M_l^{(1)} & & & \\ & \ddots & & \\ & & M_l^{(n_l-1+1)} & \end{bmatrix} \quad (79)$$

donde $M_l^{(k)}$, $1 \leq k \leq n_l-1$ son matrices de 2×2 y $M_l^{(n_l-1+1)}$ es 1×1 . Puesto que Q_l es unitaria, M_l y $Q_l^{-1} M_l Q_l$ tienen el mismo radio espectral y norma espectral. Por el siguiente lema veremos que tan sólo es suficiente estudiar las submatrices.

Lema 4.3. Sea M_l dado por (79), donde Q_l es unitaria. Entonces

$$\rho(M_l) = \max\{\rho(M_l^k), 1 \leq k \leq n_l-1+1\} \quad (80)$$

$$\|M_l\| = \max\{\|M_l^k\|, 1 \leq k \leq n_l-1+1\} \quad (81)$$

donde

$$M_l^{(k)} = \begin{bmatrix} s_k^2 & c_k^2 \\ s_k^2 & c_k^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_k^2 & 0 \\ 0 & s_k^2 \end{bmatrix}^\nu \quad (1 \leq k \leq n_l-1) \quad (82)$$

$$M_l^{(n_l-1+1)} = 2^{-\nu}$$

Observación 4.4. La matriz $\text{diag}[c_k^2, s_k^2]^\nu$ corresponde a la matriz iteración ω Jacobi y muestra que las altas frecuencias ψ_l^k son reducidos por $s_k^{2\nu}$, puesto que $0 < s_k^2 < \frac{1}{2}$ y las bajas frecuencias ψ_l^k son disminuidos por un factor de $c_k^{2\nu} (\frac{1}{2} < c_k^2 < 1)$ que se aproximan a 1 para k pequeños.

El primer factor $\begin{bmatrix} s_k^2 & c_k^2 \\ s_k^2 & c_k^2 \end{bmatrix}$ viene de la corrección de la malla gruesa. Se esperaba que la corrección en la malla gruesa tenga la propiedad complementaria, es decir, que las bajas frecuencias ψ_l^k sean reducidas por $s_k^2 < \frac{1}{2}$ y las frecuencias altas ψ_l^k sea decrementadas por $c_k^2 > \frac{1}{2}$.

4.3. Operadores de Restricción y Prolongación

En esta sección discutiremos y formalizaremos los operadores de transferencia entre la malla fina y la malla gruesa

4.3.1. Malla Fina Ω_l y malla gruesa Ω_{l-1}

El dominio Ω en la cual la ecuación diferencial parcial es solucionado se asumirá que esta dado en un cuadrado unitario $d = 2$. La elección más frecuente de Ω_l y Ω_{l-1} son mallas cuadradas con tamaño de malla h_l y $h_{l-1} = 2h_l$. También podemos asumir que los tamaños de malla h_x y h_y en la dirección x e y son diferentes, por ejemplo: $h_l^x = h_{l-1}^x$ y $h_{l-1}^y = 2h_l^y$. A este tipo de mallado se le denomina semi-engrosamiento.

4.3.2. Operador prolongación

Si $r : \mathcal{U}_l \rightarrow \mathcal{U}_{l-1}$, entonces $r^* : \mathcal{U}_{l-1} \rightarrow \mathcal{U}_l$ es una prolongación.

Prolongación de Nueve puntos. La interpolación p llamada prolongación de nueve puntos y simbolizado en su forma plantilla es:

$$[p]_i = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 2 & 4 & 2 \\ 1 & 2 & 1 \end{bmatrix}. \quad (83)$$

Prolongación de siete puntos. La interpolación llamada prolongación de siete puntos y simbolizado en su forma plantilla es:

$$[p]_i = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (84)$$

Otro operador usado por Stuben,Trottenberg [12,p. 110] es el operador *half weighting (HW)*,i.e.

$$[p]_i = \frac{1}{8} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 4 & 1 \\ 1 & \end{bmatrix}. \quad (85)$$

4.3.3. Restricción

El adjunto de la prolongación de nueve puntos (83) es llamado restricción de nueve puntos. Su símbolo es :

$$[r]_i = \frac{1}{16} \begin{bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 2 & 4 & 2 \\ 1 & 2 & 1 \end{bmatrix}. \quad (86)$$

La versión multimalla de la iteración de dos mallas es mostrado en el algoritmo 3. Este realiza un paso de la iteración multimalla cuyo resultado es

Algoritmo 3: Iteración multimalla $MGM^{v_1 v_2}$ para solucionar $L_l u_l = f_l$

subroutine $MGM(l, u_l, f)$;integer l ;array u_l ; f
if $l = 0$

$$u_l := L_0^{-1} * f \quad (89)$$

Note que los símbolos de (83) y (86) difiere por un factor de 4 (factor de escalamiento), reflejando el hecho que la matriz transpuesta de p

$$p^T = 4p^*.$$

La restricción de siete puntos es el adjunto de la prolongación de siete puntos (84). Su representación plantilla es

$$[r]_i = \frac{1}{8} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (87)$$

4.4. Iteraciones Anidadas: Ciclos V y W

4.4.1. Algoritmo multimalla

El método multimalla se inicia observando que en el método de dos mallas no es necesario resolver exactamente la ecuación de defecto en la malla gruesa,

$$L_{l-1} e_{l-1} = d_{l-1}. \quad (88)$$

En su lugar, sin una pérdida esencial de la velocidad de convergencia, se puede reemplazar e_{l-1} por una aproximación aceptable. Una manera natural de obtener tal aproximación es aplicar también un método de dos mallas a (88). Claramente, si el factor de convergencia del método de dos mallas es suficientemente pequeño, es suficiente realizar unas pocas iteraciones, por decir γ iteración, para obtener una buena aproximación de la solución (88). Esta idea puede ser aplicada recursivamente usando mallas cada vez más gruesas (malla $l - 1$). Sobre la malla más gruesa cualquier método puede ser usado para solucionar la ecuación, por decir, es suficiente usar métodos directos o procesos de suavización si tienen buenas propiedades de convergencia sobre la malla gruesa.

else

$$u_l := \mathcal{J}_l^{v_1}(u_l, f_l) \quad (90)$$

$$d_{l-1} := r * (L_l * u_l - f_l) \quad (91)$$

$$e_{l-1} := 0 \quad (92)$$

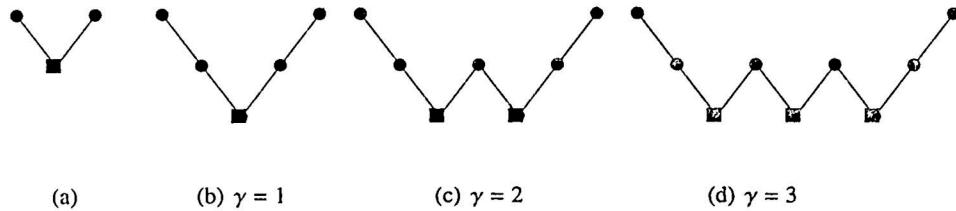
$$\text{for } j = 1, \gamma \text{ do } MGM(l - 1, e_{l-1}, d_{l-1}) \quad (93)$$

$$u_l := u_l - p * e_{l-1} \quad (94)$$

$$u_l := \mathcal{J}_l^{v_2}(u_l, f_l) \quad (95)$$

end if

método dos mallas: método tres-mallas:



método cuatro-mallas:

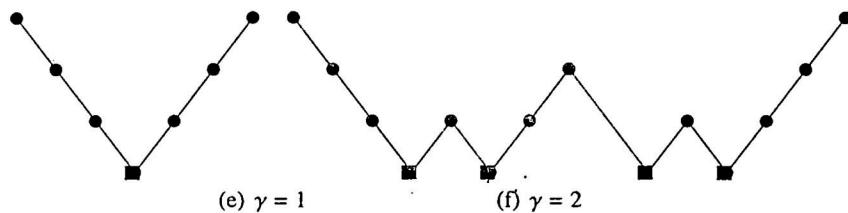


Figura 1. Estructura de un ciclo multimalla para diferentes número de malla y diferentes valores de γ .

Un paso $u_l^i \mapsto u_l^{i+1}$ de la iteración multimalla es rea-
lizado por

$$\begin{aligned} u_l &:= u_l^i; \\ MGM(l, u_l, f_l); \\ u_l^{i+1} &:= u_l; . \end{aligned}$$

La única diferencia de la iteración dos mallas es que la sentencia $e := L_{l-1}^{-1} d_l$, es reemplazada por (92)-(93). La solución exacta es reemplazada por γ iteraciones multi-
mallas aplicado al paso inicial con valor $e = 0$. El valor
usual de γ es $\gamma = 1$ (V-ciclo) o $\gamma = 2$ (W-ciclo). Como es
ilustrado en la Figura () .

- solución exacta en el nivel $l = 0$
- pasos de la iteración en cada nivel.

4.4.2. Análisis de dos mallas

En esta sección haremos algunas observaciones so-
bre las propiedades de convergencia del algoritmo dos
mallas TGM^{ν_1, ν_2} del Algoritmo 2.

Sea h_l la medida del tamaño de malla de la malla
computacional Ω_l . El propósito de analizar la iteración
dos mallas es mostrar la independencia de h_l respecto a
la razón de convergencia. Para el caso unidimensional ya
se mostró en la sección 4.2.1 un análisis de convergencia.

Usaremos para ello el análisis de Fourier y ciertas
suposiciones de simplificación (coeficientes constantes ,
una combinación especial de suavizadores y condiciones
de frontera o dominios infinitos). Tal análisis puede ser
encontrado con mayor detalle en Pereyra V [13], Stüben
Trotenger [12], A. Bandy[1] ,Wesseing[17]

Matriz de iteración de suavización Sea el método
de suavización $\mathcal{J}_l^{\nu_1}(u_l, f_l)$ en el algoritmos dos mallas de

la sección 4.2.1 definido para $\nu = 1$ por una aplicación de
un método iterativo (18) :

$$\begin{aligned} \hat{u}_l &= \mathcal{J}_l^1(u_l, f_l) = S_l u_l + A_l^{-1} f_l, \\ S_l &= A_l^{-1} B_l, \quad A_l - B_l = L_l \end{aligned} \quad (96)$$

Aplicando esta iteración ν veces tenemos:

$$\begin{aligned} \hat{u}_l &:= \mathcal{J}_l^\nu(u_l, f_l) = S_l^\nu u_l^0 + T^{(\nu)} f_l, \\ T^{(\nu)} &= (S_l^{\nu-1} + \cdots + I)A_l^{-1} \end{aligned} \quad (97)$$

Matriz de iteración de dos mallas La matriz iteración
de dos mallas es igual a

$$M_l(\nu_1, \nu_2) = S_l^{(\nu_2)}(I - pL_{l-1}^{-1}rL_l)S_l^{(\nu_1)}. \quad (98)$$

Podemos escribir la Ecuación (98) como

$$M_l(\nu) = (L_l^{-1} - pL_{l-1}^{-1}r)(L_l S_l^\nu) \quad (99)$$

y concluimos que

$$\|M_l(\nu)\|_{\mathcal{U} \leftarrow \mathcal{U}} \leq \|L_l^{-1} - pL_{l-1}^{-1}r\|_{\mathcal{U} \leftarrow \mathcal{F}} \|L_l S_l^\nu\|_{\mathcal{F} \leftarrow \mathcal{U}}. \quad (100)$$

4.5. Propiedades de aproximación y suavización

El segundo factor $\|L_l S_l^\nu\|_{\mathcal{F} \leftarrow \mathcal{U}}$ en (100) describe
cuán efectivo $\mathcal{J}_l^{\nu_1}$ es para suavizar. El otro factor $\|L_l^{-1} -
pL_{l-1}^{-1}r\|_{\mathcal{U} \leftarrow \mathcal{F}}$ describe que tan buena es la solución en la
malla gruesa para aproximar a la solución u_l . Así las dos
partes esenciales de la iteración dos mallas denominadas
el paso de suavización y la corrección de la malla gruesa
pueden ser analizados separadamente.

Definición 4.1. Propiedad de suavización. Sean $\|\cdot\|_{\mathcal{U}}$
y $\|\cdot\|_{\mathcal{F}}$ dados. Decimos que S_l tiene la propiedad de

aproximación si existe una constante C_S y una función $\eta(v)$ independiente de h tal que

$$\|L_l S_l^v\|_{\mathcal{F} \leftarrow \mathcal{U}} \leq C_S h^{-2m} \eta(v) \quad (101)$$

con $\eta(v) \rightarrow 0$, cuando $v \rightarrow \infty$. donde $2m$ es el orden de la ecuación diferencial parcial a solucionar.

Definición 4.2. (Propiedad de aproximación). La propiedad de aproximación se da cuando existe una constante C_A independiente de h tal que

$$\|L_l^{-1} - p L_{l-1}^{-1} r\|_{\mathcal{U} \leftarrow \mathcal{F}} \leq C_A h^{2m} \quad (102)$$

donde $2m$ es el orden de la ecuación diferencial parcial a solucionar.

Si estas dos propiedades son ciertas, la razón de convergencia del método dos mallas es independiente de h , pues:

Teorema 4.5. (La razón de convergencia h -independiente del método dos mallas). Supongamos que las propiedades de suavización (101) y de aproximación (102) son ciertas. Entonces existe un número \bar{v} independiente de h tal que

$$\|M_l(v)\|_{\mathcal{U} \leftarrow \mathcal{U}} \leq C_S C_A \eta(v) < 1, \quad \forall v \geq \bar{v} \quad (103)$$

4.5.1. Trabajo computacional

La razón de convergencia ha sido comparado con el trabajo computacional por iteración. Para estimar el trabajo computacional de la iteración multimalla (Algoritmo 3), asumimos los siguientes costos computacionales de las partes básicas del algoritmo:

sentencias aritméticas	número de operaciones
$u_l := \mathcal{J}_l^{v_l}(u_l, f_l) \leq C_S n_l \quad \forall l \geq 1$	(104a)
$d_{l-1} := r * (L_l * u_l - f_l) \leq C_D n_l \quad \forall l \geq 1$	(104b)
$u_l := u_l - p * e_{l-1} \leq C_C n_l \quad \forall l \geq 1$	(104c)
$u_0 := L_0^{-1} \leq C_0$	(104d)

Recordemos que n_l es el número de variables y ecuaciones en el nivel l . Las cotas son proporcionales a n_l puesto que las matrices L_l son espaciadas (uniformemente). En (104d) asumiremos C_0 constante, puesto que corresponde al tamaño de paso más grande h_0 (así también n_0) es fijo cuando l se incrementa. La constante

$$C_H := \sup_{l \geq 1} \frac{n_{l-1}}{n_l} \quad (105)$$

toma el valor de

Proposición 4.6.

$$C_H := 2^{-d} \quad (106a)$$

para una malla d dimensional $\Omega_l \subset \mathbb{R}^d$ con tamaño de paso $h_{l-1} = 2h_l$. Una excepción es el caso de que $h_{l-1} = \sqrt{2}h_l$, $d = 2$, donde

$$C_H := \frac{1}{2} \quad (106b)$$

La siguiente proposición establece que el trabajo computacional de una iteración multimalla es también proporcional a n_l .

Proposición 4.7. Suponga que

$$\theta := \gamma C_H < 1 \quad (\gamma \text{ de (93).}) \quad (107)$$

Entonces un paso de la iteración multimalla requiere $C_l n_l$ operaciones, donde

$$C_l < \frac{\nu C_S + C_D + C_C}{1-\theta} + \theta^{l-1} C'_0 \quad \text{con } C'_0 = C_0/n_l. \quad (108)$$

En el caso estándar la condición $\theta < 1$ es satisfecha:

Corolario 4.8. Si $h_{l-1} = 2h_l$ la condición (107) se mantiene para todo $\gamma \leq 2^d - 1$.

En el caso bidimensional ($d = 2$) ($\theta = \frac{1}{4}$) la desigualdad (108) es

$$C_l < \begin{cases} \frac{4}{3}[\nu C_S + C_D + C_C] + (\frac{1}{4})^{l-1} C'_0 & \text{para } \gamma = 1, \\ 2[\nu C_S + C_D + C_C] + (\frac{1}{2})^{l-1} C'_0 & \text{para } \gamma = 2. \end{cases} \quad (109)$$

Sin embargo, el W -ciclo (i.e. $\gamma = 2$) en el caso $d = 1$ o el V -ciclo ($\gamma = 1$) en el caso de (106b) implica $\theta = \gamma C_H = 1$. Entonces el trabajo no es más proporcional a n_l .

Proposición 4.9. Si $\theta = 1$ el número de operaciones es acotado por

$$[(\nu C_S + C_D + C_C)l + C'_0]n_l \quad (110)$$

donde $C'_0 = C_0/n_l$.

La estimación (108) y (109) muestra que ciclo W ($\gamma = 2$) toma cerca del 50 % más trabajo que ciclo V ($\gamma = 1$). Note que el número $\nu C_S + C_D + C_C$ corresponde al trabajo de la iteración dos mallas cuando la solución de la ecuación en la malla gruesa no es contada. La prueba de la Proposición 4.7 muestra que el trabajo realizado en la malla gruesa $l-1, l-2, \dots$ es rápidamente decreciente, sin embargo se incrementa un número de γ^{l-k} ecuaciones auxiliares en el nivel k a solucionar.

4.6. Full Multimalla

4.6.1. Algoritmo

Dado algún proceso iterativo, la natural elección del inicio es una aproximación aceptable u_l^0 y luego realizar varios pasos de la iteración. Para la iteración multimalla el programa debería ser

```
 $\tilde{u}_l := u_l^0$  (111)
for  $j := 1 : (1) : i$  do  $MGM(l, \tilde{u}, f_l);$ 
```

El error de \tilde{u}_l satisface

$$\|\tilde{u}_l - u_l\|_{\mathcal{V}} \leq \zeta^i \|u_l^0 - u_l\|_{\mathcal{V}} \quad (112a)$$

donde ζ es el número de contracción de la iteración con respecto a $\|\cdot\|_{\mathcal{V}}$. En particular, la elección más simple es $u_l^0 = 0$ produciendo una estimación de error relativo:

$$\frac{\|\tilde{u}_l - u_l\|_{\mathcal{V}}}{\|u_l\|_{\mathcal{V}}} \leq \zeta^i \quad (\text{si } u_l^0 = 0). \quad (112b)$$

Para obtener un error (relativo) fijo ε , uno necesita $j \geq \log(\varepsilon)/\log(\zeta) = O([\log(\varepsilon)])$ iteraciones. Frecuentemente, ε no es dado por anticipado y uno tienen que elegir un aceptable valor. Usualmente, se toma ε más pequeño que el error de la discretización (i.e. $\|u_l - u\|$ con u solución del problema continuo). Desafortunadamente, el tamaño cuantitativo del error de discretización no es conocido a priori, sino sólo su comportamiento asintótico $O(h_l^k)$ (**k: orden de consistencia**). Por lo anterior tomamos $\varepsilon = O(h_l^k)$, entonces tenemos que

$$i = O(\log(h_l))$$

iteraciones son requeridos para obtener una aproximación \tilde{u}_l con un error del tamaño del orden de discretización. El correspondiente número de operaciones es

$$O(n_l[\log(h_l)]) = O(h_l^{-d}[\log(h_l)]).$$

La iteración anidada descrita posteriormente (llamada **full multimalla**) tiene varias ventajas:

- (i) A pesar que a priori no se conoce el error de discretización ε_{disc} la iteración anidada produce una aproximación \tilde{u}_l con un error $O(\varepsilon_{disc})$.
- (ii) La iteración anidada es más barata que la simple aproximación (111). Una aproximación con un error $O(\varepsilon_{disc})$ es calculado por $O(n_l)$ operaciones.
- (iii) Además de \tilde{u}_l , las soluciones en las mallas gruesas $\tilde{u}_{l-1}, \tilde{u}_{l-2}, \dots$ son también aproximaciones y están dispuestas para uno.

La iteración anidada puede ser combinada con cualquier proceso iterativo y frecuentemente junto con sucesivas iteraciones de sobre relajación. La idea es obtener un buen punto de inicio u_l^0 por medio de iteraciones sobre la malla gruesa.

Algoritmo 4: Iteración anidada

$$\tilde{u}_0 := L_0^{-1} * f_0; \quad (113a)$$

```
for  $k = 1 : (1) : l$  do
```

```
begin  $\tilde{u}_k := \tilde{p}\tilde{u}_{k-1};$  (113b)
```

```
for  $j = 1 : (1) : i$  do  $MGM(k, \tilde{u}_k, f_k)$  (113c)
```

```
end
```

En cada nivel $k = 1, 2, \dots, l$, i iteraciones son realizadas. El valor inicial es obtenido de la aproximación en la malla gruesa \tilde{u}_{l-1} , \tilde{p} denota alguna interpolación. Desde el punto de vista de la programación la elección óptima es $\tilde{p} = p$ (p del algoritmo multimalla), puesto que ninguna subrutina adicional es necesaria. Sin embargo interpolaciones \tilde{p} de órdenes más altos que p deberán ser tomados en consideración. Una apropiada elección de i será discutido en la siguientes sección. El mismo valor i , puede ser escogido para todos los niveles, puesto que los números de contracción de la iteración multimalla son acotados independientemente del nivel $0 \leq k \leq l$.

5. Análisis de suavización

El comportamiento convergente de los métodos multimalla depende en gran medida de las propiedades de suavización vistas en la sección 4.4.2. Una herramienta útil para estudiar la eficiencia de los efectos de suavización es el Análisis de Fourier. Con él deseamos encontrar métodos que reduzcan los componentes de altas frecuencias del error.

Tal como se indicó en la sección 4.1 el suavizador es importante pues reduce los modos de altas frecuencias, mientras que la corrección en la malla gruesa complementa el proceso eliminando las componentes de baja frecuencia del error.

Si elegimos los componentes del operador corrección de malla gruesa, de tal manera que se elimine las componentes suaves de error, podemos aproximar el factor de convergencia del método multimalla por su respectivo factor de suavización.

Un análisis de dos mallas intenta aproximar el radio espectral de $(I - pL_{l-1}^{-1}pL_l)S_l$ para el algoritmo de dos mallas, mientras que el análisis de suavización evalúa el radio espectral de S_l , el factor de convergencia del

suavizador multimalla, aplicando únicamente a las componentes oscilatorias del error.

5.1. Transformada discreta de Fourier

Definimos

$$\psi_j(\theta) = \exp(i(j \cdot \theta)) \quad (\text{modos de Fourier}) \quad (114)$$

con $j \in I$, $\theta \in \Theta$ (números de onda) con

$$I = \{j : j = (j_1, j_2), j_\alpha = 0, 1, \dots, N_\alpha - 1\} \quad (115)$$

$$\Theta = \{\theta : \theta = (\theta_1, \theta_2), \theta_\alpha = 2\pi k_\alpha / N_\alpha,$$

$$k_\alpha = -m_\alpha, \dots, m_\alpha + p_\alpha, \alpha = 1, 2\} \quad (116)$$

donde

$$\begin{cases} p_\alpha = 0, & m_\alpha = \frac{N_\alpha - 1}{2}, & N_\alpha \text{ impar y,} \\ p_\alpha = 1, & m_\alpha = \frac{N_\alpha}{2} - 1, & N_\alpha \text{ par.} \end{cases}$$

5.2. Definición de factor de suavización de modo local

Sea

$$L_I u_I = f_I \quad (117)$$

y sea el método de suavización

$$\tilde{u}_I := S_I u_I + A_I^{-1}, \quad S_I = A_I^{-1} B_I, \quad L_I = A_I - B_I. \quad (118)$$

$$e^1 = S_I^\nu e^0 \quad (119)$$

Ahora supongamos que entre los modos de Fourier $\psi(\theta)$ podemos distinguir modos *suaves* ($\theta \in \Theta_s$) y modos *oscilantes* ($\theta \in \Theta_r$), donde

$$\Theta = \Theta_s \cup \Theta_r, \quad \Theta_s \cap \Theta_r = \emptyset. \quad (120)$$

Definición 5.1. Factor de suavización de modo local.

El factor de suavización de modo local ρ del método de suavización (118) es definido por

$$\rho = \sup\{|\lambda(\theta)| : \theta \in \Theta_r\}. \quad (121)$$

5.3. Semimallado

Con un semimallado existen al menos una dirección en el cual h_I en Ω_{I-1} es también igual como en Ω_I . En esta dirección no ocurre superposición puesto que los modos de Fourier sobre Ω_I serán los mismos que sobre Ω_{I-1} .

Ejemplo 5.1. Sea $d = 2$ y asumamos que $h_{I-1}^x = h_I^x$ (semengrosamiento en la dirección y). Entonces

$$\Theta_s = \Theta \cap \{[-\pi, \pi] \times (-\pi/2, \pi/2)\}, \quad \Theta_r = \Theta \setminus \Theta_s \quad (122)$$

5.4. Definición de independencia de tamaño de malla del factor de suavización

Se tendrá un método de suavización sobre la malla Ω_I si existe ρ^* independiente de $N_{I,\alpha}$ tal que

$$\rho \leq \rho^* < 1, \quad \forall N_{I,\alpha}, \alpha = 1, 2, \dots, d \quad (123)$$

Sin embargo, ρ definido por (121) depende de $N_{I,\alpha}$, puesto que $\Theta_{I,r}$ depende de $N_{I,\alpha}$. Para obtener una independencia del tamaño de malla lo que implica (123) tenemos que definir un conjunto $\bar{\Theta}_{I,r} \supset \Theta_{I,r}$ con $\bar{\Theta}_{I,r}$ independiente de $N_{I,\alpha}$, y definimos

$$\bar{\rho} = \sup \{|\lambda(\theta)| : \theta \in \bar{\Theta}_{I,r}\} \quad (124)$$

así se tiene

$$\rho \leq \bar{\rho} \quad (125)$$

y se tendrá un método de suavización si $\bar{\rho} < 1$.

5.5. Modificación del factor de suavización para condiciones de frontera de Dirichlet

Necesitamos considerar ahora el efecto de las condiciones de frontera, en particular, las condiciones de frontera de Dirichlet. Para problemas con condiciones de frontera de Dirichlet, conocemos que el **error en la frontera es siempre cero**, y así se puede ignorar los número de onda donde $\theta_\alpha \neq 0$, cambiando la definición de Θ_r en (121)

$$\begin{aligned} \Theta^D &= \{\theta : \theta = (\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_d), \theta_\alpha = 2\pi k_\alpha / N_{I,\alpha}, k_\alpha \neq 0, \\ &\quad k_\alpha = -\frac{N_{I,\alpha}}{2} + 1, \dots, \frac{N_{I,\alpha}}{2}\} \\ \Theta_s^D &= \Theta^D \cap \prod_{\alpha=1}^d \left(-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right), \quad \Theta_r^D = \Theta^D \setminus \Theta_s^D, \quad (126) \end{aligned} \quad (127)$$

donde el súper índice D sirve para indicar una frontera de Dirichlet. El factor de suavización es ahora definido como

$$\rho_D = \sup\{|\lambda(\theta)| : \theta \in \Theta_r^D\}. \quad (128)$$

5.6. Expresión explícita para el factor de amplificación

Ahora para determinar los factores de suavización ρ , $\bar{\rho}$ o ρ_D de acuerdo a la definición (121), (124) y (128) tenemos que solucionar el problema de valores propios

$$S_I \psi(\theta) = \lambda(\theta) \psi(\theta)$$

con S_I dado por (118). Así, tenemos que solucionar

$$B_I \psi(\theta) = \lambda(\theta) A_I \psi(\theta). \quad (129)$$

Usando la notación plantilla (129) se puede representar por:

$$\sum_{j \in \mathbb{Z}^d} B_l(m, j) \psi_{m+j}(\theta) = \lambda(\theta) \sum_{j \in \mathbb{Z}^d} A_l(m, j) \psi_{m+j}(\theta) \quad (130)$$

5.7. Métodos de suavización para una ecuación de tipo anisotrópica

En esta sección veremos el análisis de suavización usando los métodos clásicos de iteración como métodos de suavización para una ecuación de tipo anisotrópica

5.7.1. Jacobi puntual

Jacobi puntual con correspondiente amortiguación corresponde a la separación de la (17), en notación plantilla.

$$A_l(0) = \omega^{-1} L_l(0), \quad A_l(j) = 0, j \neq 0. \quad (131)$$

Asumiendo condiciones de frontera periódicas obtenemos, usando (13) en el caso especial $c = 1, s = 0$

$$\lambda(\theta) = 1 + \omega(\varepsilon \cos \theta_1 - \varepsilon + \cos \theta_2 - 1)/(1 + \varepsilon) \quad (132)$$

obteniéndose si $0 < \varepsilon \leq 1$:

$$\bar{\rho} = \max \left\{ |1 - 2\omega|, \left| 1 - \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \omega \right| \right\}.$$

El mínimo valor de $\bar{\rho}$ y el correspondiente valor óptimo de ω son

$$\bar{\rho} = (2 + \varepsilon)/(2 + 3\varepsilon), \quad \omega = (2 + 2\varepsilon)/(2 + 3\varepsilon) \quad (133)$$

$$\bar{\rho} = \begin{cases} \frac{3}{5}, & \varepsilon = 1 \\ 1 & \varepsilon \rightarrow 0 \end{cases} \quad \omega = \frac{4}{5}$$

$$\rho_D = \max \left\{ |1 - 2\omega|, \left| 1 - \varepsilon \omega (1 + 2\pi^2/N^2)/(1 + \varepsilon) \right| \right\}$$

por lo que $\rho_D = \bar{\rho} + O(N^{-2})$.

Observación 5.2. *Jacobi puntual no es un método robusto para ecuaciones de difusión anisotrópicas.*

5.7.2. Jacobi lineal

Similarmente se tiene

$$\begin{aligned} [A_l] &= \omega^{-1} \begin{bmatrix} -1 \\ 0 & 2(\varepsilon + 1) & 0 \\ & -1 \end{bmatrix} \\ \lambda(\theta) &= \frac{\omega \varepsilon \cos \theta_1}{1 + \varepsilon - \cos \theta_2} + 1 - \omega \quad (134) \\ |\lambda(\pi, 0)| &= 1, \quad \text{si } \omega = 1 \end{aligned}$$

Sin embargo si $\varepsilon \downarrow 0$ y $\omega = 1$ tenemos $\lambda = 0$.

$$\rho_D = \max \left\{ |\lambda(\theta) : \theta \in \Theta_r^D| \right\} = \max \{ |\lambda(\chi, \pi/2), \lambda(\pi, \chi)| \},$$

con $\chi = 2\pi/n \in \partial \Theta_r^D$.

$$\rho_D \approx (1 + 2\pi^2 h^2/\varepsilon)^{-1}, \quad \rightarrow \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \rho_D = 0 \quad (135)$$

$$\rho = \max \left\{ 1 - \frac{\omega}{1 + \varepsilon}, |1 - 2\omega| \right\}. \quad (136)$$

$$\bar{\rho} = \frac{1 + 2\varepsilon}{3 + 2\varepsilon} \quad (137)$$

Eligiendo $\omega = 0,7$ obtenemos

$$\bar{\rho} = \max \left\{ 1 - \frac{0,7}{1 + \varepsilon}; 0,6 \right\} \quad (138)$$

Observación 5.3. *Con Jacobi Lineal tenemos un suavizador aceptable para todo $0 < \varepsilon \leq 1$, con un ω, ε -independiente.*

5.7.3. Suavización de Gauss Seidel puntual

$$[A_l] = \begin{bmatrix} 0 \\ -\varepsilon & 2(\varepsilon + 1) & 0 \\ & -1 \end{bmatrix}, \quad [B_l] = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 & \varepsilon \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (139)$$

$$\lambda(\theta) = \frac{\varepsilon e^{i\theta_1} + e^{i\theta_2}}{-\varepsilon e^{-i\theta_1} + 2\varepsilon + 2 - e^{-i\theta_2}} \quad (140)$$

Para $\varepsilon = 1$ (Ecuación de Laplace) tenemos

$$\bar{\rho} = |\lambda(\pi/2, \cos^{-1}(4/5))| = \frac{1}{2} \quad (141)$$

y para semimallado en la dirección y

$$\bar{\rho} \leq \sqrt{\frac{1 + \varepsilon}{5 + \varepsilon}}. \quad (142)$$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \bar{\rho} = \frac{1}{\sqrt{5}}, \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \bar{\rho} = 1$$

Lo que establece que para $\varepsilon \ll 1$ se tiene una buena suavización, pero para $\varepsilon \gg 1$ uno debería escoger un semimallado en la dirección x . Se podría tener en casos prácticos que $\varepsilon \ll 1$ en una parte del dominio y $\varepsilon \gg 1$ en otra.

5.7.4. Ecuación de anisotrópica - Gauss Seidel lineal vertical

$$[A_l] = \begin{bmatrix} -1 & & \\ -\varepsilon & 2(\varepsilon + 1) & 0 \\ & -1 & \end{bmatrix}, \quad [B_l] = \begin{bmatrix} 0 & & \\ 0 & 0 & \varepsilon \\ 0 & & \end{bmatrix} \quad (143)$$

$$\lambda(\theta) = \frac{\varepsilon e^{i\theta_1}}{-\varepsilon e^{-i\theta_1} + 2\varepsilon + 2 - 2\cos(\theta_2)} \quad (144)$$

El factor de suavización de (144) es

$$\bar{\rho} = \max \left[\frac{1}{\sqrt{5}}, \left(\frac{2}{\varepsilon} + 1 \right)^{-1} \right] \quad (145)$$

y

$$\rho_D = \begin{cases} \varepsilon \left[\varepsilon^2 + 4(1 + \varepsilon - \cos(\varphi))^2 \right]^{-\frac{1}{2}} & , \varepsilon < \frac{1+\sqrt{5}}{2} \\ \varepsilon \left[4 \left(1 + \varepsilon - \frac{\varepsilon}{2} \cos(\varphi) \right)^2 + \varepsilon^2 \sin(\varphi)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} & , \varepsilon \geq \frac{1+\sqrt{5}}{2} \end{cases} \quad (146)$$

con $\varphi = 2\pi/N = 2\pi h$ y $h = 1/N$.

Cuando $\varepsilon \gg 1$ tenemos de (145) y de (146)

$$\bar{\rho} \approx 1, \rho_D \approx 1$$

por lo que se predice una mala suavización.

Por supuesto que para $\varepsilon \gg 1$ un Gauss Seidel lineal horizontal debería ser usado. Un buen suavizador para un arbitrario ε es un Gauss Seidel lineal alternante. En tal caso tenemos que

$$\lambda(\theta) = \lambda_z(\theta)\lambda_v(\theta),$$

con las subscripciones z y v referido a un Gauss Seidel lineal horizontal y vertical, respectivamente. De este modo

$$\bar{\rho} \leq \bar{\rho}_z \bar{\rho}_v, \rho_D \leq \rho_{Dz} \rho_{Dv}. \quad (147)$$

Tenemos $\lambda_z((\theta_1, \theta_2); \varepsilon) = \lambda_v((\theta_2, \theta_1); 1/\varepsilon)$. Puesto que $\overline{\Theta}_{l,r}$ es invariante cuando θ_1 y θ_2 son intercambiados tenemos $\bar{\rho}_z(\varepsilon) = \bar{\rho}_v(1/\varepsilon)$, así de la ec.(145) que

$$\bar{\rho}_z(\varepsilon) = \max \left[\frac{1}{\sqrt{5}}, (2\varepsilon + 1)^{-1} \right]. \quad (148)$$

Proposición 5.4. Para un Gauss-Seidel lineal alternante tenemos

$$\begin{aligned} 0 \leq \varepsilon \leq (\sqrt{5} - 1)/2 & : \bar{\rho} \leq 5^{-1/2}(2\varepsilon + 1)^{-1} \\ (\sqrt{5} - 1)/2 < \varepsilon < (\sqrt{5} + 1)/2 & : \bar{\rho} \leq 1/5 \\ (\sqrt{5} + 1)/2 \leq \varepsilon & : \bar{\rho} \leq 5^{-1/2}(2/\varepsilon + 1)^{-1} \end{aligned} \quad (149)$$

5.7.5. Gauss Seidel Red-Black

Los método de suavización Gauss Zebra y Red-Black, necesitan de un tratamiento especial, porque los modos de Fourier $\psi(\theta)$ no son invariantes bajo estos métodos iterativos, pero si para ciertos subespacios generados por sus combinaciones lineales.

