

# REVISTA

DE LA

## UNION MATEMATICA ARGENTINA

(MIEMBRO DEL PATRONATO DE LA MATHEMATICAL REVIEWS)

ORGANO DE LA

## ASOCIACION FISICA ARGENTINA

Director: José Babini

Redactores de la U. M. A.: Julio Rey Pastor, Luis A. Santaló, Mischa Cotlar

Redactores de la A. F. A.: Enrique Gaviola, Richard Gans, Guido Beck



### MIEMBROS TITULARES DE LA U. M. A.

J. BABINI (Santa Fe) (fundador). — M. BALANZAT (San Luis). — J. BARRAL SOUTO (B. Aires) (fundador). — C. A. BULA (Rosario) (fundador). — E. CO-ROMINAS (Mendoza). — A. DURAZONA Y VEDIA (B. Aires). — FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES (B. Aires) (fundador). — FACULTAD DE CIENCIAS MATEMÁTICAS (Rosario) (fundador). — FACULTAD DE QUÍMICA INDUSTRIAL (Santa Fe) (fundador). — A. FARENGO DEL CORRO (B. Aires). — Y. FRENKEL (B. Aires). — E. GASPARE (Rosario) (fundador). — F. L. GASPARE (Rosario) (fundador). — J. GIANNONE (Rosario) (fundador). — A. GONZÁLEZ DOMÍNGUEZ (Buenos Aires) (fundador). — J. GONZÁLEZ GALÉ (Buenos Aires) (fundador). — W. S. HILL (Montevideo) (fundador). — OBSERVATORIO ASTRONÓMICO (La Plata). — A. LASOURAIN (Buenos Aires). — J. OLGUIN (Rosario) (fundador). — D. PAPP (Buenos Aires). — P. P. CALLEJA (San Juan). — E. R. RAIMONDI (Buenos Aires) (fundador). — J. E. REYNAL (Buenos Aires). — J. REY PASTOR (Buenos Aires) (fundador). — A. E. SAGASTUME BERRA (La Plata). — E. L. SAMATÁN (Buenos Aires) (fundador). — J. SORTHEIX (Tucumán) (fundador). — D. T. A. DE SPELUZZI (Buenos Aires) (fundador). — F. TORANZOS (Mendoza). — C. A. TREJO (La Plata). — J. C. VIGNAUX (Buenos Aires). — E. H. ZARANTONELLO (La Plata).



BUENOS AIRES

1950

AÑO DEL LIBERTADOR

GENERAL DON JOSÉ DE SAN MARTÍN

## UNION MATEMATICA ARGENTINA

La U. M. A. reconoce cuatro categorías de miembros: honorarios, protectores, titulares y adherentes. El miembro protector paga una cuota anual de 100 \$, por lo menos; el titular una cuota mensual de 5 \$ o anual de 50 \$; y el adherente una cuota anual de 10 \$. Los pagos deberán efectuarse por cheque, giro u otro medio libre de gastos, a la orden de la Tesorera, Prof. Clotilde A. Bula, Rioja 3681. Olivos F.C.M.

Por ser la U. M. A. miembro del patronato de la *Mathematical Reviews* (sponsoring member), los socios de la U. M. A. tienen derecho a suscribirse a esa importante revista de bibliografía y crítica con 50 % de rebaja sobre el precio de suscripción que es de 20 dólares por año. Los socios de la U. M. A. pagarán por tanto sólo 10 dólares por año.

Los autores de trabajos reciben gratuitamente una tirada aparte de 50 ejemplares. Las correcciones extraordinarias de pruebas, son por cuenta de los autores.

### JUNTA DIRECTIVA

Presidente, Julio Rey Pastor, Yerbal 898, Buenos Aires.  
Vicepresidentes, César A. Trejo, Félix E. Herrera. Secretario general, Máximo Valentínuzzi. Secretarios locales, O. A. Varsavsky (Bs. Aires), R. A. Ricabarra (La Plata), P. L. Checchi (Córdoba), E. Gaspar (Rosario), S. Fernández Long (Bahía Blanca), I. C. Guglielmo (Tucumán), S. Sispánov (San Juan), J. de Dios Olivieri (Santá Fe), M. Balanzat (San Luis), F. Toranzo (Mendoza). Tesorera, Clotilde A. Bula, Protosorera, María Josefina Erramuspe, Director de Publicaciones, J. Babini.

## ASOCIACION FISICA ARGENTINA

La A. F. A., asociación privada de investigadores, profesores y estudiantes de física y de astronomía, tiene por objeto fomentar el progreso de la enseñanza de dichas materias por medio de reuniones científicas periódicas y de la publicación de trabajos originales.

Podrán ingresar como socios activos quienes hayan efectuado investigaciones originales; pueden ser socios adherentes los profesores que no cumplan este requisito; y socios estudiantes los que hayan aprobado el primer año de estudios de física o de astronomía.

Las solicitudes de ingreso, que deberán llevar la firma de dos socios activos o adherentes, habrán de dirigirse al secretario local que corresponda. Los socios activos abonarán una cuota mensual de 7 \$, los adherentes de 5 \$ y los estudiantes de 3 \$. En estas cuotas están incluidas las suscripciones al órgano de la A. F. A. y a la revista "Ciencia e Investigación".

Los manuscritos destinados a la publicación y la correspondencia administrativa deberán enviarse al delegado de la A. F. A., Guido Beck, Laprida 922, Córdoba.

Para la redacción y presentación de los trabajos se agradecerá se tengan en cuenta las *Normas generales* distribuidas con esta revista en 1945.

### COMISION DIRECTIVA

Presidente: Ricardo Gans

Tesorera: Estrella Mazzolli de Mathov, San Juan 1931, Buenos Aires.

Secretarios locales: Ernesto E. Galloni, Buenos Aires, Yerbal 1763.

Marco A. Poggio, La Plata, calle 41 N° 764.

Guido Beck, Córdoba, Laprida 922.

Augusto Battig, Tucumán, 25 de Mayo 731.

Abonnement annuel à l'étranger: 4.00 dollars (Etats-Unis).

Prière d'adresser toute la correspondance scientifique et administrative à l'adresse ci-dessous:

SR. SECRETARIO DE LA UNION MATEMATICA ARGENTINA

Dr. MÁXIMO VALENTINUZZI

Gascón 520, Buenos Aires (REP. ARGENTINA)

## INTRODUCCION

Al conferirme la Asociación Física Argentina el honor de escribir, a modo de introducción, un artículo en el número de su revista dedicado al homenaje a Teófilo Isnardi en su sesenta aniversario, me ha impuesto, también, una seria responsabilidad: la de mantener a raya los impulsos del corazón y procurar que la mente sea fiel a la realidad. Pero he aquí que la realidad no es siempre objetiva; y tal vez sea esa la razón por la cual me han confiado, precisamente a mí, esta tarea.

Antes de referirme a la obra científica y didáctica de Isnardi — que, por otra parte, la mayoría de los que leen esta revista conocen y valoran — vagaré un poco por los jardines del recuerdo, que es, como alguien ha dicho, un poeta, y que trataré de no convertir en un historiador.

Han pasado ya más de cuarenta años, pero tengo muy presente la impresión que me causara mi primer encuentro (podríamos decir encontrón) con aquel niño grande, cuando a la sencilla presentación siguió ya una controversia científica — que pretensión — con poco fundamento y abundante ironía. Se perfilaba ya en él un «logista», recio cruzado de la verdad científica, con su lanza siempre en ristre para acometer contra el error, con una potente luminaria interior dispuesta a proyectar luz donde hiciera falta.

Una característica sencillez de vida, y una excepcional vocación por el estudio, lo convirtieron en un trabajador incansable. Pasó brillantemente por tres facultades de la Universidad de La Plata, dejando la impresión de un estudiante excepcional. Su amor de juventud fué la geometría; tal vez porque la magnífica arquitectura de esta ciencia se amoldaba a su temperamento lógico y su armonía atraía su imaginación poética; y en verdad, siempre razonó a la manera de los geómetras. Creíamos, pues, sus compañeros, que se dedicaría a las matemáticas

puras; y, en realidad, cambió de rumbo por una feliz coincidencia; la de haber tenido como profesor a un eminente maestro de la física: Emilio Bose.

Algunas veces he oído, si nó una crítica, por lo menos una queja, por no haberse consagrado más de lleno a la investigación. No pretenderé justificarlo, pero sí explicarlo:

El primer grupo de físicos argentinos — formados por Bose y Gans — fué requerido y obligado a trabajar intensamente en la docencia; y entre ellos, por sus condiciones, fué Teófilo Isnardi el más solicitado. Además, predominó en él su esencia fundamental de maestro. Le oí decir muchas veces: cuando estoy frente a la clase me olvido de toda preocupación, y soy feliz. Enseñar, aclarar dudas, profundizar conceptos, hacer fácil lo difícil, ponerlo al alcance de cualquier inteligencia, escribir apuntes con la misma fruición de un colegial, escribir libros claros y precisos; todo eso, ha constituido para él un gran atractivo y una aspiración. En todas las escuelas en que enseñó, y en las que actualmente enseña, se reconocen sus condiciones de expositor brillante y claro.

Participo también de la opinión de que dedicado puramente a la investigación Isnardi hubiera producido mucho y bueno; pero los frutos de su acción docente no hubieran sido de tanta abundancia y calidad. Ha sembrado semilla de gran valor, y por cierto no muy abundante en nuestro medio: ha enseñado lo que significa entender a fondo; lo que significa comprender y tener ideas claras sobre las cuestiones fundamentales; a decir «no entiendo» y tratar de entender; a ser científicamente modesto.

Por otra parte, su tarea docente incluye también obra de investigador, alguna en el campo experimental, pero preferentemente en el de la crítica de conceptos y teorías fundamentales, historia de las ciencias físico-matemáticas, filosofía, lógica, epistemología, etc.

Entre sus investigaciones experimentales citaremos: Sobre el aclaramiento magnético de los cristales líquidos. Sobre las tensiones de vapor y disociación del vapor de bromo. La conductibilidad del calor en los gases disociados y la disociación del hidrógeno. Sobre las tensiones de vapor del bromo sólido.

Entre sus trabajos teóricos y filosóficos:

Sobre triángulos homológicos. La constante química de

afinidad. Nuevas ideas en la teoría de los electrolitos. Sobre los denominados valores absolutos de la entropía. Sobre los sistemas eléctricos de unidades y en especial el sistema M. K. S. Sobre la axiomática en la termodinámica. Los principios de independencia en la mecánica de Galileo y Newton. La física de Descartes, etc. Entre sus obras didácticas (en colaboración):

Curso de Análisis matemático (3 tomos). Curso de física (3 tomos). Elementos de Geometría. Trabajos prácticos de física.

Sus numerosas publicaciones, y las ideas expuestas en sus clases de física teórica, revelan una ardua tarea de meditación, dedicada a preparar a los jóvenes que en el futuro harán honor a la ciencia argentina, y al maestro, contribuyendo al adelanto de esta hermosa ciencia que alguien ha llamado «aventura del pensamiento».

El reconocimiento de su profícua labor se ha concretado en sus importantes cargos y honores recibidos. Es actualmente: Director del Instituto de Física de la Universidad de Buenos Aires; Presidente de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Buenos Aires; Miembro de la Academia Nacional de Córdoba; Miembro de la Academia Real de Ciencias de Madrid; Miembro del Comité Internacional, del Bureau International des Poids et Mesures»; etc.

El merecido homenaje que rinde a Isnardi la Asociación Física Argentina le llegará allá en París, donde ha ido a cumplir la honrosa misión de formar parte de un congreso, como miembro permanente del Instituto de Pesas y Medidas. Al leer lo que aquí digo sobre él, se ofenderá un poco su modestia; pero lo encontrará justificado cuando en buena parte de las páginas de la revista vea la calificada cosecha de su siembra: porque estos son ya promisorios frutos de un romántico y hábil sembrador.

*J. B. Collo*

## SOBRE LA CALIBRACION DE EMULSIONES FOTOGRAFICAS. ESTUDIO DE UN METODO (\*)

por DORA G. DE KOWALEWSKI y VALDEMAR J. KOWALEWSKI

Universidad de Buenos Aires

(Recibido el 2 Nov. 1949)

ABSTRACT. — The self-consistency test and the inverse square law method are established as the necessary and sufficient conditions for obtaining a calibration curve of photographic emulsions independently of the spectrographic equipment and technique employed. Results are given which were obtained using the relation between the light intensity of an incandescent lamp and its voltage, as a means to obtain variable exposures. The curves obtained fulfill the above mentioned conditions using an adequate illumination system for the spectrograph and a carefully designed microdensitometer, in such a way as to minimize the influence of the instruments.

El problema de la determinación de la curva característica de una emulsión fotográfica con precisión y sin errores sistemáticos ha sido tema de muchos estudios, siendo uno de los factores que limitan la precisión del análisis espectrográfico cuantitativo. Existen diversas técnicas para este fin y se han publicado trabajos analizando los errores inherentes a cada una. Con todas estas técnicas se obtiene, en general, para una misma emulsión, diferentes curvas de calibración. Esto puede atribuirse a la omisión de uno o varios de los siguientes hechos: a) La existencia y aún la variación del coeficiente  $p$  de Schwarzschild<sup>(1)</sup>; b) La diferencia entre las respuestas de una emulsión a una iluminación continua y una intermitente<sup>(2)(3)</sup>; c) La evaluación errónea de la intensidad de la energía radiante incidente sobre la emulsión, debido al uso de diferentes partes de la óptica del espectrógrafo.

---

(\*) Este trabajo constituye partes de las Tesis Doctorales de los autores, que fueron comunicadas en la 12ª Reunión de la Asociación Física Argentina. Septiembre 19, 1948.

para cada espectro marca de calibración, y a las reflexiones internas <sup>(2)</sup><sup>(4)</sup>; (lo primero ocurre en los métodos que dan simultáneamente toda una serie de marcas de calibración); d) El error cometido en la determinación de densidades debido a la presencia del efecto Schwarzschild-Villiger en el microfotómetro, y al grano de la emulsión. (Este último importante cuando la marca de calibración es de dimensiones pequeñas).

Los métodos de calibración en los que se varía la intensidad, constan, generalmente, de algún medio para disminuir el flujo luminoso de una fuente de intensidad constante  $I_0$  en un factor  $k$  conocido (p. ej. factor de filtro) y la curva de calibración se traza con este factor como variable independiente. De modo que podemos poner en general:  $I = k \cdot I_0$ ; ( $0 \leq k \leq 1$ ).

Dos criterios han sido propuestos para probar una técnica dada de calibración y como medio de evidenciar errores sistemáticos: El ensayo de la auto-concordancia y el método de la inversa de los cuadrados de las distancias <sup>(4)</sup><sup>(6)</sup>. El ensayo de la auto-concordancia consiste en determinar, mediante el método bajo ensayo, dos curvas de calibración con diferentes valores de  $I_0$ . Las dos curvas obtenidas tienen una porción común y deben superponerse una sobre otra. El segundo método, basado en la ley fundamental de la fotometría, es un método patrón.

El ensayo de la auto-concordancia puede ser analizado como sigue: La primera curva de calibración se efectúa con un valor  $I_0$  de la intensidad de la fuente. La segunda con un valor  $I'_0 = A \cdot I_0$ . En el primer caso la relación entre la densidad de ennegrecimiento y la exposición es de la forma:

$$d = f(I \cdot t^p) = \varphi(\log I + p \cdot \log t)$$

y como  $t$  se mantiene constante  $= t_0$ , es:

$$d = \varphi(\log k + \log I_0 + p \cdot \log t_0) = \varphi(\log k + C)$$

siendo  $C$  una constante; y en el segundo caso:

$$d' = \varphi(\log k + \log I'_0 + p \cdot \log t_0) = \varphi(\log k + \log A + C).$$

Las dos curvas obtenidas son iguales y están desplazadas horizontalmente en  $\log A$ .

Si, por alguna razón (errores introducidos por el instrumento o inherentes a la determinación de los valores de  $k$ ) la intensidad relativa de la energía radiante incidente sobre la emulsión no está dada por  $k$  (o sea no es proporcional a  $k$ ), no puede afirmarse que en el segundo caso se ha sumado una constante al  $\log k$  y, en consecuencia, las dos curvas obtenidas no son paralelas.

El ensayo de la auto-concordancia da una indicación de la bondad de la técnica empleada, pero no pone en evidencia errores debidos al principio mismo de la técnica empleada, ya que este ensayo se cumple tanto cuando se usa  $I$  como cuando se usa  $t$  como variable independiente. Los métodos de calibración en los que se varía  $t$  no cumplen, habitualmente, el ensayo de la auto-concordancia, debido a que  $p$  no es constante.

El ensayo de la auto-concordancia tampoco pone en evidencia los errores inherentes al microfotómetro, debido a que en el mismo se comparan dos puntos de las curvas correspondientes al mismo ennegrecimiento. Los errores posibles afectan de igual modo ambos valores de la densidad.

Para tener la seguridad de que un método dado de calibración implica efectivamente una variación de  $I$ , es necesario compararlo con un método patrón. El método de la inversa de los cuadrados de las distancias puede ser considerado como tal si se lo utiliza bajo condiciones en que cumpla el ensayo de auto-concordancia. No es suficiente efectuar sólo un ensayo de comparación, ya que podrían obtenerse idénticos resultados en forma casual, lo que se evita realizando una nueva comparación bajo condiciones distintas de iluminación. Esto equivale a un ensayo de auto-concordancia.

En resumen: Los ensayos de auto-concordancia y la comparación con el método de las inversas de los cuadrados de las distancias son las dos condiciones necesarias y suficientes que debe llenar toda técnica correcta de calibración de emulsiones fotográficas.

Entre los diversos métodos existentes (sector rotatorio, ranura de Hansen, diafragmas y mallas metálicas, cuña neutra, etc.), el único que parece cumplir con las condiciones indicadas, además del ya mencionado de  $1/d^2$ , es el método de los filtros neutros<sup>(2)</sup>.

En el presente trabajo se describe un método para la calibración de emulsiones fotográficas, en el que sólo varía la intensidad luminosa, manteniéndose constante el tiempo, el que se elige

igual al tiempo de exposición de la placa en consideración (con ello se evita errores debidos a la falla de la ley de reciprocidad). Las marcas de calibración se obtienen una por una, siendo por consiguiente de dimensiones adecuadas para una medición precisa de las densidades (altura = 5 mm.). El método requiere una calibración previa para cada una de las longitudes de onda de interés, pero no es necesaria una estabilidad de la fuente tan grande como la requerida para el método de  $1/d^2$  y el de los filtros neutros. En estos últimos, la intensidad de la fuente luminosa debe permanecer constante durante toda la serie de exposiciones de calibración, mientras que en el presente método, la intensidad de la fuente luminosa debe permanecer constante sólo durante cada una de las exposiciones.

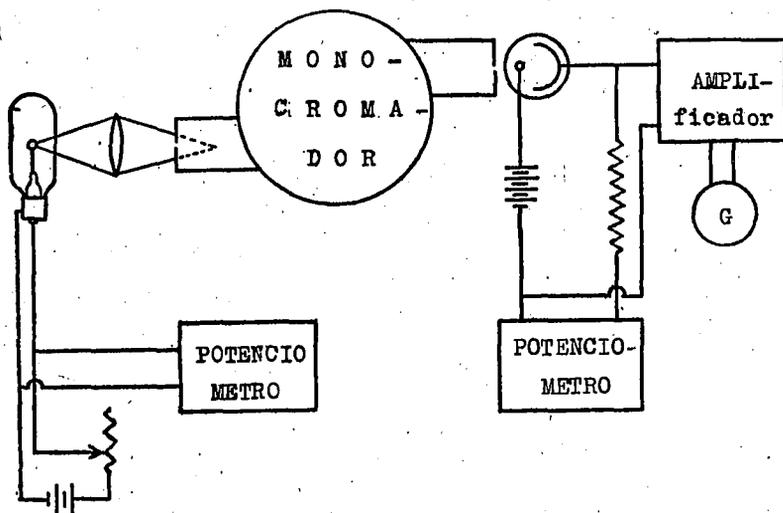


Fig. 1

Esquema de la instalación utilizada para la determinación de la relación entre la intensidad luminosa y el voltaje de una lámpara incandescente, para una dada longitud de onda (6000Å).

Las marcas de calibración obtenidas son las de un espectro continuo, lo que no constituye un inconveniente para la medición de intensidades de líneas espectrales <sup>(5)</sup>(<sup>7</sup>), si se tiene cuidado de evitar la luz difusa <sup>(2)</sup> y la influencia del efecto Eberhard <sup>(1)</sup>(<sup>7</sup>).

El método propuesto se basa en la dependencia existente en-

tre la intensidad luminosa de una lámpara eléctrica de incandescencia y su voltaje, para obtener exposiciones de intensidad relativa conocida. Este método fué sugerido, pero no ensayado, por Sawyer (8).

La calibración de la lámpara se efectúa mediante el dispositivo de la fig. 1. La lámpara empleada para este fin es de filamento helicoidal, del tipo «excitadora de cine sonoro» que trabaja normalmente con una tensión de 10 voltios y una corriente de 7,5 amperios. Al calibrar la lámpara, se determina el voltaje de la misma con un error menor que 0,1 % mediante un potenciómetro. La intensidad luminosa es medida mediante una célula fotoeléctrica. La corriente fotoeléctrica produce una caída de potencial sobre una resistencia de alto valor ( $10^{11}$  ohms) que se mide por comparación mediante otro potenciómetro, utilizando además un amplificador electrométrico como «instrumento de cero». De este modo la intensidad luminosa es medida en unidades arbitrarias con una precisión que varía entre 0,1 y 1 % (el mejor valor para las altas intensidades).

En la fig. 2 puede verse una curva de calibración de la lámpara, obtenida para la longitud de onda de 6000 Å. Difiere muy poco de una recta de ecuación:  $\log I = K \cdot (\log V)^{2,5}$ . Puede verse que basta conocer el voltaje de la lámpara con una precisión del 0,1 % durante cada una de las exposiciones de calibración de la emulsión, para obtener una precisión más que suficiente en la exposición.

Se ha determinado la ecuación de dicha curva de calibración de la lámpara por el método de los cuadrados mínimos. Puede utilizarse, para los fines prácticos, dicha ecuación en lugar del gráfico, pero el uso de ésta y en especial su determinación resultan engorrosos, puesto que se trata de una ecuación de segundo grado en la variable  $\log_{10} V$ . Es posible que en el caso de utilizar una lámpara de filamento en forma de cinta la curva característica de la misma sea una recta, debido a la uniformidad de la temperatura del emisor. En ese caso la determinación de la ecuación de la curva sería de valor práctico.

Puede asegurarse la constancia de la calibración de una lámpara de incandescencia cuidando de no usarla bajo un régimen mayor que el establecido (9). Siendo éste de 10 voltios para la lámpara utilizada, ésta fué calibrada y utilizada con tensiones comprendidas entre los 3 y 9 V. Se obtiene con ello una

variación total de la intensidad luminosa de 1 a 65. El intervalo de variación de la tensión que se puede utilizar es menor si se calibra la lámpara para una longitud de onda más corta, pero dada la precisión con que se puede medir el voltaje, puede verse que no queda con ello afectada la precisión del método. De estas consideraciones acerca del intervalo de variación, también se deduce que es preferible tomar el voltaje y no la corriente de la lámpara como variable independiente porque, debido al efecto de la temperatura sobre la conductividad del tungsteno, para la misma variación de intensidad luminosa, la variación de la tensión es casi el doble de la variación de corriente.

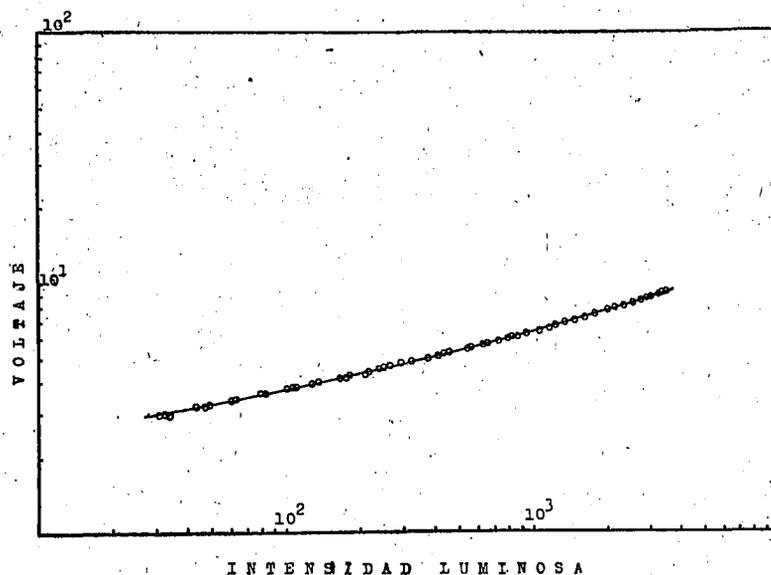


Fig. 2

Curva de calibración de la lámpara, obtenida con la instalación indicada en la Fig. 1.

La longitud de onda elegida para estas experiencias (6000 A) estuvo condicionada por las características de la célula fotoeléctrica disponible (modelo 868, sensible al rojo) y al amplificador electrométrico utilizado (dos lámparas 38 en un circuito puente)<sup>(10)(11)</sup>. Posteriormente se empleó una célula fotoeléctrica al vacío sensible principalmente al azul, para lo cual fué necesario construir un nuevo amplificador. Este fué hecho con

un circuito similar, pero utilizando un par de lámparas 959 (11). De acuerdo con los resultados obtenidos, la no linealidad de la célula gaseosa no parece afectar la curva de calibración de la lámpara. Esto, que era de esperar, se debe a que las corrientes fotoeléctricas medidas son muy débiles (a lo sumo  $10^{-8}$  Amp.), permaneciendo dentro de la parte lineal de la característica de la fotocélula.

Una vez determinada la curva de calibración de la lámpara, se efectuó un ensayo de calibración de la emulsión aplicando las consideraciones anteriores. Para ello se utilizó la lámpara calibrada como fuente de intensidad variable iluminando con ella un difusor (vidrio despulido) colocado frente a la ranura del espectrógrafo. Efectuando dos series de exposiciones con dos valores distintos de la distancia lámpara-difusor, (o con un segundo difusor frente a la lámpara) se obtienen las dos series de marcas de calibración necesarias para el ensayo de auto-concordancia. Para evitar errores debidos a la inhomogeneidad de la sensibilidad de la emulsión, es conveniente realizar las dos series de exposiciones alternativamente.

Con el mismo dispositivo puede calibrarse la emulsión con el método de  $1/d^2$ , dejando constante el voltaje de la lámpara y efectuando varias exposiciones con una serie de valores de la distancia fuente-difusor (2).

El primer ensayo de auto-concordancia no dió los resultados esperados. Las diferencias entre las dos curvas eran mayores que los errores experimentales, aproximándose mucho, sin embargo, una de ellas a la curva obtenida con el método de  $1/d^2$ .

Como el método de calibración considerado implica una variación directa de la intensidad  $y$ , para una longitud de onda determinada, es equivalente alterar la iluminación del difusor variando la distancia de la lámpara o el voltaje de la misma, su falta de auto-concordancia se debería a una incorrecta aplicación del mismo en alguna de sus partes. Aunque en condiciones ideales el espectrógrafo no debería afectar la calibración de la emulsión, la presencia de reflexiones en su interior puede influenciar la distribución de la luz sobre la emulsión, resultando así exposiciones erróneas.

A fin de disminuir al mínimo las causas mencionadas, se modificó el sistema de iluminación del espectrógrafo, sustituyéndolo por el de la fig. 3. Su finalidad es:

1º) Evitar las reflexiones en las paredes del espectrógrafo haciendo que el haz luminoso que penetra en el colimador sea de sección menor que el diámetro de la lente del mismo.

2º) Utilizar siempre el mismo ángulo sólido de entrada al colimador para todos los ensayos, con lo cual el error introducido por reflexiones inevitables en la óptica del aparato es constante para las diversas series de exposiciones.

En la fig. 3  $L$  es la lámpara calibrada;  $C$  una lente condensadora;  $D_1$  es un diafragma circular de unos 5 mm. de diámetro; Diff. son dos vidrios depulidos que actúan de difusor;  $L_1$  es una lente condensadora que permite aprovechar mejor la luz proveniente del difusor. (Debe cuidarse que esta lente no produzca una imagen del difusor sobre la ranura del espectró-

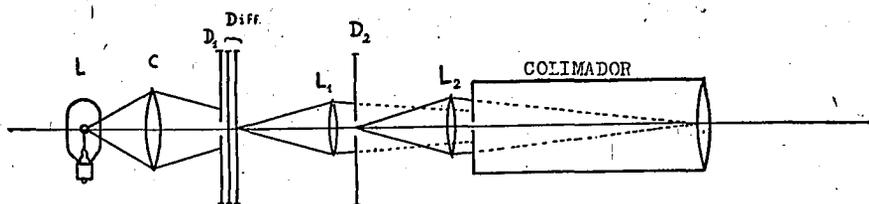


Fig. 3

Sistema óptico empleado para la iluminación del espectrógrafo, que asegura la constancia del ángulo sólido de entrada y evita reflexiones internas.

grafo, pues de otro modo aparecería sobre la placa fotográfica una imagen del grano del difusor);  $D_2$  es un diafragma iris;  $L_2$  es una lente adosada a la ranura del espectrógrafo que forma una imagen del diafragma iris sobre la lente colimadora. La abertura del diafragma se ajusta de modo que dicha imagen sea menor que el diámetro de la lente colimadora del espectrógrafo.

Evidentemente, en estas condiciones (sin considerar las reflexiones en la óptica del espectrógrafo) no interesa la forma o los medios mediante los cuales se varía la iluminación del difusor. Por consiguiente, cualquier método que permita variar esta iluminación sin intermitencias, debe dar resultados auto-concordantes, siempre que la intensidad de la luz incidente esté correctamente evaluada.

Utilizando este sistema de iluminación montado sobre un banco óptico, no hay dificultades especiales para utilizar el mé-

todo de  $1/d^2$  excepto la de mantener constante la intensidad de la fuente luminosa. En contra de lo que afirman muchos autores<sup>(2)</sup>, no es necesario utilizar distancias muy grandes. En estas experiencias, las distancias estaban comprendidas entre 100 y 600 mm, y dadas las pequeñas dimensiones del filamento de la lámpara de iluminación, la precisión con que se determinan dichas distancias, nunca es menor que el 1 %.

Puede asegurarse la constancia de la tensión aplicada a la lámpara o, lo que es lo mismo, de la intensidad de la luz emitida, compensando el efecto de la continua caída de potencial de la batería de alimentación introduciendo otra caída continua de potencial en oposición con la primera, proveniente de una batería auxiliar en serie en el circuito. Esta disposición puede verse en la fig. 4. Si la caída de potencial de la batería es pequeña, y

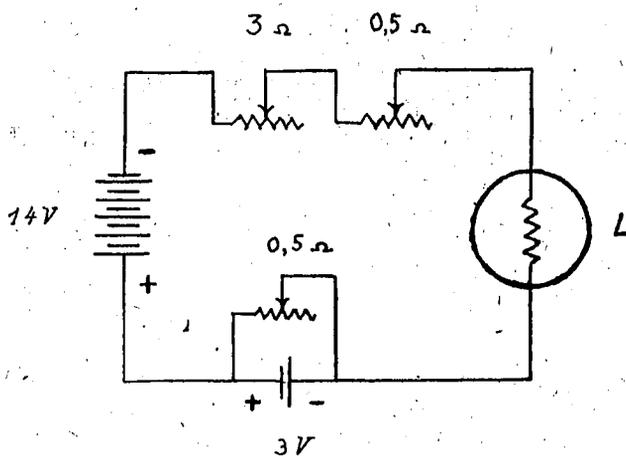


Fig. 4

Instalación utilizada para mantener constante el voltaje aplicado a la lámpara durante la exposición de la emulsión; y el de la fuente luminosa del microdensímetro.

si se utiliza para el método de  $1/d^2$  una lámpara gemela de la calibrada, puede calcularse la disminución relativa que ha sufrido la intensidad luminosa de la lámpara durante la serie de exposiciones mediante la ecuación aproximada de la curva de calibración:  $\log I = K \cdot (\log V)^{3.5}$  y controlando el voltaje de la misma durante todo el tiempo de las experiencias.

Utilizando el sistema de iluminación anteriormente mencio-

nado, los resultados obtenidos fueron satisfactorios, como puede apreciarse en la fig. 5. La curva I fué obtenida con el método de  $1/d^2$ ; las curvas II y III fueron obtenidas con la lámpara calibrada. Los círculos representan los puntos experimentalmente obtenidos; las cruces representan los puntos experimentales de

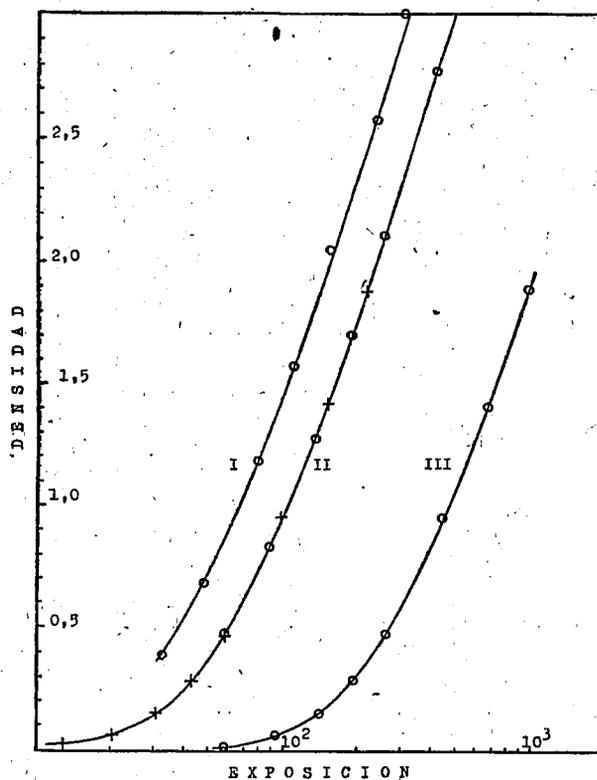


Fig. 5

Curvas de calibración obtenidas con la emulsión Eastman III-F. I es la curva patrón obtenida mediante el método de  $1/d^2$ . Las Curvas II y III se obtuvieron con la lámpara calibrada para dos distancias diferentes de lámpara-difusor. Los círculos son los puntos experimentales. Las cruces indican los puntos de la curva III trasladados hacia la curva II por un desplazamiento horizontal, observándose auto-concordancia.

la curva III trasladados sobre la curva II mediante un desplazamiento horizontal (igual a 0,65) o por división de las exposiciones respectivas por la constante  $K=4,47$  ( $\log K=0,65$ ).

El microdensímetro utilizado en estas experiencias fué mon-

tado con los elementos disponibles en el laboratorio, junto con un microscopio monocular provisto de una platina con movimiento micrométrico. El sistema óptico utilizado en un principio presentaba un apreciable efecto Schwarzschild-Villiger. Fué posteriormente modificado utilizando un sistema de doble ranura, con lo que dicho efecto se disminuye al mínimo. (Se ilumina la placa con la imagen de una ranura, colocándose una segunda ranura en frente de la fotocélula).

Una condición muy importante que debe llenar el microfotómetro es la linealidad. Esta se aseguró, utilizando una fotocélula de selenio del tipo fotovoltaico, conectada a un galvanómetro de baja resistencia interna (Hartmann & Braun, 5 ohms). Debido a que las desviaciones del galvanómetro, que se leen mediante un índice luminoso sobre una escala translúcida son relativamente grandes (40 cm.), es necesario verificar la linealidad de las lecturas respecto de la intensidad de la corriente del galvanómetro. Los resultados obtenidos indicaron una respuesta perfectamente lineal.

Los autores desean expresar su agradecimiento al Prof. Teófilo Isnardi y al Dr. Ricardo Platzek por las útiles discusiones y sugerencias relativas al presente trabajo.

#### B I B L I O G R A F I A

- (1) C. E. K. MEES, "The Theory of the Photographic Process", The McMillan Co., New York, 1942.
- (2) R. A. SAWYER y H. B. VINCENT, J. O. S. A., 33, 247 (1943).
- (3) H. KIENLE, Naturwiss, 23, 759, 762 (1935).
- (4) H. H. GROSSMAN, R. A. SAWYER y H. B. VINCENT, J. O. S. A., 33, 185 (1943).
- (5) R. BRECKPOT, Spect. Acta, 1, 137 (1939).
- (6) G. R. HARRISON, J. O. S. A., 18, 492 (1929).
- (7) W. C. PIERCE y N. NACHTRIEB, Ind. and Eng. Chem., An. Ed. 13, 774 (1941).
- (8) R. A. SAWYER, "Experimental Spectroscopy", Prentice Hall, New York, pág. 258 (1944).
- (9) W. E. FORSYTHE y E. Q. ADAMS, J. O. S. A., 35, 108, (1945).
- (10) L. A. DU BRIDGE, Phys. Rev. 37, 392 (1931).
- (11) C. E. NIELSEN, R. S. I., 18, 18 (1947).

## SOBRE ALGUNOS PUNTOS DE LA TEORIA MATEMATICA DE LOS CIRCUITOS LINEALES (\*)

por ALBERTO GONZÁLEZ DOMÍNGUEZ

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad  
de Buenos Aires

(Recibido el 28 Dic. 1949)

**SUMMARY.** This paper deals with certain aspects of the mathematical theory of linear systems. In the first part we study those systems whose transfer function is a Laplace —Stieltjes integral with a real generator— the initial admittance of the system — of bounded variation in every finite interval. The stable systems are obtained when the total variation in  $(0, \infty)$  is bounded. General theorems of Wiener-Pitt on Fourier-Stieltjes integrals, and their analogues for Laplace — Stieltjes integrals enable one to formulate simple and general stability criteria, in particular for feedback systems of one or several meshes.

The second part deals with the “Wiener transfer functions”, that is, those whose admittance has a derivative of integrable square. Due to the essential fact that the class of these functions is identical with the class  $H_2$  of Hardy in a half plane, it is possible to establish a canonical representation of these transfer functions where their modulus on the real axis and their zeros in the right half plane figure as parameters (formula 27). It is shown how this formula can be made the basis of a theory, in a certain sense complete, of these transfer functions, generalizing automatically the important concept of “minimum phase-shift” transfer functions due to Bode, and of “all-pass” transfer functions. Formula (45) determines the phase of a Wiener transfer function as a function of its modulus, and vice-versa, under conditions which are more general than the usual ones. Results are also obtained when the phase or the modulus are known only in a finite frequency interval.

In the third part we study the synthesis of circuits whose transfer function is preassigned. By means of formula (77) it is possible to synthesize a transfer function as a product of simple, maximum modulus transfer functions. Theorems 26 and 27 contain results on the possibility of synthesizing transfer functions when the modulus and the phase are simultaneously given.

---

(\*) Este extenso trabajo del doctor ALBERTO GONZÁLEZ DOMÍNGUEZ representa la contribución del autor a los homenajes científicos tributados a los doctores Ricardo Gans y Teófilo Isnardi.

Nos ocupamos en este trabajo, que consta de tres partes, de ciertos aspectos de la teoría matemática de los circuitos lineales. Estudiamos en la primera los sistemas cuya transferencia es una integral de Laplace-Stieltjes con generatriz real —la *admitancia indicial* del sistema—, de variación acotada en todo intervalo finito. Dentro de esta amplia categoría —que comprende naturalmente las transferencias de sistemas constituidos por un número finito de constantes condensadas, que son funciones *racionales*—, los sistemas *estables* corresponden a aquellas integrales de Laplace-Stieltjes, cuya generatriz tiene variación total acotada en  $(0, \infty)$ . Teoremas generales de Wiener-Pitt sobre integrales de Fourier-Stieltjes y sus análogos para integrales de Laplace-Stieltjes demostrados por Pitt, Beurling y Hille (cfr. Hille, 1), permiten formular criterios generales y simples de estabilidad, en particular para sistemas con realimentación, de una o varias mallas.

Estudiamos en la segunda parte las *transferencias de Wiener*, es decir, aquéllas cuya admitancia tiene derivada de cuadrado integrable. Gracias al hecho —esencial para nuestro objeto—, de que estas funciones coinciden, según un teorema de Paley-Wiener, con las llamadas funciones de la clase  $H_2$  de Hardy en el semiplano, se puede establecer una representación canónica de estas transferencias, en la que intervienen como parámetros su módulo para las frecuencias reales y sus ceros interiores al semiplano de la derecha, (fórmula 27). Mostramos cómo esta fórmula permite elaborar una teoría en cierto sentido completa de estas transferencias, generalizándose automáticamente el concepto importante de transferencia de defasado mínimo debido a Bode, y el de transferencia «pasa-todo». Señalemos la fórmula (45), que determina la fase de una transferencia de Wiener en función de su módulo y viceversa, en condiciones más generales que las usuales. Obtenemos también teoremas sobre la determinación de la fase en función del módulo y viceversa, en el caso muy común en la práctica de que alguna de éstas características se conozca sólo en un intervalo finito de frecuencias.

Abordamos en la tercera parte el problema de la síntesis de circuitos de transferencia prefijada. Damos en primer lugar un método que permite, en casos muy generales, sintetizar una transferencia de módulo prefijado por medio de una expresión (fórmula 77) constituida por un producto de transferencias simples de módulo máximo.

Los teoremas 26 y 27, con que termina la memoria, contienen resultados sobre la posibilidad de sintetizar transferencias de módulo y fase *simultáneamente* prefijados.

La mayoría de los resultados contenidos en esta memoria han sido dados ya a conocer en comunicaciones presentadas en las reuniones 7<sup>a</sup>, 8<sup>a</sup>, 9<sup>a</sup>, 10<sup>a</sup>, 11<sup>a</sup> y 13<sup>a</sup> de la Asociación Física Argentina, realizadas la primera en La Plata, el 19 de abril de 1946, y la última en Buenos Aires, el 23 de mayo de 1949.

## PRIMERA PARTE

### TRANSFERENCIAS DE LAPLACE-STIELTJES

#### 1. Definiciones. Sistemas lineales.

Los sistemas que consideraremos serán lineales, con parámetros físicos independientes del tiempo; y admitiremos que para ellos el principio de superposición se traduce en la fórmula fundamental

$$R(t) = \int_0^t \dot{E}(t-\tau) dG(\tau). \quad [1]$$

En esta fórmula,  $R(t)$  es la «respuesta» del sistema a la «excitación»  $E(t)$ ;  $G(t)$ , que supondremos de variación acotada en todo intervalo finito, normalizada y desprovista de parte singular<sup>(1)</sup>, es una función característica del sistema, llamada «admitancia indicial».  $E(t)$ ,  $G(t)$  y  $R(t)$  son nulas para  $t \leq 0$ . De la fórmula (1) se deduce inmediatamente que  $G(t)$  es la respuesta del sistema al «escalón», o función de Heaviside

$$U(t) = \begin{cases} 0 & \text{para } t \leq 0 \\ 1 & \text{para } t > 0. \end{cases}$$

(1) El admitir que  $G(t)$  carece de parte singular no restringe la generalidad en vista de las aplicaciones; en efecto las funciones singulares (esto es, de variación acotada, continuas y de derivada nula en casi todo punto) no han tenido hasta ahora trascendencia en la física, y en cambio simplifica notablemente el tratamiento matemático el suponerlas inexistentes en  $G(t)$ , según veremos dentro de poco, cuando estudiemos los sistemas estables.

De entre los sistemas que cumplen la relación (1), sólo estudiaremos aquéllos cuya admitancia inicial es tal que la integral

$$g(p) = \int_0^{\infty} e^{-pt} dG(t), \quad p = x + i\omega \quad [2]$$

es convergente para  $p$  de parte real suficientemente grande. En tales sistemas, la «transferencia compleja»  $g(p)$  determina unívocamente a  $G(t)$ , y puede utilizarse para caracterizarlos, con iguales títulos que esta última. Si la integral (2) converge para  $x=0$ , la función  $g(i\omega)$  coincide con el «cociente de la respuesta por la excitación en régimen sinusoidal puro». Hay, pues, razones físicas poderosas para definir la transferencia de un circuito lineal como lo hemos hecho, por medio de una integral de Laplace-Stieltjes. En todo este trabajo, con la locución «transferencia de Laplace-Stieltjes» designaremos, pues, las integrales de Laplace-Stieltjes convergentes, de generatriz real.

## 2. Sistemas estables.

Caso particular de los sistemas cuya transferencia tiene la expresión (2), son los sistemas *estables*. Son aquéllos en los que toda excitación acotada origina respuesta acotada<sup>(2)</sup>. Los sistemas estables se caracterizan por tener admitancia inicial de variación total acotada en  $(0, \infty)$ <sup>(3)</sup>.

He aquí algunos ejemplos, ilustrativos de las definiciones que preceden, que consignamos para futura referencia.

$$1) \quad g(p) = \frac{p-a}{p+a}, \quad a \text{ real.} \quad [3]$$

<sup>(2)</sup> Usaremos indistintamente las palabras «sistema» y «circuito».

<sup>(3)</sup> Cfr. el teorema de Hildebrandt, (HILDEBRANDT, I, pág. 868), según el cual toda funcional lineal definida en el espacio de las funciones medibles acotadas en  $(-\infty, \infty)$ , adoptando como norma el extremo superior de  $|X(t)|$ , se expresa por una integral de Lebesgue-Stieltjes

$$F(x(t)) = \int x(t) d\alpha(E),$$

y la variación total de  $\alpha(E)$  es la norma de la funcional.