Asumiremos que $N_{l,1}$ y $N_{l,2}$ son pares, tenemos entonces

$$\psi_j(\theta) = e^{ij\theta} \quad (150)$$

con

$$j = (j_1, j_2), j_\alpha = 0, 1, 2, \dots, N_{l,\alpha} - 1 \quad (151)$$

y

$$\theta \in \Theta = \left\{ (\theta_1, \theta_2), \theta_\alpha = 2\pi \frac{k_\alpha}{N_{l,\alpha}}, k_\alpha = -m_\alpha, \dots, m_\alpha + 1 \right\} \quad (152)$$

con $m_\alpha = N_{l,\alpha}/2 - 1$

$$\theta^1 \in \Theta_s \equiv \Theta \cap [-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}]^2 \quad \theta^2 = \theta^1 - \begin{pmatrix} sign(\theta_1^1)\pi \\ sign(\theta_2^1)\pi \end{pmatrix}$$

$$\theta^3 = \theta^1 - \begin{pmatrix} 0 \\ sign(\theta_2^1)\pi \end{pmatrix} \quad \theta^4 = \theta^1 - \begin{pmatrix} sign(\theta_1^1)\pi \\ 0 \end{pmatrix} \quad (153)$$

donde

$$sign(\theta) = \begin{cases} -1 & \theta \leq 0 \\ 1 & \theta > 0 \end{cases}$$

Sea

$$\Psi(\theta) = \begin{pmatrix} \psi(\theta^1) \\ \psi(\theta^2) \\ \psi(\theta^3) \\ \psi(\theta^4) \end{pmatrix}, \quad u_j = \sum_{\theta \in \Theta_s} c_\theta^T \Psi(\theta)$$

Un error antes de la suavización es

$$\varepsilon^0 = c_\theta^T \Psi(\theta), \quad (154)$$

entonces luego de la suavización estará dado por

$$\varepsilon^1 = (\Lambda(\theta)c_\theta)^T \Psi(\theta), \quad (155)$$

con $\Lambda(\theta)$ una matriz de 4×4 , llamada **matriz de amplificación**. Si se usa una relajación SOR, entonces

$$\Lambda(\theta) \equiv \omega \Lambda(\theta) + (1 - \omega)I \quad (156)$$

donde ω es una parámetro de amortiguamiento de relajación e I es la matriz identidad.

El factor de suavización

Comparando con Θ_s definido en (153) se tiene que los modos de Fourier oscilatorios

$$\psi(\theta^2), \psi(\theta^3), \psi(\theta^4),$$

mientras que el modo de Fourier suave es representado por

$$\psi(\theta^1), \text{ excepto cuando } \theta_1^1 = -\pi/2 \text{ ó } \theta_2^1 = -\pi/2.$$

Usamos el operador proyección sobre el espacio generado por los modos de Fourier oscilatorio para poder asumir la eliminación de los modos suaves.

$$Q(\theta) = \text{diag} \{ \delta(\theta), 1, 1, 1 \} \quad (157)$$

con $\delta(\theta) = 1$ si $\theta_1 = -\frac{\pi}{2}$ o $\theta_2 = -\frac{\pi}{2}$; y $\delta(\theta) = 0$ en otro caso.

Para problemas con condiciones de frontera de Dirichlet podemos hacer como antes, pero los número de onda del tipo $(0, \theta_2^s)$ y $(\theta_1^s, 0)$, $s = 1, 3, 4$ no son tomados en cuenta (notamos que $\theta_\alpha^2 = 0$ no puede suceder), ósea los elementos correspondientes de c_θ son reemplazados por cero. Esto puede ser implementado reemplazando $Q\Lambda$ por $PQ\Lambda$ con

$$P(\theta) = \text{diag} \{ p_1(\theta), 1, p_3(\theta), p_4(\theta) \} \quad (158)$$

donde $p_1(\theta_1, \theta_2) = 0$ si $\theta_1 = 0$ y/o $\theta_2 = 0$; $p_1(\theta_1, \theta_2) = 1$ en otro caso; $p_3(\theta_1, \theta_2) = 0$, si $\theta_1 = 0$ (así $\theta_3^3 = 0$), $p_3(\theta_1, \theta_2) = 1$ en otro caso; $p_4(\theta_1, \theta_2) = 0$, si $\theta_2 = 0$ (así $\theta_4^4 = 0$), $p_4(\theta_1, \theta_2) = 1$ en otro caso.

La definición de factor de suavización es:

$$\rho_D = \max \{ \chi(P(\theta)Q(\theta)\Lambda(\theta)) : \theta \in \Theta_s \}. \quad (159)$$

Un factor de suavización independiente del tamaño de malla es $\bar{\rho}$

$$\bar{\rho} = \sup \{ \chi(Q(\theta)\Lambda(\theta)) : \theta \in \overline{\Theta}_{l,s} \} \quad (160)$$

con $\overline{\Theta}_{l,s} = \left(-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} \right)^2$.

Gauss Seidel Red-Black

Los valores propios de $PQ\Lambda$ son

$$\begin{aligned} \lambda_1(\theta) &= 0 = \lambda_3(\theta) \\ \lambda_2(\theta) &= \frac{1}{2} [p_1\mu_1\delta(1 + \mu_1) + \mu_1(\mu_1 - 1)], \quad (161) \\ \lambda_4(\theta) &= \frac{1}{2}\mu_2 [p_3 - p_4 + \mu_2(p_3 + p_4)] \end{aligned}$$

y los dos tipos de factor de suavización de Fourier son

$$\rho, \rho_D = \max \{ |\omega\lambda_2(\theta) + 1 - \omega|, |\omega\lambda_4(\theta) + 1 - \omega| : \theta \in \Theta_s \} \quad (162)$$

donde $p_1 = p_3 = p_4 = 1$ en (161) da ρ , y escogiendo p_1, p_3, p_4 como fue definido antes de la ecuación (158) da ρ_D en $(0, 0)$.

Observación 5.5. Con $\omega = 1$ tenemos $\bar{\rho} = \frac{1}{4}$ para la ecuación de Laplace. Esto es mejor que Gauss Seidel Lexicográfico, para el cual $\bar{\rho} = \frac{1}{2}$ (Ver ec.(141)).

Tabla 2. Factor de suavización ρ y ρ_D con Gauss Seidel Red Black para la ecuación difusión anisotrópica con $\beta = 0$ discretizada de acuerdo a (13); $N = 64$.

ε	$\beta = 0$		
	$\omega = 1,0$	ρ_D	ρ
1000	0.99800	0.98981	0.99860
100	0.98033	0.97088	0.98621
10	0.82645	0.81851	0.87851
1	0.25	0.24760	0.475
0.1	0.82645	0.81852	0.87851
0.01	0.98030	0.97088	0.98621
0.001	0.99800	0.98981	0.99860
0.0001	0.9998	0.99249	0.99998

Relajación Gauss Seidel Zebra: X-Linea

Los valores propios de $PQ\Lambda$ son

$$\begin{aligned} \lambda_1(\theta) &= 0 = \lambda_3(\theta) \\ \lambda_2(\theta) &= \frac{1}{2} [p_1\delta\mu_1(1 + \mu_1) + p_3\mu_1(-1 + \mu_1)], \\ \lambda_4(\theta) &= \frac{1}{2} [\mu_2(1 + \mu_2) + p_4\mu_2(-1 + \mu_2)] \end{aligned} \quad (163)$$

Los dos tipos de factores de suavización de Fourier son dados por (162), tomando λ_2, λ_4 de (163).

Proposición 5.6. Para $\varepsilon = 1$ (ecuación de Laplace), $\omega = 1$ (sin amortiguamiento) tenemos

$$\bar{\rho} = \rho = \frac{1}{4}$$

Proposición 5.7. La suavización de zebra horizontal no es robusto para una ecuación de difusión anisotrópica (Ver la tabla 3), y lo mismo es cierto para una zebra vertical

Relajación Gauss Seidel Zebra: Y-Linea os valores propios de $PQ\Lambda$ son

$$\begin{aligned} \lambda_1(\theta) &= 0 = \lambda_3(\theta) \\ \lambda_2(\theta) &= \frac{1}{2} [p_1\delta\nu_1 + p_4\nu_1(\nu_1 - 1)], \\ \lambda_4(\theta) &= \frac{1}{2} [\nu_2(1 + \nu_2) + p_3\nu_2(\nu_2 - 1)] \end{aligned} \quad (164)$$

Tabla 3. Factor de Suavización con Gauss Seidel Zebra ρ, ρ_D para la ecuación de difusión rotada discretizada de acuerdo (13); $N = 64$.

ε	$\beta = 0$		$\beta = 90$	
	ρ_D	ρ	ρ	ρ_D
1	0.247608	0.25	0.24760	
0.1	0.81851	0.125	0.125	
0.01	0.97088	0.12476	0.12476	
0.001	0.98842	0.12459	0.07112	
0.0001	0.99020	0.12459	0.00997	

Gauss Seidel zebra alternante Los valores propios de la matriz Λ , 4×4 son:

$$\begin{aligned}\lambda_1(\theta) &= 0 = \lambda_3(\theta) \\ \lambda_2(\theta) &= \frac{1}{4}[-(p_4(1-\mu_2)\mu_2(-1+\nu_1)\nu_1) - \\ &\quad \delta p_1\mu_1(1+\mu_1)\nu_1(1+\nu_1)], \\ \lambda_4(\theta) &= \frac{1}{4}[p_3(-1+\mu_1)\mu_1(-1+\nu_2)\nu_2 + \\ &\quad \mu_2(1+\mu_2)\nu_2(1+\nu_2)]\end{aligned}\quad (165)$$

Tabla 4. Factor de Suavización ρ , ρ_D con Gauss Seidel Zebra Alternante para la ecuación difusión anisotrópica rotada sin amortiguamiento discretizada de acuerdo a (13); $N = 64$.

ε	$\beta = 0$		$\beta = 90$		
	ρ	ρ_D	ρ	ρ_D	ρ, ρ_D
1	0.03541	0.03517	0.03541	0.03517	0.03517
0.1	0.10165	0.10024	0.10103	0.09960	0.37209
0.01	0.12189	0.12074	0.12189	0.12073	0.88866
0.001	0.12432	0.07047	0.12432	0.07047	0.98809
0.0001	0.12456	0.00989	0.12456	0.00989	0.99880

6. Pruebas computacionales y conclusiones

Finalmente queremos mostrar el análisis de convergencia del método multimallas haciendo uso del análisis de suavización desarrollado en el capítulo IV. La primera ecuación modelo usada es (4) con $\beta = 0$ (ningún término mixto) y los parámetros del método multimallas son $N = 64$, $\gamma = 2$, $\nu_1 = 2$, $\nu_2 = 0$ (esquema W, con 2 iteraciones de pre-suavización y ninguna post-suavización). El valor inicial es $u_h^0 = 0$.

El criterio para observar la convergencia del método multimalla en resumen es el siguiente: si el factor de convergencia computacional es próximo al factor de suavización significa que el corrector en la malla gruesa (CGC) están funcionando correctamente. Recordemos que para hacer el análisis de suavización se asumió que el CGC anula las componentes suaves y por lo tanto el factor de convergencia que se obtiene proviene del análisis de los modos oscilatorios.

En la Figura 2 se muestra la independencia de la convergencia de los métodos multimalla con respecto al tamaño de paso $h = 1/N$, característica que no poseen los métodos iterativos clásicos.

En la tabla 5 se muestra el factor de convergencia (donde $\tilde{\tau}$ es el factor de reducción media) para el método multimalla teniendo como suavizador a Gauss Seidel Red-Black Horizontal Zebra, Gauss Seidel Zebra X y Gauss Seidel Zebra Y. Se observa aquí que la anisotropía (ε) es determinante para elegir el método de suavización.

En este caso el método de G-S Lineal Y Zebra es el que tiene mejor factor de convergencia.

Tabla 5. Análisis de convergencia del MGM para la ecuación modelo (4) con $\beta = 0$ y $N = 64$, $\gamma = 2$, $\nu_1 = 2$, $\nu_2 = 0$. i Número de iteraciones realizadas, $\tilde{\tau}$ factor de reducción media teniendo a Gauss Seidel Red-Black Horizontal Zebra, Gauss Seidel Zebra X y Gauss Seidel Zebra Y.

ε	i	$\ u_h^i - u_h\ $	$\ L_h u_h^i - f_h\ $	$\tilde{\tau}$
G-S Red-Black Horizontal Zebra				
1	7	1.03E-06	2.89E-03	0.126
0.1	35	6.92E-07	1.01E-03	0.654
0.01	250	6.99E-06	1.26E-03	0.951
0.001	500	9.00E-03	0.335	0.989
G-S Lineal X Zebra				
1	7	1.03E-06	8.43E-05	0.126
0.1	35	7.62E-07	1.13E-03	0.656
0.01	250	7.06E-06	1.27E-03	0.951
0.001	500	9.01E-03	0.336	0.989
G-S Lineal Y Zebra				
1	6	1.03E-06	1.43E-03	0.090
0.1	6	2.53E-07	3.12E-05	0.071
0.01	6	4.28E-08	2.75E-06	0.053
0.001	6	5.46E-09	3.54E-08	0.037
0.0001	3	5.87E-10	5.11E-10	0.001

Se demostró de la tabla 3 que el factor de suavización Gauss Seidel Zebra vertical X, para una fuerte anisotropía, es un mal suavizador para $\beta = 0$; pero para $\beta = 90$, lo que es equivalente a tener un Gauss Seidel Zebra Y, es un excelente suavizador. El método multimalla con este suavizador se comporta analógicamente, lo que también quiere decir que el corrector de malla gruesa (CGC) es bueno. La convergencia para estos métodos es ilustrado en la Figura 3 donde el decaimiento del error en escala logarítmica es el esperado.

7. Conclusiones

A diferencia de los métodos de iteración clásicos, que dependen del tamaño de paso elegido (h) y empeoran a medida que éste se reduce, los métodos multimallas demuestran una independencia del tamaño de paso.

No debería de usarse como suavizadores los métodos iterativos de Jacobi o Gauss Seidel puntual cuando se incluye un parámetro de anisotropía. Lo más recomendable es usar un método de relajación por bloques y alternante, por decir Gauss Seidel Zebra Alternante, cualquiera sea la ecuación. El único inconveniente es que si la anisotropía se presenta claramente en una dirección el costo computacional es mayor si es que se usará únicamente un método de relajación por bloques en la dirección de la anisotropía.

El método multimalla se presenta como un método eficiente, pues el costo computacional es proporcional

al número de variables. Adicionalmente éste método es usado para resolver ecuaciones lineales que deriven de la discretización de EPDs de tipo elípticos y se pueden usar como pre-condicionador en los métodos basados en subespacios de Krilov (Por ejemplo con Gradiente Conjugado [15]).

Posteriormente se podría analizar el factor de suavización con mejores métodos de relajación, por ejemplo, el de factorización incompleta (ILU) incluyendo además el término mixto $\beta \neq 0$ e implementar un

programa que no use recursión.

Agradecimientos

Agradecemos a REVCIUNI, Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI, por el apoyo que brinda y hacer que esta pequeña obra se pueda publicar, también queremos agradecer a todas aquellas personas que de una u otra manera hicieron críticas constructivas al presente trabajo.

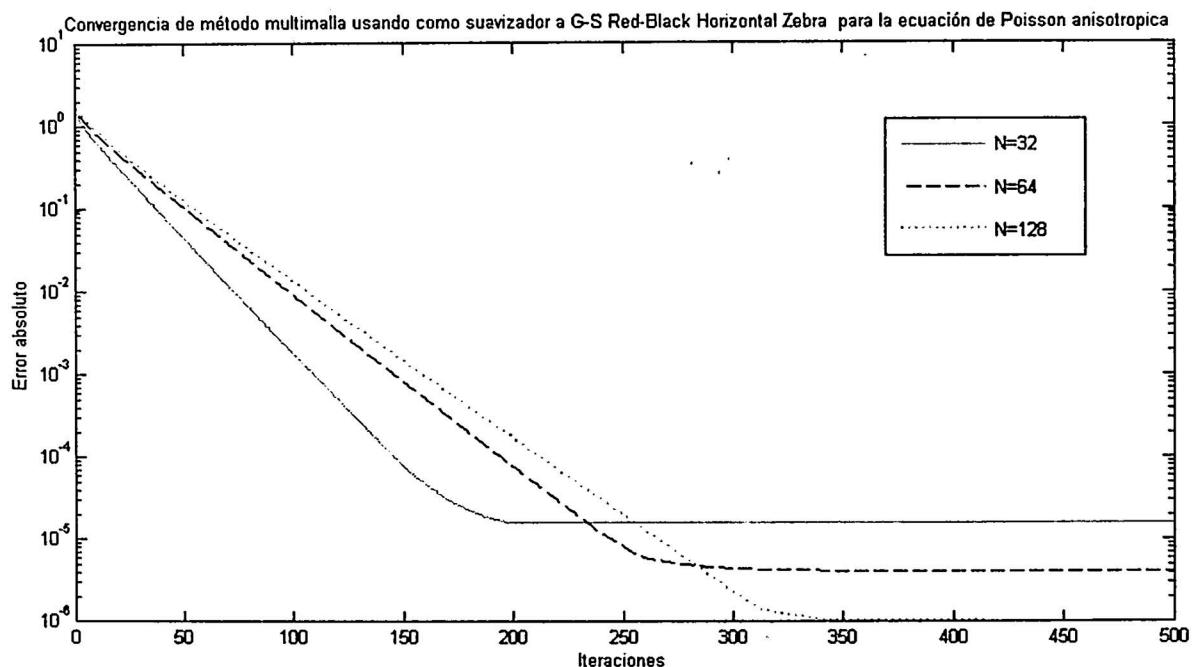


Figura 2. Independencia de la convergencia MG con respecto al tamaño de paso $h = 1/N$.

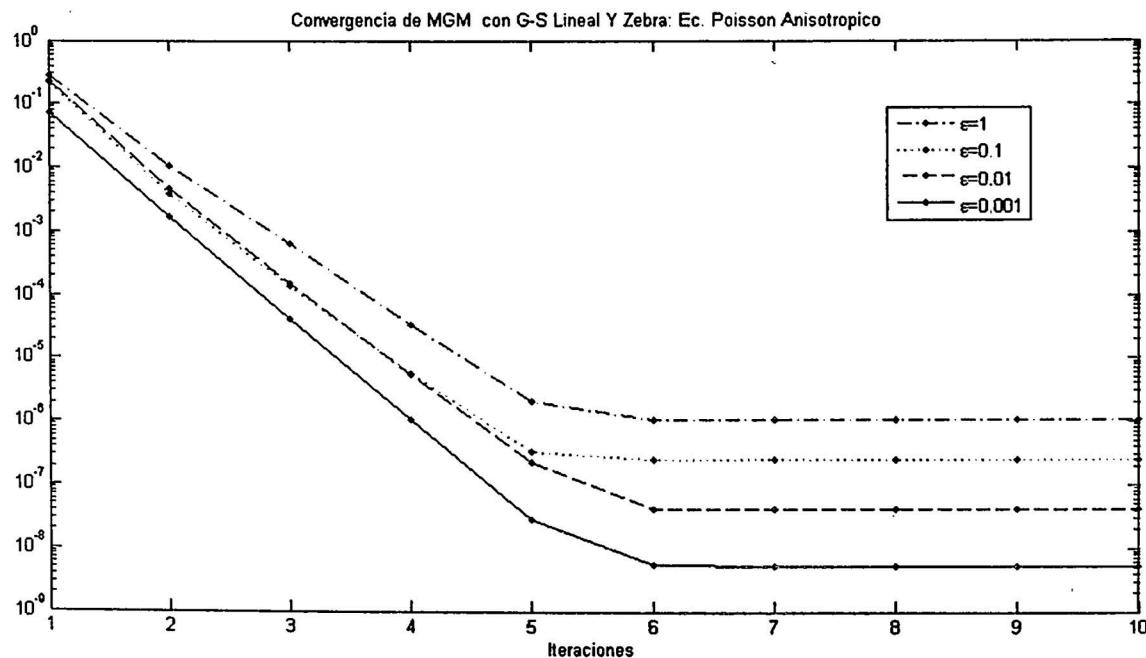


Figura 3. Convergencia MGM para la ecuación de Poisson anisotrópica (4) con Gauss Seidel Zebra Y por bloques.

1. Brandt Achi., *Multi-level adaptive solutions to boundary-value problem.*, Mathematics of Computation 31 (1977), 333–390.
2. Victor Alan Bandy, *Black box multigrid convection diffusion equations on advanced computers*, Thesis for the degree of Doctor of Philosophy (1996).
3. G. Birkho and Lynch, *Numerical solution of elliptic problems*, SIAM, Philadelphia, 1984.
4. W. L. Briggs, *A multigrid tutorial*, SIAM, New York, Third Edition 2002.
5. Scientific Computing Division, *Multigrid software for elliptical partial differential equations mudpack.*, National Center for Atmospheric Research NCAR) TECHNI CAL NOTE (1991).
6. C. Grobmann and H. Roos, *Numerik partieller differentialgleichungen*, B.G. Teubner Stuttgart, Stuttgart Germany, 1992.
7. W. Hackbusch, *Multi-grid methods and applications*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1985.
8. R. Bulirsch J. Stoer, *Introduction to numerical analysis*, Springer, Pennsylvania, Third Edition, 2002.
9. J. Douglas Faires Richard L. Burden, *Análisis numérico*, Thomson Learning, 2002.
10. Paul E. Ciesielski Scott R. Folton and Waynw H. Schumert, *Multigrid methods for elliptic problemas: A review*, American Meteorological Society (1985), 943–959.
11. J. Strikwerda, *Finite difference schemes and partial differential equations*, Chapman and Hall, University of Wisconsin - Madison, 1989.
12. U Trottenberg Stuben K, *Multigrid methods: fundamental algorithms, model problem analysis and aplications.*, Lecture Notes in Mathematics 960 (1982), 1–176.
13. Pereyra V., *Highly accurate numerical solution of quasi-linear elliptic system in n dimensions.*, Math Comp 24 (1970), 771 – 783.
14. R. S. Varga, *Matrix iterative analysis*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1962.
15. Nelson Vidaurre, *Estudo comparativo entre métodos multigrid e métodos de residuo conjugado para a solução numérica de equações elípticas de segundo orden*, Tesis de Maestrado (2003), Instituto de Matemática e Estadística, IME.
16. Antonio Canada Villar, *Serie de Fourier y aplicaciones*, Pirámide, Madrid - España, 2002.
17. P. Wesseling, *An introduction to multigrid methods*, Jhon Wiley & Son, Chichester, 1992.
18. Jun Zhang, *Acceleration of five-point red-black gauss-seidel in multigrid for poisson equation multigrid methods: fundamental algorithms, model problem analysis and aplications*, Preprint (1995), Department of Mathematics, The George Washington University.

Determinación del Núcleo de Viabilidad para Modelos con Clases de Edades en Gestión de Pesca¹

Nicolas CHAULET
ENSTA, ParisTech, France.
E-mail: chaulet@ensta.fr

Eladio OCAÑA
IMCA-FC, UNI, Lima, Perú.
E-mail: eocana@uni.edu.pe

Recibido el 04 de marzo del 2008; aceptado el 28 de abril del 2008

El objetivo de este trabajo es hallar el núcleo de viabilidad para un problema de control en tiempo discreto asociado a modelos de gestión de recursos renovables distribuidos por clases de edades. El núcleo de viabilidad juega un papel muy importante ya que describe los estados para el cual podemos controlar y mantenerlos por siempre (tiempo infinito) en una configuración deseable, definido en este caso por un factor económico y biológico. No obstante, calcular explícitamente este núcleo de viabilidad no es una tarea fácil en general.

Palabras claves: Teoría de control, viabilidad.

The goal of this paper is to find the viability kernel to a dynamical control in discrete time associated to models in management of renewable resources distributed by age class. Knowing this viability kernel has practical interest since it describes the states from which controls can be found that maintain the system in a desirable configuration forever. However, computing this kernel is not an easy task in general.

Keywords: Control theory, viability.

1. Introducción

En este trabajo estudiaremos el siguiente sistema en tiempo discreto descrito por la ecuación en diferencia:

$$\begin{cases} N(t+1) = g(N(t), \lambda(t)), & t = 0, 1, \dots \\ N(0) \text{ dada}, \end{cases} \quad (1)$$

donde la variable $N(t)$ pertenece al espacio de estado de dimensión finita $\mathbb{X} = \mathbb{R}^{nx}$ y la variable $\lambda(t)$ pertenece al espacio de control, también de dimensión finita, $\mathbb{U} = \mathbb{R}^{nu}$. La función $g : \mathbb{X} \times \mathbb{U} \rightarrow \mathbb{X}$ representa la evolución del sistema.

Asociado a la dinámica (1) y a un conjunto arbitrario no vacío $\mathbb{D} \subset \mathbb{X} \times \mathbb{U}$, llamado *conjunto deseable*, se define el *núcleo de viabilidad* como el conjunto

$$\mathbb{V}(g, \mathbb{D}) := \left\{ N(0) \left| \begin{array}{l} \exists (\lambda(0), \lambda(1), \dots) \text{ y} \\ (N(0), N(1), \dots) \text{ verificando} \\ (N(t), \lambda(t)) \in \mathbb{D} \text{ y (1)} \\ \text{para todo } t = 0, 1 \dots \end{array} \right. \right\}.$$

Debido a que cada $N(0)$ en $\mathbb{V}(g, \mathbb{D})$ implica $(N(0), \lambda(0)) \in \mathbb{D}$ para algún $\lambda(0)$ en \mathbb{U} , se tiene

$$\mathbb{V}(g, \mathbb{D}) \subset \mathbb{V}^0(\mathbb{D}) := \text{Proj}_{\mathbb{X}}(\mathbb{D});$$

pero, en general la inclusión es estricta.

Desde el punto de vista aplicativo en gestión de pesca (relacionado a la conservación y el aprovechamiento adecuado de las especies en estudio), el conjunto deseable

\mathbb{D} podría ser definido por ejemplo considerando dos aspectos: biológico y económico, donde el primero de estos dos aspectos podría exigir que el nivel de biomasas de las especies (pesca) no sea menor que un cierto nivel prefijado N^* (previo estudio de biólogos especialistas en este sector), y que el segundo aspecto podría exigir que el nivel mínimo de pesca no sea menor que un cierto nivel prefijado p^* (previo estudio de rentabilidad económica realizadas por los agentes pesqueros). Así, en resumen este conjunto vendría expresado de la siguiente forma:

$$\mathbb{D} = \{ (N, \lambda) : N \geq N^*, \lambda N \geq p^* \},$$

donde en este caso, la variable de estado N representa la biomasa (medida en toneladas) y la variable de control λ representa el esfuerzo de pesca tal que λN representa el nivel de pesca (también medida en toneladas).

Conocer el núcleo de viabilidad tiene un interés muy importante, ya que describe en nuestro caso el conjunto de biomasas iniciales (en el instante $t = 0$) para el cual puede ser controlada (variando λ en un conjunto factible que depende del conjunto admisible \mathbb{D}) y mantenerse por siempre (para $t = 1, 2, \dots$) en una situación deseable (respecto a \mathbb{D}) y así evitar por ejemplo la extinción de las especies en estudio. No obstante, calcular este núcleo de manera explícita no es una tarea fácil en general.

Una interesante estrategia, al menos teórica², para calcular este núcleo de viabilidad se obtiene introduciendo los así llamados *núcleos de viabilidad hasta el instante*

¹El trabajo del primer autor fue realizado durante su estadía (Julio-Agosto del 2008) en el IMCA.

²En la práctica, calcular los conjuntos $V_k(g, \mathbb{D})$ también resultan una tarea nada fácil en general.

k , denotado por $\mathbb{V}_k(g, \mathbb{D})$, definidos por

$$\mathbb{V}_k(g, \mathbb{D}) := \left\{ N(0) \left| \begin{array}{l} \exists (\lambda(0), \dots, \lambda(k)) \text{ y} \\ (N(0), \dots, N(k)) \text{ verificando} \\ (N(t), \lambda(t)) \in \mathbb{D} \text{ para } t = 0, \dots, k \\ \text{y (1) para } t = 0, \dots, k-1 \end{array} \right. \right\}.$$

Por definición,

$$\mathbb{V}(g, \mathbb{D}) \subset \mathbb{V}_{k+1}(g, \mathbb{D}) \subset \mathbb{V}_k(g, \mathbb{D}) \subset \mathbb{V}_0(g, \mathbb{D}) = \mathbb{V}^0. \quad (2)$$

Además, por inducción, los núcleos de viabilidad hasta el instante k satisfacen la siguiente relación de programación dinámica,

$$\mathbb{V}_0(g, \mathbb{D}) = \mathbb{V}^0,$$

$$\mathbb{V}_{k+1}(g, \mathbb{D}) = \left\{ N \in \mathbb{V}_k(g, \mathbb{D}) \left| \begin{array}{l} \exists \lambda \in \mathbb{U}, (N, \lambda) \in \mathbb{D} \\ \text{y } g(N, \lambda) \in \mathbb{V}_k(g, \mathbb{D}) \end{array} \right. \right\}.$$

Debido a la relación (2), se tiene la aproximación siguiente:

$$\mathbb{V}(g, \mathbb{D}) \subset \bigcap_{k \in \mathbb{N}} \mathbb{V}_k(g, \mathbb{D}) = \lim_{k \rightarrow \infty} \mathbb{V}_k(g, \mathbb{D}).$$

Además (ver [5]), si la sucesión $\{\mathbb{V}_k(g, \mathbb{D})\}_{k=0,1,2,\dots}$ se estabiliza, esto es, si para algún \bar{k} se tiene $\mathbb{V}_{\bar{k}}(g, \mathbb{D}) = \mathbb{V}_{\bar{k}+1}(g, \mathbb{D})$, entonces para $p \geq 1$ se tiene $\mathbb{V}_{\bar{k}+p}(g, \mathbb{D}) = \mathbb{V}_{\bar{k}}(g, \mathbb{D})$ y además $\mathbb{V}_{\bar{k}}(g, \mathbb{D})$ coincide exactamente con $\mathbb{V}(g, \mathbb{D})$.

Esto se resume en el siguiente teorema [5]:

Teorema 1. Respecto a una iteración arbitraria finita k , las dos relaciones siguientes son equivalentes:

- i) $\mathbb{V}_k(g, \mathbb{D}) = \mathbb{V}_{k+1}(g, \mathbb{D})$.
- ii) $\mathbb{V}_k(g, \mathbb{D}) = \mathbb{V}(g, \mathbb{D})$.

Así, para encontrar el núcleo de viabilidad se deben hallar en cada iteración los conjuntos $\mathbb{V}_k(g, \mathbb{D})$ y ver en qué momento se obtiene la igualdad en i). Pero, a menudo, no es una tarea fácil expresar explícitamente estos conjuntos $\mathbb{V}_k(g, \mathbb{D})$. En efecto, la dificultad radica en el hecho que en cada iteración surgen nuevas restricciones ya sea sobre la variable de estado o sobre la variable de control (o ambos), y aún teniendo la igualdad en i), puede ocurrir que $\mathbb{V}(g, \mathbb{D})$ no quede expresado explícitamente; esto dependerá mucho del conjunto deseable \mathbb{D} y de la dinámica g que intervienen en el problema. Más adelante veremos que para la dinámica y los conjuntos deseables estudiados en este trabajo, este núcleo de viabilidad se obtiene de manera explícita haciendo uso del Teorema 1.

2. Un modelo con clases de edades

En esta parte estamos interesados en estudiar un problema de gestión de recursos pesqueros modelado por el sistema (1), pero ahora representando a la variable de estado N como un vector de abundancia. El tiempo considerado es medido en años y el tiempo con índice

$t \in \mathbb{N}$ representa el inicio del año t y del periodo anual $[t, t+1]$. $A \in \mathbb{N}$ denota la edad máxima de las especies en estudio y, para estas especies de clase de edad $a \in \{1, \dots, A\}$ (todos expresados en años), denotamos por $N = (N_a)_{a=1, \dots, A} \in \mathbb{R}_+^A$ la abundancia por edades: para $a = 1, \dots, A-1$, $N_a(t)$ es el número de individuos de edad entre $a-1$ y a al inicio del periodo anual $[t, t+1]$; $N_A(t)$ es el número de individuos de edades mayores que $A-1$.

Las componentes N_a de N satisfacen la dinámica siguiente: Para $a = 1, \dots, A-1$,

$$N_{a+1}(t+1) := e^{-(M_a + \lambda(t)F_a)} N_a(t),$$

donde:

- M_a denota la tasa de mortalidad natural de peces de edad a (en realidad constante).
- F_a denota la tasa de mortalidad por pesca de los individuos de edad a , entre los períodos t y $t+1$, suponiendo constante durante el periodo $[t, t+1]$; el vector $(F_a)_{a=1, \dots, A}$ es llamado vector de explotación.
- $\lambda(t)$ denota el esfuerzo de pesca aplicado durante el periodo $[t, t+1]$.

Como $N_A(t)$ es el número de individuos de edades mayores que $A-1$, un término adicional aparece en la relación dinámica,

$$\begin{aligned} N_A(t+1) &:= e^{-(M_{A-1} + \lambda(t)F_{A-1})} N_{A-1}(t) \\ &\quad \cdots + \pi \times e^{-(M_A + \lambda(t)F_A)} N_A(t) \end{aligned}$$

donde π toma el valor 1 si en el modelo también intervienen peces de edades mayores que A (los de la "3era edad") y 0 en caso contrario. En cuanto al reclutamiento, vamos a considerar, por simplicidad, un reclutamiento constante R :

$$N_1(t) = R \quad \text{para todo } t = 0, 1, 2, \dots$$

Necesitamos también hacer las siguientes notaciones (ver [6]):

- La biomasa desovante que intervendrá como indicador en la definición del conjunto deseable \mathbb{D} , será:

$$SSB(N(t)) := \sum_{a=1}^A \gamma_a \omega_a N_a(t),$$

donde $\gamma_a \in [0, 1]$ representa la proporción de peces de edad a , que están aptos a reproducirse. La cantidad ω_a representa el peso por pez de edad a .

- Las capturas por edad:

$$C_a(N, \lambda) := \frac{\lambda F_a}{\lambda F_a + M_a} (1 - e^{-(M_a + \lambda F_a)}) N_a$$

- La biomasa capturada $Y(N, \lambda)$, este será el segundo indicador que intervendrá en la definición del conjunto deseable \mathbb{D} ,

$$Y(N, \lambda) := \sum_{a=1}^A \omega_a C_a = \langle \kappa(\lambda), N \rangle$$

con $\kappa(\lambda) = (\kappa_1(\lambda), \dots, \kappa_A(\lambda))$, donde para $a = 1, \dots, A$,

$$\kappa_a(\lambda) = \omega_a \frac{\lambda F_a}{\lambda F_a + M_a} (1 - e^{-(M_a + \lambda F_a)}).$$

2.1. Un primero conjunto deseable \mathbb{D}_1

Trataremos de obtener la igualdad entre dos conjuntos consecutivos de la sucesión $\{\mathbb{V}_k(g, \mathbb{D})\}_{k=0,1,\dots}$ considerando un primero conjunto deseable $\mathbb{D} = \mathbb{D}_1$ definido de la siguiente manera:

$$\mathbb{D}_1 = \left\{ (N, \lambda) \in \mathbb{R}^A \times \mathbb{R}_+ \mid \begin{array}{l} Y(N, \lambda) \geq y_{min} \text{ y} \\ SSB(N) \geq B_{lim} \end{array} \right\},$$

teniendo en cuenta la siguiente condición:

$$B_{lim} > y_{min}. \quad (3)$$

Respecto a la evaluación real de stock de las especies en estudio, el conjunto \mathbb{D}_1 representa un buen conjunto deseable. En efecto, la biomasa desovante y los desembarques (la función Y) son indicadores utilizados tradicionalmente en la literatura. En este caso, la igualdad i del Teorema 1 para algún k , se obtiene adicionando una condición bastante razonable.

Evaluación de $\mathbb{V}_0(g, \mathbb{D}_1)$:

Teniendo en cuenta nuestro modelo, este conjunto tiene la siguiente expresión:

$$\mathbb{V}_0(g, \mathbb{D}_1) = \left\{ N \mid \begin{array}{l} \exists \lambda \in \mathbb{R}_+ \text{ t.q. } Y(N, \lambda) \geq y_{min} \\ \text{y } SSB(N) \geq B_{lim} \end{array} \right\}.$$

De acuerdo a las condiciones impuestas previamente, este conjunto puede ser reducido a una expresión más simple: primero notemos que si pescamos mucho, la pesca en término de biomasa será igual a la biomasa total, es decir,

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} Y(N, \lambda) = \sum_{a=1}^A \omega_a N_a.$$

Ahora, como $\sum_{a=1}^A \omega_a N_a \geq SSB(N)$, entonces, si $SSB(N) \geq B_{lim}$, la condición (3) implica que para algún $\lambda \in \mathbb{R}_+$, la relación $Y(N, \lambda) \geq y_{min}$ se verifica. De esta manera el conjunto $\mathbb{V}_0(g, \mathbb{D}_1)$ puede ser expresado como

$$\mathbb{V}_0(g, \mathbb{D}_1) = \{N \in \mathbb{R}^A \mid SSB(N) \geq B_{lim}\}.$$

Evaluación de $\mathbb{V}_1(g, \mathbb{D}_1)$:

Por definición y teniendo en cuenta la última expresión de $\mathbb{V}_0(g, \mathbb{D}_1)$, el conjunto $\mathbb{V}_1(g, \mathbb{D}_1)$ queda expresado de la siguiente forma:

$$\mathbb{V}_1(g, \mathbb{D}_1) = \left\{ N \mid \begin{array}{l} SSB(N) \geq B_{lim} \text{ y } \exists \lambda \in \mathbb{R}_+ \\ \text{tal que } Y(N, \lambda) \geq y_{min} \\ \text{y } SSB(g(N, \lambda)) \geq B_{lim} \end{array} \right\}.$$

Similar al hecho anterior, la expresión de este conjunto puede ser simplificado: para N fijo, consideremos λ^* (que

depende de N) tal que $Y(N, \lambda^*) = y_{min}$. Entonces, teniendo en cuenta la monotonía de las funciones g (respecto a la variable de control λ) y SSB , podemos reescribir $\mathbb{V}_1(g, \mathbb{D}_1)$ como

$$\mathbb{V}_1(g, \mathbb{D}_1) = \left\{ N \mid \begin{array}{l} SSB(N) \geq B_{lim} \text{ y} \\ SSB(g(N, \lambda^*)) \geq B_{lim} \end{array} \right\}.$$

En efecto, si tomamos N tal que $SSB(N) \geq B_{lim}$ y $SSB(g(N, \lambda^*)) \geq B_{lim}$ entonces, teniendo en cuenta que $Y(N, \lambda^*) = y_{min}$, se muestra que $N \in \mathbb{V}_1(g, \mathbb{D}_1)$ con $\lambda = \lambda^*$ en la definición de este conjunto. Recíprocamente, sea N en $\mathbb{V}_1(g, \mathbb{D}_1)$, entonces existe $\lambda \in \mathbb{R}_+$ tal que $Y(N, \lambda) \geq y_{min}$ y $SSB(g(N, \lambda)) \geq B_{lim}$. Así, por la monotonía de las funciones g (respecto a la variable de control) y SSB , tenemos

$$SSB(g(N, \lambda^*)) \geq SSB(g(N, \lambda)) \geq B_{lim},$$

y por lo tanto, la última expresión de $\mathbb{V}_1(g, \mathbb{D}_1)$ se verifica.