Este circuito «pasa-todo» ( $|g(i\omega)|=1$ ) es estable. En efecto

$$g(p) = \int_0^{\infty} e^{-pt} dG(t), \quad [4]$$

y la variación total de

$$G(t) = U(t) - 2a \int_0^t e^{-a\tau} d\tau,$$

es acotada.

$$2) \quad g(p) = \frac{p+a}{p-a} = \int_0^{\infty} e^{-pt} dH(t).$$

Como la variación total de

$$H(t) = U(t) + 2a \int_0^t e^{-a\tau} d\tau$$

no es acotada, el circuito es inestable.

$$3) \quad g(p) = ce^{-ap} = \int_0^{\infty} e^{-pt} d[cU(t-a)]; \quad (5^1)$$

el circuito (que es una línea de retardo) es, pues, estable.

$$4) \quad g(p) = e^{ap}, \quad a > 0. \quad (5^2)$$

Esta función no es una transferencia, según nuestra definición, pues no es representable por una integral de Laplace-Stieltjes del tipo (2).

$$5) \quad g(p) = \mu = \int_0^{\infty} e^{-pt} d[\mu U(t)]. \quad (5^3)$$

$g(p)$  es la transferencia de un «amplificador ideal» de constante de amplificación  $\mu$ . El sistema es estable. Para abreviar, llamaremos transferencias estables a las correspondientes a sistemas estables.

### 3. Criterio general de estabilidad.

Es un hecho muy interesante el que, en condiciones muy generales, las funciones holomorfas de transferencias estables son transferencias estables. En términos más precisos vale el siguiente

**Teorema 1.** - Sea  $g(p)$  una transferencia estable, y sea  $\varphi(z)$  una función holomorfa en un cierto recinto  $R$ . La condición necesaria y suficiente para que la función

$$h(p) = \varphi(g(p)) \quad [6]$$

sea una transferencia estable, es que  $R$  contenga la adherencia del conjunto de valores que  $g(p)$  toma en el semiplano completo de la derecha.

Esta proposición, que es la transcripción, en términos de transferencias, de un teorema que figura en el tratado de Hille<sup>(4)</sup>, tiene su raíz en un clásico teorema de Wiener, según el cual si una función que no se anula admite un desarrollo en serie de Fourier absolutamente convergente, su recíproca admite un desarrollo semejante.

El teorema 1 tiene numerosas aplicaciones. Poniendo, por ejemplo,  $\varphi(z) = 1/z$ , resulta que la recíproca de una transferencia estable, distinta de cero para  $Re p \geq 0$ , es una transferencia estable; y como el producto de dos transferencias estables es también una transferencia estable, (cfr. D. V. Widder, 1, pp. 83 y siguientes), se llega al siguiente

**Teorema 2.** - El cociente de dos transferencias estables es una transferencia estable, si el denominador no se anula en el semiplano completo de la derecha.

Bode llama «complementarias», dos transferencias cuyo pro-

<sup>(4)</sup> E. HILLE, 1, pág. 314, Lemma 15.5.1.

ducto es una constante real <sup>(5)</sup>. Del Teorema 2 se deduce, como caso muy particular, el siguiente

*Teorema 3.*—*Toda transferencia estable, sin ceros en el semiplano completo de la derecha, tiene una transferencia complementaria cuyo producto por ella es igual a la constante positiva prefijada A.*

Este teorema extiende, para transferencias de Laplace-Stieltjes, un teorema formulado por Bode para transferencias racionales <sup>(6)</sup>.

4. *Criterio general de estabilidad para sistemas con realimentación.*

Del teorema 2 se deducen criterios generales de estabilidad para sistemas con realimentación. En el caso más simple considerado por Nyquist, en que el sistema consta de un amplificador de constante  $\mu$  (ejemplo 5 de pág. 279) y de un circuito pasivo de transferencia  $\beta(p)$ , la transferencia total del sistema tiene, según es bien sabido <sup>(7)</sup>, la forma

$$g(p) = \frac{\mu\beta}{1-\mu\beta} \quad [7]$$

Si se repara en que el denominador de  $g(p)$  es, como diferencia de dos transferencias estables, una transferencia de la misma clase, obtenemos del teorema 2, sin necesidad de cálculos, el

*Teorema 4.*—*Si tanto el circuito  $\mu$  como el circuito  $\beta$  son estables, la condición necesaria y suficiente para que el circuito con realimentación de transferencia (7) sea estable, es que sea*

$$\mu(p)\beta(p) \neq 1 \quad [8]$$

para todo  $p$  de parte real  $\geq 0$ .

En el caso más complicado de circuitos con varias mallas de

<sup>(5)</sup> BODE, 1, pág. 249.

<sup>(6)</sup> BODE, 1, pág. 249.

<sup>(7)</sup> BODE, 1, pp. 31 y siguientes.

reacción, la transferencia será, en la generalidad de los casos, un cociente en que el numerador y denominador constan de varios sumandos, cada uno de los cuales es a su vez el producto de un número finito de transferencias, y el criterio general de estabilidad sigue siendo aplicable. *El sistema será o no estable, según que el denominador sea o no distinto de cero en el semiplano completo de la derecha.*

Quedan así precisados, y extendidos al caso general de transferencias de Laplace-Stieltjes, los teoremas consignados por Bode para transferencias racionales.

### 5. Sistemas de admitancia monótona.

Caso particular de los circuitos estables son aquellos cuya admitancia indicial es acotada no decreciente. Los llamaremos «sistemas de admitancia monótona». Su interés reside en que la monotoneidad de la respuesta es propiedad deseable (ausencia de sobretensores). Vamos a ver que es fácil obtener sobre ellos multitud de resultados a poco precio. En efecto, su transferencia, que supondremos normalizada, es decir,  $g(0)=1$  (lo cual no restringe la generalidad)<sup>(8)</sup>, coincide en el eje imaginario (a menos de una inessential diferencia de signo en el integrando), con la función característica de una variable aleatoria no negativa. A continuación mostramos, con algunos ejemplos, el partido que puede sacarse de esta correlación.

Cabe preguntarse si existen filtros de respuesta monótona. La respuesta es negativa. Más precisamente, la mera transcripción de resultados conocidos sobre variables aleatorias infinitamente pequeñas, conduce al siguiente

**Teorema 5.** - *Sea  $g(p)$  la transferencia normalizada de un circuito de admitancia monótona. Si existe un  $\omega_0 > 0$ , tal que para todas las frecuencias menores que  $\omega_0$  en valor absoluto se verifica la igualdad  $|g(i\omega)|=1$ , será necesariamente*

$$g(p) = e^{-i\alpha\omega}, \quad \alpha \geq 0.$$

<sup>(8)</sup> En efecto

$$g(p) = c \int_0^{\infty} e^{-pt} d\left[\frac{1}{c} G(t)\right] = c \int_0^{\infty} e^{-pt} dH(t), \quad c = g(0).$$

Es decir, que el único circuito de admitancia monótona que tiene las propiedades exigidas en el teorema, es la línea de retardo.

6. *Relaciones entre el tiempo de formación de la señal y el módulo de la transferencia.*

Dos números característicos importantes ligados con la admitancia indicial, son el «tiempo de retardo» y el «tiempo de formación» de la señal<sup>(9)</sup>. Se han dado diversas definiciones de estas dos características, semiempíricas, y por tanto inadecuadas para un tratamiento teórico general. Es por ello interesante comprobar que, *para circuitos de admitancia monótona* es posible, dejándose guiar por la analogía con las variables aleatorias no negativas, dar de estos dos números una definición satisfactoria desde el punto de vista de la teoría. Es fácil comprobar, en efecto, que el tiempo de retardo y el tiempo de formación son conceptos correlativos de «esperanza matemática» y «desviación standard», respectivamente.

Dado, pues, un circuito de admitancia monótona  $G(t)$ , definiremos los dos «tiempos» mencionados de la manera siguiente:

$$\tau_r = \int_0^{\infty} t dG(t) \quad (9)$$

$$\tau_f^2 = \int_0^{\infty} (t - \tau_r)^2 dG(t). \quad (10)$$

Son de gran trascendencia en la técnica de las comunicaciones las relaciones que ligan el tiempo de formación de la señal con el módulo de la transferencia; una de ellas es la llamada regla de Kupfmüller, según la cual el ancho de la banda pasante es aproximadamente recíproco del tiempo de formación<sup>(10)</sup>.

(9) En inglés "delay time" y "build up time", respectivamente.

(10) La regla de Kupfmüller, cuya validez aproximada comprobó su autor en el caso de un filtro ideal, ha sido justificada con rigor, para una categoría bastante general de sistemas, por el Dr. Kurt Fränz (cfr. K. FRÄNZ, 1).

He aquí un teorema que pertenece a ese orden de ideas.

Teorema 6. - Sea

$$q(p) = \int_0^{\infty} e^{-pt} dG(t) \quad [11]$$

la transferencia de un circuito de admitancia monótona que cumple la condición

$$\int_{-\infty}^{\infty} |g'''(i\omega)| d\omega < \infty. \quad [12]$$

Se verifica entonces

$$\tau_r^2 \leq \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} |g'''(i\omega)| d\omega - |g'(0)|^2. \quad (13)$$

En efecto,

$$\begin{aligned} \tau_r^2 + |g'(0)|^2 &= \int_0^{\infty} t^2 dG(t) = \int_0^{\infty} t^3 dG(t) \int_0^{\infty} e^{-xt} dx = \\ &= \int_0^{\infty} dx \int_0^{\infty} e^{-xt} t^3 dG(t) = \int_0^{\infty} [-g'''(x)] dx \leq \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} |g'''(i\omega)| d\omega. \end{aligned}$$

La inversión del orden de integración está justificada por la positividad, y la última desigualdad es consecuencia de un teorema de M. Riesz <sup>(11)</sup>.

<sup>(11)</sup> M. Riesz, 1.

## SEGUNDA PARTE (\*)

### TEORIA DE LAS TRANSFERENCIAS DE WIENER

#### 7. *Sistemas de excitación discontinua.*

Objeto principal de este trabajo es el estudio de las *transferencias de Wiener*. Así llamaremos a las transferencias de aquellos sistemas cuya admitancia indicial tiene derivada de cuadrado sumable en  $(0, \infty)$  <sup>(12)</sup>.

El estudio y descubrimiento de las propiedades de los sistemas de Wiener, se facilita por la observación de que tales sistemas son correlativos «continuos» de los sistemas «de excitación discontinua» <sup>(13)</sup>. Designaremos así aquellos sistemas lineales tales que entre la excitación, la admitancia y la respuesta, que son sendas sucesiones  $\{E_n\}$ ,  $\{G_n\}$  y  $\{R_n\}$ , subsiste la relación (análoga a la (1)):

$$R_n = \sum_{v=0}^n E_{n-v} G_v. \quad (14)$$

La transferencia del circuito de admitancia  $\{G_n\}$  no es otra cosa que la serie de Taylor

$$g(z) = \sum_{n=0}^{\infty} G_n z^n. \quad (15)$$

La teoría matemática de estos circuitos coincide, pues, con la de las series de potencias de coeficientes reales convergentes en

---

(\*) Los teoremas 9, 16, 18, 19 y 20 figuran en un memorándum redactado por encargo de la Compañía Phillips, en el año 1945. Agradezco al ingeniero Alberto Doiman, director de la empresa, su amable autorización para reproducirlos aquí.

<sup>(12)</sup> Es justo llamarlas así, pues Wiener ha sido el primero en utilizar, para fines de síntesis, la representabilidad de transferencias por medio de integrales de Laplace con generatriz de cuadrado sumable. Cfr. Y. W. LEE, 1; WIENER-LEE, 1, 2; LEE-WIENER, 1.

<sup>(13)</sup> Mac Coll los llama "sampling circuits"; cfr. MAC COLL, 1, pg. 88; James, Nichols y Phillips (1, pg. 231), los llaman "filters with pulsed data".

el círculo unidad. Los circuitos discontinuos estables corresponden, así, a las series de potencias (15) absolutamente convergentes en  $|z| \leq 1$ ; y los circuitos correlativos de los correspondientes a transferencias de Wiener, son aquéllos cuya admitancia es tal que

$$\sum_{n=0}^{\infty} |G_n|^2 < \infty. \quad (16)$$

Es bien sabido que la familia de las funciones  $g(z)$ , regulares en  $|z| < 1$ , cuyos coeficientes cumplen la relación (16), coincide con la familia de las funciones regulares en  $|z| < 1$  y tales que

$$\int_0^{2\pi} |g(re^{i\theta})|^2 d\theta < c, \quad 0 \leq r < 1, \quad z = re^{i\theta};$$

es decir, con la clase  $H_2$  de Hardy.

En definitiva: «los sistemas de Wiener de excitación discontinua son aquellos cuya transferencia es una función de la clase  $H_2$ , de coeficientes reales».

### 8. Forma canónica de las transferencias de Wiener, correspondientes a circuitos de excitación discontinua.

La observación recién consignada permite elaborar la teoría completa de tales sistemas, que dejamos para otra ocasión. Nos limitaremos a hacer dos observaciones que nos serán necesarias más adelante.

La primera es que las funciones  $g(re^{i\theta})$  de la clase  $H_p$  de Hardy son las funciones regulares en  $|z| < 1$ , tales que  $|g(re^{i\theta})|^p$  tiene, en el mismo recinto, una mayorante harmónica. El interés de esta propiedad característica de las funciones  $H_p$  reside en que es invariante con respecto a transformaciones conformes, y permite por lo tanto definir las clases  $H_p$  no sólo para el círculo unidad, sino para todo recinto simplemente conexo.

La segunda es que, de una representación canónica de las funciones de la clase  $H_p$  dada por Smirnoff<sup>(14)</sup>, se deduce la siguiente representación canónica de las transferencias de sistemas de Wiener, de excitación discontinua, que designaremos como

<sup>(14)</sup> V. J. SMIRNOFF, 1.

**Teorema 7.** - Toda transferencia de un sistema de Wiener de excitación discontinua admite la representación canónica siguiente:

$$g(z) = B(z) \exp \left\{ \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{(1-z^2) \lg M(t) dt}{1-2z \cos t + z^2} \right\} \exp \left\{ \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{(1-z^2) ds(t)}{1-2z \cos t + z^2} \right\}. \quad (17)$$

En esta fórmula,  $B(z)$  es el «producto de Blaschke» formado con los ceros  $z_v$  de  $g(z)$  interiores al círculo unidad:

$$B(z) = z^k \prod_v \frac{z - z_v}{z - \frac{1}{z_v}} \frac{1}{|z_v|}, \quad (18)$$

debiendo los  $z_v$  cumplir la condición

$$\prod_v |z_v| < \infty; \quad (19)$$

$M(t)$  es una función medible no negativa, tal que  $|M(t)|^p$  y  $\lg M(t)$  son sumables; finalmente  $s(t)$  es una función acotada no decreciente, cuya derivada es nula en casi todo punto del intervalo de definición.

Se comprueba fácilmente que  $M(t)$  es, en casi todo punto, el módulo de la transferencia límite, y este hecho confiere a la fórmula (17) evidente importancia para fines de síntesis.

### 9. Las funciones de la clase $H_p$ de Hardy en el semiplano de la derecha.

Consignamos en este párrafo algunos resultados acerca de las funciones de la clase  $H_p$  en el semiplano de la derecha, que necesitaremos luego en varias ocasiones, y en particular para establecer la forma canónica de las transferencias de Wiener<sup>(15)</sup>.

<sup>(15)</sup> Véase la memoria de KRILOFF, 1, donde figuran teoremas más generales referentes al semiplano superior.

Diremos que una función  $g(p)$  ( $p = x + i\omega$ ), regular en el semiplano  $x > 0$ , pertenece a la clase de Hardy-Kriloff de orden  $\lambda$ , o más brevemente, que  $g(p) \in HK_\lambda$ , si  $|g(p)|^\lambda$  tiene en ese semiplano una mayorante armónica.

De lo dicho en el parág. 8 se deduce que estas funciones no son sino las funciones de la clase  $H_\lambda$  trasplantadas del círculo unidad al semiplano de la derecha por medio, v. g., de la transformación

$$z = \frac{1-p}{1+p}, \quad p = \frac{1-z}{1+z}$$

$$e^{i\vartheta} = \frac{1-i\omega}{1+i\omega}, \quad i\omega = \frac{1-e^{i\vartheta}}{1+e^{i\vartheta}}$$

$$\vartheta = -2 \operatorname{arctg} \omega, \quad \omega = -\operatorname{tg} \frac{\vartheta}{2}, \quad d\vartheta = \frac{-2d\omega}{1+\omega^2}. \quad (20)$$

Resulta así, sin necesidad de cálculos, que la forma general de las funciones de la clase  $HK_2$  es

$$g(p) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \left( \frac{1-p}{1+p} \right)^n \quad (21)$$

con

$$\sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 < \infty. \quad (22)$$

Poco más trabajo exige el obtener, aplicando las transformaciones (20) a la fórmula general (17), el siguiente

**Teorema 8.**—La forma canónica de las funciones de la clase  $HK_\lambda$  reales para  $p$  real, es

$$g(\bar{p}) = e^{\alpha p} B(p) \exp \left\{ \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{p \operatorname{lg} M(t) dt}{p^2 + t^2} \right\} \exp \left\{ \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{p ds(t)}{p^2 + t^2} \right\}. \quad (23)$$

Los símbolos que aparecen en esta fórmula tienen el siguiente significado:

$\alpha$  es una constante no positiva;  $B(p)$  es el «producto de Blaschke» formado con los ceros  $p_\nu$  de  $g(p)$  interiores al semiplano positivo:

$$B(p) = \prod_{\nu=1}^{\infty} \frac{p-p_\nu}{p+\overline{p_\nu}} \frac{|1+p_\nu|}{1+p_\nu} \frac{|1-\overline{p_\nu}|}{1-\overline{p_\nu}}, \quad (24)$$

debiendo cumplir los  $p_\nu$  la condición

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{R p_\nu}{1+|p_\nu|^2} < \infty; \quad (25)$$

$M(t)$  es una función medible no negativa tal que las funciones

$$\frac{|M(t)|^\lambda}{1+t^2} \quad \text{y} \quad \frac{\lg M(t)}{1+t^2}$$

son sumables; finalmente,

$s(t)$  es una función no creciente, de variación acotada en  $(0, \infty)$ , cuya derivada es nula en casi todo punto del intervalo de definición.

#### 10. Forma paramétrica de las transferencias de Wiener.

Las funciones regulares en el semiplano de la derecha que cumplen la condición

$$\int_{-\infty}^{\infty} |g(x+i\omega)|^\lambda d\omega < c, \quad 0 < x < \infty \quad (26)$$

son tales que  $|g(p)|^\lambda$  admite en ese semiplano una mayorante armónica<sup>(16)</sup>; constituyen, pues, una subclase de la clase  $HK_\lambda$ . Las llamaremos *funciones de la clase de Hille-Tamarkin*, y escribiremos, más brevemente,  $g(p) \in HT_\lambda$ <sup>(17)</sup>. Estas funciones des-

<sup>(16)</sup> Véase, por ejemplo, KRILOFF, 1, pág. 98.

<sup>(17)</sup> Hille y Tamarkin han sido, en efecto, los primeros en estudiarlas sistemáticamente en una conocida memoria. Cfr. HILLE-TAMARKIN, 1.

empeñarán un papel fundamental en lo que sigue, gracias al hecho, esencial para nuestro fin, descubierto por Paley-Wiener<sup>(18)</sup>, de que la clase de las funciones  $HT_2$  es idéntica con la clase de las integrales de Laplace con generatriz de cuadrado sumable. Por lo tanto, *las transferencias de Wiener no son sino las funciones de la clase  $HT_2$  reales para  $p$  real.*

Como las funciones de la clase  $HT_\lambda$  poseen todas una función límite  $g(i\omega) \in L^\lambda$ <sup>(19)</sup>, de la fórmula (23) se deduce el siguiente

**Teorema 9.**—Toda transferencia de Wiener admite la siguiente representación paramétrica:

$$g(p) = e^{-\alpha p} B(p) \exp \left\{ \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{p \lg M(t) dt}{p^2 + t^2} \right\} \exp \left\{ \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{p ds(t)}{p^2 + t^2} \right\}. \quad (27)$$

En esta fórmula  $\alpha$  es una constante no negativa, y  $B(p)$  está definida por la fórmula (24), debiendo los  $p_v$  cumplir la condición (25);

$s(t)$  es una función no creciente, de variación acotada en el intervalo de definición; finalmente  $M(t)$  es una función medible no negativa, que cumple las condiciones

$$\int_0^\infty |M(t)|^2 dt < \infty, \quad (28)$$

$$\int_0^\infty \frac{|\lg M(t)| dt}{1+t^2} < \infty. \quad (29)$$

### 11. Relaciones entre las transferencias y las funciones de la clase $HK_2$ .

Antes de entrar a estudiar la representación paramétrica, lo cual va a permitirnos hacer la teoría completa de las transfe-

<sup>(18)</sup> PALEY-WIENER, 1, pág. 8, Theorem V. Cfr. también G. DOETSCH, 1, pág. 272, SATZ, 1, quien da del teorema una demostración especialmente interesante para el fin que nos interesa, apoyándose en resultados de Hille-Tamarkin. Otra demostración del teorema figura en HILLE, 2, pág. 99. Cfr. nota 22.

<sup>(19)</sup> Ver HILLE-TAMARKIN, I, pág. 338.

rencias de Wiener, consignaremos algunos resultados que nos serán útiles más adelante, sobre todo en los problemas de síntesis, acerca de las relaciones existentes entre las funciones  $HK_\lambda$  y  $HT_\lambda$ .

**Teorema 10.** - *El producto de una función  $\varphi(p)$ , regular y acotada en el semiplano  $x > 0$ , y real para  $p$  real, por una transferencia de Wiener  $g(p)$ , es una transferencia de Wiener.*

Este teorema se demuestra observando que  $\varphi(p) \in HK_1$ ; si se efectúa la multiplicación expresando  $\varphi(p)$  y  $g(p)$  por sus representaciones canónicas, el teorema resulta sin dificultad (20).

**Teorema 11.** - *El producto de una función  $\varphi(p) \in HK_2$ , real para  $p$  real, por una transferencia de Wiener  $g(p)$  tal que  $g(i\omega) = 0 \left( \frac{1}{\omega} \right)$ , es una transferencia de Wiener (20).*

También este teorema se demuestra sin dificultad recurriendo a la representación canónica de los factores.

**Teorema 12.** - *Condición necesaria y suficiente para que una función  $\varphi(p)$ , regular en  $x > 0$ , pertenezca a la clase  $HK_\lambda$ , es la siguiente:*

$$\frac{\varphi(p)}{(1+p)^{2/\lambda}} \in HT_\lambda. \quad (30)$$

Este teorema se demuestra, igualmente, recurriendo a la representación canónica de ambas clases (21).

Para  $p=2$  se obtiene del teorema anterior, teniendo en cuenta las fórmulas (21) y (22), el siguiente corolario, que enunciaremos como

(20) El teorema es válido, naturalmente, sin la restricción de que  $\varphi(p)$  y  $g(p)$  sean reales para  $p$  real, y se demuestra de igual modo.

(21) De todo teorema sobre representabilidad de funciones de la clase  $HT_\lambda$  por integrales de Laplace se deduce, pues, en virtud del Teorema XII, una proposición análoga sobre representabilidad de funciones de la clase  $HK_\lambda$ . Teoremas de los mencionados en primer término han sido dados por varios autores; cfr. CATON-HILLE, I, pág. 236, donde se demuestran resultados muy generales de este tipo. Cfr. también G. DOETSCH, I, donde por primera vez figuran demostraciones completas de teoremas sobre representabilidad de funciones de la clase  $HT_\lambda$  por intermedio de integrales de Laplace.

**Teorema 13** <sup>(22)</sup>. - *La clase de las transferencias de Wiener es idéntica con la clase de funciones*

$$g(p) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \frac{(1-p)^n}{(1+p)^{n+1}}, \quad (31)$$

donde los coeficientes  $a_n$  son reales, y

$$\sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 < \infty. \quad (31')$$

**Teorema 14.** - *La recíproca de una función  $g(p)$  de la clase  $HK_\lambda$  sin ceros interiores y tal que  $g(i\omega) \neq 0$ , es una función de la misma clase.*

Este teorema es consecuencia de la fórmula canónica.

**Teorema 15.** - *La condición necesaria y suficiente para que una función  $F(p)$ , regular en el semiplano de la derecha, sea la recíproca de una transferencia de Wiener que no se anula para ninguna frecuencia real, es que esa función sea el producto de  $(1+p)^2$  por una transferencia de Wiener sin ceros en el semiplano  $x \geq 0$ .*

La condición es necesaria. En efecto, si se cumple la tesis será, en virtud del Teorema 12:

$$F(p) = \frac{1+p}{h(p)} \quad \begin{array}{l} h(p) \neq 0, \text{ para } Re(p) \geq 0, \\ h(p) \in HK^2. \end{array}$$

Aplicando el Teorema 14 resulta pues

$$F(p) = (1+p) g(p) = (1+p)^2 f(p),$$

con  $f(p) \in HT^2$  y no nula en  $Re(p) \geq 0$ .

Invirtiendo los pasos de la demostración se comprueba que la condición es también suficiente.

<sup>(22)</sup> De igual manera se demuestra que la (31), sin la restricción de que  $a_n$  sea real, es la forma general de toda función  $f(p) \in HT_2$ . Un teorema equivalente ha sido demostrado por Hille (HILLE, 2, pág. 99), con método completamente distinto del texto. Digamos de paso que la lectura de esta memoria de Hille es la que nos sugirió aplicar la teoría de las funciones  $HT_2$  a problemas de síntesis de circuitos.

12. *Consecuencias de la representación paramétrica: el criterio de Paley-Wiener.*

Daremos comienzo al estudio de las propiedades de las transferencias de Wiener a partir de su representación canónica. Conviene en primer lugar referirse al significado de las esenciales condiciones (28) y (29). La primera afirma que el módulo de una transferencia no puede ser demasiado grande; la segunda, que no puede ser demasiado pequeño<sup>(23)</sup>. En particular, el módulo no puede anularse en un intervalo arbitrariamente pequeño sin anularse idénticamente<sup>(24)</sup>. Otra consecuencia inmediata del elegante criterio que se traduce en las fórmulas (28) y (29), y que es adecuado llamar «criterio de Paley-Wiener»<sup>(25)</sup>, es que no existe transferencia cuyo módulo se anule exponencialmente en el infinito.

Escribiremos la transferencia de Wiener general en la forma

$$g(p) = A(p) u(p), \quad (32)$$

con

$$A(p) = e^{-ap} B(p) \exp \left\{ \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{p ds(t)}{p^2 + t^2} \right\}, \quad (33)$$

$$u(p) = \exp \left\{ \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{p \lg M(t) dt}{p^2 + t^2} \right\}. \quad (34)$$

<sup>(23)</sup> La aserción (29) constituye el teorema correlativo, para las funciones  $HT_2$ , del teorema de Szegö para las funciones  $H_2$ , según el cual el logaritmo de la función límite de una función de esa clase es integrable. Cfr. F. RIESZ, I, pág. 91.

<sup>(24)</sup> Esto explica las contradicciones a que da lugar la consideración de los llamados «filtros ideales», el módulo de cuya transferencia es idénticamente nulo fuera de la banda pasante. De acuerdo con nuestra definición, tales filtros no sólo no existen en la realidad, sino que no existen como entes de razón.

<sup>(25)</sup> Así lo llama también Wallman (cfr. VALLEY-WALLMÁN, pág. 721). Cfr. el teorema XII de Paley-Wiener, I, pág. 16, que se deduce sin dificultad de la representación canónica de las funciones de la clase  $HT_2$ .

Conviene observar que, de estos dos factores, sólo  $u(p)$  es una transferencia de Wiener. En efecto,  $e^{-\alpha p}$  es la transferencia de un trozo de línea defasadora, de admitancia indicial  $U(t-\alpha)$ ; cada uno de los factores del producto de Blaschke es también (cfr. fórmula (3)), la transferencia de un sistema estable. En cuanto al último factor de  $A(p)$ , vamos a suponer de aquí en adelante que la función  $s(t)$  carece de parte singular, y se reduce por lo tanto a una función en escalera. Será, pues,

$$\sigma(p) = \exp \left\{ \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{p ds(t)}{p^2 + t^2} \right\} = \exp \left\{ -\frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{p c_n}{p^2 + t_n^2} \right\} \quad (35)$$

con  $c_n \geq 0$ ,  $\sum_{n=1}^{\infty} c_n < \infty$ ,  $0 \leq t_n < \infty$ .

No está demás comprobar que cada uno de los factores

$$\exp \left\{ -\frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{p c_n}{p^2 + t_n^2} \right\}$$

es una transferencia de Laplace-Stieltjes. En efecto, si en la fórmula conocida<sup>(26)</sup>

$$L^{-1} \left[ \frac{1}{1+p^2} \exp \left\{ \frac{-\alpha p}{1+p^2} \right\} \right] = \int_0^t J_0(2\sqrt{(t-\tau)\tau}) \cdot J_0(2\sqrt{\alpha\tau}) d\tau$$

ponemos

$$\alpha = \frac{2}{\pi} \frac{c_n}{t_n},$$

y efectuamos un cambio lineal de variable, obtenemos la integral de Laplace, convergente para  $p > 0$

$$\exp \left\{ -\frac{2}{\pi} \frac{p c_n}{p^2 + t_n^2} \right\} = \frac{p^2 + t_n^2}{t_n} \int_0^{\infty} e^{-pt} H(t) dt, \quad (36)$$

<sup>(26)</sup> Vr, por ejemplo, G. DOETSCH, 2, pág. 107, fórmula 27.

con

$$H(t) = \int_0^{t_n} J_0[2\sqrt{(t_n - \tau)\tau}] J_0 \left[ 2\sqrt{\frac{2}{\pi} \frac{c_n \tau}{t_n}} \right] d\tau.$$

No entra en la fórmula el caso  $t_n = 0$  (que se presenta cuando la función  $G(t)$  de la fórmula (14) se reduce al escalón de Heaviside con salto  $c$ ). Pero también este caso se reduce a una integral de Laplace, obteniéndose sin dificultad<sup>(27)</sup>

$$\left\{ -\frac{2}{\pi} \frac{c}{p} \right\} = \int_0^{\infty} e^{-pt} d \left[ U(t) + J_0 \left( 2\sqrt{\frac{2ct}{\pi}} \right) \right]. \quad (37)$$

Las transferencias (36) y (37) corresponden a filtros límites de filtros regulares. Podrían llamarse filtros «supresores de raya», pues el módulo de la transferencia vale la unidad para todas las frecuencia menos una sola, para la cual el módulo es cero.

## 12. Significado físico de $A(p)$ . Filtros generales «pasa todo».

Estudiemos con un poco de detalle la transferencia  $A(p)$ . Puede comprobarse que  $A(p)$  es la forma más general de función regular, de módulo menor que uno en el semiplano de parte real positiva, real para  $p$  real y tal que  $A(i\omega) = 1$  en casi todo punto del eje imaginario.  $A(p)$  es pues, la transferencia canónica del filtro «pasa todo» más general<sup>(28)</sup>.  $\sigma(p)$  es, por su parte, la transferencia más general de un filtro pasa todo sin ceros en el semiplano de parte real positiva. Según hemos dicho en (12), las transferencias  $\sigma(p)$  corresponden a filtros singulares y conviene disponer de un criterio de ausencia de transferencia singular en un sistema.

<sup>(27)</sup> Cfr. CAMPBELL-FOSTER, I, pág. 79, Pair, 654.2.

<sup>(28)</sup> Con esta locución traducimos, a falta de otro mejor, la expresión inglesa «all pass section». Conviene observar que, en sentido estricto, tal denominación correspondería sólo a la transferencia  $e^{-\alpha p}$  que aparece como factor en  $A(p)$ , pues el módulo de ella es estrictamente igual a uno para todas las frecuencias reales ( $p = i\omega$ ). En cambio,  $B(p)$  y  $\sigma(p)$  tienen módulo límite igual a la unidad sólo para casi todas las frecuencias.

**Teorema 15.**—Una transferencia de Wiener que no se anula para ninguna frecuencia real (o más general, una función de la clase  $HK_\lambda$ , que no se anula en el eje imaginario), carece de parte singular  $\sigma(p)$ .

Este teorema ha sido demostrado (para el caso del círculo), por Hössjer-Frostman y por Seidel<sup>(29)</sup>.

14. Los factores de  $B(p)$ ; filtros «pasa todo» propiamente dichos.

La transferencia  $B(p)$  tiene la particularidad de ser la única de las componentes de la transferencia de Wiener  $g(p)$  que se anula en el semiplano de la derecha. Cada cero de  $g(p)$ , contado con su respectiva multiplicidad, corresponde a uno de los factores

$$\frac{p-p_v}{p+\bar{p}_v} \frac{|1+p_v|}{1+p_v} \frac{|1-p_v|}{1-p_v} \quad (38)$$

Estas transferencias estables son las que Bode llama «all pass sections»; en efecto; tienen módulo uno para todas las frecuencias reales, de modo que permiten modificar la fase de una transferencia sin modificar su módulo<sup>(30)</sup> y <sup>(31)</sup>.

Como toda transferencia de Wiener es real para  $p$  real, se deduce que sus ceros  $p_v$  o bien son reales, o bien aparecen a pares complejos conjugados<sup>(32)</sup>.

Cada una de las transferencias (38) transforma conformemente el semiplano de la derecha en el círculo unidad. Por lo tanto, cuando  $p$  recorre el eje imaginario desde  $-i\infty$  hasta  $i\infty$ , la transferencia (38) recorre la circunferencia unidad en sentido negativo. Si son  $n$  los ceros interiores, el argumento del producto de Blaschke dará  $n$  vueltas en sentido negativo, y puede demos-

<sup>(29)</sup> FROSTMAN, I, pág. 107, y SEIDEL, págs. 205 y 213.

<sup>(30)</sup> Es sabido que  $B(i\omega) = 1$  para casi todo  $\omega$ ; cfr. NEVANLINNA, I, pág. 196.

<sup>(31)</sup> Véase el parágrafo «Properties of all pass structures», del libro de Bode (BODE, I, pág. 239).

<sup>(32)</sup> Por eso dice Bode (loc. cit., pág. 240): «Any all-pass network is equivalent to a number of first and second degree all-pass networks in tandem». Este resultado, demostrado por Bode para transferencias racionales, queda pues extendido para toda transferencia de Wiener, sea o no finito el número de ceros.

trarse que en el caso general de infinitos ceros, el afijo de  $B(z)$  toma efectivamente todos los valores de la circunferencia unitaria infinitas veces<sup>(33)</sup>. Queda así generalizada para transferencias generales la aserción de Bode<sup>(34)</sup> sobre transferencias racionales: «we see that the phase characteristic of an all-pass structure must always have positive slope».

15. *Las transferencias de módulo máximo (o de defasado mínimo).*

Ocupémonos ahora de la transferencia  $u(p)$  que figura en el segundo miembro de (32).

Es ésta una transferencia de Wiener *sin ceros* en el semiplano de la derecha (todos los ceros de  $g(p)$  han sido «aislados» en el factor  $B(p)$ ), y, como de acuerdo con lo dicho en pág. 293,  $A(p)$  tiene módulo menor que la unidad en el interior del semiplano de la derecha, y módulo uno en casi todo punto del eje imaginario, resulta, para  $Re(p) > 0$

$$|g(p)| < |u(p)|; \quad (39)$$

es decir, vale el

**Teorema 16.** - *Entre todas las transferencias de Wiener de módulo  $M(\omega)$  en el eje imaginario, la dada por la fórmula (34) es la de módulo máximo en el semiplano de la derecha.*

Parece pues natural llamar a las transferencias de la forma (34), transferencias *de módulo máximo*. La propiedad más interesante de estas transferencias, desde el punto de vista de las aplicaciones, reside en que, según lo demuestra su forma canónica (34), *están unívocamente caracterizadas por su módulo*.

Supongamos que  $A(p)$  se reduce a un producto de Blaschke con un número finito de factores (según sucede en el caso de transferencias racionales). Tomemos argumentos en ambos miembros de la igualdad (32). Como el argumento de  $B(i\omega)$  es de-

(33) Cfr. A. CALDERÓN, A. GONZÁLEZ DOMÍNGUEZ y A. ZYGMUND, 1.

(34) BODE, loc. cit., pág. 241. Téngase presente que Bode llama "phase shift" al argumento, *con signo negativo*. Nosotros traduciremos phase shift por *defasado*, y en cambio emplearemos las palabras *fase* o *argumento* indistintamente.

creciente, se ve que hay razones para llamar a las transferencias (34), transferencias *de argumento máximo*, o sea *de defasado mínimo*.

La fórmula (34) constituye, en efecto, la generalización natural de las transferencias racionales que Bode llama «de defasado mínimo», de las cuales hace en su libro importantes aplicaciones.

De cuanto acaba de decirse, se deduce que el contenido físico de la fórmula (32) puede expresarse como sigue:

*Todas las transferencias de Wiener de módulo  $M(\omega)$  se obtienen multiplicando la correspondiente transferencia de módulo máximo por la sección pasá todo más general.*

La fórmula canónica (27), puede a su vez, interpretarse como sigue:

*El circuito más general cuya transferencia tiene módulo  $M(\omega)$  en casi toda frecuencia, se obtiene poniendo en cascada una línea defasadora, un número arbitrario (finito o infinito) de circuitos pasa todo, un filtro supresor de raya y un circuito de transferencia de módulo máximo, correspondiente a  $M(\omega)$ .*

Puede decirse, en resumen, que la fórmula canónica, aplicada a las transferencias de Wiener, permite generalizar de manera natural, y sin hipótesis adicionales «ad hoc», la teoría de Bode de circuitos de defasado mínimo de transferencia racional, y sus teoremas sobre estructuras pasa todo.

#### 16. Relaciones entre la parte real y la parte imaginaria de transferencias de Wiener.

Sea  $u(\omega)$  una función de la clase de Lebesgue  $L^\lambda (-\infty, \infty)$ ,

En tal caso existe, para casi todo  $\omega$ , la «transformada de Hilbert» de  $u(\omega)$  <sup>(35)</sup>:

$$v(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{u(t) dt}{t - \omega}; \quad (40)$$

y si  $v(\omega)$  es también una función de la clase  $L^\lambda$  (lo cual sucede siempre si  $\lambda > 1$ ), su transformada de Hilbert es igual en casi

<sup>(35)</sup> Con el símbolo  $P \int$  designamos el «valor principal» de la integral, en el sentido de Cauchy.

todo punto a  $-u(\omega)$ :

$$u(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{v(t) dt}{t-\omega}. \quad (41)$$

Este teorema ha sido demostrado por Hille-Tamarkin, y generaliza un clásico resultado de M. Riesz <sup>(36)</sup>.

Sea  $g(\omega) = u(\omega) + iv(\omega)$ , la función límite de una función de la clase  $HT_2$ . Se demuestra que  $u(\omega)$  y  $v(\omega)$  están ligadas por las relaciones (40) y (41). Más precisamente, subsiste el teorema siguiente <sup>(37)</sup>:

*Condición necesaria y suficiente para que una función compleja  $u(\omega) + iv(\omega)$  de  $L_2(-\infty + \infty)$  sea la función límite, para  $x \rightarrow 0$  de una función de la clase  $HT_2$ , es que  $u(\omega)$  y  $v(\omega)$  sean transformadas de Hilbert de la clase  $L_2(-\infty, \infty)$ .*

Las transferencias de Wiener son funciones de la clase  $HT_2$ , reales para  $p$  real; por lo tanto, la parte real de la función límite será una función par, y la parte imaginaria una función impar. De esta simple observación se deduce, sin necesidad de cálculos, el siguiente teorema, importante para las aplicaciones.

*Teorema 17.- La parte real  $u(\omega)$  y la parte imaginaria  $v(\omega)$  de la función límite  $g(\omega)$  de una transferencia de Wiener, están ligadas por las fórmulas, válidas en casi todo punto:*

$$v(\omega) = \frac{2}{\pi} P. \int_0^{\infty} \frac{\omega u(t) dt}{t^2 - \omega^2}, \quad (42)$$

$$u(\omega) = \frac{2}{\pi} P. \int_0^{\infty} \frac{t v(t) dt}{t^2 - \omega^2}.$$

Estas fórmulas aparecen por primera vez en la literatura téc-

<sup>(36)</sup> Cfr. HILLE-TAMARKIN, 1, pág. 344; M. RIESZ, 1 pág. 218.

<sup>(37)</sup> TITCHMARSH, 1, pág. 128.

nica en la memoria de Bayard<sup>(38)</sup>. Después han sido redescubiertas varias veces<sup>(39)</sup>; es curioso que ninguno haya notado que las fórmulas (42) no son sino las clásicas fórmulas de Hilbert, para el caso  $u$  par y  $v$  impar, a pesar de que ya Lee en 1932<sup>(40)</sup>, consigna la observación fundamental, (debida a N. Wiener) de que «the conductance and the susceptance of the admittance of a network, are Hilbert transforms or conjugate integrals of each other»<sup>(41)</sup>.

Por lo demás, las fórmulas (42) tienen ya más de cien años; Hardy, que las consigna sin demostración en 1909<sup>(42)</sup>, se las atribuye a Schlömilch<sup>(43)</sup>.

### 17. Relaciones módulo-fase para transferencias de Wiener de módulo máximo.

Las fórmulas (42) resuelven completamente, para transferencias de Wiener, el problema de la determinación de la parte imaginaria en función de la parte real, y viceversa<sup>(44)</sup>. Pero estas fórmulas, importantes cuando  $g(\omega)$  es una impedancia, no lo son tanto cuando  $g(\omega)$  es una transferencia. En este caso, lo que tiene real importancia es la determinación del módulo en función del argumento, y viceversa.

Ya sabemos que el problema tiene solución unívoca sólo para las transferencias que hemos llamado de módulo máximo.

Tomando logaritmos, el problema queda reducido formalmente al caso anterior. Pero sólo formalmente, pues el logaritmo de una transferencia de módulo máximo no es una transferencia de Wiener, y por lo tanto las fórmulas (17) no son aplicables.

<sup>(38)</sup> BAYARD, I, págs. 661 y 663. Bayard no considera transferencias, sino impedancias;  $u(\omega)$  es la "resistencia" del dipolo;  $v(\omega)$  la "reactancia".

<sup>(39)</sup> T. MURAKI y M. S. CORRINGTON, I, dan una bibliografía bastante completa al respecto.

<sup>(40)</sup> Y. W. LEE, I, pág. 87.

<sup>(41)</sup> Esta observación de Wiener es una razón más para considerarlo el creador de la moderna teoría matemática de los circuitos lineales.

<sup>(42)</sup> HARDY, I, pág. 204.

<sup>(43)</sup> O. SCHLÖMILCH, I, vol. 2, pág. 156.

<sup>(44)</sup> Se logra que las fórmulas (42) valgan en *todo* punto, imponiendo restricciones adecuadas; por ejemplo, admitiendo que  $u(\omega)$  satisface uniformemente a una condición de Lipschitz; cfr. TITCHMARSH, I, pág. 145. Theorem 106.

A fin de obtener fórmulas de inversión que restrinjan menos el comportamiento de las funciones en el infinito, lo más cómodo es partir de las clásicas fórmulas de Hilbert para el círculo:

$$v(\varphi) = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} u(\vartheta) \cotg \left( \frac{\vartheta - \varphi}{2} \right) d\vartheta + \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} v(\vartheta) d\vartheta, \quad (43)$$

$$u(\varphi) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} v(\vartheta) \cotg \left( \frac{\vartheta - \varphi}{2} \right) d\vartheta + \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} u(\vartheta) d\vartheta.$$

Las funciones  $u(\varphi)$  y  $v(\varphi)$  son las partes real e imaginaria de la función límite de una función regular en  $|z| < 1$ ; y las fórmulas son válidas en casi todo punto si  $u(\vartheta) \in L^2$  (45).

Estas fórmulas se transforman, según se comprueba sin dificultad, en el caso de que  $u(\varphi)$  sea par (y  $v(\varphi)$  impar), en las siguientes:

$$v(\varphi) = - \int_0^{\pi} \frac{u(\vartheta) \operatorname{sen} \varphi d\vartheta}{\cos \vartheta - \cos \varphi}, \quad (44)$$

$$u(\varphi) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{v(\vartheta) \operatorname{sen} \vartheta d\vartheta}{\cos \vartheta - \cos \varphi} + \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} u(\vartheta) d\vartheta.$$

Pasemos del círculo al semiplano de la derecha por la transformación lineal ( $a > 0$ )

$$z = \frac{a-p}{a+p} \quad p = a \frac{1-z}{1+z}$$

$$\vartheta = -2 \operatorname{arctg} \frac{\omega}{a}, \quad \omega = -a \operatorname{tg} \frac{\vartheta}{2}, \quad d\vartheta = -\frac{2a}{a^2 + \omega^2} d\omega.$$

(45) PLESSNER, I, pág. 9.