Evaluación de $\mathbb{V}_2(g, \mathbb{D}_1)$:

Ahora, para $\mathbb{V}_2(g, \mathbb{D}_1)$ es un poco más complicado. Denotemos $N' := g(N, \lambda)$ para $\lambda \in \mathbb{R}_+$, entonces

$$\begin{aligned} \mathbb{V}_2(g, \mathbb{D}_1) &= \left\{ N \mid \begin{array}{l} \exists \lambda \in \mathbb{R}_+ \text{ tal que } (N, \lambda) \in \mathbb{D}_1 \\ \text{y } g(N, \lambda) \in \mathbb{V}_1(g, \mathbb{D}_1) \end{array} \right\} \\ &= \left\{ N \mid \begin{array}{l} SSB(N) \geq B_{lim} \\ \text{y } \exists \lambda \in \mathbb{R}_+ \text{ tal que} \\ Y(N, \lambda) \geq y_{min}, \\ SSB(N') \geq B_{lim} \text{ y} \\ SSB(g(N', \lambda^*)) \geq B_{lim} \end{array} \right\}. \end{aligned}$$

con λ^* tal que $Y(N', \lambda^*) = y_{min}$.

El núcleo de viabilidad

Como podemos notar, la dificultad de poder expresar explícitamente los conjuntos $\mathbb{V}_i(g, \mathbb{D}_1)$ ($i = 0, 1, 2$) crece con i . En esta parte, daremos una condición suficiente (y razonable desde el punto de vista aplicativo en este sector de pesca) para que la inclusión siguiente se verifique:

$$\mathbb{V}_1(g, \mathbb{D}_1) \subset \mathbb{V}_2(g, \mathbb{D}_1). \quad (4)$$

Así, aplicando el Teorema 1, obtendríamos una expresión (explícita en este caso) del núcleo de viabilidad $\mathbb{V}(g, \mathbb{D}_1)$.

Para encontrar esta condición, prosigamos de la siguiente manera: primero, tomemos un N en

$$\begin{aligned} \mathbb{V}_1(g, \mathbb{D}_1) &= \left\{ N \mid \begin{array}{l} SSB(N) \geq B_{lim} \text{ y } \exists \lambda \in \mathbb{R}_+ \\ \text{tal que } Y(N, \lambda) \geq y_{min} \\ \text{y } SSB(g(N, \lambda)) \geq B_{lim} \end{array} \right\} \\ &= \left\{ N \mid \begin{array}{l} SSB(N) \geq B_{lim} \text{ y} \\ SSB(g(N, \lambda^*)) \geq B_{lim} \end{array} \right\}. \end{aligned}$$

Entonces, existe un λ tal que $Y(N, \lambda) \geq y_{min}$ y $SSB(g(N, \lambda)) \geq B_{lim}$. Teniendo en cuenta la monotonía de las funciones g (respecto a la variable de control λ) y

SSB , existe $\hat{\lambda} \geq \lambda$ tal que $SSB(g(N, \hat{\lambda})) = B_{lim}$, y como la función Y es creciente (también respecto a la variable de control λ), entonces la condición sobre la función Y en la expresión del conjunto $\mathbb{V}_2(g, \mathbb{D}_1)$ también se verifica.

Denotando $N' = g(N, \hat{\lambda})$, entonces una condición suficiente para que la inclusión (4) se verifique es que N' esté en $\mathbb{V}_1(g, \mathbb{D}_1)$. Como $SSB(N') = B_{lim}$, entonces debemos mostrar que $SSB(g(N', \lambda'^*)) \geq SSB(N') = B_{lim}$ con λ'^* satisfaciendo $Y(N', \lambda'^*) = y_{min}$.

Esto nos lleva al siguiente hecho:

Proposición 1. Si para todo N y λ^* tal que $Y(N, \lambda^*) = y_{min}$ la condición siguiente se verifica:

$$SSB(N) = B_{lim} \implies SSB(g(N, \lambda^*)) \geq B_{lim}.$$

Entonces, $\mathbb{V}_1(g, \mathbb{D}_1) \subset \mathbb{V}_2(g, \mathbb{D}_1)$, y por lo tanto

$$\mathbb{V}(g, \mathbb{D}_1) = \mathbb{V}_1(g, \mathbb{D}_1) = \left\{ N \mid \begin{array}{l} SSB(N) \geq B_{lim} \\ SSB(g(N, \lambda^*)) \geq B_{lim} \end{array} \right\}.$$

2.2. Un segundo conjunto deseable \mathbb{D}_2

Consideraremos ahora un nuevo conjunto deseable teniendo en cuenta las observaciones anteriores. En este caso, el vector de abundancia está acotado inferiormente sobre todos sus componentes, esto es

$$\mathbb{D}_2 = \{(N, \lambda) \in \mathbb{R}^A \times \mathbb{R}^+ \mid Y(N, \lambda) \geq y_{min} \text{ y } N \geq N_{min}\}.$$

En la observación abajo, veremos la relación existente entre este conjunto deseable y el conjunto deseable \mathbb{D}_1 definido en la subsección anterior. Similar a los hechos anteriores, definamos los conjuntos $\mathbb{V}_k(g, \mathbb{D}_2)$ y $\mathbb{V}(g, \mathbb{D}_2)$.

Proposición 2. Sea $\sum_{a=1}^A \omega_a N_{min}^a > y_{min}$ y asumamos que para λ_{min} tal que $Y(N_{min}, \lambda_{min}) = y_{min}$ se tiene $g(N_{min}, \lambda_{min}) \geq N_{min}$. Entonces

$$\mathbb{V}(g, \mathbb{D}_2) = \mathbb{V}_0(g, \mathbb{D}_2) = \{N \mid N \geq N_{min}\}.$$

Demostración. De la misma manera que con el conjunto \mathbb{D}_1 podemos explicitar $\mathbb{V}_0(g, \mathbb{D}_2)$ y $\mathbb{V}_1(g, \mathbb{D}_2)$ de la siguiente manera:

$$\mathbb{V}_0(g, \mathbb{D}_2) = \{N \in \mathbb{R}^A \mid N \geq N_{min}\}$$

y

$$\mathbb{V}_1(g, \mathbb{D}_2) = \{N \mid N \geq N_{min} \text{ y } g(N, \lambda^*) \geq N_{min}\}.$$

Ahora vamos a mostrar que $\mathbb{V}_0(g, \mathbb{D}_2) \subset \mathbb{V}_1(g, \mathbb{D}_2)$. Para tal efecto, tomemos N en $\mathbb{V}_0(g, \mathbb{D}_2)$. Entonces $N \geq N_{min}$ y por hipótesis, $g(N_{min}, \lambda_{min}) \geq N_{min}$. Sea λ^* tal que $Y(N, \lambda^*) = y_{min}$, entonces como Y es una función creciente de N , tenemos

$$Y(N, \lambda_{min}) \geq Y(N_{min}, \lambda_{min}) = y_{min} = Y(N, \lambda^*).$$

La desigualdad anterior implica que $\lambda^* \leq \lambda_{min}$ ya que Y es en realidad estrictamente creciente con λ . Así, haciendo uso nuevamente la monotonía de g , tenemos

$$g(N, \lambda^*) \geq g(N_{min}, \lambda_{min}) \geq N_{min}$$

y por lo tanto la inclusión $\mathbb{V}_0(g, \mathbb{D}_2) \subset \mathbb{V}_1(g, \mathbb{D}_2)$ se verifica. Ahora, aplicando el Teorema 1, concluimos que $\mathbb{V}(g, \mathbb{D}_2) = \mathbb{V}_0(g, \mathbb{D}_2) = \{N \mid N \geq N_{min}\}$. \square

Observación 2.1. En contraste a lo sucedido con el conjunto deseable \mathbb{D}_1 , la determinación explícita del núcleo de viabilidad haciendo uso el conjunto deseable \mathbb{D}_2 , es bastante directo. Además, si elegimos N_{min} tal que $SSB(N_{min}) > B_{lim}$, entonces tenemos la inclusión siguiente:

$$\mathbb{V}(g, \mathbb{D}_2) \subset \mathbb{V}(g, \mathbb{D}_1).$$

Una forma práctica de calcular el parámetro N_{min} en el conjunto deseable \mathbb{D}_2 , es como sigue: si tenemos los datos de abundancia sobre varios años (aquí la unidad de t , es en años), podríamos definir por ejemplo

$$N_{min}^a := \min_{t \in [T_0, T]} N_t^a$$

donde $[T_0, T]$ denota el intervalo de años en los que tenemos datos de abundancia.

2.3. Generalizando el conjunto deseable \mathbb{D}_2

De la proposición anterior podemos decir que las expresiones exactas de las funciones Y y g no son muy importantes. Lo importante son sus propiedades de monotonía. Así, podemos pensar en una generalización del conjunto deseable \mathbb{D}_2 y obtener un resultado similar a la Proposición 2.

Proposición 3. Asociado a la dinámica (1), consideremos el siguiente conjunto deseable:

$$\mathbb{D}_3 = \left\{ N \mid \begin{array}{l} Y(N, \lambda) \geq y_{min} \\ y \quad F(N) \geq F_{min} \end{array} \right\}.$$

donde Y y F satisfacen las siguientes hipótesis:

- $Y : \mathbb{X} \times \mathbb{U} \rightarrow \mathbb{R}$ es una función creciente con respecto al control y al estado, separadamente.
 - $F : \mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}$ es una función estrictamente creciente componente a componente, esto es,
- $$\forall a = 1, 2, \dots, A \quad y \quad \forall (N, N') \in \mathbb{X} \times \mathbb{X},$$
- $$N_a > N'_a \implies F_a(N) > F_a(N').$$
- $\exists N_{min}$ tal que $F(N_{min}) = F_{min}$
 - $F(g(N_{min}, \lambda_{min})) \geq F_{min}$ para λ_{min} tal que $Y(N_{min}, \lambda_{min}) = y_{min}$.

Entonces,

$$\mathbb{V}(g, \mathbb{D}_3) = \mathbb{V}_0(g, \mathbb{D}_3) = \{N \mid F(N) \geq F_{min}\}.$$

Demostración. Primero explicitemos los dos primeros núcleos de viabilidad hasta el instante $k (= 0, 1)$:

$$\begin{aligned}\mathbb{V}_0(g, \mathbb{D}_3) &= \{N \in \mathbb{R}^A \mid F(N) \geq F(N_{min})\}. \\ \mathbb{V}_1(g, \mathbb{D}_3) &= \left\{ N \left| \begin{array}{l} SSB(N) \geq B_{lim} \text{ y} \\ F(g(N, \lambda^*)) \geq F(N_{min}) \end{array} \right. \right\}.\end{aligned}$$

La idea de la prueba es similar a la demostración de la Proposición 2. Como antes, mostraremos que $\mathbb{V}_0(g, \mathbb{D}_3) \subset \mathbb{V}_1(g, \mathbb{D}_3)$. Para tal efecto, tomemos $N \in \mathbb{V}_0(g, \mathbb{D}_3)$. Entonces $F(N) \geq F_{min} = F(N_{min})$ y como F es estrictamente creciente, tenemos que $N \geq N_{min}$. Sea λ^* tal que $Y(N, \lambda^*) = y_{min} = Y(N_{min}, \lambda_{min})$. Entonces, por la monotonía estricta de Y (respecto a la variable de control λ), tenemos $\lambda_{min} \geq \lambda^*$ y así

$$g(N, \lambda^*) \geq g(N_{min}, \lambda_{min})$$

Nuevamente, haciendo uso de la propiedad de monotonía estricta de F concluimos directamente que

$$F(g(N, \lambda^*)) \geq F_{min}$$

y por lo tanto la inclusión $\mathbb{V}_0(g, \mathbb{D}_3) \subset \mathbb{V}_1(g, \mathbb{D}_3)$ se verifica. Aplicando el Teorema 1, concluimos que $\mathbb{V}(g, \mathbb{D}_3) = \mathbb{V}_0(g, \mathbb{D}_3) = \{N \mid F(N) \geq F(N_{min})\}$. \square

3. Conclusiones

Encontrar el núcleo de viabilidad de manera explícita, depende mucho del tipo de restricción que se considere en el conjunto deseable \mathbb{D} . Por ejemplo, con una restricción de dimensión igual a la dimensión del estado (como en el caso del conjunto deseable \mathbb{D}_2), podemos fácilmente obtener este núcleo de viabilidad, pero si la restricción es de dimensión inferior que la dimensión del estado (como en el caso del conjunto deseable \mathbb{D}_1), la tarea deviene mucho más difícil. Además, podemos intuir, para el caso de \mathbb{D}_1 , que se necesitaría de A iteraciones, si la dimensión del estado es A , para obtener las igualdades en i) y ii) del Teorema 1.

-
1. J-P. Aubin. *Viability Theory*. Birkhäuser, Boston, 1991. 542 pp.
 2. N. Bonneuil and K. Müllers. *Viable populations in a prey-predator system*. *Journal of Mathematical Biology*, 35(3): 261-293, February 1997.
 3. M. De Lara, L. Doyen. *Sustainable Management of Natural Resources. Mathematical Models and Methods*. Springer, 2008.
 4. M. De Lara, L. Doyen, et al. *Monotonicity properties for the viable control of discrete time systems*. *Systems and Control Letters*, 56(4):296–302, 2006.
 5. E. Ocaña , M. De Lara , et al. *Explicit Construction of Viability Kernels for Sustainable Management of Ecosystems with an Application to the Hake-Anchovy Peruvian Fisheries*. To appear in the *Journal of Mathematical Biology*, Springer.
 6. T. J. Quinn, R. B. Deriso. *Quantitative Fish Dynamics*. Biological Resources Management Series. Oxford University Press, New York, 1999. 542 pp.

Espectrometría de Resonancia Ciclotrónica de Iones (FT-ICR): Una poderosa herramienta para el análisis estructural y el estudio de reacciones ión-molécula de una amplia variedad de especies

J.Z. Dávalos P., A. Guerrero, R. Herrero, P. Jimenez, J.L.-M. Abboud

Instituto de Química-Física "Rocasolano", CSIC, Serrano 119, 28006, Madrid, España.

e-mail: jdavalos@iqfr.csic.es

Recibido el 27 de agosto del 2008; aceptado el 12 de noviembre del 2008

FT-ICR ("Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy") es una espectrometría de masas de muy alta resolución, basada en el efecto de un campo magnético intenso sobre la trayectoria de partículas de carga q y masa m . Su principal característica de confinar iones por largos períodos de tiempo, permite estudiar la cinética y termodinámica de reacciones ión-molécula en fase gaseosa. Acoplada con fuentes de ionización "suave", tales como MALDI o ESI, constituye una poderosa herramienta para la identificación y análisis estructural de macromoléculas (biomoléculas, polímeros, "clusters", etc.).

Palabras clave: FT-ICR, MALDI, ESI, espectrometría de masas, macromoléculas, cinética, termodinámica.

FT-ICR ("Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy") is a mass spectrometry with very high resolution. It is based on the effect of an intense magnetic field on the trajectories of charged particles of charge q and mass m . Its main feature of trapping ions for long periods of time allows to study the kinetics and thermodynamics of ion-molecule reactions in the gas phase. It coupled with "soft" ionization sources, such as MALDI or ESI, is a powerful tool for identification and structural analysis of macromolecules (biomolecules, polymers, clusters, etc.).

Keywords: FT-ICR, MALDI, ESI, mass spectrometry, macromolecules, kinetic, thermodynamic.

1. Introducción

La Resonancia Ciclotrónica de Iones con Transformada de Fourier (FT-ICR) es la técnica de espectrometría de masas que proporciona la mayor resolución alcanzable actualmente. Esta propiedad, combinada con la utilización de fuentes de ionización suave (ESI, MALDI) ha hecho de la FT-ICR una técnica de elección para determinar, por ejemplo, masas "exactas" de proteínas.

Hay otras propiedades, prácticamente exclusivas de esta técnica y mucho menos conocidas, que son de importancia comparable. La clave se encuentra en la posibilidad de almacenar iones (positivos y negativos) en un tiempo que va desde decenas de milisegundos a decenas de minutos a muy baja presión. Ello permite observar y seguir las reacciones entre iones y moléculas neutras. Este seguimiento proporciona información cuantitativa sobre la cinética y la termodinámica de los procesos estudiados. Además, los iones se pueden aislar y someter a un estudio individualizado, se pueden excitar cinéticamente por medio de radiofrecuencias o activar selectivamente algunos de sus enlaces por medio de radiaciones (generalmente IR) usando láseres apropiados. Esta última opción conduce a la fragmentación controlada de los iones y proporciona una información muy valiosa sobre su estructura.

Es de destacar el uso de FT-ICR en campos como la proteómica y metabolómica particularmente en la determinación de masas exactas, secuenciación de péptidos y proteínas, etc.

El abanico de las aplicaciones de esta espectrometría es amplio y, a pesar de que su costo es elevado en comparación con otras técnicas de masas convencionales, hay un

considerable incremento de usuarios en distintos campos de la ciencia y la tecnología.

2. Fundamentos y aplicaciones de la FT-ICR

En este apartado establecemos los fundamentos de la espectrometría FT-ICR, describimos sus características, las posibilidades de realizar experimentos selectivos muy interesantes y finalmente los principios y las aplicaciones, particularmente con fuentes de ionización "soft" (ESI, MALDI) acopladas, para macromoléculas de importancia biológica (sacáridos, péptidos, proteínas, etc.), industrial (polímeros) y en general moléculas con enlaces débiles, prácticamente imposibles de estudiar mediante técnicas de masas convencionales, incluidas las FT-ICR "clásicas".

2.1. Espectrómetro FT-ICR: Descripción e importancia

FT-ICR es una espectrometría de masas basada en el efecto de un campo magnético sobre la trayectoria de partículas cargadas (movimiento ciclotrónico) (Fig. 1a). Los iones generados por ionización electrónica, o provenientes de una fuente externa (ESI, MALDI, etc.) se introducen en una celda de confinamiento y análisis (Fig. 1b). La celda está situada dentro de la región de un campo magnético permanente homogéneo e intenso (B_0 entre 1 y 25 T) producido generalmente por una bobina super-conductora.

Los iones (con carga q y masa m) dentro de la celda se mueven, confinados por campos eléctricos, en órbitas circulares con frecuencia ciclotrónica,

$$\omega_c = (q/m)B_0 \quad (1)$$

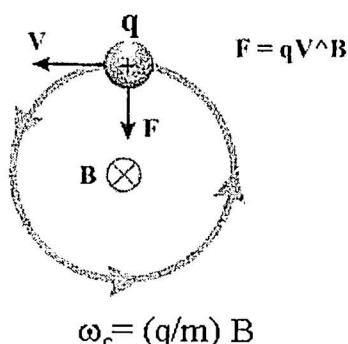


Figura 1a. Ión bajo un campo magnético B .

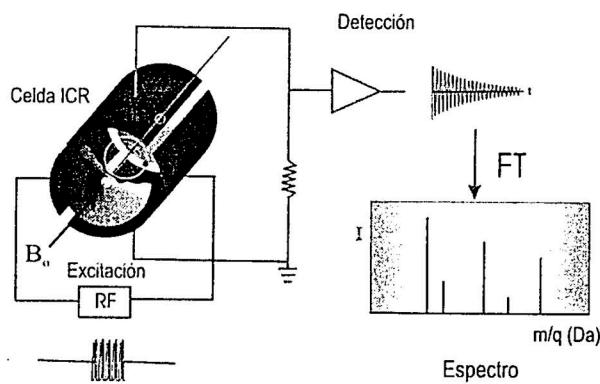


Figura 1b. Esquema de la celda de confinamiento y del circuito electrónico del espectrómetro FT-ICR

Los iones son acelerados (proceso de excitación) coherentemente mediante pulsos de radiofrecuencia (RF) hasta alcanzar radios de giro adecuados e inducir señales de corriente imagen en las placas de detección (proceso de detección). La señal completa está formada por señales sinusoidales cada una de las cuales tiene la frecuencia ciclotrónica de la correspondiente especie iónica presente en la celda. Una vez amplificada, la señal se digitaliza y acumula en un ordenador, luego mediante un algoritmo rápido de Transformada de Fourier (FT) se extrae la frecuencia y amplitud para cada componente, deconvolucionando y registrando de esta manera un espectro de intensidades en función de la relación m/q (espectro de masas).

La muy alta resolución y sensibilidad de la FT-ICR-comparada con cualquier espectrómetro de masas convencional- hacen de esta técnica una poderosa herramienta de trabajo para el estudio de una amplia variedad de reacciones fisico-químicas del tipo ión-molécula en fase gas con utilidad en diferentes campos de la ciencia y la tecnología. Desde su introducción por Comisarow y Marshall en 1974 [1], FT-ICR ha visto incrementar continuamente su versatilidad y aplicabilidad, de tal forma que en la actualidad existen varios centenares de instalaciones en el mundo. Es de destacar que en los últimos tiempos la importancia de esta técnica ha quedado de manifiesto particularmente con la introducción de fuentes externas de ionización "soft" (desarrolladas en la década del

80) como son las fuentes de "electrospray" (ESI) o MALDI ("matrix-assisted laser desorption ionization"). Estas fuentes han revolucionado la utilidad de la espectrometría de masas (especialmente en el campo de la proteómica) con el estudio de macromoléculas de importancia biológica (sacáridos, péptidos, proteínas, nucleótidos, etc.), complejos organometálicos, "clusters" diversos, polímeros sintéticos y en general sistemas moleculares que presentan enlaces débiles y una variedad de complejos no-covalentes.

2.2. Características

a) Confinamiento de iones (positivos y negativos) por períodos variables de tiempo: es la propiedad fundamental de la FT-ICR y se obtiene por medio de una combinación de campos magnéticos y eléctricos en la celda de cuatro placas (Fig. 1b) que se mantiene bajo alto vacío (entre 10^{-5} - 10^{-10} mbar). A diferencia de las técnicas de espectrometría de masas habituales, los iones sobreviven por tiempos "largos", hasta 15 min en un experimento "normal". Durante este tiempo, y pese a las bajas presiones de trabajo, los iones pueden colisionar cientos de veces con moléculas neutras. La detección de las especies iónicas presentes se observa prácticamente en tiempo real y los tiempos de reacción que se pueden explorar fácilmente varían entre 1 ms y varios minutos.

La posibilidad de seguir la intensidad de los iones en función del tiempo permite determinar la cinética de las reacciones ion-molécula y, en muchos casos, la termodinámica de esos procesos [2].

b) Rango de masas registrados: Van desde 10 Da y, dependiendo entre otros factores, del campo magnético y los voltajes de confinamiento, pueden alcanzar varios miles de Da. Por ejemplo para un campo $B_0 = 7$ T se puede llegar incluso a una masa crítica de $274.000 \times q$ Da [3a], lo que implica que en ICR las frecuencias ciclotrónicas están en el rango de 10 KHz a 10 MHz.

c) Sensibilidad, definida como la relación señal/ruido (S/N), la sensibilidad de FT-ICR es de las más altas comparadas con la de otras técnicas de la familia de espectrometrías de masas, pudiendo llegar a ser más de 10 veces mayor que la de un TOF (Q-TOF o Q-Star) convencional.

d) Límite de detección, definido como el mínimo número de iones que se pueden detectar a partir de una señal "no-amortiguada" y en un periodo de adquisición simple de 1s, para producir una sensibilidad S/N de 3:1 (esto es, una señal mensurable). Este límite en condiciones normales de operación viene a ser ~ 187 iones [3b]. Espectros FT-ICR de buena calidad se pueden obtener con 10^3 a 10^4 iones, de tal manera que las cantidades molares de muestra usada están en el rango de pmol-fmol [3b] y en casos como el de las macromoléculas biológicas se llega al orden de los attomol [4,5].

e) Resolución y poder de resolución (R): La resolución en espectroskopías de masas se define como el ancho de un pico del espectro a la mitad de su altura máxima ($\Delta\omega_{50\%}$) ó

$\Delta m_{50\%}$), y el poder de resolución, R, es la relación $\omega/\Delta\omega_{50\%}$ ó $m/\Delta m_{50\%}$. El poder de resolución en FT-ICR es,

$$R = m/\Delta m_{50\%} = -B_0/[(m/q) \Delta\omega_{50\%}] \quad (2)$$

Una de las características más importantes de la FT-ICR es su muy elevado poder de resolución, pudiendo llegar a ser entre 10 y 100 veces mayor que el de un TOF convencional. En nuestra experiencia hemos conseguido $R \approx 2 \times 10^6$ con presiones de 10^{-8} mbar y $B_0 = 4.7$ T. Valores mucho mayores de R se pueden conseguir a bajas presiones (10^{-9} - 10^{-10} mbar) como en el caso del N^+ (bajo $B_0=3$ T), $R \approx 2.5 \times 10^7$, e indudablemente la resolución aumenta con el aumento de B_0 . Aunque R disminuye al incrementarse m/q , se han reportado valores del orden de 10^6 para $m/q=400$ [6]. En el caso de moléculas biológicas, en el rango de masas 10^4 - 10^5 Da es posible alcanzar resoluciones mejores que 1 Da usando iones con cargas múltiples gracias al empleo de fuentes externas de ionización.

f) Fuentes iónicas utilizadas: La aplicación satisfactoria de la técnica FT-ICR requiere la ionización y confinamiento de especies de interés. Para los compuestos volátiles estos procesos no revisten dificultad alguna y se llevan a cabo dentro de la celda de análisis por ionización "in situ" o ionización interna, siendo lo más habitual la ionización electrónica (EI). Los electrones usados para EI también se pueden emplear para inducir la ionización química (CI) de ciertas especies. La fotoionización (PI) es otra de las fuentes usadas (de las primeras en ser implementadas) y requiere de una fuente de radiación (laser, lámpara de arco, etc) dirigida a lo largo del eje de la celda. Mediante PI se han estudiado muchas rutas de reacciones ión-molécula, estructuras iónicas, energética, cinética e identificación de una variedad de compuestos [7,8].

Para el caso de compuestos poco volátiles, como metales y organometales, se suelen usar láseres energéticos que por ablación del material se volatiliza el compuesto para generar los correspondientes iones [9-11]. Sin embargo, para la ionización de macromoléculas como complejos no-volátiles, macromoléculas biológicas, polímeros sintéticos, etc., es imprescindible el uso de fuentes externas de ionización. Estas fuentes están habitualmente separadas de la celda de análisis por varios estadios de bombeo diferencial, y los iones generados se injetan mediante guías iónicas adecuadas. Entre las fuentes externas usadas destacan las de alta presión, de "clusters", ESI y MALDI. Estas dos últimas las describimos más adelante.

g) Versatilidad para el acoplamiento de interfases y técnicas adicionales, como pueden ser las fuentes iónicas externas, interfases cromatográficas (cromatografía de gases y líquidos) [12-14], sistemas de electroforesis capilar [15] o técnicas como REMPI ("resonance-enhanced multiphoton ionization") [16], con resultados satisfactorios y que abren perspectivas muy prometedoras para el estudio de fenómenos novedosos y excitantes en distintos campos de la ciencia y la tecnología.

2.3. Experimentos selectivos

Las propiedades de la técnica ICR así como la aplicación de la FT permiten una serie de experimentos muy importantes, además de los habitualmente realizados:

a) Selección de iones. Dada una mezcla de especies iónicas, es posible seleccionar una o más de entre ellas y expulsar las restantes. Se pueden estudiar así las reacciones individuales de cada especie.

b) Excitación, activación e irradiación selectiva de iones. Se puede excitar selectivamente un ión dentro de una mezcla o bien un ión previamente seleccionado. Añadiendo un gas inerte (p. ej. Ar) se puede llegar a fragmentar el ión excitado por colisión con las moléculas o átomos del gas inerte (disociación activada o inducida por colisión, CAD ó CID).

El patrón de descomposición CID aporta información estructural importante del compuesto estudiado. Para la CID de iones, el método más habitual es el SORI ("sustained off-resonance irradiation") [17]. En SORI los iones seleccionados son altamente excitados y desexcitados mediante excitación periódica con frecuencias próximas a la frecuencia ciclotrónica del ión.

La activación de iones seleccionados también se puede realizar por colisión superficial inducida (SID), fotodisociación ultravioleta (UVPD), disociación multifotónica de infrarrojo (IRMPD), disociación por radiación IR de cuerpo negro (BIRD) o disociación por captura electrónica (ECD).

c) Identificación y secuenciación de macromoléculas: Un campo de investigación interesante y muy actual es la identificación y secuenciación de proteínas. Mediante la técnica FT-ICR se puede identificar una proteína, tanto por el procedimiento de la "huella digital" de la masa de proteína (PMF) como por las técnicas de disociación. PMF incluye el ensamble adecuado de los péptidos (componentes de la proteína) inequívocamente identificados gracias a la elevada

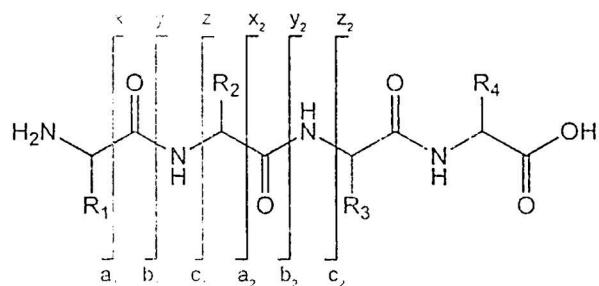


Figura 2. Fragmentación de un péptido.

resolución de la técnica FT-ICR. Es posible obtener información más detallada de la proteína a partir de técnicas de disociación como SORI-CID, IRMPD o ECD las que además permiten obtener información de la secuencia del ordenamiento de aminoácidos monómeros presentes en los péptidos (Fig. 2).

2.4. Espectrometría de masas aplicada a macro-moléculas y complejos poco volátiles.

Como ya mencionamos anteriormente, la generación de iones de forma "clásica" en espectrómetros de masas (incluyendo FT-ICR) se realiza habitualmente por ionización interna (EI) y por ablación o desorción laser. Estas modalidades son prácticamente inaplicables al caso de complejos poco volátiles, macromoléculas o biomoléculas. El advenimiento y desarrollo de fuentes externas de ionización "soft" (desarrolladas en la década del 80) como son las fuentes de "electrospray" (ESI) o MALDI ("matrix-assisted laser desorption ionization") han superado los problemas de volatilización/ionización en espectrometría de masas, revolucionando de esta manera el estudio de macromoléculas, especialmente en el campo de la proteómica. Estas técnicas permiten estudiar de manera satisfactoria compuestos poco volátiles (p.ejem. complejos organometálicos), macromoléculas de importancia biológica (sacáridos, péptidos, proteínas, nucleótidos, etc.), industrial (polímeros) y en general moléculas que presentan enlaces débiles y una variedad de complejos no-covalentes.

Uno de los pioneros en aplicar satisfactoriamente la espectrometría de masas al estudio de macromoléculas biológicas, fue el Prof. Fenn de la Universidad de Yale, quien fue galardonado por tal motivo con el premio Nobel de Química en 2002. Su grupo utilizó por primera vez, en 1988, una fuente ESI para la identificación de polipéptidos y proteínas de masa molar 40 kDa [18,19]. El otro galardonado con el Premio Nobel 2002 fue el Prof. Tanaka [20], quien en 1987 logró extraer proteínas ionizadas en forma de gas, utilizando un láser de baja energía para excitar y extraer la proteína "disuelta" en un determinado sustrato (matriz). Este principio fue utilizado por Karas y Hillenkamp [21] para desarrollar la técnica MALDI (matrix-assisted, laser-desorption ionization).

Las fuentes de ionización vienen acopladas a analizadores de masas, que pueden ser: de sector magnético, de tiempo de vuelo (TOF) o FT-ICR. Los más extendidos son los TOF, pero el espectrómetro que presenta mayores prestaciones, no sólo como una poderosa técnica analítica (por su muy elevada sensibilidad y resolución) sino particularmente como una herramienta que permite el estudio "*in-situ*" de variopintas reacciones ión-molécula, es la FT-ICR.

2.5. Fuentes de ionización ESI y MALDI acopladas al espectrómetro FT-ICR

a) Fuentes EI- MALDI (matrix-assisted laser desorption ionization)

Las fuentes de impacto electrónico (EI) y MALDI vienen combinadas en un solo módulo y ambas están dentro de una cámara de alto vacío.

La fuente MALDI (Fig. 3) incluye un láser de nitrógeno (337nm) o YAG (266nm) con dispositivos de focalización y guía (lentes y espejos) hacia la zona de desorción controlada, donde está situado el soporte matriz-compuesto de estudio. Esta región suele estar a un vacío mejor que 10^{-3} mbar.

La matriz contiene una pequeña cantidad del compuesto de estudio diseminado de tal manera que el conjunto es una disolución sólida homogénea. La matriz sirve como elemento "amortiguador y difuminador" de la energía de la radiación

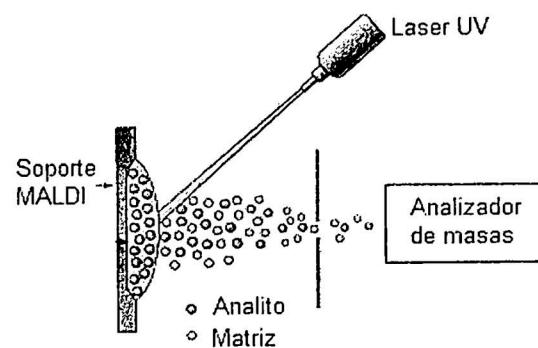


Figura 3. Fuente MALDI.

laser incidente, cuya absorción causa una rápida excitación vibracional, produciendo la extracción de "clusters" que contienen las moléculas del compuesto de interés, los que a su vez quedan libres para su posterior ionización (por ejemplo por protonación de la matriz foto-excitada) formando especies tipo $[M+X]^+$ ($X=H, Li, Na, K$, etc.), especies multi-cargadas ($+n$), dímeros, trímeros, etc.; iones negativos (formados por deprotonación) y radicales moleculares iónicos.

Una vez generado los iones, se eyectan electrostáticamente hacia una guía iónica que puede ser una guía cuadrupolar de radiofrecuencia (Q-RF) (Fig. 4), la que conduce de modo eficaz los iones, en un amplio rango de masas, colimados y con baja energía de inyección (< 10 eV) hacia la célula ICR.

El sistema de guía iónica cuadrupolar, puede operar con

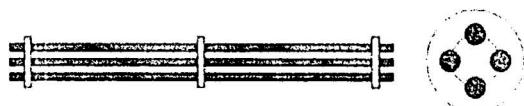


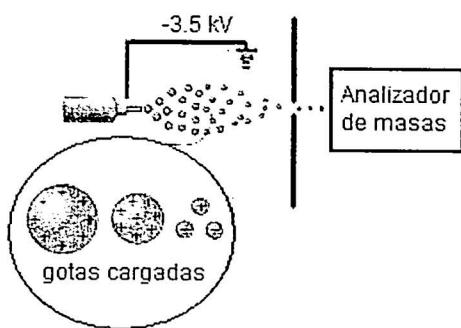
Figura 4. Guía iónica cuadrupolar.

frecuencias que permiten registrar rangos de masa bajos (100-1000 m/q) y altos (400- 2500 m/q), con precisión menor que 1ppm, poder de resolución mayor que 600.000 y sensibilidad del orden de 50:1; todo ello en un FT-ICR de 7T.

b) Fuente de "Electrospray FTMS" (ESI) (Fig. 5)

A diferencia de MALDI, la fuente ESI genera iones a presión atmosférica a partir de un dispositivo que nebuliza soluciones salinas del producto bajo estudio. Los iones (macromoléculas protonadas o desprotonadas) se acumulan en un hexápolo (bajo alto vacío) y luego se inyectan en

forma de pulsos para su posterior conducción, p. ejm.



- Figura 5. Fuente "Electrospray" ESI.

mediante una guía Q-RF, hacia la célula ICR. La "multi-protonación" (protonación en varios sitios accesibles de la macromolécula) es el proceso más habitual en las biomoléculas, y el ión resultante puede ser portador de cargas de entre $n = +1$ a $+40$ o incluso más. El espectro registrado consiste en una serie regular de picos que reflejan la relación m/q . Una de las teorías que permiten desentrañar satisfactoriamente los resultados obtenidos es la teoría de las "múltiples cargas" propuesta por Fenn [19] en 1987.