Obtenemos así, partiendo del par (44), el siguiente:

$$v(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega u(t) dt}{t^2 - \omega^2},$$

$$u(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{t v(t) [a^2 + \omega^2] dt}{(t^2 - \omega^2)(a^2 + t^2)} + \frac{2a}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{u(t) dt}{a^2 + t^2}.$$

Estas fórmulas valen en casi todo punto si tanto  $\frac{u(t)}{1+t^2}$  como  $\frac{u(t)^2}{1+t^2}$  son integrables; y valen en todo punto si  $u(t)$  satisface uniformemente a una condición de Lipschitz de orden  $\alpha$  positivo.

Sea  $M(\omega)$  el módulo de una transferencia de módulo máximo en el eje imaginario. Si ponemos, en las fórmulas (45)

$$u(\omega) = \lg M(\omega),$$

y admitimos que  $\lg M(\omega)$  satisface a las hipótesis recién consignadas, ellas permiten calcular el módulo en función del argumento, y viceversa. Resulta así que el argumento está determinado unívocamente por el módulo, y que en cambio el primero determina al segundo a menos de una constante.

18. *Casos particulares de las relaciones módulo-fase: las fórmulas de Bode.*

Vamos a comparar las fórmulas (45) con las fórmulas que dan Bode y otros autores para el cálculo del módulo en función de la fase y viceversa. A tal efecto, escribamos la segunda integral (45) del siguiente modo:

$$u(\omega) = -\frac{2}{\pi} P \cdot \int_0^{\infty} v(t) \left[ \frac{t}{t^2 - \omega^2} - \frac{t}{a^2 + t^2} \right] dt + \frac{2a}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{u(t) dt}{a^2 + t^2} \quad (46)$$

Si admitimos que la primera integral puede descomponerse

en dos sumandos convergentes, obtenemos

$$u(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{t v(t) dt}{t^2 - \omega^2} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{t v(t) dt}{a^2 + t^2} + \frac{2a}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{u(t) dt}{a^2 + t^2}, \quad (47)$$

para lo cual es suficiente que se verifique, por ejemplo

$$\int_0^{\infty} \frac{|v(t)| dt}{t} < \infty. \quad (48)$$

Si tomamos límites ahora en (47), para  $a \rightarrow \infty$ , la segunda integral tiende a cero, y resulta, si la última integral tiene límite finito <sup>(46)</sup>:

$$u(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{t v(t) dt}{t^2 - \omega^2} + u(\infty). \quad (49)$$

En efecto, la función armónica en el semiplano de la derecha que toma en el eje imaginario los valores  $u(\omega)$ , se expresa por su integral de Poisson

$$u(x, \omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x u(t) dt}{(t - \omega)^2 + x^2}.$$

Si hacemos en esta fórmula  $x = a$ ,  $\omega = 0$ , obtenemos, si existe el límite y  $u(\infty)$  es par,

$$u(a, 0) = \frac{2a}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{u(t) dt}{t^2 + a^2} \xrightarrow{a \rightarrow \infty} u(\infty, 0).$$

La fórmula (49) es equivalente a las fórmulas 14-21, pg. 320 del libro de Bode. Ellas exigen, entre otras cosas (según el

<sup>(46)</sup> Si  $u(\infty) = 0$ , y la integral converge, se obtiene la segunda fórmula (42).

mismo Bode lo dice, loc. cit. pg. 321), que  $u(\infty)$ , o sea el logaritmo del módulo de la transferencia para  $\omega = \infty$ , sea finito. Esta condición no se cumple en general; más bien lo contrario es la regla; en efecto, en todo sistema físico la transferencia cae a cero tarde o temprano. Las fórmulas (45) tienen sobre la (49) la ventaja de no exigir la acotación de  $u(\omega)$  en el infinito, y sus condiciones de validez se cumplen en todos los casos de la práctica.

Si tomamos límites, para  $\omega \rightarrow 0$  en la igualdad (49), y admitimos que existe la integral

$$\int_0^{\infty} \frac{v(t) dt}{t}$$

(para lo cual bastará que, además de cumplirse la condición (48),  $v(t)$  sea derivable en el origen), resulta

$$u(\infty) - u(0) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{v(t)}{t} dt;$$

o sea, con el cambio de variable  $t = eu$

$$u(\infty) - u(0) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} v[eu] du. \quad (50)$$

Esta fórmula figura en la página 286 del libro de Bode; aunque muy útil por su simplicidad (según lo prueban las aplicaciones que de ella hace el mismo Bode) nuestra demostración prueba cuán restringidas son sus condiciones de validez.

#### 19. Relaciones módulo-fase en un intervalo finito de frecuencias.

Hemos visto en el párrafo anterior que si se conoce el módulo de una transferencia de módulo máximo para todas las frecuencias reales, la fase está determinada unívocamente. ¿Qué puede decirse de ella si el módulo se conoce sólo en un intervalo finito de frecuencias? A esto responde en cierta manera el siguiente

**Teorema 18.** - Si el módulo  $M(\omega) \leq 1$ , de una transferencia de módulo máximo se conoce en el intervalo  $[a, b]$ , su fase está determinada, en ese intervalo, a menos de una función decreciente de la frecuencia.

*Demostración.* Escribamos

$$\lg M(\omega) = R(\omega) + S(\omega), \quad (51)$$

donde hemos puesto

$$R(\omega) = \begin{cases} \lg M(\omega) & \text{en } a \leq \omega \leq b, \\ 0 & \text{en el conjunto complementario;} \end{cases}$$

$$S(\omega) = \begin{cases} 0 & \text{en } a \leq \omega \leq b, \\ \lg M(\omega) & \text{en el conjunto complementario.} \end{cases}$$

La expresión de la fase será, pues, de acuerdo con la primera fórmula (45)

$$v(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_a^b \frac{\omega \lg M(t) dt}{t^2 - \omega^2} + A(\omega), \quad (52)$$

con

$$A(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^a \frac{\omega S(t) dt}{t^2 - \omega^2} + \frac{2}{\pi} \int_b^\infty \frac{\omega S(t) dt}{t^2 - \omega^2}. \quad (53)$$

Para las frecuencias comprendidas entre  $a$  y  $b$  la función es derivable, y la derivación puede efectuarse bajo el signo, con lo que se obtiene

$$A'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^a \frac{(t^2 + \omega^2) S(t) dt}{(t^2 - \omega^2)^2} + \frac{2}{\pi} \int_b^\infty \frac{(t^2 + \omega^2) S(t) dt}{(t^2 - \omega^2)^2} < 0, \quad (54)$$

ya que es  $S(t) \leq 0$  por hipótesis, y el teorema está demostrado.

En el caso particular de que el circuito sea un filtro de banda pasante  $(a, b)$ , es decir, que sea  $M(\omega) = 1$  para  $a \leq \omega \leq b$ , y  $M(\omega) \leq 1$  en el conjunto complementario, resulta inmediatamente de las fórmulas (52) y (53) el siguiente corolario, que es la legalización matemática de un hecho bien conocido de los técnicos:

**Teorema 19.** - *En la banda pasante de un filtro de transferencia (de módulo de máximo) de módulo menor o igual que 1, la fase es decreciente.*

Es interesante observar que el Teorema 19 es la localización del teorema ya mencionado, según el cual la transferencia de un circuito cuya transferencia vale la unidad para todas las frecuencias, es función decreciente para *todas* las frecuencias. Es posible incluso ir más lejos en esa localización, pasando de un intervalo de frecuencias a *un punto*. He aquí el teorema, cuya demostración omitimos por brevedad.

**Teorema 20.** - *Si el módulo de una transferencia (de módulo máximo) vale la unidad para la frecuencia  $\omega = a$ , y es convergente la integral*

$$\int_0^{\infty} \frac{\lg M(t) dt}{(t^2 - \omega^2)^2},$$

*la fase es decreciente para la frecuencia  $a$ .*

Señalemos que los teoremas 18, 19 y 20 tienen correlativos para impedancias; y que (según nos hemos enterado recientemente por boca de su propio autor), dos de estos correlativos (los correspondientes a los teoremas 18 y 19), ya habían sido demostrados por el Dr. Kurt Fränz<sup>(47)</sup>.

---

<sup>(47)</sup> KURT FRÄNZ, 1.

### TERCERA PARTE

#### SINTESIS DE TRANSFERENCIAS DE WIENER

a) *Un método de síntesis a base de la expresión de la transferencia como producto de otras.*

Como aplicación de los teoremas generales demostrados en la segunda parte, expondremos un método de síntesis de circuitos de características prefijadas <sup>(48)</sup>. Este método es correlativo de un método de síntesis de *impedancias*, que hemos expuesto en otro lugar <sup>(49)</sup>.

20. *Algunos teoremas sobre representación de funciones positivas.*

Los correlativos y análogos para el semiplano del siguiente teorema de Féjer-F. Riesz, desempeñan papel importante en nuestro método de síntesis.

Sea  $g(\vartheta)$  un polinomio trigonométrico de coeficientes reales, no negativo para todo valor real de  $\vartheta$ . Existe entonces un polinomio  $\rho(z)$ , del mismo grado que  $g(\vartheta)$ , tal que, para  $z = e^{i\vartheta}$  se verifica

$$g(\vartheta) = |\rho(z)|^2. \quad (55)$$

Recíprocamente la expresión  $|\rho(z)|^2$  representa siempre, para  $z = e^{i\vartheta}$ , un polinomio trigonométrico no negativo en  $\vartheta$ , del mismo grado que  $\rho(z)$  <sup>(50)</sup>.

Si esta proposición se transplanta del círculo unidad al semiplano de la derecha por medio de la transformación (20), se obtiene el

**Teorema 21.** — *Si la función  $M(\omega)$ , no negativa en  $-\infty < \omega < \infty$  admite la representación*

---

<sup>(48)</sup> Hemos explicado este método en una ponencia leída en la reunión de la Asociación Física Argentina, realizada en Córdoba el 20 de setiembre de 1948.

<sup>(49)</sup> A. GONZÁLEZ DOMÍNGUEZ, 1.

<sup>(50)</sup> L. FÉJER, 1.

$$M(\omega) = \sum_{-n}^n a_v \left( \frac{1-i\omega}{1+i\omega} \right)^v, \quad a_v \text{ real}, \quad -n \leq v \leq n \quad (56)$$

existe una función racional  $g(p)$ , regular en el semiplano de la derecha:

$$g(p) = \sum_0^n c_v \left( \frac{1-p}{1+p} \right)^v \quad (57)$$

tal que, para  $p = i\omega$  se verifica

$$M(\omega) = |g(p)|^2. \quad (58)$$

Importa observar que la representación de  $M(\omega)$  en la forma (58) no es única. En efecto, si  $\alpha$  es un cero de  $g(p)$  de parte real positiva, la función

$$g_1(p) = g(p) \frac{p+\bar{\alpha}}{p-\alpha}$$

es tal que se verifica

$$M(\omega) = |g_1(\omega)|^2.$$

Es posible pues, multiplicando  $g(p)$  por el número necesario de factores de la forma

$$\frac{p+\bar{\alpha}_v}{p-\alpha_v}$$

eliminar todos los ceros de  $g(p)$  de parte real positiva, llegándose así al

**Teorema 22.**—Si  $M(\omega)$  cumple las hipótesis del Teorema 21, existe una función racional  $g(p)$ , regular y sin ceros en el semiplano de la derecha, tal que  $g(1) > 0$ , que cumple la relación (58). Esta función racional es única. En caso de que  $M(\omega)$  sea una función par, la correspondiente función  $g(p)$  tiene coeficientes reales.

Corolario inmediato del teorema anterior es el siguiente:

**Teorema 23.** - Si la función  $M(\omega)$ , no negativa en  $-\infty < \omega < \infty$ , admite la representación

$$M(u) = \frac{1}{1+\omega^2} \sum_{-n}^n a_\nu \left( \frac{1-i\omega}{1+i\omega} \right)^\nu, \quad a_\nu \text{ real}, \quad -n \leq \nu \leq n, \quad (59)$$

existe una función racional  $g(p)$ , holomorfa en el semiplano de parte real positiva

$$g(p) = \sum_0^n c_\nu \frac{(1-p)^\nu}{(1+p)^{\nu+1}}, \quad (60)$$

tal que, para  $p=i\omega$  se verifica

$$M(\omega) = |g(p)|^2. \quad (61)$$

**Teorema 24.** - Sea  $P(\omega)$  un polinomio de coeficientes reales, par, no negativo para todo  $\omega$ ; existe entonces un polinomio  $Q(p)$ , de coeficientes reales, tal que, para  $p=i\omega$ , se verifica

$$P(\omega) = |Q(p)|^2. \quad (62)$$

Este teorema ha sido demostrado por Verblunsky<sup>(51)</sup>, a partir de uno anterior de Polya-Szegö<sup>(52)</sup>.

Procediendo como en el caso del teorema 22, puede lograrse que el polinomio  $Q(p)$  no se anule en el semiplano de la derecha.

Consideremos, por ejemplo, el polinomio positivo

$$P(\omega) = 1 + \left( \frac{\omega}{a} \right)^{2n}, \quad a > 0. \quad (63)$$

En este caso se comprueba directamente sin dificultad que el polinomio  $Q(p)$  tiene la expresión

$$Q(p) = \frac{1}{a^n} (p-ak_1)(p-ak_2) \dots (p-ak_n); \quad (64)$$

<sup>(51)</sup> S. VERBLUNSKY, 1, pág. 721.

<sup>(52)</sup> G. POLYA y G. SZEGÖ, vol. II, pág. 82. Cfr. también G. Szegö, 1, págs. 3, 5.

en esta fórmula, con  $k_1, k_2, \dots, k_n$ , se han designado las raíces de orden  $2n$  de  $(-1)^{n+1}$ , de parte real negativa<sup>(53)</sup>. Este caso simple del teorema 24 nos será útil más adelante.

Del teorema 24 se deduce el

Teorema 25. - Sea

$$R(\omega) = \frac{P(\omega)}{S(\omega)}, \quad (65)$$

donde  $P(\omega)$  y  $S(\omega)$  son polinomios pares, de coeficientes reales, no negativos para todo  $\omega$ ; existe entonces una función racional  $g(p)$ , regular y sin ceros en el semiplano de la derecha, tal que se verifica, para  $p = i\omega$

$$R(\omega) = |g(p)|^2. \quad (66)$$

Este teorema tiene importantes aplicaciones a ciertos problemas de síntesis, que expondremos en otra ocasión. Baste decir aquí que permite simplificar notablemente la exposición de los métodos de síntesis de cuadripolos reactivos, debidos a Darlington<sup>(54)</sup> y a Cauer<sup>(55)</sup>.

21. *Síntesis de un circuito de cuya transferencia se prefija el módulo*<sup>(55 a)</sup>.

Los métodos generales de síntesis creados por Wiener y Lee<sup>(56)</sup> se basan en el desarrollo de la transferencia en serie de funciones racionales; la cual se realiza, pues, como suma de transferencias elementales<sup>(57)</sup>.

<sup>(53)</sup> Cfr. V. D. LANDON, 1, pág. 350; VALLEY-WALLMAN, 1, pp. 176 y siguientes.

<sup>(54)</sup> DARLINGTON, 1; RAGAN, 1.

<sup>(55)</sup> W. CAUER, 1.

<sup>(55a)</sup> Hemos expuesto este método en una ponencia presentada en la 12ª Reunión de la Asociación Física Argentina, el 20 de septiembre de 1948. (Rev. de la Unión Matemática Argentina, vol. XIII, (1948), pág. 169).

<sup>(56)</sup> Y. W. LEE, 1; N. WIENER y Y. W. LEE, 1, 2 y 3.

<sup>(57)</sup> Todo desarrollo de una integral de Laplace en serie de funciones racionales es, potencialmente, un método de síntesis. Los resultados de Hille (1) y Caton-Hille (1), son, por lo tanto, de gran interés para la teoría de la síntesis. Sobre esto volveremos en otro lugar.

En el método que exponemos a continuación, en cambio, se sintetiza la transferencia como producto de otras; es decir, que el circuito que la realiza consta de circuitos parciales en cascada (desacoplados por tubos). La idea ha sido ya utilizada en casos particulares, para el diseño de cierto tipo de amplificadores<sup>(58)</sup>; nuestro método tiene, en cambio, teóricamente, validez general.

Sea, pues,  $M(\omega)$  una función par, no negativa, y continua en  $[-\infty, \infty]$ . Nuestro problema es *determinar una transferencia de Wiener estable, de módulo máximo, formada por un producto de transferencias simples del mismo tipo, tal que su módulo difiera arbitrariamente poco de  $M(\omega)$  en un intervalo arbitrario, prefijado.*

Para resolverlo, comencemos por formar la función

$$\varphi(\vartheta) = \left[ M \left( -\operatorname{tg} \frac{\vartheta}{2} \right) \right]^2, \quad (67)$$

que es continua y par en  $(-\pi, \pi)$ . Llamemos  $a_\nu$  a sus coeficientes de Fourier:

$$a_\nu = \frac{2}{\pi} \int_0^\pi \varphi(\vartheta) \cos \nu \vartheta \, d\vartheta. \quad (68)$$

En virtud de la continuidad,  $\varphi(\vartheta)$  podrá aproximarse uniformemente por sus sumas de Féjer, que serán además, no negativas:

$$|\varphi(\vartheta) - \sigma_m(\vartheta)| < \varepsilon \quad (69)$$

$$g(\vartheta) = \sigma_m(\vartheta) = a_0 + 2 \sum_{\nu=1}^m \frac{m+1-\nu}{m+1} a_\nu \cos \nu \vartheta \geq 0. \quad (70)$$

Supondremos que  $\sigma_m(\vartheta)$  es efectivamente un polinomio trigonométrico de grado  $m$ , es decir, que  $a_m$  no se anula.

<sup>(58)</sup> Cfr. VALLEY-WALLMAN, 1, pp. 176-200 y 274-300.

Con la notación

$$a_0 = \alpha_0$$

$$2 \frac{m+1-\nu}{m+1} \alpha_\nu = \alpha_\nu$$

formemos el polinomio

$$\rho(z) = \alpha_m + \dots + \alpha_1 z^{m-1} + 2\alpha_0 z^m + \alpha_1 z^{m+1} + \dots + \alpha_m z^{2m}. \quad (71)$$

Sean  $z_1, z_2, \dots, z_m$  las raíces del polinomio (71) situadas en el interior o sobre la circunferencia del círculo unidad. Puede mostrarse <sup>(59)</sup> que el polinomio

$$\rho(z) = \sqrt{\frac{|\alpha_m|}{2} |z_1| \cdot |z_2| \cdot \dots \cdot |z_m| \prod_{\nu=1}^m \left[ z - \frac{1}{z_\nu} \right]}, \quad (72)$$

es precisamente aquél cuya existencia demuestra el teorema de Fejér, es decir, que verifica la relación

$$\sigma_m(\vartheta) = |\rho(z)|^2, \quad z = e^{i\vartheta}. \quad (73)$$

Además,  $\rho(z)$  no se anula en el interior del círculo unidad.

De la fórmula (72) obtenemos, por la acostumbrada transformación lineal, la función racional, regular y distinta de cero en el semiplano de la derecha

$$g(p) = \sqrt{\frac{|\alpha_m|}{2} |z_1| |z_2| \cdot \dots \cdot |z_m| \prod_{\nu=1}^m \left( \frac{1-p}{1+p} - \frac{1}{z_\nu} \right)}. \quad (74)$$

De (67), (69), (73) y (74) se infiere que el módulo de  $g(p)$  en el eje imaginario, difiere arbitraria y uniformemente poco de la función dada  $M(\omega)$ .

22. *Obtención de una transferencia de Wiener estable, a partir de una de Laplace-Stieltjes.*

La función  $g(p)$  que acabamos de fabricar, es una transfe-

<sup>(59)</sup> Cfr. G. SZEGÖ, I, pp. 3-4 y L. FEJÉR, I.

rencia de Laplace-Stieltjes estable, como producto de un número finito de ellas; pero no es una transferencia de Wiener. Es fácil sin embargo construir, a partir de  $g(p)$ , una transferencia racional de Wiener estable de módulo máximo, cuyo módulo en el eje imaginario aproxime tanto como se quiera a  $M(\omega)$  en un intervalo finito arbitrario de frecuencias.

Bastará para ello, multiplicar a  $g(p)$  por una transferencia de Wiener estable de módulo máximo, cuyo módulo difiera de la unidad arbitrariamente poco en  $[-a, a]$ .

Por ejemplo, podemos elegir la transferencia

$$h(p) = \frac{1}{Q(p)} \quad (75)$$

donde  $Q(p)$  viene dada por la fórmula (64). En efecto, se comprueba en seguida que el módulo de  $h(p)$  para frecuencias reales

$$|h(i\omega)| = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{a}\right)^{2n}}} \quad (76)$$

difiere, para  $n$  suficientemente grande, uniformemente poco de la unidad en  $-a + \varepsilon \leq \omega \leq a - \varepsilon$  ( $a$  y  $\varepsilon$  arbitrarios, positivos, fijos) (60).

Obtenemos, en definitiva, la transferencia

$$h(p) = \frac{c}{a^n} \prod_{v=1}^l \left[ \frac{1-p}{1+p} - \frac{1}{z_v} \right] \left( \frac{1}{p - ak_v} \right) = \prod_{v=1}^l h_v(p) \quad (77)$$

donde  $l$  es el mayor de los números  $n$ ,  $m$ , y

$$c = \sqrt{\frac{|a_m|}{2} |z_1| |z_2| \dots |z_m|}$$

La significación de  $k_v$  es la consignada inmediatamente después de la fórmula (64), y, si es  $n > m$ , el primer factor

(60) Curvas de módulo del tipo (76) han sido estudiadas por LANDON, 1; cfr. VALLEY-WALLMAN, 1, pág. 176 y siguientes.

de cada término del producto (77) debe considerarse igual a 1 para  $v = m + 1, m + 2, \dots, n$ . En cambio, si es  $m > n$ , serán iguales a la unidad, por definición, todos los factores  $\frac{1}{p - ak_v}$ , para  $v = n + 1, n + 2, \dots, m$ .

La transferencia (77) resuelve completamente el problema enunciado; cabiendo observar la sencillez de cada una de las transferencias  $h_v$  que la componen.

b) *Algunos resultados sobre síntesis de transferencias de módulo y fase simultáneamente prefijados.*

23. *Aproximación de una función arbitraria por una transferencia estable, a menos de una fase lineal.*

En páginas anteriores hemos visto cómo se construye, con aproximación arbitrariamente grande, una transferencia de módulo prefijado. No plantea problema esencialmente distinto el prefijar la fase, según demuestran las fórmulas (45); y lo mismo se diga si se prefija el módulo en ciertos intervalos, y la fase en los intervalos complementarios. Es éste en efecto, un problema «mixto», de aparición reciente en la teoría de las comunicaciones<sup>(61)</sup>, aunque antiguo y muy estudiado en la Hidrodinámica<sup>(62)</sup>; demostrándose, en hipótesis muy generales, que el problema tiene solución única.