La resolución es similar que en MALDI y presenta una mayor sensibilidad (en muchos casos más de 100:1). La masa de líquido inyectado es del orden de pmol/ μ l con un flujo de μ l/min.

El dispositivo ESI permite realizar experimentos "tandem" MS/MS para el análisis estructural y es versátil a la hora de acoplar un dispositivo de cromatografía líquida [22]. Últimamente se han desarrollado dispositivos nano y micro ESI [23-27] y también dispositivos de desorción (DESI) [28] que mejoran las prestaciones de esta fuente. Asimismo se han desarrollado fuentes de ionización híbridas, MALDESI [29].

2.6. Aplicaciones importantes de la espectrometría de masas con fuentes MALDI y ESI

a) Estudio y caracterización de biomoléculas y complejos no-covalentes.

Desde su desarrollo, tanto ESI como MALDI acopladas a espectrómetros de masas, con especial relevancia a la FT-ICR, se utilizan como una poderosa herramienta de análisis en el campo de la proteómica [30-33] sobre todo para la detección, identificación o secuenciación de biomoléculas como péptidos, proteínas o grandes complejos enzimáticos. Estas fuentes también muestran su utilidad para la detección y estudio de enlaces débiles, complejos no-covalentes y diversas interacciones biomoleculares como la de proteínas con inhibidores, cofactores, iones metálicos, carbohidratos, otros péptidos y proteínas; pares enzima-sustratos o complejos de ácidos nucleicos. De esta manera y aunque tanto la cristalografía de rayos X como RMN son los métodos habituales de elección para obtener información estructural de las biomoléculas, la espectrometría de masas con fuentes como MALDI y/o ESI

es una herramienta complementaria emergente de análisis y seguimiento de procesos diversos, cuya utilidad está siendo cada vez más importante en investigaciones biológicas, bioquímicas, biomédicas o farmacológicas (basta con revisar la bibliografía de los últimos años).

A modo de ejemplo mencionamos algunos estudios realizados utilizando como herramienta fundamental la FT-ICR: Estudio de procesos de glicación no-enzimática de péptidos/proteínas [34], análisis de isotómeros aminoácidos en bacterias [35], interacción de "clusters"/enzimas [36], disociación de péptidos con cationes de metales alcalinos terreos [37], análisis de complejos no-covalentes y pequeñas moléculas poli-aniónicas [38], caracterización estructural de complejos glicolipídicos de bacterias [39], de complejos no-covalentes proteína-ligando [40], de glicerolípidos foto-oxidados [41], de lipopolisacáridos altamente fosforilados y de sitios de fosforilación en proteínas [42,43], de crioglobulinas de membranas proteicas de patógenos [44,45], de polipeptídos de proteínas precursoras de la enfermedad de Alzheimer [46], de proteínas neuronales [47] y "screening" de compuestos farmacológicos y complejos no-covalentes a partir de librerías combinatorias de componentes péptidicos [48,49]; estudio de bases nucleicos de purinas y nucleósidos [50] y eficacia de empaquetamiento de trihélices de péptidos con enlaces de Fe [51], estudio de complejos formados por iones Ca y péptidos, caracterización de sus correspondientes enlaces [52,53]; reacciones de intercambio H/D con péptidos protonados; secuenciación de péptidos, flexibilidad y estados de plegamientos de los mismos [54,55].

b) Estudio y caracterización de compuestos organometálicos, complejos inorgánicos y "clusters" diversos.

Si bien es cierto que las técnicas más utilizadas para estudiar la química de compuestos organometálicos y complejos con ligandos metálicos en disolución son la electroquímica y la espectroscopía NMR; la espectroscopía de masas con fuentes ESI o MALDI proporciona información complementaria y, en algunos casos, puede ser usada para observar especies iónicas que son difíciles o imposibles de detectar por las técnicas convencionales antes mencionadas (p.ej. especies paramagnéticas o que tienen núcleos inadecuados para estudiar mediante NMR). Mediante FT-ICR se han estudiado por ejemplo la reactividad y el ensamblaje de complejos supramoleculares, de "clusters" o de "nanoclusters" [56-59], las reacciones de intercambio de ligandos en complejos metálicos [60-63] la química de los dendrimeros, etc. [64,68]

c) Estudio y seguimiento de reacciones intermedias.

La capacidad de la espectrometría de masas con ESI para detectar especies intermedias en reacciones en disolución proporciona un medio adecuado de seguimiento de las rutas de muchas reacciones [69], como aquellas que incluyen la formación de enlaces C-C o el estudio de mecanismos de activación de enlaces C-H en presencia de catalizadores organometálicos [70]. El papel que juegan estos catalizadores, por ejemplo en procesos de importancia industrial, pueden ser estudiados de esta manera. Hay todo un campo novedoso e inexplorado de la química capaz de ser abordado con la espectrometría de masas [71].

d) Caracterización de sistemas poliméricos sintéticos

La espectrometría de masas (MS) ha sido usada para el estudio de sistemas poliméricos sintéticos desde la década de los 60. La aplicación ha estado limitada, en gran parte, a la caracterización de sistemas de polímeros con aditivos y polímeros que han sufrido degradación química o térmica. El advenimiento de nuevas fuentes como MALDI o ESI y sistemas de análisis han potenciado el papel de MS para el estudio de los sistemas poliméricos y actualmente se investigan varios aspectos como: distribuciones de pesos moleculares y sus variaciones químicas, identificación e información de grupos terminales, determinación de aditivos y defectos estructurales, cinética de polimerización, microestructura polimérica a partir de una secuenciación parcial o total, de sistemas oligoméricos, conformaciones poliméricas en fase gas.

Aunque no es fácil la preparación de muestras dentro de la matriz que requiere MALDI, esta técnica tiene varias ventajas para la caracterización de sistemas poliméricos, dado que los espectros obtenidos (verdaderas distribuciones de picos) suelen estar bien definidos. El sistema MALDI ha sido utilizado satisfactoriamente en el estudio de sistemas co-poliméricos, como la microestructura y composición de copolímeros de etileno-monóxido de C [72], caracterización de poliesters [73] y polioxialquileno-aminas [74], estructura de distribuciones de tribloques de polímeros de poli-oxypropileno, poli-oxietileno [75].

ESI tiene mayor impacto en la caracterización de biopolímeros. Aquí es donde el uso de la fuente ESI acoplada al espectrómetro FT-ICR juega un papel importante. La elevada resolución de FT-ICR permite deconvolucionar el espectro obtenido, identificando de manera unívoca los sistemas poliméricos registrados. Existen estudios de distribuciones de pesos moleculares [76], grupos terminales [77] y composición química [76b,78] usando la combinación técnica de ESI y FT-ICR. Su utilización en el estudio de polímeros sintéticos es más restringido, debido en parte a la formación de especies multicargadas que incrementan mas aún la ya compleja distribución espectral.

El futuro de la espectrometría de masas con fuentes como MALDI o ESI en el estudio de los sistemas poliméricos sintéticos, conjuntamente con otras técnicas como las cromatográficas, NMR u otras espectroscopías, es bastante prometedor [79].

e) Seguimiento de procesos y caracterización de especies en mezclas heterogéneas

La fuente ESI, acoplada al espectrómetro FT-ICR, tiene particular importancia tanto en la caracterización de especies como en el seguimiento de procesos que tienen lugar en mezclas heterogéneas como el petróleo, materiales orgánicos presentes en aguas, suelos, sedimentos (ácidos húmico y fúlvico [80,81] y los marinos [82]) o el vino [83]. Mencionamos algunos trabajos recientes realizados con el petróleo crudo: distribución de componentes aromáticos policíclicos sulfurados en el crudo de Arabia Saudí [84], caracterización y comparación del crudo ruso y el del mar del norte [85], identificación de especies nitrogenadas en procesos de hidrotratamiento [86,87] e identificación de compuestos ácidos NSO [88,89], análisis de compuestos heterocíclicos [90] y caracterización de petroporfirinas [91].

3. Conclusiones

FT-ICR es la técnica de espectrometría de masas que proporciona la mayor resolución y sensibilidad alcanzable actualmente. Estas y otras características (como el confinamiento de iones) hacen de la FT-ICR una poderosa herramienta de trabajo adecuada para el estudio de una amplia variedad de reacciones ión-molécula en fase gas con utilidad en diferentes campos de la ciencia y la tecnología. Acoplada con fuentes de ionización "soft" como MALDI y ESI, sirve no sólo para la identificación y análisis estructural de macromoléculas (biomoléculas, polímeros, "clusters", etc.), sino también para el estudio de la reactividad, energética e interacciones moleculares en ausencia de solventes.

Agradecimientos

Este trabajo fue desarrollado en base a la propuesta presentada al CSIC para la reciente adquisición, por parte de nuestro grupo, de un espectrómetro FT-ICR (7T, fuentes MALDI/ESI) de última generación con diseño ex-profeso y configuración única. Los autores agradecen también la financiación y apoyo de la DGICYT española a través del Proyecto CTQ2006-10178/BQU.

1. M.B. Comisarow, A.G. Marshall. *Chem. Phys. Lett.* **25** (1974) 282-283. (b) M.B. Comisarow, A.G. Marshall. *Chem. Phys. Lett.* **26** (1974) 489-490.
2. J.Z. Dávalos, R. Herrero, E. Quintanilla, P. Jiménez, J.-F. Gal, P.-Ch. María, J.-L.M. Abboud, O. Mó, M. Yáñez. *Chem. A Eur. J.* **12** (2006) 5505-5513. b) M'H. Esseffar, R. Herrero, E. Quintanilla, J.Z. Dávalos, J.-L.M. Abboud. *Chem. A Eur. J.* **13** (2007) 1796-1803.
3. a)A.G. Marshall, C.L. Hendrickson, G.S. Jackson. *Mass Spectrom. Rev.* **17** (1998) 1-35. (b) R.T. McIver, Jr, Y. Li, R.L. Hunter. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **91** (1994) 4801-4805.
4. T. Solouki, J.A. Marto, F.M. White, S. Guan, A.G. Marshall. *Anal. Chem.* **64** (1995) 4139-4144.
5. A. Brock, D.M. Horn, E.C. Peters, C.M. Shaw, C. Ericson, Q.T. Phung, A.R. Solomon. *Anal. Chem.* **75**(14) (2003) 3419-3428.
6. A.G. Marshall, L. Schweikhard. *Int. J. Mass Ion Process*, **119**/119 (1992) 37-70.
7. B. Asamato, R.C. Dunbar. En *Analytical Applications of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*; VCH: New York, 1991, 306.
8. M.P. Chiarelli, M.L. Gross. En *Analytical Applications of Spectrometry*; C.S. Creaser, A.M.C. Davies (ed.); Royal Society of Chemistry, London, 1998, 262-273.
9. B.S. Freiser. *J. Mass Spectrom.* **31** (1996) 703-715.
10. K. Eller, H. Schwarz. *Chem. Rev.* **88** (1991) 5215-5224.
11. B.S. Freiser. En *Technics for the study of ion molecule reactions*. J.M. Farrar, W.H. Jr Saunders (Ed.) Wiley: New York, 1988, 20,61-118.
12. G.S. Larsen, J. Wronka, D.P. Ridge. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **72** (1986) 73-84.

13. M.W. Senko, C.L. Hendrickson, M.R. Emmett, S.D.-H. Shi, A.G. Marshall. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **8** (1997) 970-976.
14. M.J. Chalmers, J.P. Quinn, G.T. Blakney, M.R. Emmett, H. Mischaik, S.J. Gaskell, A.G. Marshall. *J. Proteome Research.* **2** (4) (2003) 373-382.
15. S.A. Hofstadler, J.H. Wahl, J.E. Bruce, R.D. Smith. *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1995) 6983-6984.
16. D. Scuderi, A. Paladini; M. Satta, D. Catone, A. Filippi, S. Piccirillo, A. Lagana, M. Speranza, A. Guidoni. *J. Mass Spectrom.* **223-224(1-3)** (2003) 159-168.
17. J.W. Gauthier, T.R. Trautman, D.B. Jacobson. *Anal. Chim. Acta* **246** (1991) 211-225.
18. J.B. Fenn, et.al. Proc. 36th Annual Conference, Am. Soc. For Mass Spectrom., San Francisco, 5-10 June 1988, p. 773.
19. J.B. Fenn, M. Mann, C.K. Meng, S.F. Wong, C.M. Whitehouse, *Science* **246** (1989) 64.
20. (a) K. Tanaka, et. al. Proc. Second Japan-China Joint Symposium on Mass Spectrom. Eds. H. Matsudaand L. Xiaotian (Osaka, Japan) 15-18 Sep. 1987, p. 185-188. (b) K. Tanaka, T. Yoshida, Y. Ido, S. Akita and Y. Yoshida. *Mass Spectroscopy (Japan)* **36** (1988) 59.
21. M. Karas, F. Hillenkamp. *Anal. Chem.* **60** (1988) 2299-2301.
22. J. Schmidt, Ch. Boettcher, Ch. Kuhnt, T.M. Kutchan, M.H. Zenk, H. Meinhart. *Photochemistry* **68** (2) (2007) 189-202.
23. M. Witt, J. Fuchser, G. Baykut. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **14** (6) (2003) 553-561.
24. T.L. Quenzer, M.R. Emmett, C.L. Hendrickson, P.H. Kelly, A.G. Marshall. *Anal. Chem.* **73** (8) (2001) 1721-1725.
25. C.L. Hendrickson, M.R. Emmett, C.L. Nilsson, A.G. Marshall. *28th ACS National Meeting*, Philadelphia, PA, USA., August 22-26 (2004)
26. N. Youhnovski, I. Matecko, M. Samalikova, R. Grandori. *Eur. J. Mass Spectrom.* **11**(5) (2005) 519-524.
27. G. Weber, N. von Wieren, H. Hayen. *Rapid Comm. Mass Spectrom.* **20**(6) (2006) 973-980.
28. M.S. Bereman, L. Nyadong, F.M. Fernández. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **20** (2006) 3409-3411.
29. J.S. Sampson, A.M. Hawkridge, D.C. Muddiman, W.M. Keck. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **17**(12) (2006) 1712-1716.
30. R. Aebersol, D.R. Godlett. *Chem. Rev.* **101** (2001) 269-295.
31. (a) H.-W. Lahm, H. Langen. *Electrophoresis* **21** (2000) 2105. (b) K. Gavaert, J. Vandekerckhove. *Electrophoresis* **21** (2000) 1145. (c) M.Karas, U. Bahr. *J. Mass. Spectrom. Ion Proc.* **92** (1989) 231
32. A. Sowerby, W. Vine. *New Drugs* (5) (2003) 26-27.
33. R.L. Wong, I.J. Amster. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **17** (2007) 1681-1691. (b) J.S. Sampson, A.M. Hawkridge, D.C. Muddiman. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **17** (2007) 1712-1716.
34. B.-S. Lee, S. Krishnanchettiar, S.S. Lateef, S. Gupta. *Int. J. Mass Spectrom.* **260** (2007) 67-74.
35. F. Pingitore, Y. Tang, G.H. Kruppa, J.D. Keasling. *Anal. Chem.* **79** (6) (2007) 2483-2490.
36. J. Chartron, K.S. Carroll, C. Shiu, H. Gao, J.A. Leary, C.R. Bertozzi, S.D. Stout. *J. Mol. Biol.* **364** (2) (2006) 152-169.
37. Y.M.E. Fung, H. Liu, T.-W.D. Chan. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **17** (6) (2006) 757-771.
38. Y. Yu, M.D. Sweeney, O.M. Saad, J.A. Leary. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **17** (4) (2006) 524-535.
39. A. Kondalov, B. Lindner. *Eur. J. Mass Spectrom.* **11**(5) (2005) 535-546.
40. Y. Yu, C.E. Kirkup, N. Pi, L.A. Leary. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **15** (10) (2004) 1400-1407.
41. O.F. van den Brink, M.C. Duursma, J.J. Boon, R.M.A. Heeren. *Adv. Mol. Phys.* **15** (2001) 889-890.
42. O. Kooistra, G. Bedoux, L. Brecker, B. Lindner, P.S. Carballo, D. Haras, U. Zahringer. *Carbohyd. Res.* **338** (23) (2003) 2667-2677
43. S.P. Gaucher, J.A. Leary. Proc. 219th ACS National Meeting, San Francisco, CA, USA., March 26-30 (2000)
44. E. Damoc, N. Youhnovski, D. Crettaz, J.D. Tissot, M. Przybylski. *Proteomics* **3** (8) (2003) 1425-1433
45. C.L. Nilsson, H.J. Cooper, K. Hakansson, A.G. Marshall, Y. Ostberg, M. Lavrinovicha, S. Bergstrom. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **13** (4) (2002) 295-299
46. X. Tian, R. Cecal, J. McLaurin, M. Manea, R. Stefanecu, S. Grau, M. Harnasch, S. Amir, M. Ehrmann, P. St George-Hyslop, M. Kohlmann, M. Przybylski. *Eur. J. Mass Spectrom.* **11**(5) (2005) 547-555.
47. S.H.J. Bauer, M.F. Wiechers, K. Bruns, M. Przybylski, C.A.O. Stuemer. *Anal. Biochem.* **298** (1) (2001) 25-31
48. A.H. Franz, R. Liu, A. Song, K.S. Lam, C.B. Lebrilla. *J. Comb. Chem.* **5** (2) (2003) 125-137.
49. M. Wigger, J.R. Eyler, S.A. Benner, W. Li, A.G. Marshall. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **13** (10) (2002) 1162-1169.
50. D. Srzic, M. Rozman, I. Krizmanic, B. Zinic. *Rapid Comm. Mass Spectrom.* **17** (5) (2003) 377-382.
51. H.J. Cooper, M.A. Case, G.L. McLendon, A.G. Marshall. *J. Am. Chem. Soc.* **125** (18) (2003) 5331-5339.
52. M. Nousiainen, P. Vainiotalo, X. Feng, P.J. Derrick. *Eur. J. Mass Spectrom.* **7** (2001) 393-398.
53. M. Nousiainen, P. Vainiotalo, P.J. Derrick, H.J. Cooper, A. Hoxha, D. Fati, H.R. Trayer, D.G. Ward, I.P. Trayer. *Eur. J. Mass Spectrom.* **8** (6) (2002) 471-481.
54. S.S. Nair, C.L. Nilsson, M.R. Emmett, T.M. Shaub, K.H. Gowd, S.S. Thakur, K.S. Krishnan, P. Balaram, A.G. Marshall. *Anal. Chem.* **78** (23) (2006) 8082-8088.
55. M. Witt, J. Fuchser, G. Baykut. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **13** (4) (2002) 308-317.
56. M. Engeser, A. Rang, M. Ferrer, a. Gutierrez, H.T. Baytekin, C.A. Schalley. *Int. J. Mass. Spectrom.* **255-256** (2006) 185-194.
57. Y.K. Kryschenko, S.R. Seidel, D.C. Muddiman, A.I. Nepomuceno, P.J. Stang. *J. Am. Chem. Soc.* **125** (32) (2003) 9647-9652.
58. D.W. Johnson, K.N. Raymond. *Inorg. Chem.* **40** (20) (2001) 5157-5161.
59. A. Eichhoefer, O. Hampe, *Chem. Phys. Lett.* **423**(4-6) (2006) 476.
60. H. Kjosen, J. Vedde, E. Uggerud. *Eur. J. Mass Spectrom.* **8** (1) (2002) 35-39.
61. J.M. Nuutinen, M. Purmonen, J. Ratilainen, K. Rissanen, P. Vainiotalo. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **15** (15) (2001) 1374-1381.
62. R.E. Bossio, N.W. Hoffman, W. Norris, T.R. Cundari, A.G. Marshall. *Organometallics* **23** (1): 144-148.
63. S.P. Palii, D.E. Richardson, M.L. Hansen, B.B. Iversen, F.K. Larsen, L. Singerean, G.A. Timco, N.V. Gerbeleu, K.R. Jennings, J.R. Eyler. *Inorg. Chim. Acta* **319** (1,2) (2001) 23-42.
64. Ch.A. Schalley, B. Baytekin, M. Engese, T. Felder, A. Rang. *J. Phys. Org. Chem.* **19** (2006) 479-490.
65. H.B. Yang, A.M. Hawkridge, S.D. Huang, N. Das, S.D. Bunge, D.C. Muddiman, P.J. Stang. *J. Am. Chem. Soc.* **129**(7) (2007) 2120-2129.
66. T. Felder, Ch.A. Schalley, H. Fakharnabavi, O. Lukin. *Chem. A Eur. J.* **11**(19) (2005) 5625-5636.
67. J.W. Kriesel, S. Koenig, M.A. Freitas, A.G. Marshall, J.A. Leary, T.D. Tilley. *J. Am. Chem. Soc.* **120** (47) (1998) 12207-12215.
68. L.P. Tolic, G.A. Anderson, R.D. Smith, H.M. Brothers, R. Splinter, D.A. Tomalia. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **165/166** (1997) 405-418.

69. (a) S.R. Wilson, J. Perez, A. Pasternak. *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 1994 (b) A.O. Aliprantis, J.W. Canary. *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 6985
70. A. C. Hinderling, D.A. Plattner, P. Chen. *Angew. Chem. Int. Ed.* **36** (1997) 243. (b) C. Hinderling, D. Fleichtinger, D.A. Plattner, P. Chen. *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 10793. (c) J.A. Kenny, K. Versluis, A.J.R. Heck, T. Walsgrove, M. Wills. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (2000) 99. (d) P. Chen. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 2832-2847.
71. (a) J.C. Traeger. *Int. J. Mass Spectrom.* **200** (2001) 387-401.
72. F.J. Cox, K. Qian, A.O. Patil, M.V. Johnston. *Macromolecules* **36** (22) (2003) 8544-8550
73. O. Laine, T. Laitinen, P. Vainiotalo. *Anal. Chem.* **74** (16) (2002) 4250-4258
74. E.R.E. van der Hage, M.C. Duursma, R.M.A. Heeren, J.J. Boon, M.W.F. Nielen, A.J.M. Weber, C.G. de Koster, N.K. de Vries. *Macromolecules* **30** (15) (1997) 4302-4309
75. G.J. van Rooij, M.C. Duursma, C.G. de Koster, R.M.A. Heeren, M.A. Ron, J. Jaap, P.J.W. Schuyl, E.R.E. van der Hage, R.E. Erik. *Anal. Chem.* **70** (5) (1998) 843-850
76. (a) M. Dey, J.A. Castoro, C.L. Wilkius. *Anal. Chem.* **67** (1995) 1575. (b) P.B. O'Connor, M.C. Duurusma, J.J. Boon, R.M. A. Heeren, G.J. van Rooij. *Anal. Chem.* **69** (1997).
77. A.C.G. de Koster, M.C. Duursma, G.J. van Rooij, R.M.A. Heeren, J.J. Boon. *Rapid Comm. Mass Spectrom.* **9** (1995) 957. (b) C.G. de Koster, M.C. Duursma, J.J. Boon, R.M.A. Heeren. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **11** (2000) 536. (c) C.G. de Koster, M.C. Duursma, G.J. van Rooij, R.M.A. Heeren, J.J. Boon. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **7** (1996) 449
78. S.D.-H. Shi, C.L. Hendrickson, A.G. Marshall, W.J. Simonsick, Jr., D.J. Aaserud. *Anal. Chem.* **70** (1998) 3220. (b) G.J. van Rooij, M.C. Duursma, C.G. de Koster, R.M.A.
- Heeren, J.J. Boon, P.J.W. Schuyl, E.R.E. van der Hage. *Anal. Chem.* **70** (1998) 843
79. J.H. Scrivens, A.T. Jackson. *Int. J. Mass Spectrom.* **200** (2001) 261-276.
80. T.A. Alomary, T. Solouki, H.H. Paterson, C.S. Cronan. *Env. Sci. Tech.* **34** (13) (2000) 2830-2838
81. T.L. Brown, J.A. Rice. *Anal. Chem.* **72** (2) (2000) 384-390.
82. J. Bryant, T.J. Manning, D. Gibson, A.G. Marshall, R.P. Rogers. 58th Southeast Regional Meeting of the American Chemical Society, Augusta, GA, USA. November 1-4 (2006).
83. H. Cooper, A.G. Marshall. *J. Agr. Food Chem.* **49** (12) (2001) 5710-5718.
84. S.K. Panda, W. Schrader, A. al-Hajji, J.T. Anderson. *Energy & Fuels*
85. M.J. Teravainen, J.M.H. Pakarinen, K. Wickstrom, P. Vainiotalo. *Energy & Fuels* **21** (1) (2007) 266-273.
86. J. Fu, G.C. Klein, D.F. Smith, S. Kim, R.P. Rodegers, C.L. Hendrickson, A.G. Marshall. *Energy & Fuels* **20** (3) (2006) 1235-1241.
87. R.P. Rodgers, G.C. Klein, V. Nowlan, A.G. Marshall. *Preprints Symposia ACS- USA, Division of Fuel Chemistry* **48** (2) (2003) 574-575
88. C.A. Hughey, R.P. Rodgers, A.G. Marshall. *Org. Geochem.* **33** (7) (2002) 743-759.
89. Ch.A. Hughley, S.A. Galasso, J.E. Zumberge. *Fuel* **86** (5-6) (2007) 758-768.
90. H. Yabuta. Tokyo Metrop. Univ. Kagaku to Kogyo (Tokyo, Japan) (2003), 56(5), 586.
91. R.P. Rodgers, C.L. Hendrickson, M.R. Emmett, A.G. Marshall, M. Greaney, K. Qian. *Can. J. Chem.* **79** (5/6) (2001) 546-551.

Obtención de Óxido de Silicio por el Método Sol Gel

Noé Morales^a, Juan Montes de Oca^b, Junior Ñiquen^c, Hugo Alarcón^d

Laboratorio de Películas Delgadas, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería

^a*havieru@gmail.com*, ^b*turok4007b@yahoo.es*, ^c*juniiken20@hotmail.com*, ^d*halarcon@uni.edu.pe*

Recibido el 21 de agosto del 2008; aceptado el 30 de setiembre del 2008

En el presente trabajo se presenta la síntesis de geles y partículas de SiO₂ por el método sol gel, a partir del Tetraetoxisilano (TEOS), con etanol y agua, catalizado en medio ácido y medio básico, obteniéndose a pH básico el gel más opaco y consistente, lo que no ocurrió en medio ácido. Así mismo se estudió el valor del tiempo de gelación, con variación del pH y relación H₂O/TEOS (r), encontrándose para ambas curvas un valor mínimo el cual corresponde a pH = 4 (catálisis acida) y pH = 10 (catálisis básica); y un valor de r = 6 (para ambas catálisis). Los sólidos obtenidos en ambos casos muestran picos en posiciones similares en los espectros infrarrojos (IR).

Palabras claves: Partículas de SiO₂, método de sol gel.

This work presents the synthesis of gels and particles of SiO₂ by the sol-gel method, these are obtained using Tetraetoxisilano (TEOS), ethanol and water; this process is catalyzed by acid and basic media, to pH basic the gel is more opaque and consistent than to pH acid. Likewise we studied the values of gelation time for different pH and those are relationship with H₂O/TEOS (r), we found a least at both curves which corresponds to pH = 4 (acid catalysis) and pH = 10 (basic catalysis); and a value of r = 6 (for both catalysis). The solid obtained in both cases shown similar peaks in the infrared spectra (IR).

Keywords: Particles of SiO₂, sol-gel method.

1. Introducción

En un proceso sol gel, los precursores a través de reacciones de hidrólisis y condensación se conectan unos con otros para formar el sol. Dependiendo de las condiciones de la reacción, el sol obtenido puede ser de naturaleza polimérica o particulada (ver Fig. 1).

El proceso sol gel puede ser llevado a cabo usando como solvente el agua (método acuoso), o alcoholes (método no acuoso). En el método acuoso el reactivo de partida es una sal (M_mX_n) que contiene al metal de interés, el cual al ser disuelto en agua, se dispersa en iones. Por incremento del pH¹ los acuos ligandos (M-OH₂), productos de la solvatación del metal en agua son convertidos en hidroxilo ligandos (M-OH o M-(OH)-M) y oxo ligandos (M=O o M-O-M). Precipitados, soles estables o geles, son obtenidos por modificación de la concentración, pH o temperatura de la solución.

Es posible modificar el tamaño, estructura y propiedades del óxido obtenido^{3,3} modificando el pH, los precursores, el solvente, etc. de la solución. Los materiales obtenidos por el método sol gel tienen diversos usos en óptica, electrónica, como sensores, catalizadores, etc.

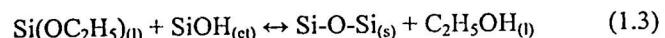
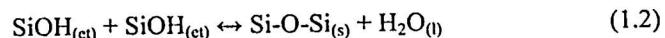
En el presente trabajo se obtuvieron partículas de óxido de silicio por el método sol gel, este método es usado para obtener óxidos de diferentes metales y no metales a baja temperatura, en comparación con los métodos clásicos que consumen mucha energía, debido a las altas temperaturas de síntesis. En el caso de la preparación de soles de sílice, el precursor más común empleado es el tetraetoxisilano

(TEOS), cuyas reacciones de hidrólisis y condensación son las siguientes²:

a) Hidrólisis



b) Condensación



El progreso de la reacción de condensación da lugar finalmente a la formación de un gel, que consiste en este caso de una red de enlaces Si-O-Si interconectada en tres dimensiones. Los geles de sílice son obtenidos, tanto en medio ácido como en medio básico³.

El óxido de silicio actualmente tiene una gran cantidad de aplicaciones, las dispersiones coloidales de sílice se puede combinar con pigmentos, colorantes orgánicos, partículas metálicas y una gran cantidad de compuestos químicos, antes que gelifique. Actualmente se ha logrado encapsular células con óxido de silicio a través de un proceso llamado Biosil⁴, que es una variación del método sol gel.

Es posible también obtener nanopartículas de sílice usando el método propuesto por stöber⁵ en 1968, o el método

² Brinker, C. Jeffrey "Sol – Gel Science" Academic Press, Inc. United States of America. 1990.

³ Pierre, Alain C. "Introduction to Sol-Gel Processing". Kluwer Academic Publishers. United States of America: 1998.

⁴ Carturan, Giovanna Encapsulation of functional cells by sol-gel silica: actual progress and perspectives for cell therapy. 2004

⁵ Stöber W and Fink A J. Colloid and Interface Science 26 62. 1968.

¹ Cotton, Albert. "Química Inorgánica Avanzada". Cuarta edición. Limusa. 1990.

seguido por Kaifeng Yu⁶ 2005 para la obtención de nanocubos de sílice utilizando ácido tartárico.

1.1. Sol Gel Método no Acuoso

Los alcóxidos tienen la fórmula química $M(OR)_n$, resultado de la reacción directa de un metal y con alcohol ROH , en este caso el agua es un reactante. Según el método no se introducen sales en el medio y el solvente puede ser eliminado fácilmente por calentamiento, formándose monómeros u oligómeros en solución.

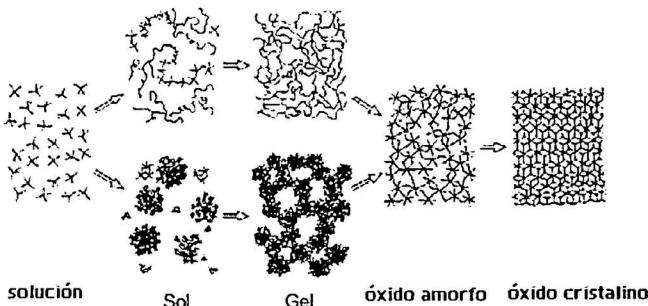


Figura 1. Esquema general del proceso sol gel

La desventaja de usar los alcóxidos metálicos como precursores es que son sensibles a la humedad, calor, luz y requieren alto control de las condiciones de síntesis². La síntesis es rápida y sencilla, la ruta depende principalmente de la electronegatividad del metal o semimetal.

El carácter iónico del enlace $M-O$, depende del tamaño y electronegatividad de M , siendo el más covalente $Si-O$.

El proceso se da en las mismas etapas que para el método acuoso; el proceso de hidrólisis⁷ depende de:

- La naturaleza del grupo alcóxido.
- La naturaleza del solvente.
- La concentración de cada especie en el solvente.
- La relación molar del agua y el alcóxido $r = [H_2O]/[alk]$
- La temperatura

Por ejemplo en el proceso de condensación para del alcóxido de silicio procede con eliminación de una molécula de agua (reacción 1.2) o alcohol (reacción 1.3).

2. Parte Experimental

Se usaron los siguientes reactivos tetraetoxisilano (FLUKA pureza $\geq 98\%$), H_2O ultrapura de $18M\Omega^{-1}$, etanol absoluto (SCHARLAV Multisolvent HPLC grade ACS ISO UV-VIS), ácido clorhídrico fumante 37% MERCK,

⁶ Kaifeng Yu et al. Materials Letters Synthesis of silica nanocubes by sol-gel method 59 4013 – 4015, 2005.

⁷ Ille, Ralph K. "The Chemistry of Silica". John Wiley & Sons, Inc. United States of America: 1979.

hidróxido de amonio 28 – 30% (J.T.BAKER Reagent Grade).

Para determinar el tiempo de gelación vs pH se procedió de la siguiente manera:

Se agregó sobre el TEOS, etanol y agua en proporción 1:2:4, ajustando el pH con ayuda de soluciones diluidas de ácido y basen, controlando de esta forma el tiempo de gelación.

Luego se graficó el tiempo de gelación vs la relación molar $[H_2O/TEOS] (r)$. Agregando al TEOS, etanol 1:2 y una cantidad suficiente de agua para llegar al valor de r deseado, ajustando el pH a 3.5 con ayuda de las soluciones diluidas de ácido y base.

El secado del gel, se realizó a diferentes temperaturas: 100, 300, 600 y 900°C para catálisis ácida y 300, 600 y 900°C para catálisis básica; en todos los casos el tiempo de sinterización fue de 3 horas, con una rampa de 2°C por minuto.

3. Resultados y Discusiones

3.1. Catálisis Ácida

3.1.1. Tiempo de Gelación vs pH

En la Fig.2 se muestra la relación pH- tiempo de gelación, en la que se observa un máximo a $pH \approx 2$ y un mínimo a $pH \approx 4$. Se preparó una serie de 10 tubos de ensayo conteniendo Etanol:TEOS:Agua 2:1:4 desde $pH = 0.5$ a 6.

La disminución del t_{gel} a pH bajos ($pH < 2$) se debe al aumento de la velocidad de hidrólisis², el aumento de la velocidad de hidrólisis con cantidades estequiométricas de agua ($r=4$), hace que esta reacción sea casi completa, produciendo una gran cantidad de monómeros de ácido monosilílico ($Si(OH)_4$) y alcohol según la reacción 1.1, el alcohol producido en esta reacción permite la rápida homogenización de la solución. Debido a la gran cantidad de monómeros disponibles el crecimiento del polímero ocurre primero entre reacciones monómero-monómero y posteriormente entre monómero-cluster², formando de esta manera la macromolécula gigante (el gel).

Debido a esto también se obtienen geles bastante ligeros y poco compactos, ya que la velocidad de redissolución es bastante baja por lo que la reacción de condensación es casi irreversible.

A $pH > 2$ el tiempo de gelación disminuye, esto es debido al aumento de la velocidad de condensación (reacciones 1.2 y 1.3), además la velocidad de hidrólisis es pequeña, por lo tanto no producirá suficiente alcohol como subproducto de la hidrólisis para permitir la homogenización de la solución. La condensación ocurrirá entre especies no hidrolizadas totalmente $Si(OH)_xOR_{4-x}$. Posteriormente se realizó el secado del gel a temperaturas de 100, 300, 600 y 900°C caracterizándose estas muestras por espectroscopía IR.

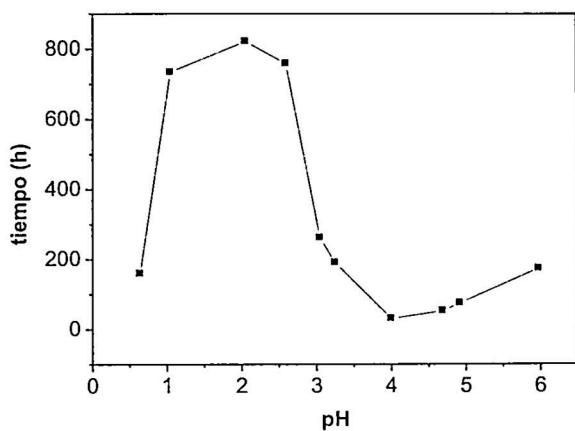


Figura 2. Tiempo de gelación vs pH, usando catálisis ácida
Etanol:TEOS:Agua 2:1:4

En la Fig.3 se aprecia el espectro IR de las muestras obtenidas a diferentes pH y secadas a una temperatura de 100°C, no se observa ninguna variación importante del óxido obtenido, se adjudican los picos y bandas^{8,9} a los siguientes modos vibracionales:

SiOH: $\nu \sim 952$ y $2600 - 3790\text{cm}^{-1}$,

H₂O: $\nu \sim 1628\text{cm}^{-1}$

SiO₂: $\nu \sim 467, 800$ y $1070 - 1200\text{cm}^{-1}$

El pico que se observa alrededor de 2300cm^{-1} corresponde al CO₂ del medio. La banda ancha de $\nu = 2600 - 3790\text{cm}^{-1}$ pertenece a grupos de silanol Si-OH que aun puede contener el óxido, el pico de $\nu = 1628\text{cm}^{-1}$ que se tiene en todos los espectros, es debido a la presencia de agua en la estructura del sólido, la cual puede estar enlazada a un grupo Si-O mediante un puente de hidrógeno.