No es posible, en cambio, según se deduce nuevamente de las fórmulas (45), prefijar *simultáneamente* el módulo y la fase; y los explicables deseos del diseñador chocan aquí contra una insalvable dificultad de principio<sup>(63)</sup>.

Puede en cambio construirse, con aproximación arbitrariamente grande, una transferencia que, a menos de un factor de

<sup>(61)</sup> Cfr. BODE, 1, pp. 328-336.

<sup>(62)</sup> Cfr. DEMTCHENKO, 1, pp. 1-15 y SIGNORINI, 1.

<sup>(63)</sup> He aquí lo que dice LEE (1, pág. 84), acerca de la trascendencia práctica del problema: "It is sometimes desirable to synthesize a network with two or more specified properties. For instance, a network possessing a designable admittance both in modulus and in phase would find many applications which are increasing in importance as the problem of the improvement of quality in electrical transmission draws the attention of the electrical engineer more and more."

módulo *uno* y fase lineal, tenga módulo y fase prefijados<sup>(64)</sup>; así lo afirma el siguiente

**Teorema 26.** (65) -- *Dada una función  $f(i\omega)$  [ $-\infty < \omega < \infty$ ], continua en todo intervalo finito, que tienda a cero para  $|\omega| \rightarrow \infty$  y tal que  $f(-i\omega) = \overline{f(i\omega)}$ , existe un circuito estable cuya transferencia difiere, a menos de una fase lineal, arbitraria y uniformemente poco de  $f(i\omega)$  en todo el eje imaginario.*

En efecto, existe una función integrable  $G(t)$  tal que la igualdad

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} G(t) dt + \eta_1(\omega), \quad |\eta_1(\omega)| < \varepsilon$$

se verifica para  $-\infty < \omega < \infty$ , con  $\varepsilon$  arbitrario prefijado<sup>(66)</sup>. Eligiendo  $k > 0$ , de manera que sea, para todo  $\omega$ ,

$$\left| \int_{-\infty}^{-k} e^{-i\omega t} G(t) dt \right| < \varepsilon,$$

resulta pues

$$f(u) = \int_{-k}^{\infty} e^{-iut} G(t) dt + \eta_2(u), \quad |\eta_2(u)| < 2\varepsilon;$$

o sea, con el cambio de variable  $u = t + k$ ,

$$e^{-i\omega k} f(\omega) = \int_0^{\infty} e^{-iut} G(t-k) dt + \eta(u), \quad |\eta(u)| < 2\varepsilon,$$

con lo que el teorema queda demostrado.

<sup>(64)</sup> En los circuitos de transmisión de señales, una fase lineal se traduce meramente en un *retardo*, tolerable dentro de ciertos límites. Para estos circuitos, el problema de síntesis mencionado hace un momento admite pues, solución completamente satisfactoria.

<sup>(65)</sup> Este resultado pertenece a mi amigo el ingeniero Alberto Calderón. Véase VILLE, 1, pág. 72, donde figura un teorema muy similar al XXVI, aunque menos preciso.

<sup>(66)</sup> Véase H. KOBER, 1, pág. 144.

24. *Aproximación de funciones arbitrarias por transferencias de Wiener estables a menos de una fase constante.*

Veremos a continuación que, a partir de una frecuencia suficientemente elevada en adelante, la aproximación puede efectuarse a menos de una fase no sólo lineal, sino prácticamente constante.

Sea en efecto  $g(i\omega)$  la función que se desea aproximar,

$$[g(-i\omega) = \overline{g(i\omega)}],$$

y supongamos que para  $\omega \rightarrow \infty$

$$\varphi(\omega) = g(i\omega) [1+i\omega] \rightarrow 0.$$

Del teorema de Weierstrass (se deduce, utilizando la transformación (20) que existe una función racional

$$R(\omega) = \sum_{-n}^n c_\nu \left( \frac{1-i\omega}{1+i\omega} \right)^\nu,$$

tal que vale la igualdad

$$\varphi(\omega) = \sum_{-n}^n c_\nu \left( \frac{1-i\omega}{1+i\omega} \right)^\nu + \eta(\omega), \quad |\eta(\omega)| < \varepsilon, \quad -\infty < \omega < \infty.$$

Por lo tanto

$$g(i\omega) \left( \frac{1-i\omega}{1+i\omega} \right)^n = \sum_0^{2n} c_{\nu-n} \frac{(1-i\omega)^\nu}{(1+i\omega)^{\nu+1}} + \eta_1(u), \quad |\eta_1(u)| \leq \varepsilon.$$

Es decir, que la aproximación de  $g(i\omega)$  por la transferencia estable del segundo miembro se efectúa a menos de la fase  $-2n \operatorname{arctg} \omega$ , la cual tiende a la fase constante  $-n\pi$ , con lo que el teorema queda demostrado.

25. *Aproximación de funciones de  $L_2(-\infty, \infty)$ , por transferencias de Wiener, a menos de una fase lineal.*

Para comodidad del lector consignaremos el siguiente teorema de Titchmarsh<sup>(67)</sup>, que enseguida utilizaremos.

(67) E. C. TITCHMARSCH, 1, pág. 129.

Condición necesaria y suficiente para que una función  $g(\omega) \in L_2(-\infty, \infty)$  sea la función límite, para  $x \rightarrow 0$ , de una función  $g(p)$ , regular para  $x > 0$  y tal que

$$\int_{-\infty}^{\infty} |g(x+i\omega)|^2 d\omega = 0 [e^{2kx}], \quad (78)$$

es que la transformada de Fourier de  $g(\omega)$  se anule para  $t < -k$ .

Admitamos, en efecto, que  $g(p)$  satisfaga a las condiciones del enunciado. Poniendo

$$g(p) = \psi(p) e^{kp}$$

se verifica

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x+i\omega)|^2 d\omega = e^{-2kx} \int_{-\infty}^{\infty} |g(x+i\omega)|^2 d\omega = 0 [1].$$

Será, por lo tanto, en virtud del teorema de Paley-Wiener.

$$g(p) = e^{kp} \int_0^{\infty} e^{-pt} G(t) dt, \quad G(t) \in L_2. \quad (79)$$

Se tiene, por otra parte, llamando  $F(t)$  a la transformada de Fourier de  $g(\omega)$

$$\begin{aligned} F(t) &= \text{l. i. m.}_{a \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-a}^a e^{i\omega t} g(\omega) d\omega = \\ &= \text{l. i. m.}_{a \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-a}^a \psi(\omega) e^{i\omega(k+t)} d\omega = G(k+t); \end{aligned}$$

resulta, pues,  $G(t) \equiv 0$  para  $t < -k$ , con lo que el teorema queda demostrado, pues el razonamiento es reversible.

Basándonos en esta proposición, demostraremos finalmente el siguiente correlativo del Teorema 26 para transferencias generales de Wiener.

**Teorema 27.**—*Toda función  $g(i\omega)$  (en general compleja) de cuadrado sumable en  $(-\infty, \infty)$ , puede descomponerse en dos sumandos,*

$$g(\omega) = g_1(i\omega) + g_2(i\omega) \quad (80)$$

tales que

- 1)  $g_1(i\omega)$  y  $g_2(i\omega)$  son ambas de cuadrado sumable;
- 2)  $g_1(p)$  es límite, para  $x \rightarrow 0$ , de una función  $g_1(p)$ , regular en el semiplano  $x > 0$ , de la forma

$$g_1(p) = e^{kp} \int_0^{\infty} e^{-pt} G(t) dt; \quad (81)$$

- 3)  $g_2(i\omega)$  es límite, para  $x \rightarrow 0$ , de una función  $g_2(p)$ , regular en el semiplano de la izquierda y

$$\int_{-\infty}^{\infty} |g_2(\omega)|^2 d\omega < \varepsilon.$$

Si  $g(i\omega)$  es tal que  $g(i\omega) = \overline{g(i\omega)}$ ,  $G(t)$  será real.

*Demostración.* Sea  $G(t)$  la transformada de Fourier de  $g(i\omega)$ ; dado  $\varepsilon$  positivo arbitrario, fijemos  $k$  por la condición

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left| \int_{-a}^{-k} e^{-i\omega t} G(t) dt \right| d\omega < \varepsilon \quad (82)$$

para  $a > k$ , formemos las funciones

$$g_1(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-k}^{\infty} e^{-pt} G(t) dt; \quad (83)$$

$$g_2(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{-k} e^{-pt} G(t) dt; \quad (84)$$

la primera de ellas es regular en el semiplano de la derecha, y la segunda lo es en el de la izquierda. Sus respectivos límites

$$g_1(\omega) = \lim_{x \rightarrow 0} g_1(p) = \text{l. i. m.}_{a \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-k}^a e^{-i\omega t} G(t) dt \quad (x > 0) \quad (85)$$

$$g_2(\omega) = \lim_{x \rightarrow 0} g_2(p) = \text{l. i. m.}_{a \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-a}^{-k} e^{-i\omega t} G(t) dt \quad (x > 0) \quad (86)$$

cumplen la igualdad (80); además  $g_1(p)$  tiene, en virtud del teorema de Titchmarsh recién demostrado, la forma (81). Finalmente, se verifica en virtud de (86) para un cierto  $A$  suficientemente grande

$$\int_{-\infty}^{\infty} |g_2(\omega) - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-A}^{-k} e^{-i\omega t} G(t) dt|^2 d\omega < \varepsilon;$$

desigualdad que, en conjunción con la (82), nos da

$$\int_{-\infty}^{\infty} |g_2(\omega)|^2 d\omega < \varepsilon,$$

con lo cual el teorema queda demostrado.

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES DE LA UNIVERSIDAD  
DE BUENOS AIRES.  
INSTITUTO DE MATEMÁTICA.

#### BIBLIOGRAFIA

M. BAYARD -

1. Relations entre les parties réelles et imaginaires des Impédances et détermination des Impédances en fonction de l'une des parties. Revue Générale d'Electricité, vol. 37 (1935), pp. 659-664.

H. W. BODE -

1. Network Analysis and Feedback Amplifier Design. New York, Van Nostrand, 1945.

- A. P. CALDERÓN, A. GONZÁLEZ DOMÍNGUEZ y A. ZYGMUND -
1. Nota sobre los valores límites de funciones analíticas. *Revista de la Unión Matemática Argentina*, vol. 14 (1949), pp. 16-19.
- G. A. CAMPBELL and R. M. FOSTER -
1. *Fourier Integrals for Practical Applications*. Bell System Telephone Technical Publications, Monograph B-584, 1931.
- W. B. CATON and E. HILLE -
1. Laguerre Polynomials and Laplace Integrals. *Duke Mathematical Journal*, vol. 12 (1945), pp. 217-242.
- W. CAUER -
1. Frequenzweichen konstanten Betriebswiderstandes. *Elektrische Nachrichtentechnik*, vol. 16 (1939), pp. 96-120.
- S. DARLINGTON -
1. Synthesis of Reactance 4-Poles. *Journal of Mathematics and Physics*, vol. 18 (1939), pp. 257-353.
- B. DEMTCHENKO -
1. Problèmes mixtes harmoniques en Hydrodynamique des fluides parfaits. Paris, Gauthier-Villars, 1933.
- G. DOETSCH -
1. Bedingungen fuer die Darstellbarkeit einer Funktion als Laplace Integral, und eine Umkehrformel fuer die Laplace Transformation. *Mathematische Zeitschrift*, vol. 42 (1937), pp. 263-286.
  2. *Tabellen zur Laplace Transformation*. Berlin und Goettingen, Springer Verlag, 1947.
- L. FEJÉR -
1. Ueber trigonometrische Polynome. *Journal fuer die reine und angewandte Mathematik*, vol. 146 (1916), pp. 53-82.
- K. FRÄNZ -
1. Relaciones entre Señal y Espectro. *Revista de la Unión Matemática Argentina*, vol. XIV (1950), pp. 140-155.
  2. Eine Verallgemeinerung des Fosterschen Reaktanztheorems auf beliebige Impedanzen. *Elektrische Nachrichtentechnik*, vol. 20 (1943), pp. 113-115.
- OTTO FROSTMAN -
1. *Potential d'Équilibre et Capacité des Ensembles*. Lund, 1935.
- A. GONZÁLEZ DOMÍNGUEZ -
1. Notas sobre la Teoría matemática de los circuitos lineales. I. Un método para la síntesis de impedancias. *Mathematicae Notae*, vol. 7 (1947), pp. 1-6.
- G. H. HARDY -
1. *The Theory of Cauchy Principal Values*. *Proceedings of the London Mathematical Society. Series 2*, vol. 7 (1908-1909), pp. 181-208.
- T. H. HILDEBRANDT -
1. On bounded linear functional operations. *Transactions of the American Mathematical Society*, vol. 36 (1934), pp. 868-875.

E. HILLE -

1. Functional Analysis and Semigroups. American Mathematical Society Colloquium Publications, vol. 31, New York, 1948.
2. Bilinear formulas in the Theory of the transformation of Laplace. *Compositio Mathematica*, vol. 6 (1938), pp. 93-102.

E. HILLE and J. D. TAMARKIN -

1. On the absolute Integrability of Fourier transforms. *Fundamenta Mathematicae*, vol. 25 (1935), pp. 329-352.

H. M. JAMES, N. NICHOLS and R. S. PHILLIPS -

1. Theory of Servomechanisms. New York, McGraw-Hill, 1947.

H. KOBER -

1. A note on Fourier transforms. *Journal of the London Mathematical Society*, vol. 19 (1944), pp. 144-152.

V. KRILOV -

1. Ueber Funktionen die in der Halbebene regulär sind. *Récueil Mathématique, Nouvelle Série*, vol. 6 (48) (1939), pp. 95-138.

V. D. LANDON -

1. Cascade Amplifiers with maximal flatness. *R. C. A. Review*, vol. 5 (1940), pp. 347-362, 481-497.

Y. W. LEE -

1. Synthesis of Electrical Networks by means of the Fourier Transforms of Laguerre's Functions. *Journal of Mathematics and Physics*, vol. 11 (1932), pp. 83-113.

Y. W. LEE and N. WIENER -

1. U. S. Patent, Number 2128257.

L. A. MCCOLL -

1. Fundamental Theory of Servomechanisms. New York, Van Nostrand, 1945.

T. MURAKAMI and M. S. CORRINGTON -

1. Relations between amplitude and phase in electrical networks. *R. C. A. Review*, vol. 9 (1948), pp. 602-631.

R. NEVANLINNA -

1. Eindeutige analytische Funktionen. Berlin, Springer, 1936.

R. E. A. C. PALEY and N. WIENER -

1. Fourier Transforms in the Complex Domain. American Mathematical Society Colloquium Publications, vol. 19. New York, 1934.

A. PLESSNER -

1. Zur Theorie der konjugierten trigonometrischen Reihen. *Mitteilungen des mathematischen Seminars der Universität Giessen*. Giessen, 1923.

G. POLYA and G. SZEGÖ -

1. Aufgaben und Lehrsätze aus der Analysis. Berlin, Springer, 1925.

G. L. RAGAN -

1. Microwave Transmission Circuits. New York, McGraw-Hill, 1948.

- F. RIESZ -  
1. Ueber die Randwerte einer analytischen Funktion. *Mathematische Zeitschrift*, vol. 18 (1923), pp. 87-95.
- M. RIESZ -  
1. Sur les fonctions conjuguées. *Mathematische Zeitschrift*, vol. 27 (1927), pp. 218-244.
- O. SCHLOEMILCH -  
1. *Analytische Studien*. Leipzig, 1848.
- W. SEIDEL -  
1. On the distribution of values of bounded analytic functions. *Transactions of the American Mathematical Society*, vol. 36 (1934), pp. 201-226.
- A. SIGNORINI -  
1. Sopra un problema al contorno nella teoria delle funzioni di una variabile complessa. *Annali di Matematica*, terza serie, vol. 25 (1916), pp. 253-273.
- V. J. SMIRNOFF -  
1. Sur les valeurs limitées des fonctions régulières a l'intérieur d'un cercle. *Journal de la Société Physico-Mathématique de Leningrad*, vol. 2 (1929).
- G. SZEGÖ -  
1. *Orthogonal Polynomials*. American Mathematical Society Colloquium Publications, vol. 23. New York, 1939.
- E. C. TITCHMARSH -  
1. *Introduction to the Theory of Fourier Integrals*. Oxford, Clarendon Press, 1937.
- G. E. VALLEY and H. WALLMAN -  
1. *Vacuum Tube Amplifiers*. New York, McGraw-Hill, 1948.
- O. A. VARSAVSKY -  
1. Sobre la transformación de Hilbert. *Revista de la Unión Matemática Argentina*, vol. 14 (1949), pp. 20-37.
- S. VERBLUNSKY -  
1. On positive polynomials. *Journal of the London Mathematical Society*, vol. 20 (1945), pp. 73-79.
- J. VILLE -  
1. Théorie et application de la notion de signal analytique. *Câbles et Transmissibles et Transmission*, vol. 2 (1948), pp. 61-74.
- D. V. WIDDER -  
1. *The Laplace Transform*. Princeton, Princeton University Press, 1941.
- N. WIENER and Y. W. LEE -  
1. U. S. Patents n. 2024900 and 2124599.

## SOBRE LOS PROCESOS RADIATIVOS DE SEGUNDO ORDEN

por CECILIA MOSSIN KOTIN

Instituto de Física - Buenos Aires

(Recibido 12 marzo 1950)

SUMMARY. — The computation of transition probabilities for radiative processes can be considerably simplified by the use of the hypercomplex formalism, which accounts immediately for all intermediate states due to different spin orientations and charge signs. As an example, the case of two photon and two electron states is considered, which contains both the Klein-Nishina formula for Compton scattering and Dirac's formula for pair annihilation.

1. *Introducción.* - La probabilidad de transición de un proceso de segundo orden está determinada por el elemento de matriz

$$H_{AF} = \sum_I \frac{H_{AI} H_{IF}}{E_A - E_I} \quad (1)$$

donde  $A$  y  $F$  indican los estados inicial y final del sistema;  $I$ , los estados intermedios;  $E_A$  y  $E_I$ , las energías del sistema en el estado inicial e intermedio, respectivamente. La suma se extiende a los estados intermedios posibles, caracterizados por las dos polarizaciones posibles de cada fotón y los dos signos del spin y de la energía del electrón. En tanto que la energía en los estados inicial y final tiene el mismo valor, la  $E_I$  de los estados intermedios difiere de él; en cambio, el impulso correspondiente a los estados inicial, intermedio y final, en el caso de electrones libres, es el mismo. Para el spin del electrón se adopta, en el estado inicial, una dirección determinada.

Al utilizar el formalismo hipercomplejo, podemos incluir en el cálculo, simultáneamente, las dos direcciones del spin y

los dos signos de la energía del electrón en los estados inicial y final, representando los elementos de matriz por matrices de cuatro filas y columnas,

$$H_{AI} = \iint \Gamma_A^{*s} \tilde{\psi}_A U \psi_I \Gamma_I d\tau d\vartheta \quad (2)$$

$$H_{AF} = \int H_{AI} \cdot dt \cdot H_{IF}$$

donde las matrices dependen explícitamente del tiempo.

El representa las autofunciones del campo de radiación en función del número de fotones presentes y de las fases de las ondas correspondientes

$$\Gamma = e^{i \sum_k (\epsilon_k n_k k c t - \epsilon_k n_k \vartheta_k + \frac{i}{2} \ln 2\pi)} \quad (3)$$

$\epsilon_k$  es el signo de la energía del fotón  $k$ ,  $\epsilon_k^2 = 1$ .

$\psi$  es la autofunción del estado del electrón libre de impulso  $\vec{p}$  en el dominio de lado  $L$ ,

$$\psi = \frac{p_0 + mc - \gamma \vec{p}}{\sqrt{L^3 2 p_0 (p_0 + mc)}} e^{\frac{2\pi i}{\hbar} (\beta p_0 c t + \vec{p} \cdot \vec{r})} \quad (4)$$

con

$$p_0 = \pm \sqrt{p^2 + m^2 c^2}, \quad \gamma = \beta \alpha.$$

$U$  es la parte del hamiltoniano del sistema que corresponde al acoplamiento entre el electrón y el campo de radiación

$$U(\epsilon) = -e \sum_k \vec{a}_k \alpha_k \sqrt{\frac{\hbar c}{k}} \left\{ \frac{1}{2} (1 - \epsilon_k) [N_k e^{i\vartheta_k} u_k^* + e^{-i\vartheta_k} \sqrt{N_k} u_k] + \frac{1}{2} (1 + \epsilon_k) [\sqrt{N_k^*} e^{-i\vartheta_k} u_k + e^{i\vartheta_k} \sqrt{N_k^*} u_k^*] \right\} \quad (5)$$

$N_k = (\partial/i \partial \vartheta_k)$  es el operador del número de fotones;  $\alpha_k$ , el vector de polarización,  $u_k = e^{i \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar}} / L^{3/2}$ .

La expresión (2) es unívoca sólo para transiciones de primera clase (transiciones entre estados del electrón, con el mismo signo de energía). Para dar un significado unívoco a las partes de segunda clase de (2), establecemos, para todas las expresiones que seguirán, que el factor dependiente del tiempo, en los elementos de matriz, estará siempre escrito a la izquierda (\*).

2. *La matriz de la transición de segundo orden.*— Consideramos, ahora, la matriz (2), indicando los estados inicial y final, más explícitamente, así:  $A \rightarrow (A, k)$ ,  $F \rightarrow (F, k')$ , es decir que admitimos en el estado inicial un fotón  $k$  presente, en el estado final un fotón  $k'$ . Distinguiremos, además, dos estados intermedios posibles, uno sin fotón (absorción del fotón  $k$ ), otro con dos fotones (emisión del fotón  $k'$ ),

$$I; II \rightarrow (II, k, k').$$

Distinguiendo entre las partes de primera y de segunda clase de  $H = {}^{(1)}H + {}^{(2)}H$ , obtenemos

$$\begin{aligned} \int {}^{(1)}H_{Ak, I} \cdot dt &= - \frac{1}{\beta E_A + \varepsilon_k ck - \beta E_I} {}^{(1)}H_{Ak, I} \\ \int {}^{(2)}H_{Ak, I} \cdot dt &= - \frac{1}{\beta E_A + \varepsilon_k ck + \beta E_I} {}^{(2)}H_{Ak, I} \\ \int {}^{(1)}H_{Ak, IIk'} \cdot dt &= - \frac{1}{\beta (E_A - E_{II}) - \varepsilon_{k'} ck'} {}^{(1)}H_{Ak, IIk'} \\ \int {}^{(2)}H_{Ak, IIk'} \cdot dt &= - \frac{1}{\beta (E_A + E_{II}) + \varepsilon_{k'} ck'} {}^{(2)}H_{Ak, IIk'} \end{aligned} \quad (6)$$

Para poder introducir (6) en (2) debemos fijar, primero, los signos de  $\varepsilon_k$  en cada caso. Para ello, tomamos en cuenta la condición de conservación de la energía en los estados inicial y final del sistema, la cual se expresa, adoptando la regla men-

(\*) Ver G. БЕСК, Phys. Rev., 64, 336, 1943, donde, sin embargo, el comportamiento de los  $\varepsilon_k$  no está completamente determinado.

cionada acerca del factor dependiente del tiempo que escribimos a la izquierda, mediante las relaciones

$$\text{en primera clase: } \beta(E_A - E_F) + \varepsilon_k ck - \varepsilon_{k'} ck' = 0$$

$$\text{en segunda clase: } \beta(E_A + E_F) + \varepsilon_k ck - \varepsilon_{k'} ck' = 0;$$

de manera que obtenemos:

$$\text{en primera clase: } \varepsilon_k = \varepsilon_{k'} = \beta, \quad E_A + ck = E_F + ck'$$

$$\text{en segunda clase: } \varepsilon_k = -\varepsilon_{k'} = -\beta, \quad E_A + E_F = ck + ck'. \quad (7)$$

De (7) fluye, inmediatamente que, según el formalismo hipercomplejo, las partes de primera clase hacen intervenir fotones de energía positiva solamente y corresponden a un proceso de difusión de un fotón (efecto de Compton), mientras que en la parte de segunda clase el fotón inicial figura, formalmente, con energía negativa, describiéndose un proceso de aniquilación (o producción) de un par de electrones de distinto signo, por emisión (o absorción de dos fotones).