Al aumentar la temperatura se observa la disminución de esta banda hasta su desaparición (Fig.4). Las bandas de $\nu = 467, 800$ y $1070 - 1200\text{cm}^{-1}$ corresponden a vibraciones de balanceo, flexión y estiramiento respectivamente del SiO₂¹⁰ aumentan su intensidad al aumentar la temperatura, debido a la formación de enlaces O-Si-O a partir de Si-OH. El pico a $\nu = 952\text{cm}^{-1}$ corresponde a la vibración de un silanol, es debido a esto que al aumentar la temperatura su intensidad disminuye.

Al eliminar el agua es decir al hacer el tratamiento térmico, se induce a la condensación entre silanoles adyacentes que pueden dar silanoles aislados o geminales. El pico casi imperceptible de $\nu = 3634\text{cm}^{-1}$ corresponde a silanoles geminales o aislados Fig. 5.

Luego del tratamiento térmico al gel desde 100°C hasta 900°C, se observa como las bandas de agua disminuyen al aumentar la temperatura, y su completa desaparición a T= 900°C, se aprecia el crecimiento de los picos de $\nu = 445$ y 794cm^{-1} y la disminución del pico a $\nu = 940\text{cm}^{-1}$, el cual correspondía a un grupo silanol, también se aprecia la completa desaparición de la banda correspondiente al grupo SiOH ($\nu = 2500 - 3800\text{cm}^{-1}$), es decir que conforme aumentamos la temperatura eliminamos el agua y el solvente que pudieron quedar atrapados dentro del óxido o estar unidos mediante un enlace simple, así mismo promovemos la condensación entre grupos silanol adyacentes, observándose las siguientes vibraciones:

SiOH: $\nu \sim 940, 2500 - 3800\text{cm}^{-1}$,

H₂O: $\nu \sim 1640\text{cm}^{-1}$

SiO₂: $\nu \sim 445, 794, 1065 - 1200$

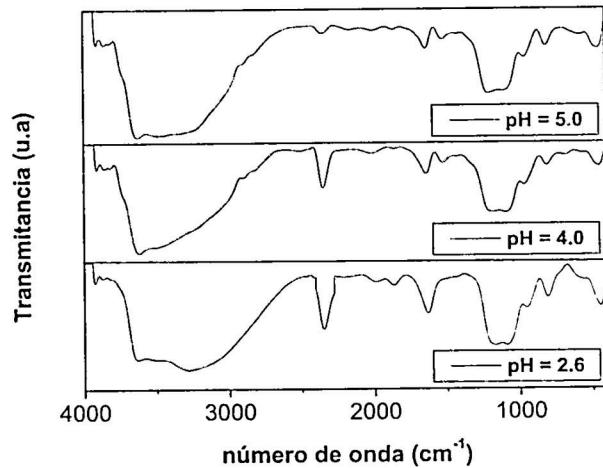


Figura 3. Espectro IR de las muestras obtenidas a diferentes pH y secadas a 100 °C durante 3 horas

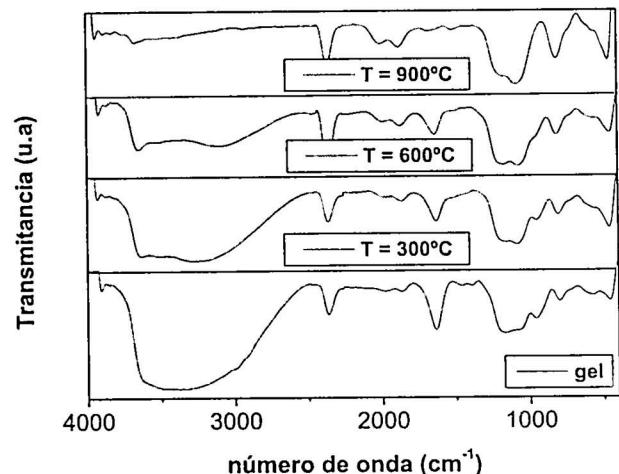


Figura 4. Espectros IR de las muestra obtenida a $r = 4$, y tratada a diferentes temperaturas por 3 horas.

⁸ Plinio Innocenzi Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview, 2002.

⁹ Plinio Innocenzi et al Highly ordered self-assembled mesostructured membranes: Porous structure and pore surface coverage, 2007.

¹⁰ Mapeo de sílice xerogel usando IR

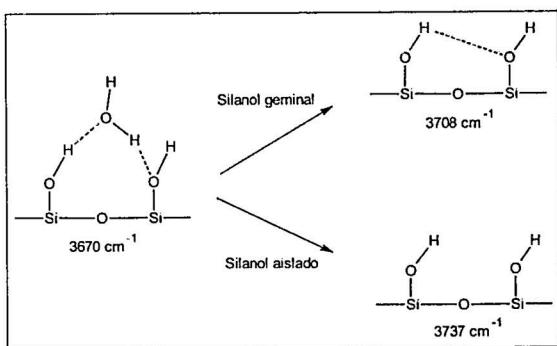


Figura 5. Formación de un silanol geminal y silanol aislado.

3.1.2. Tiempo de Gelación vs r

Se preparó una serie de 10 tubos con valores de r entre 1 y 10 todos a $pH \approx 3.5$ y relación Etanol: TEOS 2:1. Se obtiene para cada valor de r un valor distinto de t_{gel} . En la Fig.6 se muestra los resultados obtenidos de la variación del tiempo de gelación con el cambio de r .

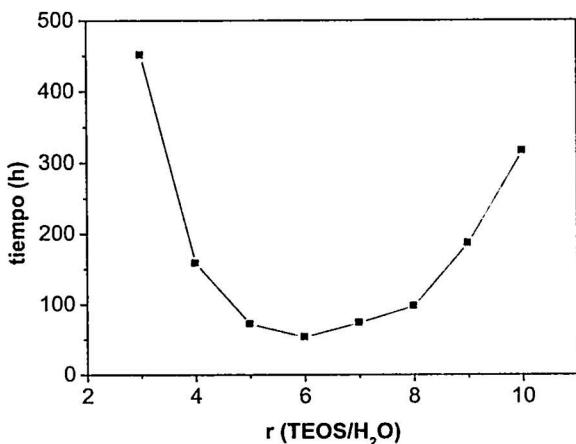


Figura 6. Variación del tiempo de gelación vs la relación molar $H_2O/TEOS$ (r) a $pH \approx 3.5$.

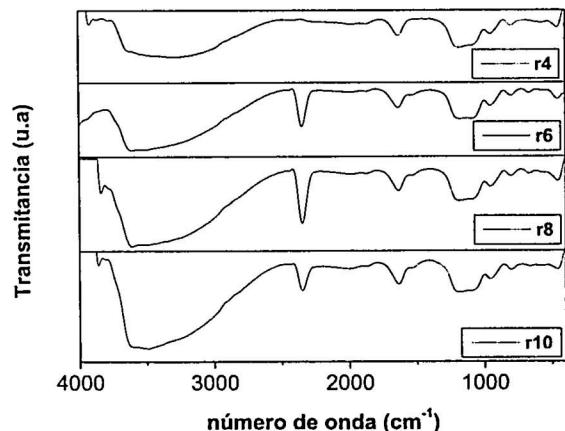


Figura 7. Espectro IR de las muestras obtenidas a $pH \approx 3.5$ y diferentes valores de r .

Se observa un máximo en la velocidad de gelación o lo que es lo mismo un mínimo en el tiempo de gelación, que ocurre a un valor de $r = 6$, a $r > 6$ el tiempo de gelación aumenta, se debe al exceso de agua, que provoca una inmiscibilidad entre el TEOS y la fase acuosa (alcohol + agua + catalizador), no siendo suficiente el alcohol agregado para su homogenización, debido a esto la reacción se hace más lenta, mientras que a altos valores de r provocan la hidrólisis de los enlaces siloxano aumentando el t_{gel} . A $r < 6$ la poca cantidad de agua añadida no es suficiente para completar el proceso de hidrólisis, por lo que la reacción se hace más lenta, el agua producida por la condensación ayuda a que la reacción pueda llevarse a cabo.

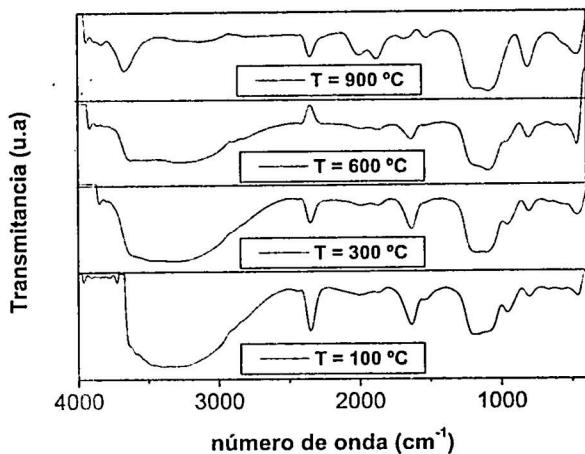


Figura 8. Espectro IR de la muestra obtenida a $r = 10$ y $pH \approx 3.5$

Los espectros IR obtenidos de las muestras (Fig.7) son muy parecidos en los picos correspondientes al H_2O y vibraciones del SiO_2 , observándose como al ir incrementando el valor de “ r ” aumenta también la intensidad de la banda del silanol ($SiOH$), debido a la inmiscibilidad entre el alcóxido y la solución acuosa. Los picos que aparecen son los mismos que los que se observaron para la Fig.3.

$SiOH$: $\nu \sim 942$ y $2500 - 3800\text{cm}^{-1}$

H_2O : $\nu \sim 1643\text{cm}^{-1}$

SiO_2 : $\nu \sim 463, 780$ y $1070 - 1340\text{cm}^{-1}$

Al hacer el tratamiento térmico a las muestras (Fig.8), se observa un notable crecimiento de los picos de $\nu = 463, 780$ y $1070 - 1340\text{cm}^{-1}$ correspondientes a vibraciones del SiO_2 y una notable disminución del pico a $\nu = 942$ y 1643cm^{-1} correspondiente a $SiOH$ y H_2O respectivamente, lo cual confirma que al realizar el tratamiento térmico, promovemos la condensación de los grupos silanol vecinales, pero el pico a $\nu = 3660\text{cm}^{-1}$ indica que aun en la estructura existen silanoles presentes, esto es debido al alto valor de “ r ” utilizado.

SiOH : $\nu \sim 942, 2500 - 3800$ y 3663cm^{-1}

H_2O : $\nu \sim 1643\text{cm}^{-1}$

SiO_2 : $\nu \sim 463, 780$ y $1070 - 1340\text{cm}^{-1}$

3.1.3. Secado del Gel

Se realizó las medidas de pérdida de peso durante el tratamiento térmico (Fig.9).

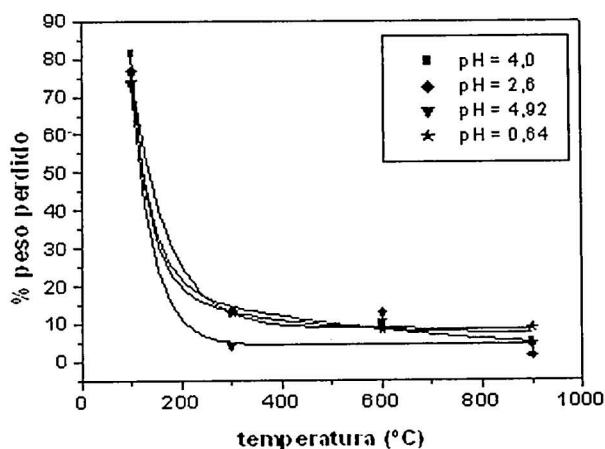


Figura 9. Variación del peso del óxido, obtenido a $r = 4$, con aumento de la temperatura.

Se observa que a $T=100^\circ\text{C}$ se produce la mayor pérdida de peso, las temperaturas posteriores no provocan cambios realmente apreciables en el peso del óxido, esto también se observa en las Fig.4 y 8 donde hay una gran disminución de los picos del agua, además la banda que aparece a $\nu=2500 - 3800\text{cm}^{-1}$ desaparece a $T=900^\circ\text{C}$ lo cual nos indica que esta banda correspondería a grupos Si-OH y que a 900°C su eliminación se debe a una reacción de condensación con otros grupos Si-OH cercanos. El gel obtenido mediante catálisis ácida es bastante transparente, el porcentaje de transmitancia es de un 25%, que es debido a la naturaleza polimérica del gel obtenido.

3.2. Catálisis Básica

3.2.1. Tiempo de Gelación vs pH

Se preparó una serie de 10 tubos de ensayo variando el pH desde 6 a 10 con una relación molar de Etanol: TEOS:H₂O 2:1:4. Como se observa en la Fig.10 a pH mayores que 10 no se obtuvieron geles, sino partículas, esto porque las partículas que se forman después de alcanzar un tamaño crítico, son estables a la gelación por efectos de repulsión.

A pH=10 la velocidad de hidrólisis aumenta², igual que la condensación y la redissolución, es decir se forman polímeros los cuales a su vez se redissuelven para formar otros, llegando a estructuras más compactas, es debido a esto que los geles obtenidos son más densos y compactos, y más resistentes al exponerlos al medio ambiente. La unión para formar el gel

es de tipo cluster-cluster porque la redissolución ocurre preferentemente en las ramificaciones, el crecimiento ocurre principalmente entre monómero-cluster.

A pH<10 la condensación ocurre principalmente entre especies no hidrolizadas totalmente debido a la disminución de la velocidad de hidrólisis². El gel es de naturaleza particulada (en vez de polimérica como lo es en pH ácidos), por lo que ocurre dispersión de la luz y el gel se ve opaco.

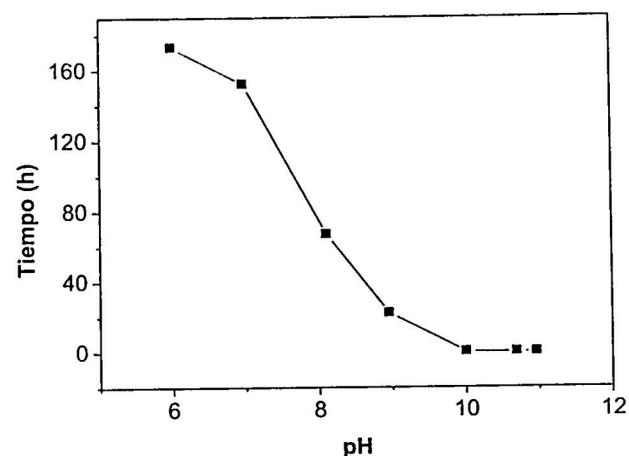


Figura 10. Variación del tiempo de gelación con el aumento del pH a $r = 4$.

3.2.2. Tiempo de Gelación vs r

Se preparó una serie de 10 tubos de ensayo, variando la cantidad de agua añadida para la reacción, todas las muestras fueron llevadas a un mismo pH y a una relación molar de Etanol:TEOS 2:1 (Fig.11)

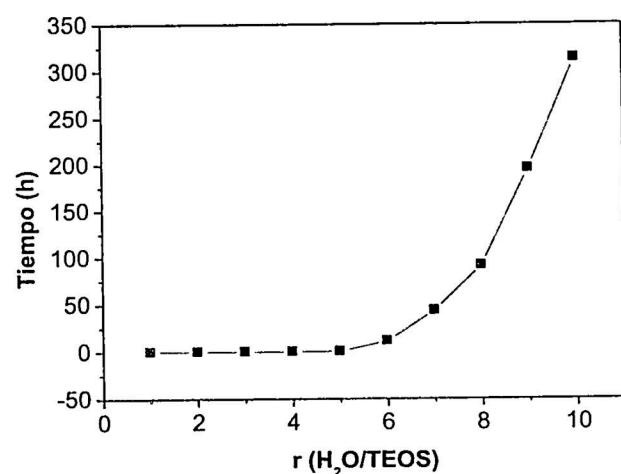


Figura 11. Variación del tiempo de gelación con el aumento de r , obtenidos a $\text{pH} \approx 10$

Solo se obtuvieron geles para valores de $r > 5$, para $r < 6$ se obtuvieron precipitados blancos de óxido de silicio esto es debido a que la hidrólisis no es completa por lo que la condensación ocurre entre grupos silanos y siloxanos, los

cuales debido a la redisolución los enlaces siloxano (Si-O-Si) se rompen quedando solo moléculas de bajo peso molecular los cuales se repelen, debido a este efecto se genera un sólido de naturaleza particulada².

Las muestras fueron secadas a una $T = 100^{\circ}\text{C}$ y obteniéndose su espectro IR (Fig.12), los picos encontrados son:

SiOH : $\nu \sim 949, 2900 - 3800$ y 3660cm^{-1}

H_2O : $\nu \sim 1534$ y 1663cm^{-1}

SiO_2 : $\nu \sim 478, 803$ y $1020 - 1350\text{cm}^{-1}$

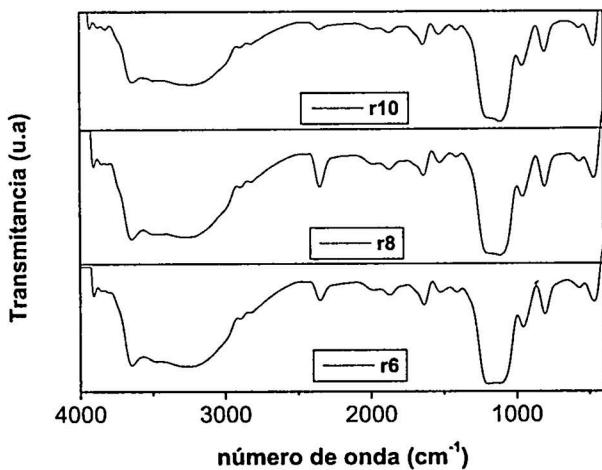


Figura 12. Espectro IR de las muestras obtenidas a $\text{pH} \approx 10$ y secadas a 100°C .

Haciendo el tratamiento térmico a $T=100^{\circ}\text{C}$ para diferentes r , se obtiene el mismo tamaño de los picos en los espectros IR, no se encontró una gran diferencia entre los óxidos obtenidos, excepto para $r = 10$ que muestra una banda de silanol pequeña, (Fig.12).

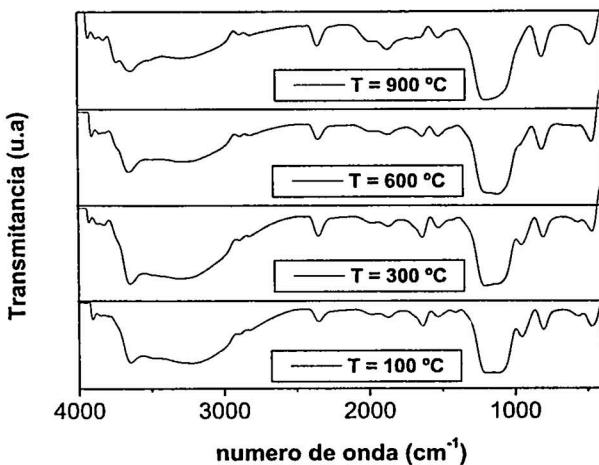


Figura 13. Espectro IR de la muestra obtenida a $\text{pH} \approx 10$ y $r = 6$, secada a diferentes temperaturas durante 3 horas.

Al hacer el tratamiento térmico a diferentes temperaturas, se observa como desaparecen los picos de agua y silanol, mientras que los del óxido crecen (Fig.13):

SiOH : $\nu \sim 949, 2900 - 3800$ y 3655cm^{-1}

H_2O : $\nu \sim 1501$ y 1647cm^{-1}

SiO_2 : $\nu \sim 478, 803$ y $1020 - 1350\text{cm}^{-1}$

Es decir ocurre exactamente lo mismo que en catálisis ácida, al hacer el tratamiento térmico eliminamos el solvente y promovemos la condensación entre grupos silanol adyacentes.

Por medio de una catálisis básica se logró obtener xerogeles, atribuida a una mayor resistencia del gel obtenido, que como se explicó se debe a las reacciones de disolución, condensación e hidrólisis combinadas. Además los geles obtenidos son más opacos, el porcentaje de transmitancia es del 2%, también es posible obtener xerogeles en medio ácido pero el proceso de secado del gel requiere un mayor tiempo.

3.2.3. Secado del Gel

Se realizó el tratamiento térmico a los geles obtenidos en medio básico a diferentes temperaturas (Fig.14).

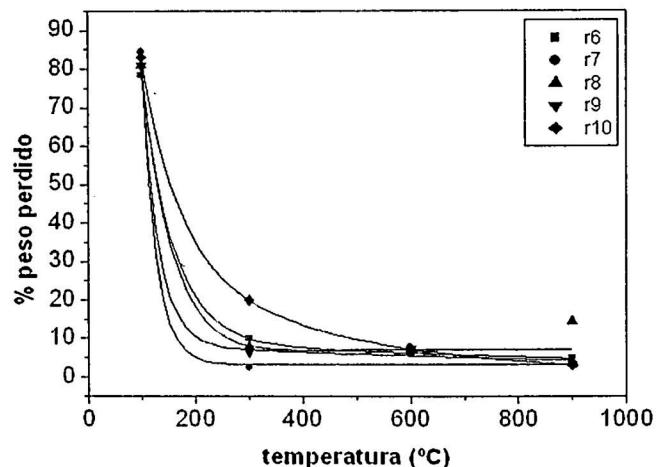


Figura 14. Variación del peso del óxido obtenido a $\text{pH} \approx 10$, con aumento de la temperatura

Al igual que en catálisis ácida se observa que la mayor pérdida de peso ocurre a 100°C , lo cual está relacionado con la pérdida del solvente.

La poca pérdida de peso a mayores temperaturas se debe a que casi no se elimina solvente si no más bien se produce un reacomodo de enlaces, formando mayor cantidad de enlaces siloxano Si-O-Si.

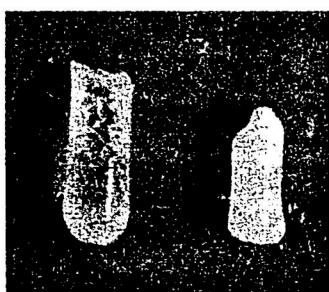


Figura 15. Izquierda: Gel obtenido mediante catálisis ácida. Derecha: Gel obtenido mediante catálisis básica.

tanto en catálisis acida ($\text{pH} = 4$), como en catálisis básica ($\text{pH}=10$).

Al aumentar la concentración del agua, se produce la inmiscibilidad de las soluciones, pero se logran obtener geles, estructuralmente iguales. En catálisis básica no se obtienen geles a $r < 6$.

Con el tratamiento térmico se elimina el solvente atrapado dentro del gel, además se promueve la condensación entre grupos silanol adyacentes.

Los sólidos obtenidos por ambas catálisis muestran los mismos picos IR.

4. Conclusiones

Los geles obtenidos mediante catálisis básica son más opacos y más resistentes al medio ambiente (Fig. 15). Así mismo permiten la fácil obtención de xerogeles.

No se obtuvieron diferencias estructurales en los geles a diferentes pH. Existe un mínimo para la formación del gel

Agradecimientos

Los autores del presente trabajo desean dar su agradecimiento a: International Science Programm (ISP) por todo el apoyo económico para la realización del proyecto. Al laboratorio 33 Química Física; Facultad de Ciencias – UNI por la infraestructura brindada para algunos ensayos experimentales.

1. Cotton, Albert. "Química Inorgánica Avanzada". Cuarta edición. Limusa. 1990.
2. Brinker, C. Jeffrey "Sol – Gel Science" Academic Press, Inc. United States of America. 1990.
3. Pierre, Alain C. "Introduction to Sol-Gel Procesing". Kluwer Academic Publishers. United States of America: 1998.
4. Carturan, Giovanna Encapsulation of functional cells by sol-gel silica: actual progress and perspectives for cell therapy. 2004
5. Stöber W and Fink A J. Colloid and Interface Science 26 62. 1968.
6. Kaifeng Yu et al. Materials Letters Synthesis of silica nanocubes by sol-gel method 59 4013 – 4015; 2005.
7. Iler, Ralph K. "The Chemistry of Silica". John Wiley & Sons, Inc. United States of America: 1979.
8. Plinio Innocenzi Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview, 2002.
9. Plinio Innocenzi et al Highly ordered self-assembled mesostructured membranes: Porous structure and pore surface coverage, 2007.
10. Mapeo de sílice xerogel usando IR

Síntesis y Caracterización de Partículas de óxido de Cobre (II) por medio de la Alcalinización de la Urea: Una nueva variante del proceso Sol Gel

J. Ñiquen^a, R. A Rimachi^b, N.J. Morales^c, J.M. Montes de Oca^d, H. Alarcón^e

Laboratorio de Películas Delgadas, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería

^ajuniken20@hotmail.com, ^chavieru@gmail.com, ^dturok4007b@yahoo.es, ^ehalarcon@uni.edu.pe

Recibido el 05 de agosto del 2008; aceptado el 08 de setiembre del 2008

En el presente trabajo se estudia la preparación de CuO usando una variante del proceso sol-gel, el cual esta basado en la hidrólisis forzada de soluciones acuosas de diferentes sales de cobre (II) hasta la obtención de partículas de CuO. La hidrólisis de dichas soluciones de cobre se consigue por alcalinización homogénea debido a la descomposición de la urea a temperaturas de 80 y 100 °C, la cual permite obtener partículas de 5 micras en solución acuosa, dependiendo de las condiciones de síntesis iniciales. En este trabajo se estudia parámetros tales como concentración de los reactivos (sales de cobre y urea), pH de la solución controlado por la concentración de la urea, temperatura, efecto del anión, y estabilización de partículas por adición del surfactante PVA (Poli vinil Alcohol), con los cuales se logró obtener partículas de CuO del tamaño de 5 micras aproximadamente. Dichas partículas fueron estudiadas por las técnicas de Espectrofotometría Visible para comprobar la estabilidad de las partículas, Espectroscopía Infrarroja (FTIR) para descartar la formación del Cu₂O y la formación de las partículas de CuO y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), para conocer el tamaño y la forma de las partículas.

Palabras claves: Modelo de la Carga Parcial, Sol gel, Alcalinización homogénea.

In this paper we study a variant of the sol-gel process, which is based on the hydrolysis forced from aqueous solutions of various salts of copper (II) to obtain particles of CuO. Hydrolysis of these solutions is achieved by copper homogeneous alkalinization due to the decomposition of urea at temperatures of 80 °C and 100° C makes it possible to obtain different particles depending on the initial conditions of synthesis. In this paper we study parameters such as concentration of the reagents (copper salts and urea), pH of the solution controlled by the concentration of urea, temperature, anion effect, and stabilization of particles by the addition of a surfactant. With which was obtained CuO particles of the size about 5 microns. These particles were studied by different techniques visible spectrophotometry, Infrared spectroscopy, Transmission Electronic Microscopy.

Keywords: Model Charge Partial, Sol gel, homogeneous Alkalization.

1. Introducción

El estudio de las partículas de óxido de cobre, y especialmente las de tamaño nanométricos han cobrado gran interés debido a sus muchas aplicaciones en el campo de la ciencia y la tecnología, por ejemplo como catalizadores por ejemplo en reacciones de hidrogenación tales como la síntesis de metanol[10]. Existen varios métodos convencionales para la preparación de polvos de óxido de cobre que incluye la descomposición térmica de sales de cobre, síntesis alcotérmica, precipitación, entre otros. Es así que se han desarrollado métodos de síntesis que apuntan a la obtención de partículas de CuO.

Candal [1] reportó la síntesis de diferentes partículas de cobre (sales básicas y óxidos) a partir de sales de nitrato de cobre por alcalinización de la urea a 80°C. McFayden y Matijevic [2] realizó la síntesis de partículas de óxido de cobre de diferentes sales por adición de NaOH y hace estudio del efecto de otros aniones presentes en el seno de la solución. Otros trabajos están enfocados a la síntesis de nanopartículas de óxido de cobre, Hong [3] reportó la preparación de nanopartículas de óxido de cobre por una ruta alcotérmica. Kumar et al [4] desarrolló un nuevo método sonoquímico para la preparación de nanopartículas de CuO en solventes orgánico. Junwu Zhu [5] utilizó el método de precipitación para preparar nanopartículas de CuO. En este trabajo se presenta los primeros ensayos para la síntesis de partículas de CuO por el proceso sol gel por hidrólisis

forzada de soluciones acuosas (alcalinización homogénea por descomposición de la urea), así como el estudio de los parámetros de control del tamaño y dispersión del tamaño de partícula (pH, concentración de las sales, tipo de sales, tipo de surfactante, temperatura, etc.)

2. Experimental

Materiales

Se prepararon soluciones patrón de Nitrato de cobre (Riedel de Haen, 99.9%), Sulfato de cobre (Riedel de Haen, 99.9 %), y Acetato de cobre (Merck, 99.9 %) 0.025 M, urea (Merck, 99.9 %) 2M, con agua bidestilada. Los materiales a usados fueron lavados químicamente para evitar la presencia de residuos orgánicos, iones indeseados y partículas sólidas que puedan estar presentes.

Preparación de muestras

Formación de la fase sólida

La formación de las partículas de óxido de cobre se fundamenta en la siguiente reacción:



A partir de las soluciones patrón de tres sales de cobre se preparó soluciones de cobre 4×10^{-3} M y Urea 0.1 M en diferentes recipientes, y se colocaron en un termostato previamente calentado a 80 °C. Se fue tomando alícuotas cada cierto tiempo conforme avanzaba la reacción, cada alícuota tomada fue colocada en un baño de hielo por un espacio de 20 minutos para detener la reacción de hidrolisis. De estos soles preparados se tomaron alícuotas y se almacenó en otros recipientes para su caracterización por UV-Visible (PERKIN ELMER- LAMBA 10), la solución restante fue centrifugada entre 30 minutos a 1 hora. Luego fue separada una porción de solución libre de partículas para el análisis de la concentración de cobre presente.

El resto de muestra fue centrifugado y lavado cuatro veces con agua destilada y tres veces con etanol. En cada lavado las partículas fueron redispersadas usando un equipo de ultrasonido por 10 minutos con la finalidad de romper las partículas más grandes que se hayan podido aglomerar.

Las partículas obtenidas fueron secadas a 60 °C por 12 horas y almacenadas para su posterior caracterización por FTIR luego de ser sometido a un tratamiento termico a dos temperaturas diferentes, con la finalidad de comparar sus fases y su mejora con respecto a la temperatura.

Variación del pH y concentraciones de urea

Con la finalidad de formar partículas de tamaño homogéneo es necesario llevar a cabo la reacción a un pH controlado, es por ello que se hace un seguimiento en el tiempo a diversas concentraciones de urea. Para ello se preparó dos muestras iguales de soluciones de sal de cobre de concentración 4×10^{-3} M, en la cual una de ellas presenta concentración de urea 0.5 M y en la otra 0.1 M, ambas soluciones fueron colocadas en un termostato previamente calentados a 80 °C y cada cierto tiempo se fue midiendo el pH de la solución con ayuda de un pH- metro.

Seguimiento de la reacción por alcalinización homogénea de la urea.

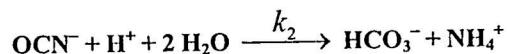
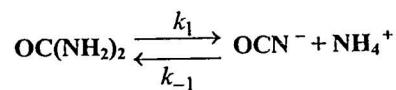
Con el objeto de encontrar una temperatura adecuada para la formación de partículas de óxido de cobre por alcalinización homogénea de tal manera que se formen partículas monodispersas, se llevó a cabo la siguiente prueba. Se preparó soluciones de nitrato de cobre (II) de concentración 4×10^{-3} M y de Urea 0.1 M, las cuales fueron colocadas en un termostato precalentado a 50 °C, y se tomó muestra cada cierto tiempo conforme avanzaba la reacción.

Cada muestra fue colocada en un baño de hielo para detener la reacción, por 20 minutos y almacenada para su posterior lectura de transmitancia en un espectrofotómetro SHIMADZU. Lo mismo se hizo para las demás muestras a la temperatura de 80 y 100 °C.

Los soles tomados a las dos horas fueron almacenadas centrifugadas y lavadas varias veces con agua destilada y etanol y redispersadas con ultrasonido. Luego solo a uno de ellos se adicionó PVA al 0.1%, y se procedió a caracterizar.

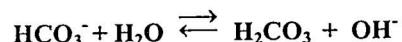
3. Resultados y discusión

La alcalinización homogénea puede ser descrita de acuerdo a las siguientes reacciones químicas:



La alcalinización homogénea de las soluciones es obtenida al calentar las soluciones que contienen urea, esta se descompone generando una alcalinidad basada en bicarbonatos.

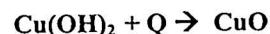
Estos bicarbonatos están en equilibrio con los carbonatos que generan la basicidad de la solución.



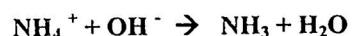
Los iones OH⁻ liberados en solución, reaccionan con los iones cobre presentes en solución para formar las partículas de hidróxido de cobre:



El calentamiento de la solución permite la formación de las partículas de óxido de cobre, con un color inicial marrón y finalmente un color marrón oscuro, característico de partículas de este óxido.



Un exceso de concentración de urea puede generar complejos de cobre con amoniaco, y redisolver las partículas ya formadas, por formación del complejo de cobre con amoniaco, según la siguiente reacción:



En la Fig. 1 se observa que la solución de acetato cobre forma precipitados más rápido que el nitrato y el sulfato, lo cual indica que sus reacciones de hidrólisis y condensación son más rápidos, el nitrato llega a formar el óxido pero es necesario gran cantidad de tiempo, y el sulfato de cobre como sal de partida no forma óxidos por alcalinización homogénea por descomposición de la urea, ya que el sulfato ingresa a la esfera de coordinación del ión cobre y no permite la formación de CuO si no la formación de sales básicas. Es más beneficioso usar las sales de acetato de cobre o quizás las sales de nitrato de cobre para poder formar el óxido de cobre, cuando se hace una alcalinización por descomposición de la urea a 80°C.

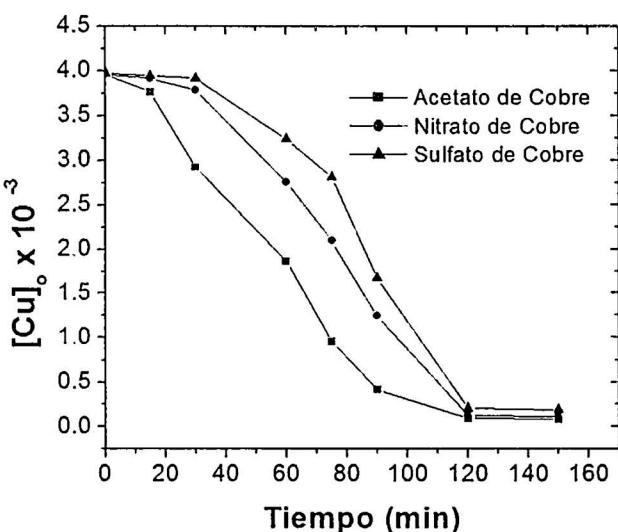


Figura 1. Variación de la concentración de cobre en el tiempo, para diferentes sales de cobre, durante la descomposición de Urea 0.5 M a 80 °C

De la figura 2 podemos ver que el pH de la solución se puede controlar simplemente variando la concentración de la urea a una temperatura fija de 80°C. Del gráfico se puede ver que cuando la concentración de la urea es 0.1 M, se puede controlar el pH de la solución aproximadamente a 6, a dicho pH damos tiempo a que se formen los suficientes precursores durante la alcalinización homogénea, con el objetivo de formar partículas uniformes y monodispersas, una vez controlado el pH, la temperatura es la que se encarga de convertir el sol de hidróxido de cobre formado a óxido de cobre.

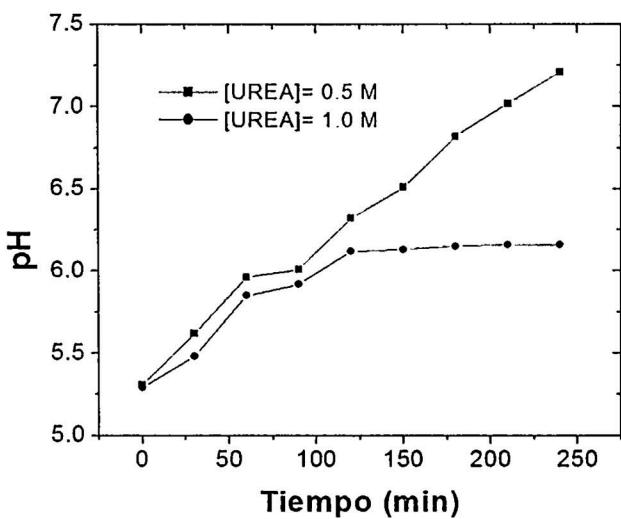


Figura 2. Variación del pH para diferentes concentraciones de urea a $T = 80^{\circ}\text{C}$

La figura 3 muestra que cuando la temperatura de reacción es más alta la reacción es mas rápida, a 100 °C ya se esta formando el hidróxido mientras que a 50 °C no hay aun formación de partículas. A veces es más conveniente que la reacción sea lenta para dar tiempo a que se forme la suficiente cantidad de núcleos. La temperatura recomendada

es de 80 °C, a temperaturas muy altas no da tiempo a la formación de la suficiente cantidad de núcleos para la formación de partículas y por lo tanto el tamaño de las mismas no es homogéneo que es lo que se desea.

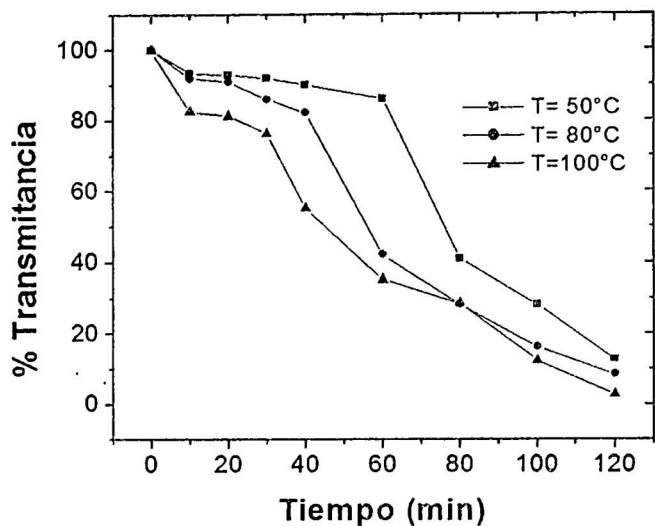


Figura 3. Medidas de transmitancia para soluciones nitrato de cobre 4×10^{-3} M, y de urea 0.1 M, a diferentes temperaturas.

Propiedades ópticas

Con la finalidad de estudiar la estabilidad se ha realizado el espectro de absorción UV- VISIBLE de las partículas de óxido de cobre preparados, estas muestras tienen un pico ancho de absorción centrado cerca de $\lambda = 290\text{nm}$. Las nanopartículas de óxido de cobre bien dispersas forman una solución transparente pero oscura, luego de una vibración ultrasonido por 20 minutos. El sol de óxido fue preparado moliendo en un mortero de ágata las partículas de óxidos de cobre (II), formando así una suspensión homogénea, seguido de su lectura UV-VISIBLE.

En la Fig. 4 se observan los espectros UV-VISIBLE de dicha suspensión después de diferentes tiempos de almacenamiento, se puede notar que la absorbancia de la suspensión prácticamente es la misma conforme pasa el tiempo lo que indica que las partículas de óxido de cobre no flokulán y podemos decir que la suspensión es estable, lo cual demuestra también que las partículas de CuO están bien dispersas.

Espectros FTIR

Los espectros de FTIR de la Fig. 5 proveen información adicional de la naturaleza del óxido de cobre sintetizado. Con la ayuda de estos espectros descartamos la posibilidad de formación del Cu_2O , el cual tiene un espectro IR totalmente diferente al del CuO. El Cu_2O presenta un pico de absorción alrededor de 623 cm^{-1} [6], el cual es atribuido a la vibración Cu(I)-O, pico que no aparece en nuestros espectros obtenidos, descartando así la posibilidad de su formación.

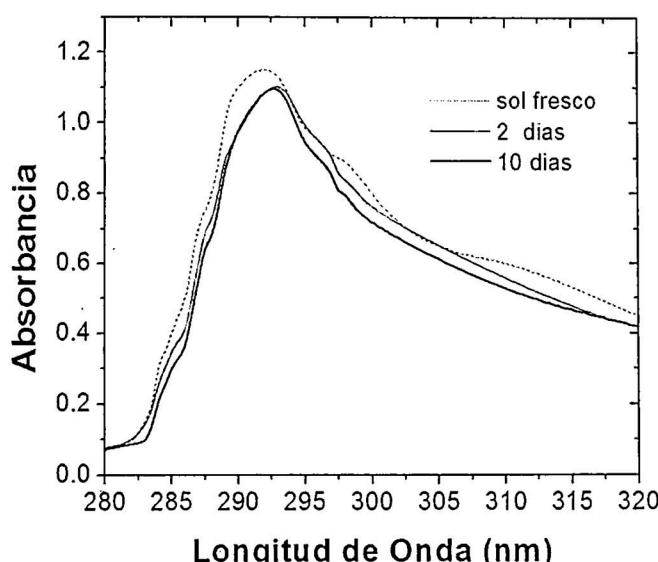


Figura 4. Medidas de transmitancia para soluciones nitrato de cobre $1 \times 10^{-3} M$, y de urea $0.1 M$, a diferentes temperaturas.

Los picos de absorción alrededor de 588 , 534 , 480 cm^{-1} que aparecen en el espectro son asignados a las vibraciones de Cu(II)-O. También se puede agregar que el pico a 588 cm^{-1} es debido al enlace Cu-O en la dirección del plano (-202) del DRX, y el cercano al 534cm^{-1} es debido a la vibración en la dirección (202). Los espectros FTIR de la Fig. 5 también muestra el mejoramiento de la fase del CuO después de un tratamiento térmico a 800°C , comparado con el de 400°C . Se aprecia picos más pronunciados que dan evidencia de ello. Los espectros de la Fig. 6 muestra la diferencia de espectros FTIR de CuO sintetizados por adición de una base como el hidróxido de sodio (b) y por alcalinización homogénea de la urea (a). Se puede resaltar que las partículas formadas por alcalinización homogénea presentan una mejor fase.

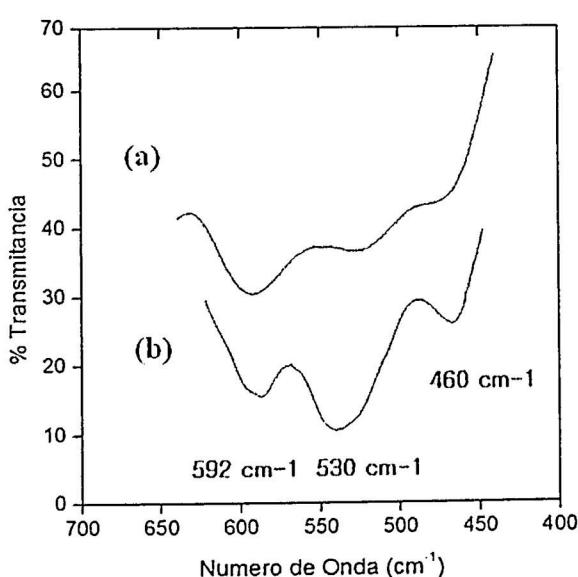


Figura 5. Espectros IR de las partículas de óxido de cobre sintetizadas por alcalinización homogénea con tratamiento térmico a (a) 800°C y (b) 400°C .

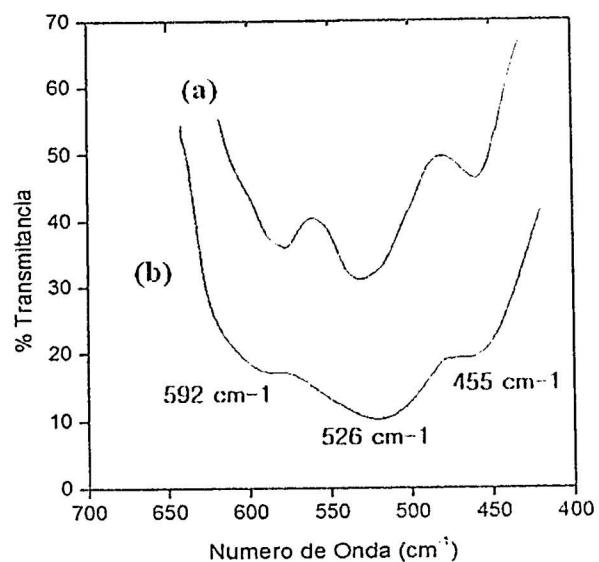


Figura 6. Espectros FTIR de las partículas de óxido de cobre sintetizadas por alcalinización homogénea por hidrólisis de la urea (a) y por adición de NaOH con tratamiento térmico a 800°C .

Se realizó medidas por SEM a las partículas de CuO formadas con la finalidad de observar la forma y el tamaño y la homogeneidad de las partículas y cual es la influencia de agregar un surfactante, para la estabilización de las partículas. Las imágenes SEM de la figura 7 muestra la diferencia de partículas cuando se adiciona un surfactante tal como el PVA al 1%, cuando estas han sido preparadas por la adición de hidróxido de sodio a una solución de acetato de cobre a 100°C , las imágenes muestran un tamaño de partícula polidisperso con partículas mayores e iguales a 5 micras, las mas pequeñas tienen forma esférica. También se puede apreciar que sin la adición de un surfactante se producen aglomeraciones de dichas partículas especialmente durante el secado de las mismas.

Las imágenes SEM que se presentan en la figura 8 muestra la diferencia de partículas cuando se adiciona el surfactante PVA al 1%, cuando estas fueron preparadas por alcalinización homogénea de la urea a 80°C y a partir de soluciones de acetato de cobre, las imágenes muestra un tamaño de partícula monodisperso con un tamaño de partícula cercano a 5 micras y de forma esférica. Se puede notar que solo la diferencia de temperatura en ambos casos, ocasiona un cambio en el tamaño de las partículas, incluso en su forma, es por ello que para la síntesis se recomienda temperaturas moderadas entre 70 y 80°C , si es que se pretende obtener partículas pequeñas y monodispersas.

Las imágenes SEM de la figura 9 muestran: (a) la influencia de la concentración de la solución inicial de cobre y (b) la influencia del anión de la sal inicial de cobre en la estructura final de la partícula, como puede verse para una concentración más alta de sal de cobre ya no se aprecian partículas de forma esférica, como se vio en las primeras imágenes, si no como forma de varillas, lo cual quiere decir que para concentraciones altas el anión puede formar parte de la esfera de coordinación del cobre y se forma un nuevo precursor que toma una ruta diferente hasta la formación de

una sal básica. En la otra fotografía se observa cómo se han formado partículas en forma de cubos cuando se utiliza el sulfato de cobre a la misma concentración que se han llevado a cabo las pruebas, la forma se ve alterada por la presencia del anión que se enlaza fuertemente al Cu(II). Permaneciendo dentro de su esfera de coordinación.

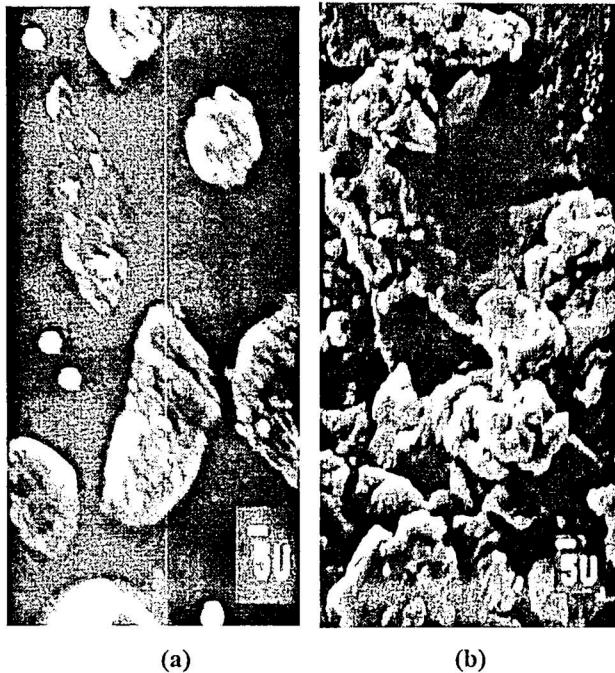


Figura 7. Imágenes SEM de partículas de óxido de cobre sintetizadas por adición de NaOH a 100 °C, (a) con adición de PVA, (b) sin adición de PVA al 1%.

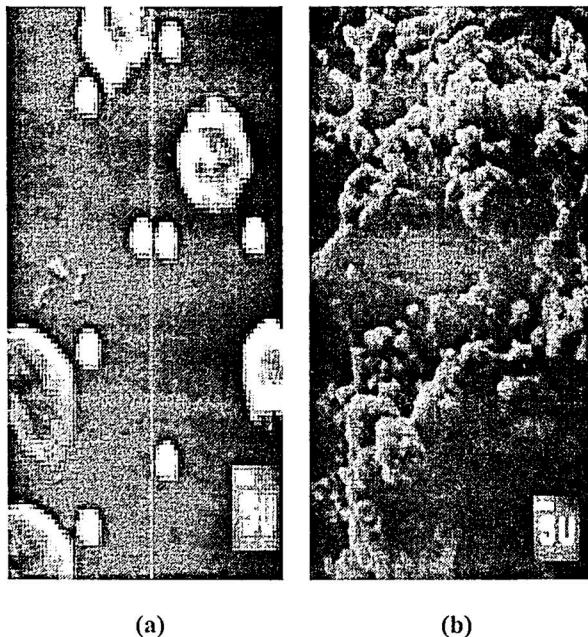


Figura 8. Imágenes SEM de partículas de óxido de cobre sintetizadas por alcalinización homogénea por descomposición de la urea a 80 °C, (a) con adición de PVA, (b) sin adición de PVA.

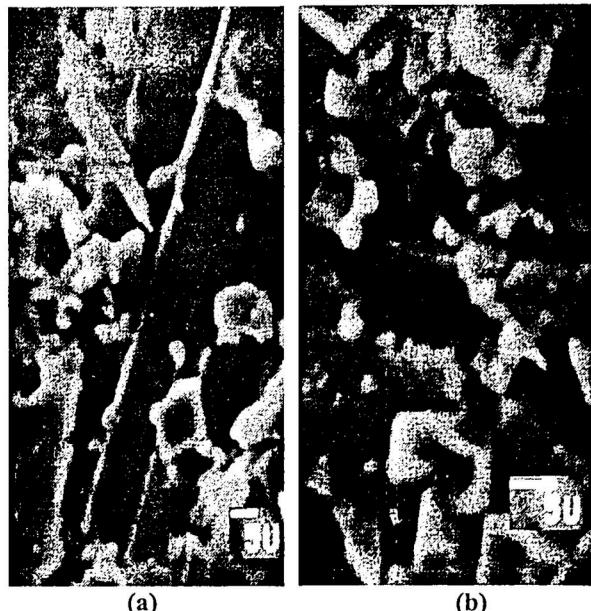


Figura 9. Imágenes TEM de partículas obtenidas (a) Acetato de cobre 0.01 M (b) Nitrato de cobre 0.01 M y urea 0.1 M, a 80 °C.

4. Conclusiones

Se han obtenido partículas de óxido de cobre estables sintetizadas por el proceso sol-gel del ión Cu (II) en solución acuosa por alcalinización homogénea por hidrólisis de la urea a 80 °C.

Según los espectros FTIR, se trata fundamentalmente de partículas de óxido de cobre CuO, descartando una posible formación del Cu₂O durante la síntesis.

Según las imágenes SEM la forma de las partículas son esféricas y homogéneas de un tamaño de 5 micras por adición del surfactante P.V.A. la cual evita su aglomeración. También se muestra la influencia del anión en la síntesis del CuO, en la forma y tamaño de las partículas.

Apéndice A: Modelo de la carga parcial

El modelo propuesto por Livage y colaboradores denominado *Modelo de la Carga Parcial* (M.C.P.), se encuentra sustentada en estudios sobre la electronegatividad llevadas a cabo por Senderson, Iczkowski - Margrave y Klopman. Además de trabajos de Pearson sobre el principio de los ácidos y bases duros y blandos (ABDB), los cuales están sustentados teóricamente en los trabajos realizados por Parr y colaboradores.

El modelo de la carga parcial parte de asumir que la energía total E de un átomo depende de la cantidad de electrones y del número atómico Z y además asumiendo que esta función es continua y diferenciable se llega a demostrar que:

$$-\mu_i = -(\partial E / \partial N) \quad (1)$$

donde: μ_i es el potencial químico de los electrones y N es el número de electrones.

La afinidad electrónica (A) y la energía de ionización (I) de un átomo aislado son una función de esta energía E , y a partir de ella se define la electronegatividad como:

$$\chi = 1/2(I + A) \approx -(\partial E / \partial N) \quad (2)$$

A partir de las ecuaciones (1) y (2) podemos ver que la electronegatividad puede ser considerada como el potencial químico de los electrones. La dureza (η) de un átomo es definido por Pearson como:

$$\eta = (1/2)(\partial \mu / \partial N) = (1/2)(\partial^2 E / \partial N^2) = (1/2)(I - A) \quad (3)$$

Refleja la resistencia del potencial químico electrónico a un cambio en el número de electrones alrededor del átomo.

Los electrones de una molécula se transfieren de un átomo a otro hasta cuando ellos alcancen el mismo potencial químico o la misma electronegatividad. Cuando se llega el equilibrio cada átomo adquiere una carga δ_i . De la definición de dureza tenemos que:

$$\mu_0 = \mu^\circ_{(0)} - \eta_i(\Delta N) \quad (4)$$

El término $\eta_i(\Delta N)$ refleja la desviación a partir del estado estándar debido a la variación de carga $\delta_i = \Delta N$. Dado que la electronegatividad de un átomo $\chi(i)$ es opuesta al potencial químico de los electrones $\mu_e(i)$ este es equivalente a:

$$\chi_{(i)} = \chi^\circ_{(i)} + \eta_i(\delta_i) \quad (5)$$

donde $\chi^\circ_{(i)}$ representa la electronegatividad de un átomo neutral.

La dureza de un átomo según Alfred y Rocho es definido de la siguiente manera:

$$\eta = 1.36 (\chi^\circ_{(i)})^{1/2} \quad (6)$$

Del principio de igualación de electronegatividades de Sanderson, usando las ecuaciones (5) y (6) tenemos que:

$$\chi_{(i)} = \chi^\circ_{(i)} + (\delta_i) 1.36 (\chi^\circ_{(i)})^{1/2} \quad (7)$$

En el caso de un complejo C^{Z+} compuesta por varios elementos, debemos de considerar la carga total Z como la suma de todas las cargas parciales de cada átomo presente. Entonces por conservación de la carga se tiene que:

$$\sum \delta_i = Z \quad (8)$$

Dado que en el equilibrio todos los átomos en C tienen la misma electronegatividad:

Se tiene:

$$\chi = \frac{\sum_i \chi_i^* + 1,36Z}{\sum_i \frac{1}{\sqrt{\chi_i^*}}} \quad (9)$$

Reemplazando las ecuaciones (6) y (9) en (5) se puede calcular la carga parcial de cada átomo presente en la molécula en cuestión.

Relación entre el pH y la electronegatividad

Como el complejo estudiado no se encuentra aislado, si no interactuando con un medio que lo rodea que en este caso es el solvente que en este caso asumiremos que es el agua. A escala macroscópica el potencial químico de un protón en solución es:

$$\mu_{(H)} = \mu^\circ_{(H)} - 0,06 \text{ pH} \quad (10)$$

A nivel microscópico se considera que la electronegatividad representa el potencial químico de los electrones $\chi = -\mu$, si consideramos los protones en vez de los electrones tenemos:

$$\chi_{(H)} = k \mu_{(H)} \quad (11)$$

Reemplazando en la ecuación (10) tenemos:

$$\chi_{(H^+)} = \chi^\circ_{(H^+)} - 0,06 k^{-1} \text{ pH} \quad (12)$$

Haciendo las siguientes consideraciones usando la ecuación (9):

$$\text{A pH} = 0, \chi(H^+) = \chi(H_4O_9^-) = 2,621$$

$$\text{A pH} = 7, \chi(H^+) = 2.621 - 0.06 k \text{ pH}$$

Sabiendo que a

$$\text{pH} = 7; \chi(H^+) = \chi(S) = \chi(H_2O) = 2,491$$

Reemplazamos y tenemos que: $k = 0.309$. La ecuación queda de la siguiente forma:

$$\chi(H^+) = 2,621 - 0,02 \text{ pH} \quad (13)$$

De acuerdo con el principio de igualación de electronegatividades, el intercambio de protón entre el complejo metálico y el medio (acuoso) toma lugar hasta que las electronegatividades promedio llegan a ser iguales, es decir cuando se igualen las ecuaciones (9) y (13), a partir de ella podemos determinar el grado de hidrólisis de la molécula para cualquier pH.

Por ejemplo: asumiendo que el complejo tiene la forma:



Y el grado de hidrólisis es:

$$h = \left(\frac{1}{1 + 0,014 pH} \right) \times \left(1,36Z - N(0,236 - 0,038 pH) - \frac{2,621 - 0,02 pH + \chi_M^\circ}{\sqrt{\chi_M^\circ}} \right)$$

La electronegatividad del complejo resulta ser:

$$\chi(C) = \frac{\sqrt{\chi_M^o} + N\sqrt{\chi_O^o} + (2N-h)\sqrt{\chi_H^o} + 1,36(Z-h)}{\frac{1}{\sqrt{\chi_M^o}} + \frac{N}{\sqrt{\chi_O^o}} + \frac{2N-h}{\sqrt{\chi_H^o}}}$$

Todas estas ecuaciones del M.C.P. permiten predecir la especie que se encuentra presente en solución para distintos pH, estas especies iniciadoras formadas por hidrólisis son los llamados "Precursores", son las especie de partida que experimentan reacciones de condensación (olación u oxolación), hasta llegar a la formación de la partícula.

HIDRÓLISIS DEL COBRE (II)

Como habíamos mencionado anteriormente el M.C.P. puede predecir el grado de hidrólisis del catión cada vez que incrementa el pH de la solución. Los cálculos para el ión Cu(II) se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Precursors de Cu(II) en solución acuosa, a distintos pH, según el Modelo de la Carga Parcial (M.C.P.)

pH	h	Precursor
2	1	[Cu(OH)(H ₂ O) ₅] ⁺
6	2	[Cu(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁰
12	3	[Cu(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁻

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al: Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias UNI, y al International Sciense Programa (ISP-Sweden) por el financiamiento económico. Al laboratorio de Química Física, Facultad de Ciencias UNI por la infraestructura facilitada para la realización del trabajo

1. Candal, R. J., Regazzoni, A. E., and Blesa, M. A., J. Mater. Chem. 2, 657-661, 1992.
2. Peter Mcfadyen and Egon Matijevic, J. inorg. nucl. Chem., 1973, Vol. 35, 1883-1893.
3. Zhong-shan Hong, Yong Cao, Jing-fa Deng, Materials Letters 52(2002).34-38,2002.
4. R.V. Kumar, Y. Diamant, A. Gedanken, Chem. Mater. 12 (2000) 2301.
5. Junwu Zhu, Dan Li, Haiqun Chen, Xujie Yang, Lude Lu, Xin Wang, Materials Letters 58 (2004) 3324.
6. Yong Cai Zhang, Jing Yuan Tang, Gen Lin Wang, Ming Zhang, Xiao Ya Hu, Journal of Crystal Growth 294 (2006) 278-282.
7. Pierre, Alain C. Introduction to Sol Gel processing, Université Claude-Bernard- Lyon I, Kluwer Academic Publisher, Boston/Dordrecht/London. 1998.
8. Jolivet, Jean -Pierre, Mc Henry, Jacques Livage, Eric Bescher, Jhon Wiley & Sons, LTD, New York, 1994.
9. Ñiquen N. J., "Síntesis y Caracterización de Partículas de Oxido de Cobre (II) por el Proceso Sol Gel, Informe de proyecto de Tesis I, Facultad de Ciencias ,UNI, 2007.
10. S. Park, R.J. Gorte, J.M. Vohs, Appl. Catal. A 200 (2000) 55.

Evaluation of total aflatoxins adsorption capacity by modified clays

Yezenia Huaypar¹, Erika Gabriel², Abel Gutarra², Rosario Sun³, Jorge Bravo¹, Cristina Volzone⁴

¹Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Fisicas, yhuaypar@yahoo.es

jbravoc@unmsm.edu.pe, ²Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias., guesta_karina@yahoo.es,

agutarra@uni.edu.pe, ³Pontificia Universidad Católica del Perú, Secc. Química., msun@pucp.edu.pe

⁴CETMIC, Gonnet - Argentina. volzcris@netverk.com.ar

Recibido el 06 de octubre del 2008; aceptado el 10 de noviembre del 2008

Aflatoxins adsorption on smectite clays is evaluated. B1, B2, G1 and G2 type aflatoxins were extracted from contaminated food and contacted with acid activated smectites. The mineralogical characterization of the clays was performed by XRD, IR-FT and MS. These techniques were used also for monitoring structural changes in the minerals associated to the activation treatment. The evaluation of the adsorption of aflatoxins by the clays was performed by means of the ELISA method; for this purpose a dose of 0,1% w/w clay/corn feed naturally contaminated with 80 ppb of aflatoxins was used. The results show that in some cases the modified samples have higher efficiency for adsorption than the natural untreated clays.

Keywords: Clays, adsorption, toxin.

Se presenta la evaluación de la adsorción de aflatoxinas en arcillas smectitas. De una muestra de alimento contaminado se extrajeron aflatoxinas del tipo B1, B2, G1 y G2 y se pusieron en contacto con arcillas esmectitas térmicamente activadas. La caracterización mineralógica de las arcillas se realizó por XRD, FT-IR, y MS. También se usaron estas técnicas para monitorear para monitorear cambios estructurales en los minerales debido al tratamiento de activación. La evaluación de la adsorción de las aflatoxinas por las arcillas se realizó por el método de ELISA; con este propósito se usó una muestra con una dosis de 0,1% w/w de arcilla/maíz. Este último proveniente de alimento contaminado con 80 ppb de aflatoxinas. Los resultados demostraron que en algunos casos las muestras modificadas tienen mayor eficiencia de adsorción que las arcillas naturales sin tratamiento.

Palabras claves: Arcillas, adsorción, toxinas.

1. Introduction

The aflatoxins Aspergillus flavus and parasiticus are colorless, flavorless and scentless mycotoxins. They are fluorescent in ultraviolet light and resistant to high temperatures (from 260° to 320°C), so that boiling, cooking, fermenting or pasteurizing contaminated food does not eliminate them. The main manifestations associated to the exposure to these mycotoxins, are hepatic and renal lesions, mutagenesis, teratogenesis, carcinogenesis, and immunosuppressive impact [1]. The aflatoxins are of the most important mycotoxins that affect the poultry industry through food refusal, poor food conversion, diminished body weight gain, increased disease incidence due to immune suppression and interference with reproductive capacities which are responsible for great economical losses. Perú, as many others countries, registers problems of aflatoxins in food such as sorghum, corn feed and nuts, among others for animal and human consumption. The most frequently registered aflatoxins are the B1, B2, G1 and G2 types [2].

Many materials have been used as adsorbents of aflatoxins, among them are the aluminosilicates that represent an economic and efficient alternative to reduce the effects caused by these substances. Evaluations carried out *in vivo* [3], as well as *in vitro* [4] proved their aflatoxins adsorption efficiency in animal food. For detection of aflatoxins, immunological methods have been used with a great deal of success due to their sensitivity, specificity, time saving and simplicity. Among these methods is the ELISA (enzyme-linked immunosorbent assay) method approved as an official AOAC (Association of Official Analytical Chemists) method for aflatoxins.

2. Experimental Work

2.1 Clay samples

The samples were selected according to their smectite content. The samples were labeled IC-01, HU-01, and EU-01. The first one was collected from a clay deposit located in Ica, Perú. Previously this sample was purified for later analyses. The second sample was a commercially available sample collected from a deposit located in Huancayo, Perú. The third sample is also commercially available and is distributed by Ward's, Colorado – USA. All the samples were ground and sieved to 200 mesh.

2.2 Acid activation

The acid activation treatment was done using HCl in a Pyrex reactor, with reflux condenser and mechanical agitation. The treatment conditions were: solid/acid ratio 6,6% w/v, 2 hours of treatment at 90°C, and 2N and 8N of acidic concentrations. After the treatment the samples were washed to pH 3.

2.3 X ray diffractometry (XRD)

The XRD measurements were carried out in a RIGAKU Miniflex diffractometer, at 30 kV, 15 mA, with Cu- K α radiation and Ni filter; 5° < 2θ < 65° interval, angular step: 0,02° and 2 seconds/step. The samples were prepared using the powder method and approximately 500 mg of the sample were used [5]. The identification of the mineral composition was done using the JCPDS-ICDD data base (PCPDFWIN version 2.2 - June 2002).

2.4 Infrared Fourier transforms spectroscopy (IR - FT)

The IR spectra were obtained using a NICOLET Protégé 460 spectrophotometer, in the frequency range from 4000 to 250 cm^{-1} , with 32 scans and 4 cm^{-1} resolution. The samples were prepared in tablets of spectroscopic grade KBr sinterized at a pressure of $3,9 \times 10^4$ kPa.

2.5 Mössbauer spectroscopy (MS)

^{57}Fe transmission Mössbauer spectroscopy was used to characterize the Fe mineralogy in the clays. A 25 mCi ^{57}Co radioactive source in a Rh matrix was used. All Mössbauer spectra were fitted using Fe sites in the Normos program [6].

2.6 ELISA immunological detection method

The evaluation of the adsorption of aflatoxins B1, B2, G1 and G2 by clays was carried out by the ELISA immunological method, using a Veratox kit. An inclusion dose of 0,5 g of clay in 500 g of naturally contaminated corn food with 80 ppb of aflatoxins was used obtained using a spectrophotometer at a wavelength of 650 nm. The procedures of preparation and the evaluations of samples were according to the method described by AOAC [7].

3. Results and Discussion

3.1 Mineralogical composition of clays

The results of the XRD and IR-FT measurements show that all the samples are composed mainly of montmorillonite. The position of its characteristic peak corresponding to the inter planar d_{001} distance lies between 13,5 and 15,0 Å; this basal spacing is a function of the cation type and water content in the interlayer position [8]. Other

components are quartz and cristobalite (Figure 1). The IC-01 sample contains only small quantities of quartz whereas the other samples contain larger amounts of quartz and cristobalite as impurities.

The IR spectra show the characteristic bands of smectites summarized in Table 1 [9]; the spectra are shown in Figure 2. The band labeled 4, at 795 cm^{-1} , is attributed to the presences of Si-O, that is, to quartz; it is more intense in samples HU-01 and EU-01 but imperceptible in sample IC-01, in agreement with the information provided by XRD. Moreover, there is a noticeable difference in the intensities between the bands labeled 10 and 11 in these samples, which indicates different interaction of the OH⁻ radicals with water located in the interlayer. The relation of intensities of the band labeled 3 among the three samples agree with the relative content of Fe as it will be seen in the MS measurements.

The results of the MS measurements (Figure 3) show that paramagnetic Fe^{3+} and Fe^{2+} sites are present in the three samples, which are associated with the montmorillonite clay. Considering the isomer shift (IS) values and quadrupole splitting (QS) hyperfine parameters, these Fe atoms could be located in the octahedral layers[10, 11]. Table 2 shows the hyperfine parameters as well as the partial relative resonance absorption areas for each of the Fe sites in the samples. Sample IC-01 shows two doublets; the more intense corresponds to occupancy by Fe^{3+} and is responsible for 90% of the absorption area; the other doublet corresponds to Fe^{2+} . Samples HU-01 and EU-01 appear to have two sites of slightly different environments, as it is shown by the different hyperfine parameters, and are occupied by Fe^{3+} and Fe^{2+} cations; 52,3% of the Fe sites in the EU-01 sample are occupied by Fe^{2+} .

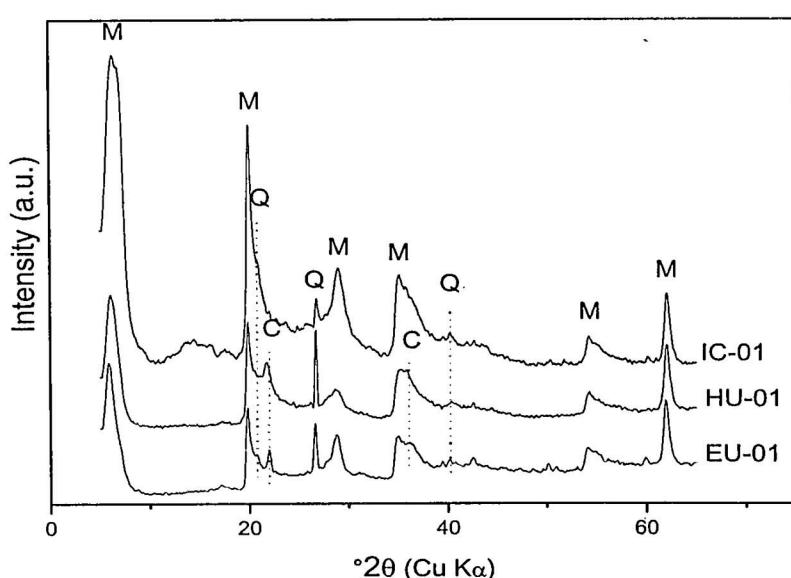


Figure 1. XRD powder diffraction patterns of untreated clays.

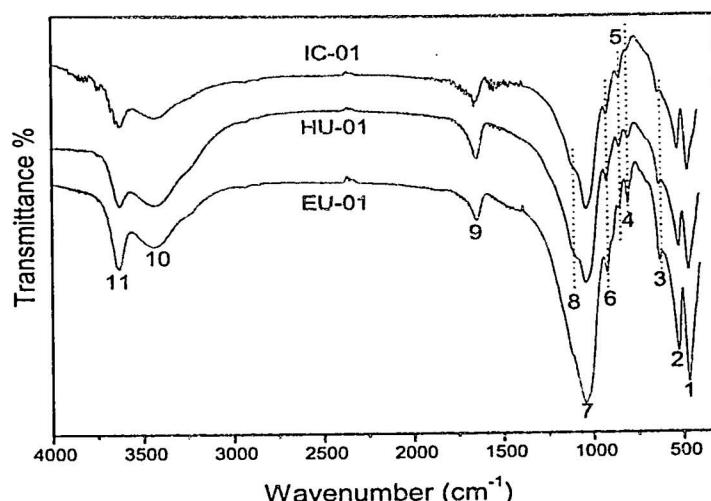


Figure 2. FT-IR spectra of the untreated clays.

Table 1. Characteristic bands of clays.

Wavenumber (cm ⁻¹)	Mode of vibration	Bond	Band N°
400-500/465	Deformation	Si-O-Si/Si-O	1
525	Deformation	Si-O-Al	2
624		FeFeOH [11]	3
795	Deformation	Si-O-Si	4
830-850	Deformation	Mg-Al-OH mont.	5
918	Deformation	Al ₂ -OH mont.	6
970-1070	Tension	Si-O-Si	7
1030-1040/1090		Si-O mont.	8
1630-1640	Deformation	Adsorption H ₂ O	9
3440-3450		Interlaminar H ₂ O	10
3625	Deformation	OH (Ads. H ₂ O)	11

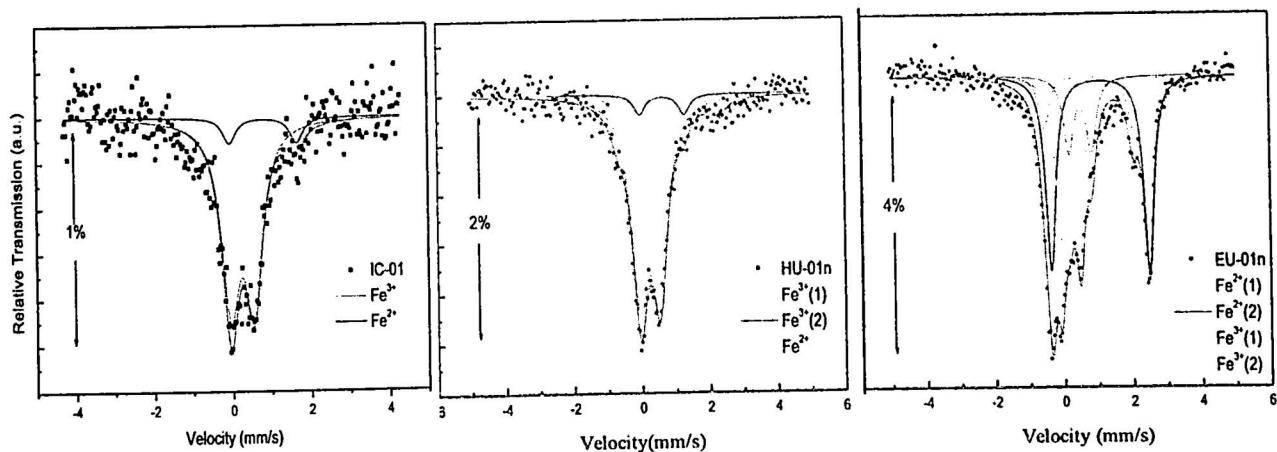


Figure 3. Mössbauer spectra of untreated clays at RT.

Table 2. Mössbauer hyperfine parameters of untreated clays at RT.