Consideraremos, en lo que sigue, estos dos casos por separado.

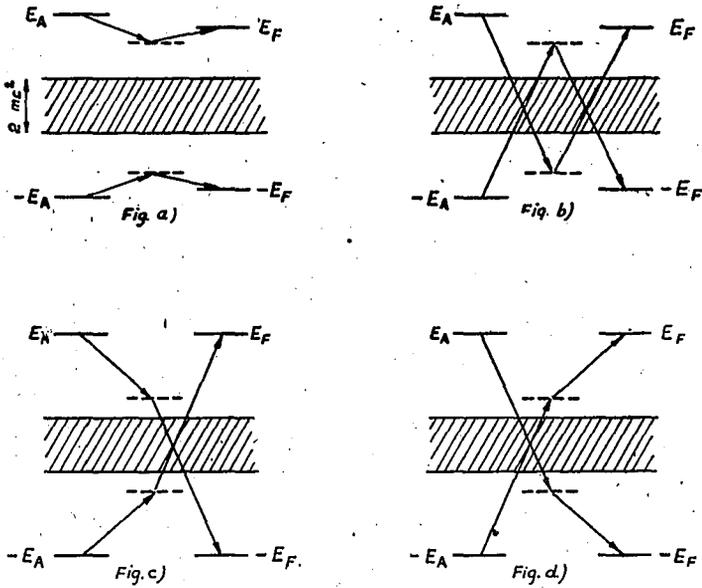
3. *El efecto de Compton.* - Como vimos más arriba, el efecto de Compton se describe mediante la parte de primera clase de la matriz (2)  ${}^{(1)}H_{A_k, Fk'}$ .

Introduciendo (6) en (2); tomando en cuenta las consecuencias (7) y separando la parte de primera clase, obtenemos

$${}^{(1)}H_{A_k, Fk'} = - \frac{\beta^{(1)}H_{A_k, I} {}^{(1)}H_{I, Fk'}}{E_A + ck - E_I} - \frac{\beta^{(1)}H_{A_k, IIk'} {}^{(1)}H_{IIk', Fk'}}{E_A - E_{II} - ck'} \quad (8)$$

$$- \frac{\beta^{(2)}H_{A_k, I} {}^{(2)}H_{I, Fk'}}{E_A + ck + E_I} - \frac{\beta^{(2)}H_{A_k, IIk'} {}^{(2)}H_{IIk', Fk'}}{E_A + E_{II} - ck'}$$

Comparando (8) con las transiciones conocidas, representadas en las figuras a) y b), se ve claramente cómo, según el formalismo hipercomplejo, estas transiciones corresponden a los términos de la primera y de la segunda fila de (8), respectivamente.



Para hallar el valor de la expresión (8), elegimos un sistema de referencia en el que el electrón, en el estado inicial, se encuentra en reposo,  $E = mc^2$ ,  $\vec{p} = 0$ ; introduciendo las notaciones

$$\gamma = \frac{h\epsilon}{2\pi mc}; \quad \gamma' = \frac{hk'}{2\pi mc}$$

$$\vec{I}p = \vec{n} \cdot \gamma \cdot mc; \quad \vec{II}p = \vec{n}' \cdot \gamma' \cdot mc,$$

donde  $\vec{n}$  y  $\vec{n}'$  son los vectores unitarios normales a las ondas primaria y difundida, y siendo

$$\gamma' = \frac{\gamma}{1 + \gamma(1 - \cos \vartheta)}; \quad \cos \vartheta = \vec{n} \cdot \vec{n}'$$

obtenemos

$$H_{A_k, Fk'} = \frac{-\beta e^2 \hbar^2}{4\pi L^3 m^2 c^2 \sqrt{\gamma \gamma'}} \frac{1}{\sqrt{2A(A-1)}} \left\{ A[(\vec{\alpha} \vec{\alpha}) (\vec{\alpha} \vec{\alpha}') + (\vec{\alpha} \vec{\alpha}') (\vec{\alpha} \vec{\alpha})] + \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + \gamma \left[ (\vec{a} \vec{a}') (\vec{a} n) (\vec{a} a') (\vec{a} n) - \frac{(\vec{a} \vec{a}') (\vec{a} n) (\vec{a} a') (\vec{a} n')}{f} \right. \\
 & \left. + (\vec{a} a') (\vec{a} n') (\vec{a} a) (\vec{a} n) - \frac{(\vec{a} a') (\vec{a} n') (\vec{a} a) (\vec{a} n')}{f} \right] \quad (9)
 \end{aligned}$$

con  $A = 1 + \sqrt{1 + (\gamma n - \gamma' n')^2}$ ;  $f = 1 + \gamma(1 - \cos \vartheta)$ .

El cuadrado absoluto de la matriz (9) es

$$\begin{aligned}
 |H|^2 = & \frac{e^4 h^4}{16\pi^2 L^6 m^4 c^4 \gamma \gamma'} \frac{1}{2A(A-1)} \{ 4A^2 (\vec{a} a')^2 + \\
 & + 4\gamma A (\vec{a} a') [(\vec{a} a') + (\vec{a} a') (n n') - (\vec{a} n') (\vec{a}' n)] \left( \frac{1}{f} - 1 \right) + \\
 & + 2\gamma \left( 1 + \frac{1}{f^2} \right) [1 + (\vec{a} a')^2 (n n') - (\vec{a} a') (\vec{a}' n) \\
 & (\vec{a} n') - (\vec{a}' \wedge n') ((\vec{a} \wedge a') \wedge (\vec{a} \wedge n))] \}. \quad (10)
 \end{aligned}$$

Efectuadas las sumas sobre los spins y utilizando la relación que vincula  $|H|^2$  con la sección eficaz de choque

$$d\phi = \frac{4\pi^2 L^3}{hc} |H|^2 \rho_F$$

donde  $\rho_F$  indica el número de estados finales por intervalo de energía, se obtiene la intensidad de la radiación difundida bajo el ángulo  $\vartheta$  con una dirección de polarización dada, cuando la radiación primaria tiene una dirección determinada de polarización

$$\begin{aligned}
 d\phi = & \frac{e^4}{4m^2 c^4} \frac{1}{[1 + \gamma(1 - \cos \vartheta)]^2} \\
 & \left\{ \frac{1 + [1 + \gamma(1 - \cos \vartheta)]^2}{1 + \gamma(1 - \cos \vartheta)} + 4 \cos^2 \theta - 2 \right\} d\Omega \quad (11)
 \end{aligned}$$

$\vec{a} \cdot \vec{a}' = \cos \theta$  ( $\theta =$  ángulo entre las polarizaciones)

(11) representa la fórmula de Klein-Nishina (\*).

(\*) Zeits. Phys. 52, 853, 1929.

4. *La aniquilación de pares.* - Introduciendo (6) en (2), utilizando (7) y separando la parte de segunda clase, se obtiene

$$H_{A_k, Fk'} = - \frac{\beta^{(1)} H_{A_k, I}^{(2)} H_{I, Fk'}}{E_A - E_I - ck} - \frac{\beta^{(1)} H_{A_k, IIk'}^{(2)} H_{IIk', Fk'}}{E_A - E_{II} - ck'} \quad (12)$$

$$- \frac{\beta^{(2)} H_{A_k, I}^{(1)} H_{I, Fk'}}{E_A + E_I - ck} - \frac{\beta^{(2)} H_{A_k, IIk'}^{(1)} H_{IIk', Fk'}}{E_A + E_{II} - ck'}$$

Los términos de la primera y de la segunda fila de (12) se identifican con las transiciones indicadas en las figuras c) y d) respectivamente.

Para evaluar las expresiones (12) escogemos, esta vez, un sistema de referencia en el que el centro de gravedad de las partículas consideradas está en reposo. En este caso, por referirse a transiciones entre estados electrónicos de distinto signo de energía, es

$${}^A \vec{p} = {}^F \vec{p}$$

Además, los impulsos de los estados intermedios valen:

$${}^I \vec{p} = {}^A \vec{p} - \vec{k}; \quad {}^{II} \vec{p} = {}^A \vec{p} + \vec{k}; \quad \vec{k}' = -\vec{k}.$$

Adoptando la notación  $p_0 = E/c$  para las energías de los distintos estados del electrón, se obtiene, finalmente, como resultado del cálculo de la expresión (12)

$$H_{A_k, Fk'} = - \frac{\beta e^2 \hbar}{L^3 k} \frac{1}{2^A p_0 ({}^A p_0 + mc)} \times$$

$$\left( \frac{1}{p_0^2} \{ ({}^A p_0 + mc)^2 (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{\alpha}) (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{p}) (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{\alpha}') - (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{p}) (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{\alpha}) (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{p}) (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{\alpha}') (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{p}) + \right.$$

$$\left. + mc ({}^A p_0 + mc) [(\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{\alpha}) (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{\alpha}') (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{p}) + (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{p}) (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{\alpha}) (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{\alpha}') \right] +$$

$$+ \frac{1}{{}^{II} p_0^2} \{ ({}^A p_0 + mc)^2 (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{\alpha}') (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{p}) (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{\alpha}) - (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{p}) (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{\alpha}') (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{p}) (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{\alpha}) (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{p}) +$$

$$\left. + mc ({}^A p_0 + mc) [(\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{\alpha}') (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{\alpha}) (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{p}) + (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{p}) (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{\alpha}') (\overset{\rightarrow}{\alpha} \overset{\rightarrow}{\alpha}) \right] \}. \quad (13)$$

Formando el cuadrado absoluto de (13), que, por ser una expresión larga, no será reproducida explícitamente, sumando sobre los spins y las polarizaciones, promediando sobre las direcciones iniciales de los spins, llegamos a la fórmula de Dirac (\*) por la sección eficaz de la aniquilación de pares

$$d\phi = \frac{e^4}{4kp} \left\{ \frac{k^2 + p^2 + p^2 \operatorname{sen}^2 \vartheta}{k^2 - p^2 \cos^2 \vartheta} - \frac{2p^4 \operatorname{sen}^4 \vartheta}{(k^2 - p^2 \cos^2 \vartheta)^2} \right\} d\Omega. \quad (14)$$

5. *Discusión.* - El formalismo hipercomplejo conduce, en consecuencia, a las fórmulas conocidas de los procesos radiativos de segundo orden, estableciendo una relación más estrecha entre distintos procesos, tales como el efecto de Compton y la aniquilación de pares. Una relación semejante se encuentra entre el efecto de Cherenkov y la formación espontánea de un par por un fotón en un medio de índice de refracción distinto (inferior), de uno; entre el efecto de «bremsstrahlung» y la producción de un par en la proximidad de un núcleo, etc. El método permite, además, seguir durante el cálculo, de manera muy ceñida los procesos físicos.

Para los procesos de primera clase, este método no difiere esencialmente de los otros métodos conocidos. Para los procesos de segunda clase, en cambio, la representación adoptada necesita, contrariamente a las otras teorías, la intervención de estados fotónicos con energías de distintos signos, análogamente a la teoría del electrón. Desde el punto de vista formal, la diferencia no es esencial: en efecto, el elemento de matriz de una transición radiativa no cambia si, durante la transición, están presentes un número arbitrario de fotones de energías positivas o negativas, sin participar en ella

$$H_{AB} = H_{A(nk), B(nk)}$$

y, en particular, la absorción de un fotón negativo es equivalente a la emisión de un fotón positivo

$$H_{A_k, B} = H_{A, B-k}$$

(\*) Proc. Camb. Phil. Soc. 26, 361, 1930.

Sin embargo, desde el punto de vista físico, la admisión de fotones de energía negativa no puede ser incluida en un modelo del tipo de la teoría de las lagunas, ya que tal modelo no puede ser extendido a partículas que obedecen la estadística de Bose-Einstein. Solamente criterios más amplios que este problema restringido de que nos hemos ocupado podrán decidir si los fotones negativos pueden ser admitidos o no por la teoría.

Agradezco encarecidamente al doctor Guido Beck los consejos recibidos durante la realización de este trabajo.

# COMPORTAMIENTO SINGULAR DEL COBRE EN LAS DISOLUCIONES QUE CONTIENEN CATIONES EXTRAÑOS

por JULIO PALACIOS

Catedrático de la Universidad de Madrid

Director del Centro de Estudios de Física de la Universidad de Lisboa

(Recibido el 5 de abril 1950)

ABSTRACT. — The author describes the phenomena occurring in galvanic cells consisting of copper and zinc electrodes submerged in a concentrated solution of  $ZnSO_4$ . The observed e. m. f. raises and oscillate rapidly depending on different factors.

A theoretical explanation of the observed facts is offered, which is based on the author's theory of galvanic elements.

Cuantos han tratado de medir el potencial de un metal sumergido en una disolución que contiene iones de otro hacen notar lo difícil que es obtener resultados fidedignos. El propio Nernst, fundador de la Electroquímica, afirma que tal potencial no tiene valor fijo, sino que depende de circunstancias fortuitas de las que no es posible tomar cuenta. Sin embargo, aparte del interés teórico que puedan tener tales potenciales, es seguro que desempeñan papel importante en fenómeno de tanta trascendencia y actualidad como el de la corrosión. En este trabajo vamos a describir un experimento que quizá sirva para descubrir una de las causas por las que dichos potenciales parecen no tener valor fijo.

Sumérjase en una disolución concentrada de  $SO_4Zn$ , por ejemplo 1 molar, un electrodo de zinc y otro de cobre, y trátese de medir la f. e. m. de la pila así formada mediante un potenciómetro (fig. 1), con un galvanómetro que tenga poca inercia. Sirve muy bien el galvanómetro de Baldwin con mancha luminosa, eje con un solo gozne (unipivot) y con una sensibilidad aproximada de 10 cm por cada microamperio. Cuando se

haya conseguido aproximadamente el ajuste del potenciómetro, manténgase cerrados los interruptores 1 y 2. Se notará un movimiento continuo de la mancha luminosa indicador de que la f.e.m. crece paulatinamente y, al cabo de algunos minutos se verá que la mancha ejecuta rapidísimas excursiones, a modo de sacu-

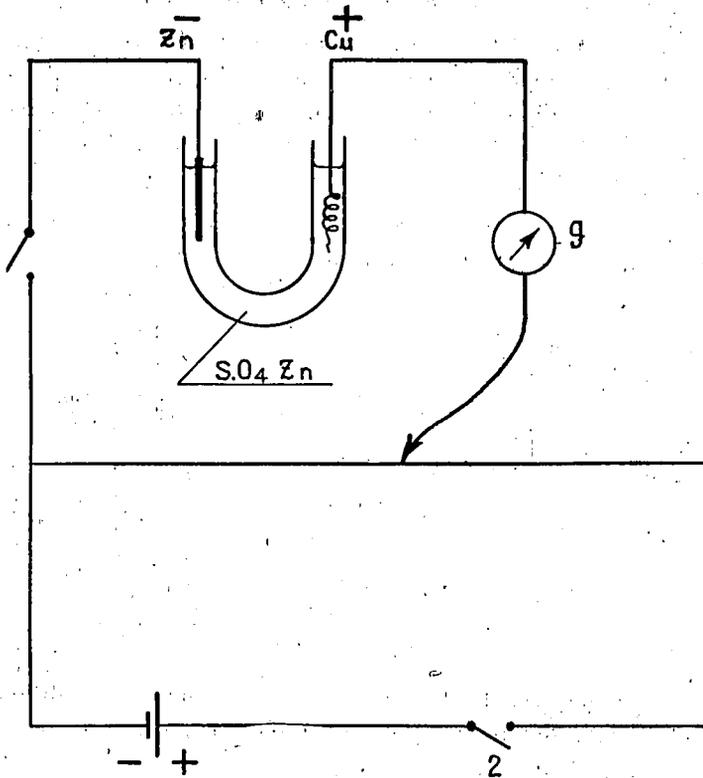


Fig. 1

didadas que se suceden sin ritmo ni regularidad ninguna y que indican que la f.e.m. experimenta disminuciones bruscas. La amplitud de las sacudidas es muy variada; tan pronto hacen que la mancha luminosa salga de la escala como se reducen a una pequeña guiñada de algunos milímetros. Si se registrara el fenómeno con un oscilógrafo se obtendría una curva que tendría el aspecto de la figura 2.

He aquí algunos hechos que habrá que tener en cuenta al tratar de explicar el fenómeno que nos ocupa.

Con el transcurso del tiempo van siendo las sacudidas menos violentas y menos frecuentes, hasta que al cabo de algunas horas cesan totalmente. Basta sacar el cobre y frotarlo suavemente con un papel de filtro para que reaparezcan. Otro tanto ocurre si se permutan los electrodos, esto es, si se coloca cada uno en la rama del tubo en U ocupada por el otro.

Dejando los metales sumergidos en la disolución durante varios días, quedan recubiertos de una capa negruzca y, para que vuelvan las sacudidas hay que limpiar el cobre con papel de esmeril.

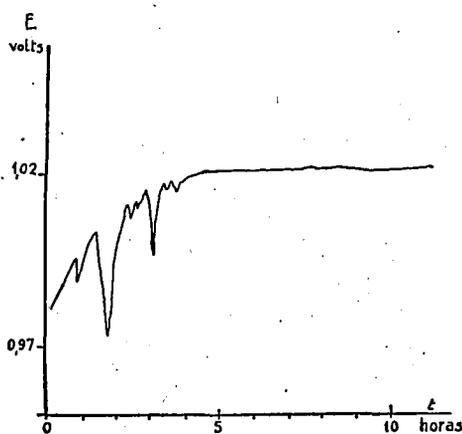


Fig. 2

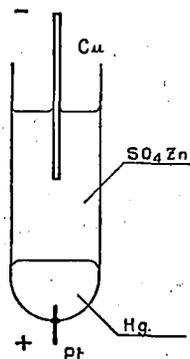


Fig. 3

Sustituyendo la disolución 1 molar por otra más diluída, tal como la 0,005 molar, no hay sacudidas. En cambio, con la 2 molar son violentísimas.

Si, desajustando ligeramente el potenciómetro, se deja pasar por la pila una corriente muy débil que la atraviese desde el Zn al Cu, se observa un hecho extraordinario; la f. e. m. crece, como si se hubiera producido una polarización al revés. Dicha corriente deposita Zn sobre el Cu, y por tanto resulta este metal ennoblecido cuando se le incorpora Zn.

El aumento de f. e. m. se nota también aun con el circuito abierto. Empieza valiendo 0,97 volts y alcanza pronto un valor de 1,01, que parece ser ya estacionario. Si se depositan pequeñas cantidades de cinc sobre el cobre, sube también la f. e. m., como ya se ha dicho, pero pasa por un máximo que coincide

sensiblemente con el referido valor estacionario, y luego disminuye.

Sustituyendo el electrodo de Zn por otro de mercurio, como indica la figura 3, se observan también las sacudidas, pero su sentido es contrario al anterior, esto es, corresponden a un aumento de la f. e. m., al revés de lo que ocurría en el caso anterior. Hay que tener presente, sin embargo, que ahora el cobre actúa de electrodo negativo.

Sin hacer ninguna hipótesis, las sacudidas en cuestión revelan que en la pila ocurren procesos que, una vez iniciados, se desarrollan rapidísimamente, a modo de pequeñas explosiones. Por otra parte, hay motivo para pensar que tales procesos tienen lugar entre el cobre y la disolución, pues nada parecido sucede si se sustituye el Cu por platino o por carbón. Siendo así, el sentido de dislocaciones de la mancha indica que, en los dos casos mencionados, *el potencial* del cobre experimenta disminuciones bruscas y recobra inmediatamente su valor normal.

Vamos a proponer una explicación de los fenómenos que acabamos de describir basándonos en la teoría de las pilas galvánicas que hemos desarrollado en otro lugar<sup>(1)</sup>.

Según nuestra hipótesis, todo metal sumergido en una disolución electrolítica atrae los cationes disueltos, sea cual fuere su naturaleza, hasta que las fuerzas atractivas son equilibradas por la repulsión electrostática. En consecuencia, el metal adsorbe cationes y se cargará positivamente, originándose así un salto galvánico,  $E$ , para cuyo valor dedujimos la fórmula:

$$E = E_1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{E - E_0}{E_i - E_0} = \frac{RT}{nF} \ln c$$

donde  $E_1$  y  $E_0$  son los valores que toma  $E$  para  $c=1$  y  $c=0$ , respectivamente.

Sea ahora un metal, por ejemplo el cobre, sumergido en una disolución que contiene cationes extraños, por ejemplo, de cinc. Tal puede ser el salto de potencial producido por la adsorción

---

(1) J. PALACIOS, *La absorción como origen de fuerzas electromotrices*. Cuadernos de Ciencia Española, Buenos Aires, 1945. La teoría corregida se publicará en el próximo número de la Revista da Faculdade de Ciências de Lisboa.

de estos cationes que provoque la salida de los propios cationes de cobre. Esto hace que el electrodo pierda cargas positivas con el consiguiente descenso de potencial, con lo que disminuirá el campo electrostático y podrán llegar al electrodo nuevos iones de cinc. Hay, pues, un canje de cationes entre el metal y la disolución, y como esto sucede aunque no circule corriente por la pila, habrá de perder el electrodo un catión de cobre por cada catión de cinc que se le adhiere. En consecuencia, aumentará la concentración  $[\text{Cu}^{2+}]$  y disminuirá la  $[\text{Zn}^{2+}]$ . El primer proceso hace subir el potencial correspondiente a los cationes de cobre, mientras que el segundo hace bajar el debido a los de cinc. Como al principio era menor el primer salto que el segundo, llegará un momento en que se igualen, y cesará el fenómeno.