Sample	Site	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Relative Area (%)
IC-01	Fe ³⁺	0,25	0,59	90,2
	Fe ²⁺	0,80	1,71	9,8
HU-01	Fe ³⁺ (1)	0,24	0,6	85,3
	Fe ³⁺ (2)	0,64	1,31	6,4
	Fe ²⁺	0,77	2,94	8,3
EU-01	Fe ³⁺ (1)	0,21	0,56	32,1
	Fe ³⁺ (2)	0,35	0,98	15,6
	Fe ²⁺ (1)	0,75	2,57	11,3
	Fe ²⁺ (2)	1,06	2,85	41,0

3.2 Structural changes in clays due to activation

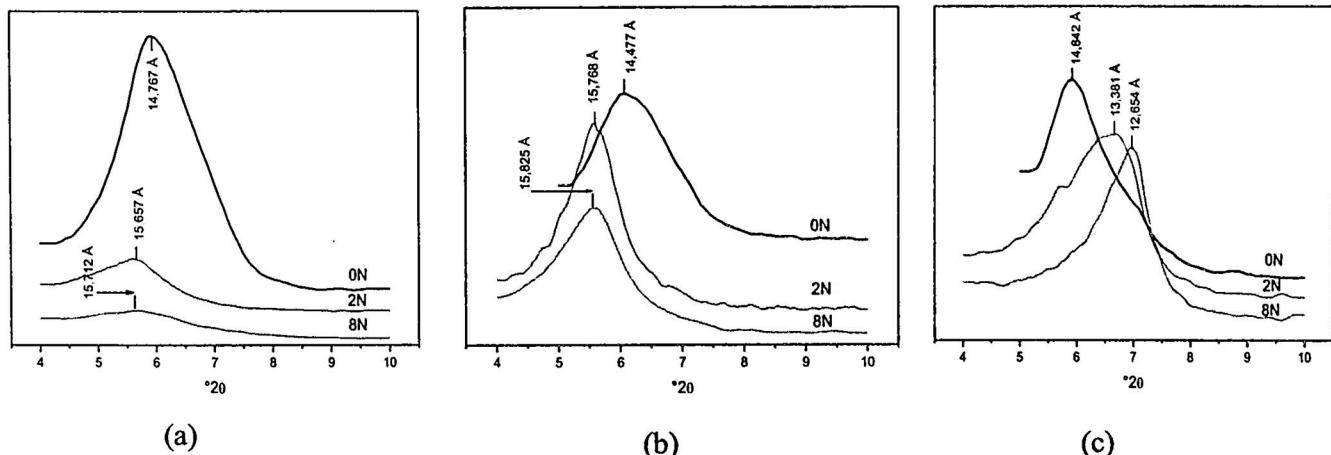
In order to establish a qualitative description of the structural changes in the clays produced by acid activation at 2N and 8N, a new sequence of characterization measurements by the three before mentioned techniques was performed.

By XRD we observe a shift in the angular position of the (001) reflection peak (Figure 4 a, b, c). A slight increase in the interplanar distance is observed for samples IC-01 and HU-01. This is associated to the change in the Bragg angle position corresponding to distance shift from 14,5 to 15,8 Å; for the sample EU-01 a slight decrease is observed in the interplanar distance as the position of the peak moves from 15 to 12,5 Å. Moreover, in general, the intensities of the peaks tend to decrease after activation; this effect is more noticeable in sample IC-01, which would indicate a higher dissolution of its structure compared to the other samples [12].

FT-IR spectroscopy allowed us to deduce the mechanisms by which the acid environment attacks the clay structure. In Figures 5a, b, c the IR-FT spectra are shown for the three samples after acid treatment. For all the samples the intensities at the bands labeled 5 and 6 decrease, as the acid

concentration used increases. The protons from the acid solution displace the metal cations from the octahedral sites. It is thought that these protons are responsible for the increase in the adsorption capacity of the clays, especially for the hydrogen bridge bonds [13]. Moreover, it is observed that the bands associated with the interlayer zone, labeled 10 and 11, are affected by the acid treatment; sample IC-01 is more affected whereas in sample EU-01 the two bands are better defined.

MS measurements show evidence of a slight removal of Fe by the acid treatment. Due to its relatively high residual Fe content a spectrum was taken only for the activated EU-01 sample. Figure 6 shows the variation of the relative resonance absorption areas versus the acid concentration at each of the Fe sites. In this way we have an idea of the variations in the relative occupancy by Fe in its two valence states in the structure of the clay with the acid treatment. The occupancy of the Fe³⁺(1) site increases whereas that of the Fe²⁺(2) decreases maintaining the relative Fe³⁺(2) and the Fe²⁺(1) site occupancies almost constant. On the other hand, the total absorption area remains approximately constant; this means that during the acid treatment Fe²⁺ is oxidized to Fe³⁺. In the case of the other two samples the spectra show a broad distribution of doublets indicating disorder in the site environment.

**Figure 4.** Comparative powder XRD patterns of samples IC-01(a), HU-01(b) and EU-01(c).

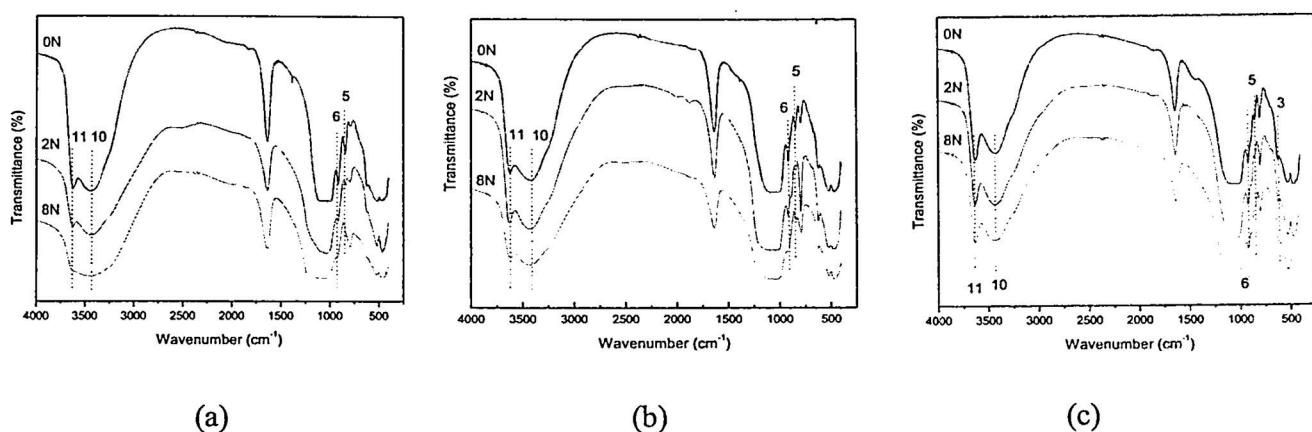


Figure 5. Comparative FT-IR spectra of activated sample IC-01 (a), HU-01 (b) and EU-01 (c).

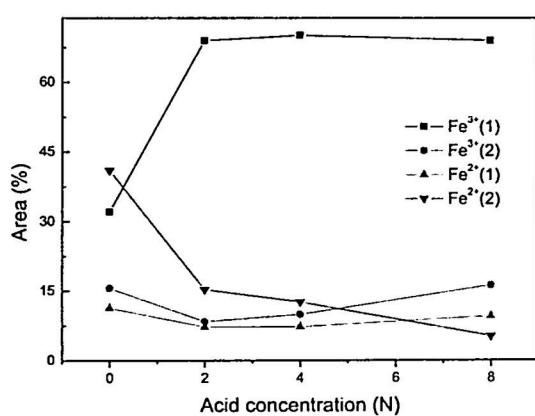


Figure 6. Relative resonance absorption area per Fe site versus acid concentration for the EU-01 sample.

3.3 Aflatoxins adsorption

The results of the ELISA tests are shown in Table 3; these include the adsorption, desorption and the adsorption efficiency percentages for each of the three samples without and with acid treatment at 8N. The clay aflatoxin adsorption fraction was calculated by taking the difference between the initial concentration of aflatoxins and the final concentration in the supernatant. This was followed by the evaporation of the residual solution in order to separate the residual sediment from the initial process; then it is washed with polar organic agents and centrifuged. The desorption is the fraction of aflatoxins that is released from this residual sediment to the supernatant. The adsorption efficiency is calculated taking the difference between the adsorption and desorption fractions. All the tests were carried out at pH 7.

These results show that the HU-01 clay maintains a high adsorption percentage with and without activation. The IC-01 clay increases considerably its adsorption and efficiency adsorption with activation. For EU-01 clay the adsorption and desorption increase slightly with activation but maintaining a low efficiency for retention of aflatoxins.

Table 3. Results of aflatoxins adsorption in contaminated corn feed by clays.

Samples	Adsorption n (%)	Desorption (%)	Adsorption efficiency (%)
IC-01	30	20	10
IC-01 8N	90	10	80
HU-01	88	10	78
HU-01 8N	90	10	80
EU-01	70	57	13
EU-01 8N	79	60	19

4. Conclusions

The application of characterization techniques, such as XRD, IR-FT, and MS, allows us to appreciate the mineral composition and structural changes caused by acid treatment on the clays. The acid treatment on the clays improves the adsorption capacity, whereas the content of Fe^{2+} in the clay appears to affect negatively its adsorption capacity of aflatoxins.

Commercially available HU-01 clay shows good aflatoxins adsorption capacity (88%) even without activation; after activation this clay increases its adsorption capacity to 90% and shows a low desorption percentage (10%); this means a high adsorption efficiency (80%). The EU-01 clay shows a high adsorption capacity with and without activation between 70 and 79%; however, its adsorption efficiency is considerably low between 13 and 19%.

The IC-01 clay shows a different behaviour compared to the other clays. The acid activation causes a considerable increment in its aflatoxins adsorption capacity, from 30 to 90%, and its adsorption efficiency from 10 to 80%.

5. Acknowledgments

The authors thank the Consejo Nacional de Ciencia Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC, Perú) and CONICET (Argentina) for the financial support of this

research, and thank also the X Ray Diffractometry and Mössbauer Spectroscopy Laboratories at the Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, for their services.

1. Jay, J., *Microbiología moderna de alimentos*, 4th edición, Zaragoza: Acribia, 2002.
2. Caballero, J., Arbaiza, T., and Lucas, O., *Niveles críticos de aflatoxina en muestras de maíz para consumo animal en Lima metropolitana*, Rev. Inv. Vet. Perú, 2001, Vol. 12, N° 1.
3. Correa, Y., *Efectos de los diferentes niveles de aluminosilicatos en el comportamiento productivo y mineralización ósea en pollos*, Doctoral Theses, FCA/Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima, 1999.
4. Huwing, A., Freimund, S., Kappeli, O. And Dutler H., *Mycotoxin detoxication of animal feed by different adsorbents*, Toxicology Letters, 2001, 122, 179-188.
5. Moore, D. And Reynolds, R., *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Materials*, 2nd. Edition, Oxford University Press, 1997.
6. Brand, R. A., *Normos Mössbauer Fitting Program*, User's guide, 1995.
7. Association of Official Analytical Chemists. Book of Methods. Arlington, Virginia, AOAC, 1990: 977.16, 970.44, 976.22 sections.
8. Brown, G. And Brindley, G.W., *X-ray diffraction procedures for clay mineral identification*. In *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification* (Brindley, G.W.; Brown, G.; editors). Mineralogical Society, p. 305-360. London, 1984.
9. Farmer, V., *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society Monograph 4, Chapter 15, 1974.
10. Wagner, F. E. And Wagner, U., *Mössbauer spectra of clays and ceramics*, Hyperfine Interaction, 2004, 154, 35-82.
11. I.K. Battisha, H.H. Afify, M.Ibrahim. *Journal of magnetism and Magnetic materials*. 2006, 306, 211-217.
12. Volzone, C., Porto Lopez, J. M. And Pereira, E., *Acid activation o an smectitic material. I. Structural Analysis*, Rev. Latinoamericana Ing. Quím. Apl., 1986, 16, 205-215.
13. Stucki, J. W., Lee, K., Zhang L. And Larson R. A., *Effects of iron oxidation state on the surface and structural properties of smectites*, Pure Appl. Chem, 2002, Vol. 74, No. 11, 2145-2158.

Aplicación del Quitosano como Biosorbente de Cadmio (II) en medio Acuoso

Ily Maza Mejía^a y Christian Jacinto Hernández^b

*Laboratorio de Química Analítica e Instrumental, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería
e-mail: ^ailyuni2002@yahoo.com, ^bchristian@uni.edu.pe*

Recibido el 04 de agosto del 2008; aceptado el 22 de setiembre del 2008

En este trabajo se presentan estudios de sorción de cadmio (II) por quitosano, caracterizado en estudios anteriores [1]. Los estudios de sorción de cadmio (II) por quitosano se realizaron en medio acuoso, relacionando sus características fisicoquímicas con su capacidad de sorción. Los experimentos de sorción se realizaron tomando en cuenta ciertas variables como pH, concentración de cadmio (II), cantidad de quitosano y tamaño de quitosano. Se demostró que la sorción de iones cadmio (II) ocurre en un rango de pH de 5 - 9. Los datos experimentales del equilibrio de sorción para soluciones de cadmio fueron interpretados según la isotérmica de Freundlich y las posibles interacciones de complejación entre el quitosano y cadmio fueron predeterminadas por espectroscopía infrarroja.

Palabras claves: Quitosano, biosorción, biosorbente, isotermas de sorción de Freundlich.

This work presents studies of sorption of cadmium by chitosan, characterized in another studies. The studies of sorption of cadmium by chitosan had been realized in aqueous solution, relating its physic-chemistry characteristics with its sorption capacity. The sorption experiments were carried on considered the variable as pH, concentration of cadmium (II), quantity of chitosan and size of chitosan. It was demonstrated that the sorption of ions cadmium (II) happens into certain rank pH 5 - 9. The experimental data for the sorption of cadmium were interpreted with the Freundlich isotherm and the possible interactions of complexation between chitosano and cadmium were predetermined by infrared spectroscopy.

Keywords: Chitosan, biosorption, biopolymer characteristic, biosorbent, Freundlich adsorption isotherm.

1. Introducción

El cadmio presente en aguas residuales es un gran problema debido a su alta toxicidad y proceso de acumulación. El cadmio es usado extensamente por diversas industrias incluyendo metalúrgicas, producción de baterías, refinerías de zinc y los efluentes industriales son generalmente tratados con métodos químicos como la precipitación química, intercambio iónico, electrodepositión, adsorción y sistemas de membranas. Todos estos métodos son generalmente buenos para soluciones de concentraciones altas e involucran un alto costo, es por eso que la biosorción aparece como una nueva técnica, atractiva por su bajo costo y la posibilidad de uso en soluciones diluidas.

Biosorción

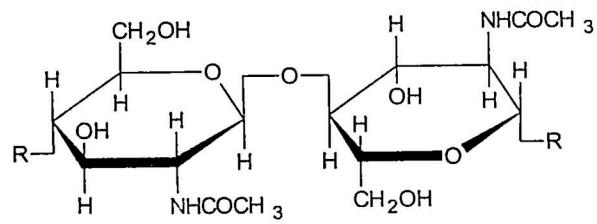
La biosorción involucra la adsorción y absorción de contaminantes por biomasa muerta e inactiva de origen biológico. Así, los caparazones de crustáceos, insectos, camarones, calamar y caparazón de cangrejos se someten a procedimientos químicos para poder extraer la quitina, que es utilizada como biosorbente de metales debido a los grupos funcionales que contiene.

Para mejorar su capacidad de sorción de la quitina se realizan modificaciones fisicoquímicas, es así que se obtiene el quitosano, a partir de una desacetilación parcial de la quitina. Por lo tanto, desechos de crustáceos producidos por la industria pesquera y afines son la materia prima más abundante e importante para la industrialización de la quitina y el quitosano.

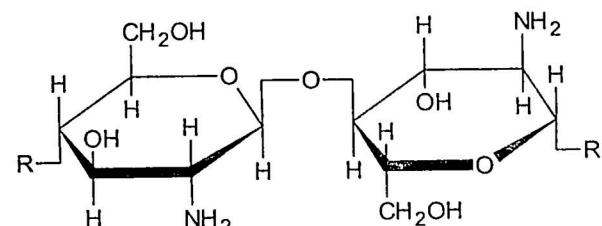
En comparación con la quitina, el quitosano es el biopolímero más adecuado para atrapar metales iónicos por

queación y otros mecanismos, debido a la presencia de los grupos aminos en la estructura del quitosano, Figura. 1.

El método más apropiado para determinar la capacidad del biosorbente es la derivación de una isotérmica de sorción, la cual muestra un equilibrio entre la concentración del sorbato en el fluido y en las partículas de sorbente a ciertas condiciones iniciales.



a.



b.

Figura 1. a. Unidad Estructural de la Quitina. b. Unidad Estructural del Quitosano

Entre las propiedades más importantes del quitosano, está su capacidad quelante de metales, debido a esto se pueden formar complejos con los metales y ser utilizado

para la sorción de cadmio. Igualmente en la industria minera se utiliza para la remoción de metales preciosos y de alto valor económico, como el oro, plata y platino.

En este trabajo, los experimentos de sorción se realizaron tomando en cuenta variables de pH, concentración de cadmio (II), cantidad de quitosano y tamaño de partículas de quitosano, demostrando un rango de pH de 5 – 9 en el cual se observa un aumento del porcentaje sorción; por debajo de pH 5 la sorción es mínima debido a la competencia de cadmio con los protones por los sitios activos del quitosano y por encima de pH 9 se observa la precipitación de cadmio. Así también se observó como los tamaños de partículas más grandes de quitosano presentan mayor capacidad de sorción en todos los experimentos, donde se toman en cuenta dichas variables, convirtiéndose en un factor muy importante en los procesos de optimización de sorción de cadmio (II) con quitosano; esto principalmente a las diferencias de porosidades de los distintos tamaños de quitosano lo cual favorece la difusión externa del cadmio en el quitosano.

Se muestra también, el equilibrio de sorción para soluciones de cadmio, interpretado según la isotermia de Freundlich, demostrando así el modelo empírico para este proceso de adsorción. También realizamos trabajos de espectroscopía infrarroja para interpretar las posibles interacciones de complejación entre el quitosano y cadmio.

2. Parte Experimental

Reactivos y equipos

El quitosano de camarón fue obtenido de los laboratorios Fluka, Francia. Caracterizado previamente en estudios anteriores [1], presentó un porcentaje de desacetilación de 84,7%; masa molecular de $5,04 \times 10^5$ Dalton e índice de cristalinidad de 70,5%. Las sales de cloruro de cadmio (II), el ácido clorhídrico, hidróxido de sodio, el tartrato de sodio y potasio fueron de grado P.A. El surfactante Tritón X-100 se obtuvo de J. T. Baker y la ditizona de Carlo Erba.

Las medidas espectrofotométricas en la región del visible se realizaron en un espectrofotómetro UV – 12010V Shimatzu, con celdas de 1,00 cm. Las medidas de pH se realizaron con un potenciómetro Orion y electrodo de vidrio. Las medidas de microscopía electrónica se realizaron en un Microscopio Electrónico de Barrido marca Philips modelo XL30TMP con microanalizador EDAX-DX4i. El espectro infrarrojo de las películas de quitosano se obtuvo en un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier FTIR Perkin Elmer 1001-R en un rango de frecuencia de 4000-400 cm^{-1} .

Sorción de Cadmio por Quitosano

Todas las soluciones de cadmio se prepararon a partir de una solución de 1000 ppm de cadmio (II); los experimentos de sorción se realizaron en frascos de plástico herméticamente cerrados, por 72 horas a una velocidad constante de 120-150 rpm en un agitador horizontal. La solución fue filtrada y la concentración de cadmio se analizó por espectrofotometría UV-Visible.

Los experimentos de sorción se realizaron con tres diferentes tamaños de partículas de quitosano determinándose la influencia del pH y la concentración del metal en solución así como la cantidad de quitosano.

Cuantificación Espectrofotométrica del Cd (II)

El análisis de Cd (II) se realizó, llevando una alícuota de una concentración menor a 10 ppm de cadmio, a una fiola de 25 mL, adicionándose 4 mL de NaOH 10%, 3 mL de Tartrato de Sodio y Potasio al 10 % y 6 mL de Ditizona en Tritón X-100 al 10%, se ensrasó con agua bidestilada. Se realizó la lectura del complejo coloreado a 532nm en un espectrofotómetro UV – 12010V Shimatzu.

3. Resultados y Discusiones

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las escamas de quitosano T_1 , T_2 y T_3 , se observaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) obteniéndose las Figuras 2,3,4 respectivamente donde observamos que la distribución y diámetro de los poros superficiales disminuyen a medida que disminuye el tamaño de partícula de quitosano. Para la muestra T_3 , (figura 2), se observan poros de un diámetro aproximado de 5 μm (macroporos) en cambio para el caso de las muestras de quitosano T_1 y T_2 (figuras 3 y 4), no se aprecian dichos poros.

Debemos tener en cuenta, que la muestra proviene de una misma fuente biológica, con la diferencia que la molienda para obtener los distintos tamaños de quitosano se realizaron en un mortero de porcelana. Es decir, el tamaño original en que se obtuvo la muestra de quitosano es T_3 , a partir de la molienda de esta muestra se obtuvieron los tamaños T_1 y T_2 .

La molienda pudo haber afectado la porosidad, causando obstrucción de las mismas por cierta fricción y calentamiento generado entre las partículas de quitosano y la superficie del mortero, perdiendo así la accesibilidad del cadmio (II) a los sitios de sorción en las partículas de tamaño T_1 y T_2 . Por lo tanto estos dos tamaños de partículas de quitosano presentarían menor porcentaje de sorción de cadmio en solución, como se pudo observar en los diferentes ensayos de sorción, en sistemas Batch.

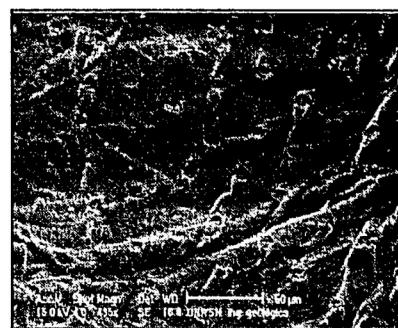


Figura 2. Fotografía del Quitosano T_3 ($> 630 \mu\text{m}$). 486 x aumentos.



Figura 3. Fotografía del Quitosano T_2 ($400-630 \mu\text{m}$). 139 x aumentos.

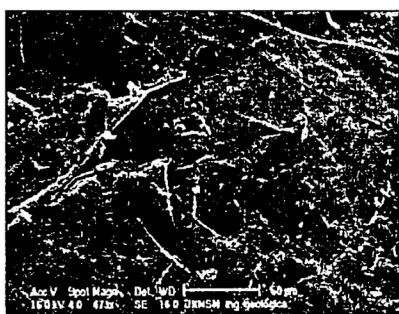


Figura 4. Fotografía del Quitosano T_1 ($< 400 \mu\text{m}$). 473 x aumentos.

Sorción de Cadmio por Quitosano

Influencia del pH de la Solución

El pH de la solución tiene un efecto dramático en la sorción de cadmio sobre quitosano, la Figura 5 muestra como el porcentaje de remoción aumenta a partir de pH 5 hasta pH 8, debajo de pH 5 no hay sorción, debido a la competencia entre los protones y el cadmio por los sitios reactivos en quitosano. Sobre pH 9 la remoción de cadmio no fue estudiada debido a la precipitación de este como $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Por lo tanto todas las experiencias de sorción se realizaron a pH 8. Además, la protonación de grupos aminos inducen a una repulsión electrostática de los cationes cadmio.

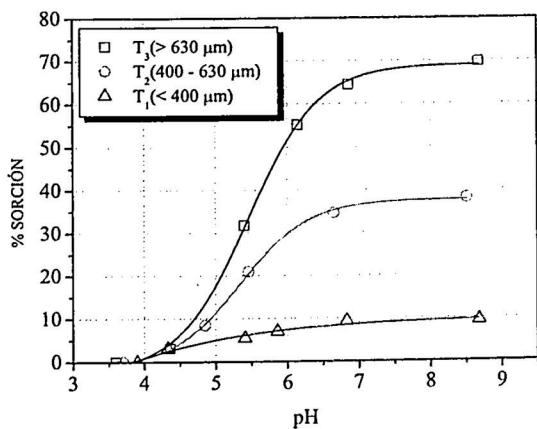


Figura 5. pH Óptimo para la Sorción de Cadmio en Distintos Tamaños de Quitosano.

Los valores de porcentaje de sorción son calculados de la siguiente forma:

$$\%S = \frac{[C_{\text{inicial}}] - [C_{\text{equilibrio}}]}{[C_{\text{inicial}}]} \times 100$$

donde:

C_{inicial} : concentración inicial de cadmio en la solución (ppm).

$C_{\text{equilibrio}}$: concentración de cadmio en el equilibrio (ppm).

Estas pruebas de sorción, se realizaron con tres tamaños distintos de quitosano; la Figura 5, muestra a T_3 con un máximo de sorción hasta de 70% y disminuye con el tamaño de partículas de quitosano. Esto debido a la diferencia de porosidades de los distintos tamaños de quitosano lo cual favorece la difusión externa del cadmio en solución hacia el quitosano

Influencia de la Concentración Inicial del Metal en Solución

La Figura 6, muestra un aumento del porcentaje de sorción relacionado con un aumento de la concentración inicial del cadmio, pero a partir de 100 ppm de cadmio para el quitosano de mayor tamaño, el porcentaje de sorción tiende a ser constante, esto no quiere decir que se encuentre en el máximo de la capacidad de sorción, sino que el proceso de sorción parece estar involucrando diferentes mecanismos o la suma de ellos a medida que aumenta la concentración de cadmio en solución. Como comenta E. Guibal [2], una baja concentración del metal podría involucrar una sorción en sitios específicos, mientras que una alta concentración del metal provocaría la saturación de estos sitios y conduciría a un incremento de la sorción superficial.

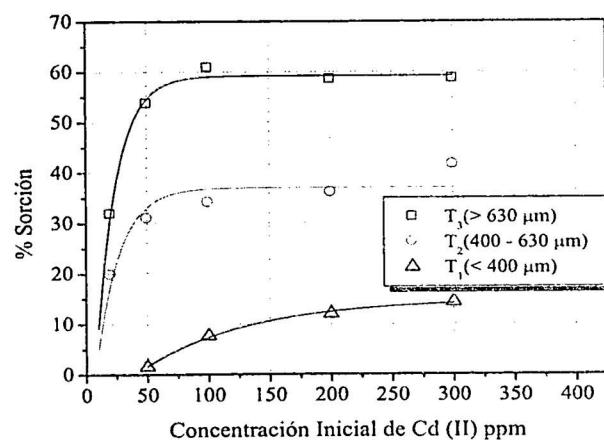


Figura 6. Porcentaje de Sorción Cadmio (II) para Distintos Tamaños de Escamas de Quitosano.

El aumento del porcentaje de sorción a medida que aumenta el tamaño de partículas de quitosano, puede estar relacionado con la presencia de macroporos en las partículas de mayor tamaño del quitosano, que fueron mostradas con los estudios de SEM (Figuras 2,3 y 4).

Influencia de la Cantidad de Quitosano

En la Figura 7, se observan diferencias en la capacidad de sorción para los distintos tamaños de partículas de quitosano, posiblemente relacionado con la mayor área superficial que presenta el quitosano de mayor tamaño T_3 en comparación al de menor tamaño, como lo muestran los estudios de microscopía electrónica SEM.

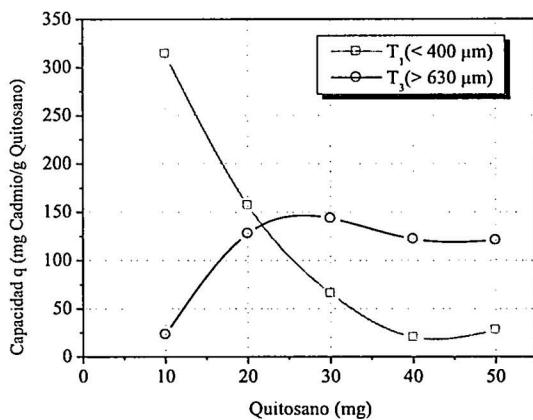


Figura 7. Influencia de la cantidad de quitosano.

El punto máximo de la Figura 7, para el quitosano de menor tamaño, significaría que la difusión intraparticular estaría limitando la capacidad de sorción y la caída de la gráfica, esta relacionada posiblemente con la rápida saturación de iones cadmio en la superficie por ausencia de macroporos externos que limitan la difusión intraparticular, lo contrario para este proceso estaría ocurriendo para el quitosano de mayor tamaño.

Gibbs y Guibal [2] para determinar el control de las propiedades difusionales en los procesos de sorción de colorantes en quitosano, evaluaron el pH al inicio y al final del proceso, de igual forma en la en la Figura 8, se muestra la variación del pH hacia rangos más ácidos, esto significa que el número de grupos oxhidrilos y amino libres disponibles incrementan su desprotonación para formar interacciones con el cadmio y consecuentemente disminuye el pH.

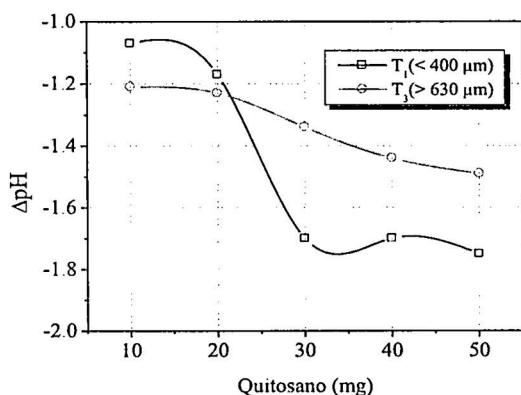


Figura 8. Variación del pH con la Cantidad de quitosano.

Isotermas de Sorción: Sistemas Batch

A partir de los resultados de la figura 6, graficamos la capacidad de sorción con respecto a la concentración de cadmio en el equilibrio, obteniendo la isoterma experimental (Figura 9), para la sorción de cadmio en quitosano. Se observa un aumento progresivo de la capacidad de sorción del quitosano para los tres tamaños, con la diferencia que la disminución del tamaño de partículas de quitosano involucra una menor capacidad de sorción, posiblemente relacionado con las diferencias superficiales que muestran los estudios de microscopía electrónica SEM.

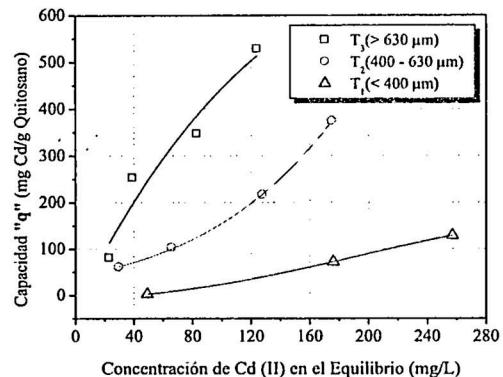


Figura 9. Isoterma de Sorción de Cadmio para Diferentes Tamaños de Partículas de Quitosano.

La isoterma linealizada obedece a la ecuación planteada por Freundlich, por ser una función matemática creciente, como se muestra en la Figura 10.

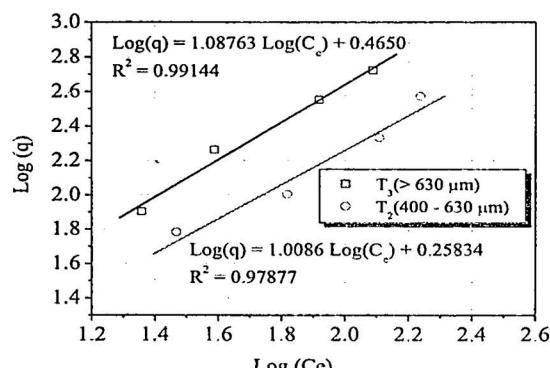


Figura 10. Isoterma de Freundlich para el Quitosano.

Según este modelo empírico de la isoterma de Freundlich para procesos de adsorción sólido-líquido, se tiene la siguiente expresión:

$$\log(q) = \log K_f + \frac{1}{n} \cdot \log(C_{eq})$$

donde:

q : Concentración del soluto sorbido (mg.g^{-1}).

C_{eq} : Concentración del soluto en solución (mg/L).

K_f : Constante de capacidad de Freundlich ($\text{mg.L}^{-1/n}.g^{-1}.L^{1/n}$)

n : Constante de intensidad de energía de adsorción.

Los parámetros K_f y n de la ecuación de Freundlich, permiten establecer ciertas características del proceso de sorción ya que dependen de la naturaleza del biosorbente y adsorbato respectivamente.

Tabla 1. Constantes de la Ecuación de Freundlich

Quitosano	K_f	n
T ₂	1,77	0,99
T ₃	2,98	0,92

Como se puede observar a partir de la Tabla N° 1, los valores de K_f y n son consistentes con los resultados de los experimentos de sorción, así, el mayor valor de K_f del quitosano de mayor tamaño esta relacionado con su mayor capacidad de sorción; el aumento del valor n para el quitosano de menor tamaño implica una mayor afinidad del cadmio por el quitosano en la adsorción de la monocapa.

Interacción entre el Cadmio y el Quitosano

Se dice que las interacciones entre el quitosano y los iones metálicos son complejas y son una combinación de varios procesos, que implican la adsorción, el intercambio iónico y/o la quelación. El quitosano es un buen quelante de iones metálicos, debido a la presencia de los grupos amino libres que contiene su estructura, además de sus grupos -OH, todos estos grupos podrían estar actuando como ligandos en una misma cadena o de otras cadenas y se unen a un mismo ion metálico.

Para estudiar las propuestas de las posibles interacciones de quitosano con cadmio (II) presentamos en la figura 11. El espectro de IR de una película de quitosano 0.25% (w/v), la cual no fue expuesta a ningún proceso de sorción con cadmio y el espectro IR de una película de quitosano 0.25% (w/v) después de estar en contacto con la solución de cadmio (II); se observa claramente comparando ambos espectros que la banda aguda característica de la amina libre a 1582 cm⁻¹ que se observa en el espectro del quitosano desaparece en el espectro del quitosano-cadmio, esta desaparición de la señal de los grupos amino libres puede estar relacionada con la complejación de estos grupos -NH₂ con los iones cadmio.

Se observa también una banda aguda a 3456 cm⁻¹ que pertenece al grupo -OH en el espectro del quitosano y en el espectro del quitosano-cadmio se observa un ensanchamiento de la misma además de su traslado hacia zonas de menor energía. Según los estudios de Harish [3] este ensanchamiento de la banda se debe a que no habría -OH libres debido al aumento de las interacciones puente hidrógeno de los -OH presentes en la estructura del quitosano.

Con estas dos características presentadas en el espectro podemos proponer un tipo de interacción entre los nitrógenos de las aminas libres (base de comportamiento intermedio) y el cadmio (ácido blando), además proponemos la participación de los grupos hidroxilo (base dura) con menor afinidad al cadmio que el nitrógeno según los conceptos de Pearson [4].

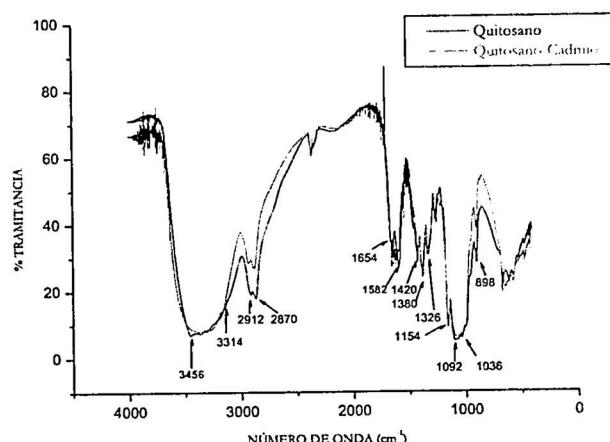


Figura 11. Espectro Infrarrojo de Película de Quitosano con y sin Cadmio.

La posibilidad de la participación de moléculas de agua no estaría descartada ya que un aumento en la banda, informa un aumento en las interacciones puente hidrógeno. En ambas posibilidades se estarían formando complejos estables. El traslado de la banda a zonas de menor energía puede estar relacionado a que el hidroxilo al estar unido al cadmio, adquiere rigidez debido a la disminución de sus movimientos vibracionales.

Esta formación de complejos podría ocurrir con dos grupos amino de diferentes cadenas poliméricas o con los de una misma cadena, es decir se habla de una quelación intermolecular e intramolecular, siendo las interacciones intermoleculares preferidas en comparación con las quelaciones intramoleculares, debido a los efectos estéricos que se pueden dar ya que requiere diferentes segmentos del polímero para formar un anillo macrocíclico. En la siguiente Figura 12, proponemos las posibles interacciones entre el cadmio y quitosano.

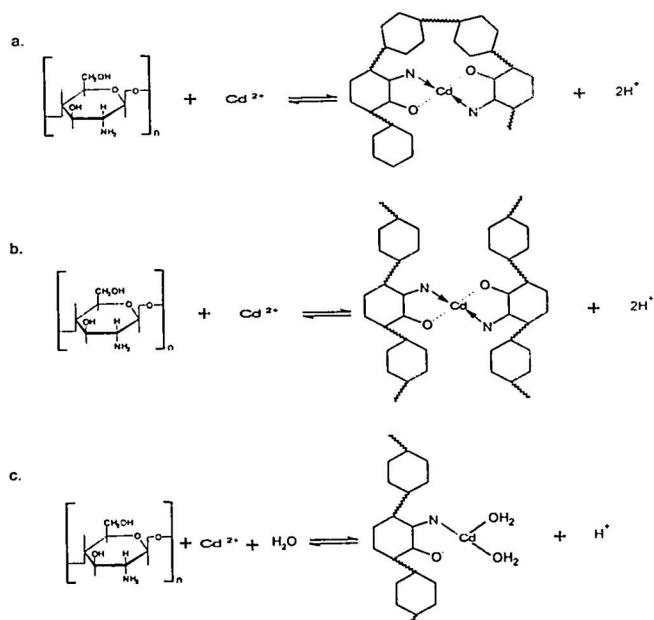


Figura 12. Posibles Interacciones de Quitosano-Cadmio.

4. Conclusiones

El pH es un parámetro muy importante en el proceso de sorción. Este parámetro controla la sorción de cadmio en quitosano, observando que el porcentaje de remoción aumenta a partir de pH 5 hasta pH 8, relacionado con la protonación de grupos aminos que inducen a una repulsión electrostática de los cationes cadmio.

La cantidad de quitosano en solución, ejerce cierta influencia en el proceso de sorción según los tamaños de escamas de quitosano, que podría estar relacionado con los distintos mecanismos de sorción del metal en el quitosano.

Las escamas de quitosano de mayor tamaño tienen una gran capacidad que disminuye cuando decrece el tamaño de las escamas de quitosano posiblemente relacionado con las restricciones difusionales que presenta el quitosano de menor tamaño, como lo muestran los estudios SEM.

El proceso de biosorción de cadmio se describe según la isoterma de Freundlich, que interpreta el proceso de biosorción donde la superficie del quitosano es considerada

energéticamente heterogénea y donde los diferentes valores de " K_f " demuestran la mayor capacidad de interacción para el quitosano de mayor tamaño con respecto a las de menor tamaño y los valores similares de " n " para los distintos tamaños de quitosano corresponden a las características de un mismo material.

Según los espectros de IR de las películas de quitosano antes y después de ser expuesta a una solución de cadmio (II), se puede involucrar a los grupos amino e hidroxilo en la complejación del cadmio (II) en solución, por la ausencia de la banda en 1582 cm^{-1} correspondiente a los grupos aminos libres y la banda en 3456 cm^{-1} de los oxidrilos.

Agradecimientos

Ily Maza Mejía y Christian Jacinto Hernández agradecen a la Facultad de Ciencias de la UNI a través del Instituto de Investigación por el apoyo económico, de igual manera agradecen al Msc. Holger Maldonado y la Dra. Ana C. Valderrama por el apoyo brindado.

1. Maza M. Ily y Jacinto H. Christian, "Caracterización Fisicoquímica de Quitosano para su Aplicación como Biosorbente de Metales" Revciuni, Revista de la Facultad de Ciencias UNI, 11, (2007), 1-5
2. Gwendolyn Gibbs. John M. Tobin and Eric Guibal. "Influence of Chitosan Protonation on Reactive Black 5 sorption Isotherms and Kinetics". Ind. Eng. Chem. Res. 13, (2004), 1-11.
3. K.V. Harish Prashanth, F. S. Kittur, R.N. Tharanathan. "Solid-state Structure of Chitosan
4. Prepared Under Different N-deacetylating Conditions". Carbohydrate Polymers, 50, 2002, 27-33.
5. Albert Cotton and Geoffre y Wilkinson, "Química Inorgánica Avanzada", México, Limusa Noriega, Cuarta Edición, 1997, 1330.
6. Findon, A. Mckay, G. "Transport Studies for The Sorption of Copper Ions by Chitosan", Journal Environmental Health, 28, 1, (1993), 173-185
7. M.S. Dzul Erosa, T.I. Saucedo Medina, Navarro Mendoza, M. Avila Rodríguez, E. Guibal. "Cadmium sorption on chitosan sorbents: Kinetic and equilibrium studies". Hydrometallurgy. 61, (2001), 157-167.

Transiciones de fase y la función de distribución radial para el argón usando dinámica molecular

Nilo Barrantes Melgar, Héctor Loro
Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería

Recibido el 28 de Noviembre de 2008; aceptado el 09 de Diciembre de 2008

Se estudia la simulación de transiciones de fase en un sistema de átomos de argón usando la mecánica clásica, considerando un potencial Lenard-Jones para simular la interacción entre los átomos. Los resultados muestran la dependencia de la función de distribución radial con la densidad del gas y nos permite identificar diferentes fases. También fue posible estudiar el cambio de la energía total como función de la temperatura e identificar temperaturas asociadas con transiciones de fase.

Palabras claves: dinámica molecular, transiciones de fase, función de distribución radial.

A phase transition simulation in a system of argon atoms is studied under classical mechanics considering a Lennard-Jones interaction among them. The results show the dependence of the radial distribution function as a function of its density and let us identify different phases. It was also possible to study the total energy change as a function of temperature and to identify temperatures associated to phase transitions.

Keywords: molecular dynamics, phase transitions, radial distribution function.

1. Introducción

El estudio de sistemas de partículas puede hacerse considerando las ecuaciones de la mecánica clásica y un potencial de interacción entre las partículas, entre los que están el potencial Lennard-Jones, de uso bastante frecuente en la literatura [1], y el potencial de Brenner [2] usado para estudiar átomos de carbono. Este método es conocido como el método de dinámica molecular [3]. En este trabajo se estudia un sistema de átomos de argón bajo la interacción de un potencial Lennard-Jones. Se evalúa la relación entre su calor específico y su temperatura así como la función de distribución radial para caracterizar el estado de agregación en que se encuentra el sistema. Al interactuar las partículas mediante el potencial considerado, se producen cambios en las posiciones y velocidades de las mismas. Estos cambios inducen variaciones en las fuerzas de interacción entre partículas que a su vez producen nuevos cambios en la posición y momentum de cada partícula. Esto es, se tiene un proceso cíclico de interacción y movimiento. Este es el principio básico de las simulaciones en dinámica molecular. El realismo de la simulación depende de si el potencial pueda reproducir el comportamiento del sistema bajo las condiciones en que la simulación se realiza. Mientras más similares sean las fuerzas entre las partículas a las que experimentan en el sistema real cuando están distribuidas en la misma configuración, la simulación será más realista.

2. El Método de Dinámica Molecular

En el método de dinámica molecular consideramos que las partículas se mueven de acuerdo a las leyes de la mecánica clásica, es decir que la posición \vec{r}_i de la i-ésima partícula obedece la ecuación:

$$\vec{r}_i = \vec{f}_i/m_i, \quad (1)$$

donde \vec{f}_i es la fuerza que actúa sobre la i-ésima partícula de masa m_i . Es decir que el método de dinámica molecular es un método determinístico donde dadas las condiciones iniciales (conjunto de posiciones y velocidades), la evolución del sistema luego de un intervalo de tiempo está en principio completamente determinada. Se puede usar la dinámica molecular para estudiar un sistema a partir de la mecánica estadística. Una trayectoria en el espacio fásico obtenida usando dinámica molecular provee de un conjunto de configuraciones distribuidas de acuerdo a un cierto ensamble estadístico. Luego, el valor medio de una magnitud física usando la simulación por dinámica molecular se obtiene como un promedio aritmético de varios valores instantáneos asumidos por esa cantidad durante el proceso de simulación.

Consideremos el caso simple de un sistema que contiene N átomos. La energía potencial debido a la interacción entre estos N elementos se puede expandir en términos que dependen de las coordenadas de átomos individuales, pares, tripletes, etc. Esto se representa en la ecuación,

$$U = \sum_i u_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (2)$$

Ya que los efectos de tres cuerpos pueden ser parcialmente incluidos en una energía potencial efectiva de pares, reescribimos la eq. (2):

$$U \approx \sum_i u_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2^{eff}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (3)$$

Solamente nos ocuparemos de sistemas conservativos. En estos sistemas $\vec{f}_i = -\nabla_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$. Despre-

ciando influencias externas $u_1 \approx 0$ y aproximando esta energía potencial a una suma de interacciones de pares, tenemos:

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \approx \sum_i \sum_{j>i} u_2^{eff}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_i \sum_{j>i} u(r_{ij}) \quad (4)$$

A las energías potenciales de esta forma se les llama comúnmente energías potenciales de dos cuerpos o de pares y trabajan bien en la simulación de gases y moderadamente en líquidos y sólidos. Las interacciones a un nivel muy simple, ocurren entre pares de átomos y deben ser tales que consideren los dos rasgos principales de una fuerza interatómica: en primer lugar deben considerar la resistencia a la compresión, por lo que la interacción a corta distancia es repulsiva. También deben considerar el enlace de los átomos en los estados sólidos y líquidos, para lo cual los átomos deben atraerse entre sí a larga distancia. Los potenciales que exhiben estas características pueden adoptar una variedad de formas y cuando se eligen cuidadosamente, conducen a modelos útiles para sustancias reales.

Para considerar la interacción entre pares de átomos es frecuente usar la energía potencial de Lennard-Jones, la cual fue propuesta originalmente para el argón. Si la separación entre el i -ésimo átomo y el j -ésimo átomo es r_{ij} , esta energía potencial viene dado por:

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (5)$$

El parámetro ϵ gobierna la intensidad de la interacción y σ define una escala de longitud. La fuerza debido al potencial de Lenard Jones en el k -ésimo átomo es:

$$\vec{F}_k = \sum_{j \neq k} \frac{24\epsilon}{\sigma^2} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r_{kj}} \right)^{14} - \left(\frac{\sigma}{r_{kj}} \right)^8 \right] \vec{r}_{kj}$$

El potencial (5) se muestra en la figura (1) [4]. De (5) se tiene que $U(r = r_{ij} = \sigma) = 0$ y que el potencial U tiene una profundidad $-\epsilon$ para $r_0 = 2^{1/6}\sigma$.

Una función útil en el estudio de la forma en que se distribuyen espacialmente los átomos del sistema alrededor de uno de ellos, es la función de distribución radial $g(r)$, la cual puede determinarse experimentalmente [5]. Si escogemos una partícula en el origen de coordenadas O y consideramos que $\rho = N/V$ es la densidad del sistema, entonces la densidad media en el tiempo en algún punto P, siempre que haya un átomo en O, diferirá de ρ en el factor $g(r)$, es decir que la densidad media a una distancia r de O es $\rho g(r)$. La función de distribución radial toma en cuenta las correlaciones entre los átomos debido a las fuerzas que ejercen entre ellos.

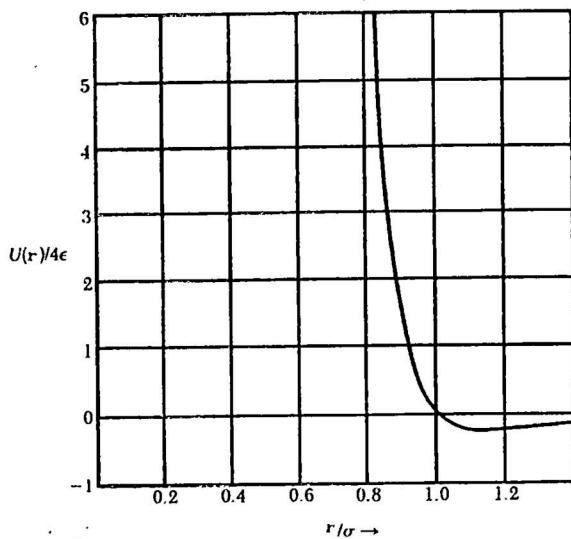


Figura 1. Forma del potencial de Lennard-Jones (5) que describe la interacción entre dos átomos en función de su distancia r .

3. Método de cálculo

En el cálculo resulta conveniente usar un conjunto de **unidades adimensionales o reducidas** [6], [7]. Expressaremos todas las cantidades físicas a usarse en estas unidades. Con esto se logra trabajar con valores numéricos cercanos a la unidad (en el rango de 10^{-3} a 10^3 aproximadamente) en lugar de valores extremadamente pequeños normalmente asociados con la escala atómica. Además, las ecuaciones de movimiento se simplifican porque algunos de los parámetros que definen el modelo (si no todos) son absorbidos en las unidades. Las unidades usadas para longitud, energía, masa, tiempo y densidad se definen en la tabla (1).

Tabla 1. Unidades reducidas usadas en el programa de cálculo.

Magnitud	Unidades reducidas
Longitud	$r^* = r\sigma^{-1}$
Energía	$E^* = 48E\epsilon^{-1}$
Masa	$M^* = Mm^{-1}$
Temperatura	$T^* = 48k_B T\epsilon$
Tiempo	$t^* = t\sigma^{-1} \sqrt{48\epsilon/m}$
Densidad	$\rho^* = \rho\sigma^3$

Para evitar los efectos de borde (o superficie) consideraremos nuestro sistema como si fuera infinito y homogéneo, dividido en pequeños compartimentos cúbicos de N partículas que se repiten periódicamente para llenar todo el espacio. Es decir que en los bordes de cada compartimento se tienen **condiciones de borde periódicas** [8], [9]. La forma cúbica se usa por su sencillez geométrica. Mientras más partículas sean incluidas en este cubo mejor será la representación del sistema real. Es importante

preguntarnos si las propiedades de un sistema pequeño e infinitamente periódico, y el sistema macroscópico que representa, son las mismas. Esto dependerá tanto del alcance del potencial intermolecular como del fenómeno en investigación. Para el cálculo de las propiedades de sistemas sujetos a condiciones de límite periódicas, tendremos en cuenta la convención de la "imagen mínima" representada en la figura (2). Esta se forma considerando que una molécula (molécula 1 en la figura) permanece en el centro de una región que tiene el mismo tamaño y forma que la caja básica de simulación. Esta molécula interactúa con todas las otras con centros dentro de esta región, esto es con las imágenes periódicas más cercanas de las otras N-1 moléculas. Para reducir aun más el número de términos necesarios para el cálculo de las propiedades realizaremos una aproximación adicional que optimiza el tiempo de cálculo significativamente. La contribución más grande para el potencial y la fuerza provienen de vecinos cercanos a la molécula de interés. Es así que consideramos un límite esférico de radio r_c llamado radio de corte fuera del cual el potencial de pares $U(r)$ es cero.

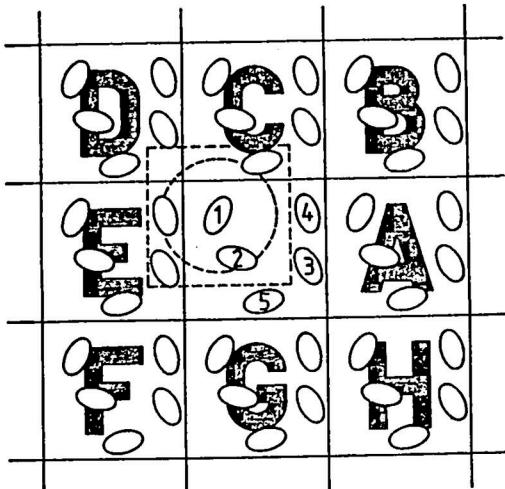


Figura 2. Condiciones de simetría para un arreglo bidimensional. La región de trabajo es un cuadrado que contiene 5 moléculas. Esta región se repite en todo el espacio. El cuadrado construido con la molécula 1 en su centro también contiene 5 moléculas. El círculo dentro de este cuadrado representa la región donde el potencial es diferente de cero.

En el ejemplo mostrado en la figura (2) las moléculas 2 y 4 contribuyen a la fuerza total en 1, ya que sus centros se encuentran dentro del límite, mientras que las moléculas 3 y 5 no contribuyen. En una simulación de caja cubica de lado L, el número de vecinos explícitamente considerados se reduce por un factor de aproximadamente $L^3 / (\frac{4\pi r_c^3}{3})$, esto es un ahorro importante en tiempo de cálculo. La distancia límite no debe ser más grande que $L/2$ para que haya consistencia con la convención de imagen mínima.

En esta simulación se usa el algoritmo Verlet [10], [11], [12]. En este formalismo, las posiciones y velocidades transcurrido un tiempo, Δt son:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t) \cdot \Delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m} \Delta t^2 \quad (6)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{f}(t + \Delta t) + \mathbf{f}(t)}{2m} \Delta t \quad (7)$$

Una vez conocidas las nuevas posiciones de las partículas se re-evalua el potencial, generando una nueva fuerza de interacción entre partículas. El proceso vuelve a comenzar recalcando las posiciones y velocidades a partir de las ecuaciones (??) y (??). El proceso se esquematiza en la figura (3).

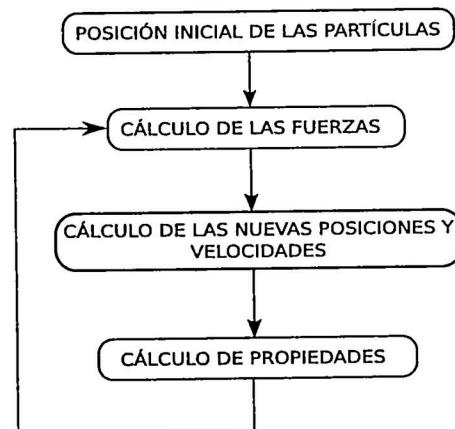


Figura 3. Esquema del proceso de simulación de un sistema de partículas por dinámica molecular.

En nuestra simulación de dinámica molecular se usa una celda cubica de arista L, un radio de corte de $2,5\sigma$ y un paso de tiempo $0,064\sigma^{-1}\sqrt{48\varepsilon}/m$ equivalente a $2 \times 10^{-14}s$. Estos valores dan resultados numéricos estables. La celda cúbica contiene 256 átomos de argón y está sometida a condiciones de frontera periódicas. Las interacciones son modeladas con el potencial de Lennard-Jones. Los parámetros para el argón se dan en la tabla (2).

Tabla 2. Parámetros Lennard-Jones para el Ar.

ε/k_B	119,8K
σ	$3,405 \times 10^{-10}m$
Masa	39,94uma

Los átomos se colocan inicialmente en un arreglo fcc (cúbica centrada en las caras) y las velocidades iniciales se ajustan para que cumplan la condición física que el momentum lineal del sistema sea cero. Para controlar la temperatura, las velocidades se escalan de acuerdo a la ecuación,

$$v_{corregido}^* = v_A^* \sqrt{\frac{T_D^*}{T_A^*}}, \quad (8)$$

Donde el asterisco significa que la cantidad ha sido adimensionada con los parámetros característicos del material (Tabla 1). T_D^* es la temperatura a la que se desea mantener al sistema (temperatura deseada) y T_A^* es la temperatura actual del sistema, asociada con su energía cinética (antes de ser modificadas las velocidades) mediante el principio de equipartición de la energía. Esta

cantidad se calcula de acuerdo con la ecuación,

$$T_A^* = \beta \left\langle \sum_i^N (v_i^*)^2 \right\rangle, \quad (9)$$

donde $\beta = 16/(N - 1)$ es el factor que relaciona las velocidades con la temperatura, obtenida a partir del teorema de equipartición de la energía, en unidades reducidas, considerando $3(N - 1)$ grados de libertad, debido a que se considera que el momentum lineal total es cero. El incremento de temperatura lleva a corregir las velocidades de acuerdo a (??) y se permite al sistema evolucionar de acuerdo a la dinámica molecular. El sistema estará fuera del equilibrio durante un tiempo, luego los indicadores del estado del sistema no son estacionarios y variarán lentamente hacia nuevos valores. Alcanzado el estado de equilibrio, se encuentra la nueva temperatura del sistema de acuerdo a (??), si esta no es igual, a la temperatura deseada, dentro de un rango exigido, entonces se corrigen nuevamente las velocidades de acuerdo a (??) y se permite al sistema evolucionar durante un nuevo periodo de tiempo hasta alcanzar el equilibrio. El proceso se repite hasta alcanzar la temperatura deseada.

Con respecto al cambio del estado del sistema, éste puede ser inducido cambiando un parámetro de la simulación, o puede ser espontáneo si el sistema sufre una transición de fase al pasar de un estado de equilibrio a otro, si las condiciones del problema lo permiten.

Para poder evaluar un valor medio del sistema se debe alcanzar el equilibrio a la temperatura deseada. Luego de varios ensayos, se llegó a considerar que el sistema alcanza el equilibrio después de 5 000 pasos de tiempo. Ya en equilibrio se procede a evaluar valores medios correspondientes a cantidades medibles de interés tomando configuraciones cada 2 pasos de tiempo. En este trabajo se "miden" la energía cinética y la energía potencial para evaluar la energía total $E(T)$. Asimismo se encuentra la función de distribución radial $g(r)$.

De esta forma se puede evaluar el comportamiento de la energía total $E(T)$ en función de la temperatuta T^* . Asimismo se pueden evaluar las distancias promedio de un átomo particular al resto de átomos lo cual da una distribución radial característica. A partir de esta distribución se puede obtener información de transiciones de fase en el sistema. Con el fin de encontrar una expresión para la función de distribución radial discretizamos las distancias r_{ij} entre átomos usando un entero n y una variación Δr , luego si

$$(n - 1)\Delta r \leq r_{ij} \leq n\Delta r, \quad (10)$$

asociamos estos r_{ij} a un casquete esférico de espesor Δr de radio medio r_n definido por $r_n = (n - \frac{1}{2})\Delta r$.

Si $M(r_n, \Delta r)$ es el número total de parejas de átomos (i,j) cuyas distancias r_{ij} caen dentro del casquete esférico de radio r_n mostrado en la figura (4) entonces la función de distribución radial viene dada aproximadamente por

$$g(r_n) = \frac{VM(r_n, \Delta r)}{2\pi r_n^2 N^2 \Delta r} \quad (11)$$

Si las medidas de frecuencia de distribución radial se

extienden hasta r_c el número de valores que puede tomar n es $r_c/\Delta r$.

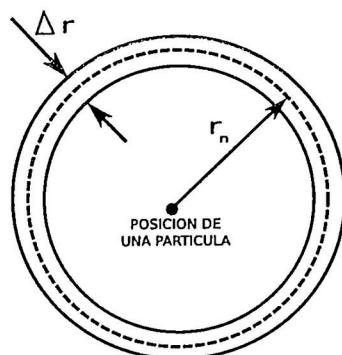


Figura 4. Volumen que contiene a las $M(r_n, \Delta r)$ partículas.

4. Resultados

Usando dinámica molecular para un sistema periódico de 256 partículas con $L^* = 6,5$, que corresponde a una densidad de $1,56 \text{ g/cm}^3$, se obtuvo la dependencia de la energía total en función de la temperatura. La densidad del argón a 1 atm de presión en estado sólido es $1,65 \text{ g/cm}^3$ y en estado líquido $1,4 \text{ g/cm}^3$. Los resultados obtenidos se muestran en la figura (5). En esta figura se observan dos saltos característicos de transiciones de fase que permiten identificar dos temperaturas, las cuales se dan en la tabla (3), correspondientes a dos transiciones de fase.

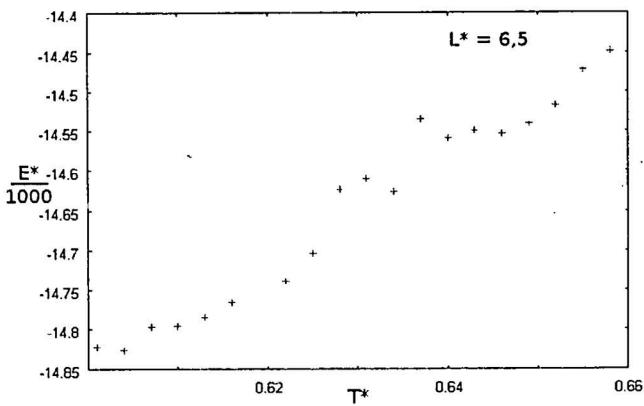


Figura 5. $E^*/1000$ en función de T^* , para $L^* = 6,5$ considerando 256 partículas.

Tabla 3. Comparación entre los valores experimentales y calculados para las temperaturas de fusión y ebullición del argón.

	Exper. (K)	Calc. (K)
Punto de fusión	83,81	75
Punto de ebullición	87,29	76

Al comparar estas temperaturas con datos experimentales [13] para el punto de fusión y ebullición del argón se pueden asociar las temperaturas observadas a una de fusión y a otra de vaporización del sistema. Como puede observarse de esta tabla, los resultados obtenidos no están muy próximos a los valores experimentales. Esto puede explicarse porque solo se han considerado 256 átomos en la región de trabajo.

Manteniendo el sistema a $T^* = 0,7$ se cambió la longitud de la caja cúbica de trabajo que contiene 256 átomos de argón. Las longitudes consideradas, en unidades reducidas, son: 5,2 ; 6,0 y 6,5. Es decir que manteniendo la temperatura del sistema, se cambió la densidad de los átomos de argón en el sistema. Las figuras (6), (7) y (8) muestran los resultados obtenidos.

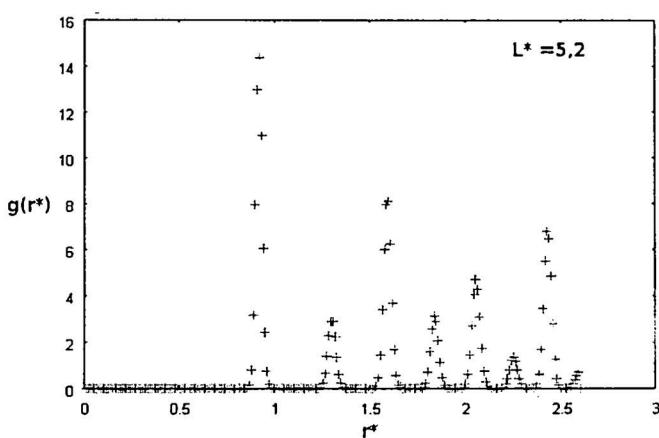


Figura 6. Función de distribución radial $g(r^*)$ en función de r^* para $T^* = 0,7$, $L^* = 5,2$.

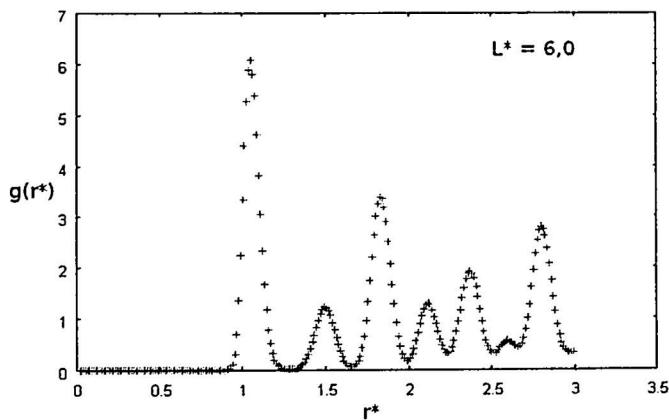


Figura 7. Función de distribución radial $g(r^*)$ en función de r^* para $T^* = 0,7$, $L^* = 6,0$.

En la figura (6) se observa picos muy pronunciados así como regiones donde $g(r^*) = 0$, esto indica una alta localización de los átomos de argón. Los picos observados coinciden con aquellos de una estructura fcc, estructura cristalina del argón [9]. Asimismo para $r \sim \sigma$ ($r^* = 1$) se observa el pico más pronunciado debido al mínimo del potencial de Lennard Jones, y para $r < \sigma$ ($r^* < 1$), $g(r^*)$ se anula debido al término repulsivo del potencial.

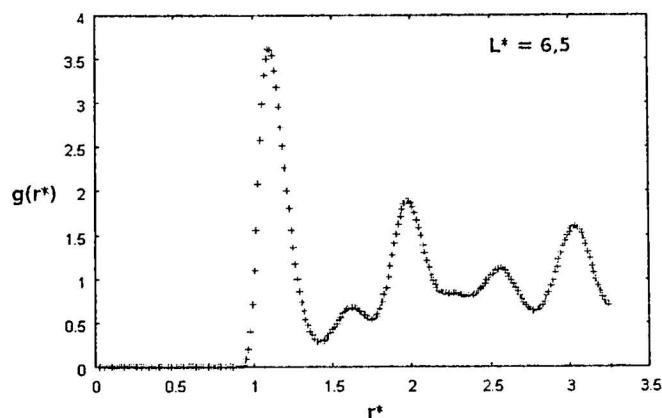


Figura 8. Función de distribución radial $g(r^*)$ en función de r^* para $T^* = 0,7$, $L^* = 6,5$.

Si se disminuye la densidad (L^* mayor) se observa que los picos dejan de estar bien definidos. Esto se observa en la figura (7) donde $L^* = 6,0$. Una distribución radial de ese tipo se asocia a una fase líquida del sistema. Para $L^* = 6,5$ ya se tienen amplias regiones permanentemente ocupadas por átomos, es decir que el sistema está en una condición próxima a la evaporación.

Si se incrementa la temperatura se espera que la distribución muestre átomos de argón todavía menos localizados. A manera de comparación se muestra los resultados obtenidos para $T^* = 3,5$ con una longitud $L^* = 6,0$ en la figura (8).

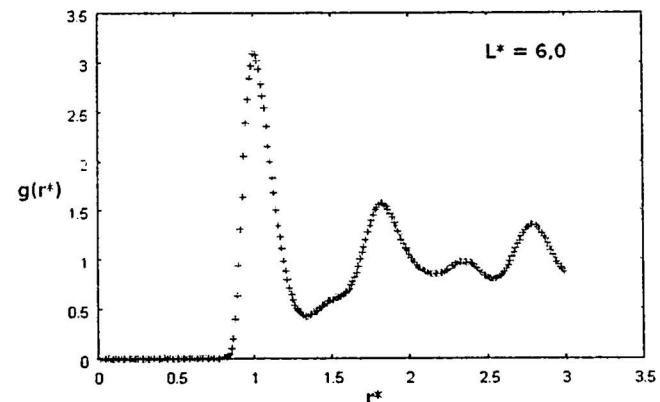


Figura 9. Función de distribución radial $g(r^*)$ en función de r^* para $T^* = 3,5$, $L^* = 6,0$.

Se observa un cambio importante al comparar las figuras (7) y (9). La delocalización de los átomos es muy marcada para $T^* = 3,5$. Al disminuir la densidad se espera una delocalización todavía mayor. La figura (10) muestra los resultados obtenidos para $L^* = 14$. En esta figura se observa una completa delocalización de los átomos. Esto corresponde a una fase gaseosa del sistema en estudio.

5. Conclusiones

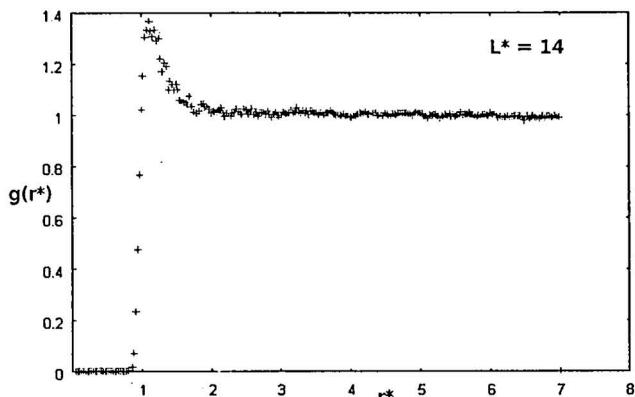


Figura 10. Función de distribución radial $g(r^*)$ en función de r^* para $T^* = 3, 5$, $L^* = 14$.

1. Computer simulation methos, D. W. Heermann, Springer-Verlag, N.Y.,1990
2. D.W. Brenner, Phys. Rev. B 42, 9458 (1990).
3. B.J Alder and Wainwright, Studies in Molecular Dynamics I, Journal of Chemical Physics 31, 459, (1959)
4. Ch. Kittel, Introducción a la Física del Estado Sólido, 3era. edición(Editorial Reverté, España,1995)
5. Eisenstein and N.S. Gingrich, Physical Review, 62, 261 (1942)
6. D. W. Heermann, Computer Simulation Methods (Springer-Verlag, N.Y.,1990)
7. G. Ciccotti and W.G. Hoover, Molecular Dynamics Simuation, North Holland, 1986
8. W.G. Hoover, Computational Statistical Mechanics, Elsevier, 1991
9. J.M. Haile, Molecular Dynamics Simulation Elementary Method (John Wiley & Sons, N.Y. 1992)
10. Loup Verlet, Computer Experiments on Classical Fluids I, Physical Review 159, 98 (1967)
11. Loup Verlet, Computer Experiments on Classical Fluids II, Physical Review 165, 201 (1968)
12. F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, (Wiley, United Kingdom, 1999)
13. Dwight E. Gray, American Institute of Physics handbook, (Mc Graw-Hill, USA, 1963)

Reglas para la presentación de artículos para la revista de la Facultad de Ciencias de la UNI, REVCIUNI

En la revista de la Facultad de Ciencias de la UNI (REVCIUNI), se publican artículos de investigación actual y divulgación científica en las áreas de física, matemática y química. Los artículos se reciben en el Instituto de Investigación y Posgrado de la Facultad de Ciencias de la UNI. Los artículos serán presentados en formato Portable Document Format (PDF) al e-mail: investiga_fc@uni.edu.pe.

Los artículos deben de ser originales, inéditos y que no hayan sido sometidos para publicación en otra revista.

Los artículos serán recibidos por el Comité Científico el cual lo enviará a uno o más árbitros para su revisión. El Comité Científico comunicará al autor que sometió el artículo la decisión de publicación así, como las observaciones de los árbitros.

Para la publicación del trabajo, la redacción y el formato del artículo deben seguir las siguientes indicaciones:

- El tipo de letra es normal Roman o equivalentes.
- Los márgenes son: de los lados derecho e izquierdo 1,5cm y de arriba y abajo 2cm.
- El título debe de estar centrado y escrito con letra normal de tamaño 14pt y negritas.
- Debajo del título deben de ir los nombres completos de los autores con letra normal tamaño 10pt. Después del nombre de cada autor, deben indicarse el lugar de trabajo y el correo electrónico con letra cursiva y tamaño 10pt.
- El resumen debe escribirse en inglés y español, con letra normal tamaño 9pt. con un ancho del texto de 16,2cm. debe contener entre 50 y 150 palabras e indicar al final las palabras claves. Primero va el resumen en el idioma en que se redactó el artículo.
- El texto se escribe con letra normal tamaño 10pt. En dos columnas separadas en 0,7cm. Y debe ser dividido en secciones numeradas con números arábigos. El nombre de las secciones deben ser escritas en negritas tamaño 12pt. y centradas. Las subsecciones con letras negritas y centradas. Se

recomienda que los artículos contengan las siguientes secciones: **Introducción, Conclusiones y Agradecimientos** (esta última no se numera).

- Al último va la sección sin numerar designada como **Apéndice: Nombre del apéndice**, en caso de haber varios apéndices van en secciones designadas como **Apéndice A, Apéndice B, etc.**
- Las fórmulas deben ser numeradas con números arábigos entre paréntesis en la margen derecha. La referencia de las fórmulas en el texto debe de haberse colocado entre paréntesis su número correspondiente.
- Toda letra latina que se utiliza en las fórmulas debe estar escrita en cursiva.
- Las funciones seno, coseno, logaritmo natural, y otras en esta categoría, se escriben sen, cos, ln, etc.
- Las tablas y figuras se enumeran con números arábigos. En la parte superior de la tabla e inferior de la figura, se colocará: Tabla y Figura correspondiente después el número, punto con letra negrita y la leyenda con letra cursiva, todo en tamaño 10pt.
- Las citaciones del texto se hacen colocando el número correspondiente de la lista de referencias entre corchetes
- La lista de referencias que se citan en el artículo es con número arábigos, en el orden de citación y va al final del artículo debajo de una línea horizontal, en dos columnas separadas en 0,7cm. El tamaño de las letras es de 9pt. Por ejemplo:
 1. S. Frittelli, C. Kozameh, and E.T. Newman, J. Math. Phys. 36 (1995) 4975.
 2. V.I. Arnold, *Mathematical Methods of Classical Mechanics* (Springer, Berlin, 1980).

CONTENIDO

- **Métodos multimalla para la solución de ecuaciones diferenciales parciales elípticas anisotrópicas** 1 - 19
Xyoby Chávez Pacheco y William Echegaray Castillo

- **Determinación del núcleo de viabilidad para modelos con clases de edades en gestión de pesca** 20 - 24
Nicolas Chaulet y Eladio Ocaña

- **Espectrometría de resonancia ciclotrónica de iones (FT-ICR): Una poderosa herramienta para el análisis estructural y el estudio de reacciones ión-molécula de una amplia variedad de especies** 25 - 32
J.Z. Dávalos P., A. Guerrero, R. Herrero, P. Jimenez, J. L. M. Abboud

- **Obtención de óxido de silicio por el método sol gel** 33 - 39
Noé Morales, Juan Montes de Oca, Junior Níquen y Hugo Alarcón

- **Síntesis y caracterización de partículas de óxido de cobre (II) por medio de la alcalinización de la úrea: una nueva variante del proceso sol gel** 40 - 46
J. Níquen, R. A. Rimachi, N. J. Morales, J. M. Montes de Oca y Hugo Alarcón

- **Evaluation of total aflatoxins adsorption capacity by modified clays** 47- 52
Yeseña Huaypar, Erika Gabriel, Abel Gutarra, Rosario Sun, Jorge Bravo y Cristina Volzone

- **Aplicación del quitosano como biosorbente de cadmio (II) en medio acuoso** 53 - 58
Ily Maza Mejía y Christian Jacinto Hernández

- **Transiciones de fase y la función de distribución radial para el argón usando dinámica molecular** 59 - 64
Nilo Barrantes Melgar y Héctor Loro