Con las precedentes consideraciones, es fácil explicar las sacudidas objeto de este trabajo. Basta admitir que la salida de iones de cobre se produce de modo discontinuo, por procesos aislados que se inician y terminan en dominios limitados, por ejemplo, en cada uno de los cristales que forman la masa metálica.

Hemos dicho que, al cabo de cierto tiempo, toma el cobre un aspecto negruzco. Además, si se deja expuesto al aire, aparece un polvillo blanco de óxido de cinc. Es de suponer que la oxidación se produzca también en el seno del líquido y que la capa así formada dificulte la salida de los cationes de cinc. Así se explicaría el que las sacudidas recobren su violencia sin más que frotar el cobre suavemente con papel de filtro.

Una vez que las concentraciones de los cationes de cinc y de cobre han alcanzado los valores correspondientes al equilibrio, cesan totalmente las sacudidas. Por la lentitud con que se difunden los cationes, ocurrirá que en puntos alejados del electrodo de cobre no tengan todavía dichas concentraciones los valores correspondientes al estado de equilibrio y, por eso, basta poner el cobre en la otra rama del tubo para que reaparezcan las sacudidas.

Parece plausible que, en ausencia de oxígeno, quede el cinc incorporado al cobre formando una capa superficial de cristales mixtos. En tal caso, el hecho de que la f. e. m. pase por un máximo al aumentar la cantidad de cinc, puede ponerse en parangón con aquella proposición termodinámica que dice que en la solidificación de las mezclas binarias, siempre que al variar la concentración de la fase líquida pasa la temperatura por un

máximo o por un mínimo, las concentraciones de ambas fases son iguales. En nuestro caso, sucedería que, una vez alcanzado el equilibrio, los cristales mixtos formados sobre el cobre deberían tener la misma proporción de cobre y de cinc que la existente en la disolución.

Para terminar, diremos que los cambios bruscos de potencial se observan también, aunque no con tanta intensidad, en otros metales, como por ejemplo hierro.

CENTRO DE ESTUDIOS DE FÍSICA  
LISBOA, MARZO 1950.

# INFLUENCIA DE ALGUNOS FACTORES EN LA DIFRACCION DE RAYOS X POR LOS MEDIOS CRISTALINOS

por ERNESTO E. GALLONI

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales - Buenos Aires  
(Recibido el 10-4-1950)

SUMMARY. — The author reviews the characteristics of X-Ray patterns making special reference to the effects of grain size, lattice distortion and packing disorder. Particularly it explains the relative weakening of the reflections due to several planes in crystals formed by parallel chains packed together. The theory is based on the assumption of packing disorder consisting in longitudinal displacements of the atomic chains along their axis.

1. *Introducción.* — Las teorías de Laue, Bragg y Ewald para explicar el fenómeno de la difracción de rayos X por cristales y calcular las intensidades de los haces difractados se desarrollan sobre la hipótesis de estructuras que, por lo menos en lo microscópico, son perfectas.

Fijados los vectores fundamentales  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ , en tres direcciones del espacio, que caracterizan tres alineaciones cualesquiera, todo punto de la malla estará representado por el vector que lo une con el origen de coordenadas:

$$\vec{r} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3, \quad (1)$$

siendo  $m_1, m_2, m_3$  tres números enteros.

Si en cada una de las mallas reticulares definidas por (1) existen, además de los átomos ubicados en los nudos,  $n$  átomos cuyas posiciones están determinadas con respecto a dichos nudos por vectores  $\vec{r}_j$  ( $j=1, 2, 3, \dots, n$ ), el retículo completo quedará

representado por el vector genérico:

$$\vec{r} = r_j + r_0 = r_j + m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 \quad (2)$$

con  $j = 1, 2, \dots, n$  y  $m_1, m_2, m_3 = 0, 1, 2, 3, \dots$

La malla así representada está constituida por  $n$  retículos congruentes entrelazados entre sí pero que, en general, no serán idénticos porque cada uno de ellos tendrá diferentes iones o átomos en sus nudos.

El método de Laue para estudiar la difracción de los rayos X en estos retículos conduce a las condiciones:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) &= h_1 \lambda \\ \vec{a}_2 \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) &= h_2 \lambda \\ \vec{a}_3 \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) &= h_3 \lambda \end{aligned} \quad (3)$$

conocidas como «condiciones de Laue» o a la fórmula de Bragg que es equivalente:

$$2 \cdot d \cdot \sin \vartheta = n \lambda$$

En estas fórmulas,  $\vec{s}_0$  es el vector unidad en la dirección de la onda plana incidente,  $\vec{s}$  es el vector unidad en la dirección de observación,  $d$  la distancia entre los planos reticulares normales a  $\vec{s} - \vec{s}_0$ ,  $2\vartheta$  el ángulo que forman los vectores  $\vec{s}$  y  $\vec{s}_0$  y  $n, h_1, h_2, h_3$  son números enteros.

La deducción de las condiciones (3) y (4) se ha hecho por vía cinemática, es decir, sin tener en cuenta la interacción de la onda con los iones del cristal. En la teoría dinámica de Ewald se tienen en cuenta esas interacciones con lo cual se completa el estudio del fenómeno, pero las condiciones de obtención de los máximos de difracción no se modifican sustancialmente.

La observación de los fenómenos de difracción no requiere forzosamente la existencia de un cristal macroscópico. En los métodos de polvo cristalino (Debye-Scherrer) se opera con agrupamientos de cristales desordenadamente orientados, cuyo tama-

ño debe ser inferior a  $10^{-3}$  cm. para que se obtenga una distribución regular de la intensidad en los anillos de difracción.

La teoría de las intensidades de difracción conduce a las fórmulas que dan la intensidad difractada por el cristal en base a las condiciones geométricas del método de observación, absorción de la muestra y características del retículo.

En buenas condiciones de observación, es decir, radiación monocromática, cristal perfecto, buena focalización, etc., se obtiene, en el método del registro fotográfico por ejemplo, un diagrama cuyas líneas aparecen bien definidas y nítidas sobre el fondo transparente de la película.

### § 2. - Causas que alteran el aspecto de los diagramas.

Es corriente la obtención de diagramas que no satisfacen las condiciones mencionadas. Si el preparado está constituido por un agregado de cristales cuyo tamaño es superior a  $10^{-3}$  cm, los anillos de difracción aparecen discontinuos e irregulares; si su tamaño es del orden de las partículas coloidales, o sea, inferior a  $10^{-6}$  cm, los anillos se ensanchan y difunden. Del ancho de esos anillos se deduce el tamaño de las partículas (1). Sin embargo no es ésta la única causa que puede conducir a un ensanchamiento de las líneas del diagrama de difracción.

A. Kochendörfer (2), ha estudiado muy detalladamente el ensanchamiento producido por dos causas: tamaño de partículas y microdeformaciones del retículo. Como el ensanchamiento de las líneas no es el mismo para todos los ángulos de difracción, deduce la ley de variación del ancho de las mismas en función del ángulo según se trate solamente de ensanchamiento por tamaño de partículas o que haya además microdeformaciones del retículo.

En los agregados cristalinos de partículas grandes, en que el diagrama está formado por manchas aisladas que lo asemejan más a un diagrama tipo Laue, las tensiones internas producen deformaciones del retículo cuyo efecto es una dispersión radial de las manchas de difracción, en forma de estrellas o asteriscos.

Existen otras causas que alteran la intensidad o la nitidez de los diagramas de difracción.

W. H. Zachariasen (3), estudiando la estructura cristalina del fluoruro de uranilo anhidro, obtuvo diagramas correspon-

dientes a una estructura exagonal en que las líneas de índices  $h_1 h_2 h_3$  tales que  $h_1 - h_2 = 3n$  o  $h_3 = 3n$  aparecían nítidas y las restantes difusas. Para explicar este hecho y teniendo en cuenta que la estructura más probable de ese compuesto consiste en un apilamiento de capas planas de átomos, estudió el efecto que produciría un desorden de apilamiento paralelo a los planos de las capas (Stacking disorder) (4). Logró así explicar satisfactoriamente las anomalías observadas en los diagramas de difracción. El mismo había sido estudiado previamente por B. E. Warren (5).

Ultimamente hemos estudiado la estructura cristalina del  $\text{PtO}_2$  (6) y encontramos que tratándose de una estructura exagonal, las intensidades observadas en las reflexiones de planos cuyos índices  $h_1 h_2 h_3$  tienen  $h_3 \neq 0$  son inferiores a las calculadas, con una disminución sistemática, creciente con  $h_3$ . La estructura resulta formada por cadenas de átomos siguiendo la secuencia Pt-O-O-Pt-O... agrupadas paralelamente al eje  $a_3$ . Como K. Lonsdale (7) había observado un efecto análogo en estructuras orgánicas tipo cadena, en que los planos normales o muy inclinados con respecto a los ejes de las cadenas dan reflexiones debilitadas, hemos estudiado el efecto que un desorden de agrupamiento en las cadenas, consistente en desplazamientos longitudinales sobre sí mismas, produciría sobre las reflexiones de rayos X.

La teoría explica satisfactoriamente los hechos observados.

§ 3. - *Modelo de cristal con desorden de empaquetamiento.*— Consideremos un cristal en que los átomos o iones se encuentran alineados en la dirección  $a_3$ , formando cadenas de átomos o redes lineales, agrupadas paralelamente en forma tal que las intersecciones con un plano cualquiera, no necesariamente normal a las mismas, están representadas por la expresión:

$$m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2$$

con  $m_1$  y  $m_2 = 0, 1, 2, \dots$

Tomemos como origen de coordenadas uno de los átomos de una cadena y por él tracemos el plano  $\vec{a}_1 \vec{a}_2$ . Si las cadenas

se encuentran desordenadamente desplazadas sobre sí mismas de modo que  $\delta_{m_1 m_2}$  es el desplazamiento paralelo a  $\vec{a}_3$  que ha experimentado la cadena de orden  $m_1 m_2$  con respecto a la que se ha tomado como origen, la posición de cada átomo del retículo así formado está dada por el vector:

$$\vec{r} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 + \delta_{m_1 m_2} \vec{a}_3 \quad (5)$$

con  $0 < \delta_{m_1 m_2} < 1$ .

Si  $\delta_{m_1 m_2}$  es una función periódica de  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$  se tendrá un cristal perfecto o una superestructura, pero si varía arbitrariamente y desordenadamente, tendremos una estructura con desorden de empaquetamiento.

Nos proponemos calcular el efecto que este desorden produce sobre la distribución de intensidades en el diagrama de difracción de rayos X obtenido con el cristal.

§ 4. - *Difracción producida por la estructura en cadena.* —

Sea  $\vec{s}_0$  la dirección de la onda plana incidente y  $\vec{s}$  la dirección de observación de un punto infinitamente alejado del cristal.

La onda plana incidente estará representada por:

$$E = E_0 e^{i \omega t - \frac{2\pi}{\lambda} \vec{s}_0 \cdot \vec{r}} \quad (6)$$

La onda difundida en la dirección  $\vec{s}$  por el átomo situado a la distancia  $\vec{r}$  presentará una diferencia de fase con la que difunde el átomo del origen:

$$\frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}$$

La amplitud resultante por la superposición de la totalidad de las ondas difractadas por la red, en el punto de observación  $P$  situado a la distancia  $R$  será:

$$E = f \cdot \psi \cdot \frac{E_0}{R} \sum e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}} \quad (8)$$

siendo  $f$  el factor atómico y  $\psi$  un factor que incluye el de polarización de Thomson y todos los demás factores vinculados con la geometría de la experiencia.

La suma debe extenderse a todos los átomos de la malla. La intensidad difractada en esa dirección resulta entonces:

$$I = f^2 \psi^2 \frac{E_0^2}{R^2} \left( \sum e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}} \right)^2. \quad (9)$$

Si el retículo está formado por  $N_1$  cadenas en la dirección  $a_1$ ,  $N_2$  en la dirección  $a_2$  y cada cadena está constituida por  $N_3$  átomos, la (9) resulta, teniendo en cuenta (5):

$$I = f^2 \psi^2 \frac{I_0}{R^2} \left[ \sum_0^{N_1} \sum_0^{N_2} \sum_0^{N_3} \sum_0^{N_1 N_2} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot (m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 + \delta_{m_1 m_2} \vec{a}_3)} \right]^2. \quad (10)$$

La triple sumatoria representa el producto de la suma de tres series geométricas en que la razón es

$$e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_i}$$

y su valor es bien conocido:

$$I = f^2 \psi^2 \frac{I_0}{R^2} \frac{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_1 N_1}{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_1} \cdot \frac{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_2 N_2}{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_2} \cdot \frac{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_3 N_3}{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_3} \cdot \left( \sum_0^{N_1 N_2} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_3 \delta_{m_1 m_2}} \right)^2. \quad (11)$$

Sin la última sumatoria tenemos el resultado clásico que conduce a las condiciones de Laue que dan las direcciones de máxima intensidad difractada.

De la expresión (11) resulta que el desorden de agrupamiento, caracterizado por la distribución de los  $\delta_{m_1 m_2}$  afecta a las intensidades de difracción. Desde luego, si son todos nulos, en la exponencial de la expresión (10) se anula el último sumando

y se obtiene la expresión clásica correspondiente a los retículos perfectos, como era de preveer. En caso contrario, será necesario conocer la ley de distribución de los  $\delta_{m_1 m_2}$  para calcular su efecto.

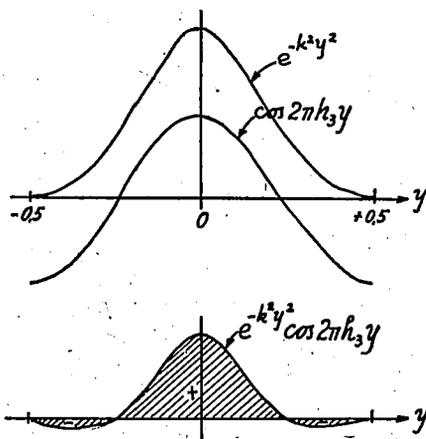


Fig. 1. — Curvas que representan la función de distribución y el factor de fase (dibujadas en escala diferente). En la parte inferior su producto.

Lo más sencillo es suponer una distribución gaussiana de los corrimientos en forma tal que de las  $N_1 N_2$  cadenas que constituyen el cristal, las que presentan un desplazamiento  $\delta_{m_1 m_2}$  comprendido entre los valores  $y$  e  $y + dy$  sean:

$$dn = A e^{-k^2 y^2} dy. \quad (12)$$

Como la función debe ser par, la limitaremos de  $-0,5$  a  $+0,5$ .

La constante  $A$  se determinará por la condición:

$$\int_0^{N_1 N_2} dn = A \int_{-0,5}^{+0,5} e^{-k^2 y^2} dy = N_1 N_2. \quad (13)$$

y la constante  $k$  caracterizará el grado de desorden.

De acuerdo con esto, la intensidad (11) se transforma en:

$$\int_0^{N_1 N_2} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (s-s_0) \cdot \vec{a}_3 y} dn = A \int_{-0,5}^{+0,5} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (s-s_0) \cdot \vec{a}_3 y} \cdot e^{-k^2 y^2} dy.$$

Si suponemos que la dirección de observación satisface las

condiciones de Laue, podemos escribir:

$$I = f^2 \psi^2 \frac{I_0}{R^2} N_1^2 N_2^2 N_3^2 \left( A \int_{-0,5}^{+0,5} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_3 y} e^{-k^2 y^2} dy \right)^2. \quad (15)$$

El integral que aparece en el paréntesis conduce a un desarrollo en serie cuyo significado no es de fácil interpretación. En lugar de ello, si tomamos solamente la parte real del exponencial

$$e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_3 y}$$

que da la diferencia de fase producida por los corrimientos  $y$ , el integral puede escribirse, aplicando la 3ª. condición de Laue:

$$\int_{-0,5}^{+0,5} e^{-k^2 y^2} \cos 2\pi h_3 y dy.$$

Su significado es ahora fácil de interpretar, pues resulta igual al área de una cosinusoide amortiguada en un número entero de períodos, ya que  $h_3$  es entero. El área total será tanto mayor cuanto mayor sea el coeficiente  $k$  de amortiguamiento (fig. 1). Esto significa que la intensidad del haz difractado crece al agruparse alrededor de cero los valores de  $y$  (o  $\delta_{m_1 m_2}$ ) de los corrimientos que caracterizan el desorden de agrupamiento.

Además, para un determinado valor del desorden, el área total disminuye al crecer  $h_3$  o sea el número de períodos abarcado.

En el caso límite de que los desplazamientos se encuentren uniformemente distribuidos entre 0 y 1 (estructura totalmente desordenada) el factor  $k$  será igual a cero y el área de la cosinusoide se anula para todo valor de  $h_3$ .

§ 5. - *Casos particulares.* — Algunos casos particulares son fáciles de calcular, tales como los que corresponden a planos de índices  $00h_3$  y  $h_1 h_2 0$ .

a) *Planos de índices  $00h_3$*

Si aplicamos la fórmula (10) suponiendo que se cumplen

las condiciones de Laue con  $h_1 = h_2 = 0$  resulta:

$$I_{00h_3} = f^2 \psi^2 \frac{I_0}{R^2} \left( \sum_0^{N_3} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{s} \cdot \vec{s}_0} \cdot a_3 m_3 \sum_0^{N_1 N_2} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{s} \cdot \vec{s}_0} \cdot a_3 \delta_{m_1 m_2} \right)^2 \quad (16)$$

o sea, para  $\vec{s} \cdot \vec{s}_0 \cdot a_3 = h_3 \lambda$ :

$$I_{00h_3} = f^2 \psi^2 \frac{I_0}{R^2} N_3^2 \left( \sum_0^{N_1 N_2} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{s} \cdot \vec{s}_0} \cdot a_3 \delta_{m_1 m_2} \right)^2. \quad (17)$$

Si fuera  $\delta_{m_1 m_2} = 0$  para todo valor de  $m_1 m_2$ , tendríamos un cristal perfecto y la fórmula (17) da, en ese caso:

$$I_{00h_3} = f^2 \psi^2 \frac{I_0}{R^2} N_3^2 N_1^2 N_2^2 \quad (19)$$

en perfecto acuerdo con el resultado clásico.

Para el agrupamiento perfectamente desordenado supongamos el período de identidad  $a_3$  dividido en  $N_1 N_2$  partes iguales y que a cada cadena corresponde un desplazamiento igual a uno de los  $N_1 N_2$  valores así obtenidos:

$$\delta_{m_1 m_2} = \frac{1}{N_1 N_2} \cdot n \quad n = 1, 2, 3, \dots, N_1 N_2.$$

El paréntesis de (16) se convierte entonces en el producto de las sumas de los términos de dos series geométricas cuyas razones son:

$$e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{s} \cdot \vec{s}_0} \cdot a_3 \quad \text{y} \quad e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{s} \cdot \vec{s}_0} \cdot \frac{a_3}{N_1 N_2}$$

y cuyos números de términos son, respectivamente  $N_3$  y  $N_1 N_2$ . Por lo tanto resulta:

$$I_{00h_3} = f^2 \psi^2 \frac{I_0}{R^2} \frac{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} \vec{s} \cdot \vec{s}_0 \cdot a_3 N_3}{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} \vec{s} \cdot \vec{s}_0 \cdot a_3} \cdot \frac{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} \vec{s} \cdot \vec{s}_0 \cdot a_3}{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} \vec{s} \cdot \vec{s}_0 \cdot \frac{a_3}{N_1 N_2}} \quad (19)$$

como si a la red lineal de período  $a_3$  se superpusiera otra de período  $a_3 / N_1 N_2$ .

La (19) se reduce a:

$$I_{00h_3} = f^2 \psi^2 \frac{I_0}{R^2} \frac{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_3 N_3}{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_3 / N_1 N_2}$$

si tomamos  $a'_3 = a_3 / N_1 N_2$  puede escribirse:

$$I_{00h_3} = f^2 \psi^2 \frac{I_0}{R^2} \frac{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}'_3 N_1 N_2 N_3}{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}'_3} \quad (21)$$

Esta expresión presentará máximos para:

$$(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}'_3 = h_3 \lambda$$

o sea:

$$2 a'_3 \text{sen } \vartheta = h_3 \lambda$$

Como  $a'_3 \ll \lambda$  no habrá valores de  $\vartheta$  que satisfagan esta expresión con  $h_3$  entero; es decir, las reflexiones de los planos de índices  $00h_3$  no aparecerán en el diagrama.

b) Planos de índices  $h_1 h_2 0$

Así como en el caso anterior es máximo el efecto del desorden, es fácil demostrar que no influye sobre las reflexiones correspondientes a planos en que  $h_3 = 0$ .

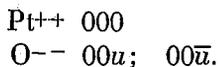
Tomando la fórmula (10), si  $h_3 = 0$  significa que  $\vec{a}_3 \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = 0$  de modo que la intensidad será:

$$I_{h_1 h_2 0} = f^2 \psi^2 \frac{I_0}{R^2} N_1^2 N_2^2 \quad (22)$$

Resulta así que la intensidad de las reflexiones en estos planos no se encuentra afectada por el desorden de empaquetamiento.

§ 5.- *Ejemplo de estructura con desorden de empaquetamiento.* — Hemos dicho ya haber encontrado este tipo de desorden al estudiar la estructura del  $\text{PtO}_2$ . Se trata de una es-

estructura exagonal simple de aristas  $a_3 = 4,19 \text{ \AA}$ ,  $a_1 = 3,08 \text{ \AA}$  con una molécula por malla. Las coordenadas de los iones son:



Esto indica que los átomos están alineados en la dirección  $a_3$  formando cadenas paralelas separadas por la distancia  $a_1$ . En los diagramas obtenidos en nuestros primeros estudios y en los de otros autores, solamente aparecían pocas líneas que, ahora sabemos, corresponden a los planos de índices  $h_1 h_2 0$ . Ello dificultó la interpretación hasta que, deshidratando el óxido y sometiénolo a prolongados procesos de calentamiento se obtuvieron diagramas en que aparece la casi totalidad de las líneas, con lo cual la interpretación resulta relativamente sencilla.

A pesar de todo, aún en los mejores diagramas, la distribución de intensidades no es perfecta. Comparando los valores calculados y observados de los factores de estructura (Tabla 1) se advierte que los errores o discrepancias crecen con el índice  $h_3$  de los planos correspondientes.

Para dar un índice cuantitativo de estas discrepancias calculemos los valores:

$$\alpha = \frac{\sum [|F_{\text{calc}}| - |F_{\text{obs}}|]}{\sum |F_{\text{obs}}|}$$

Si consideramos la totalidad de los planos indicados en la tabla I resulta el valor:

$$\alpha = 0,63$$

que no es muy satisfactorio. Pero calcularemos los valores  $\alpha$  por grupos de planos con  $h_3$  común. Se obtienen los siguientes resultados:

$$\alpha(h_1 h_2 0) = 0,083$$

$$\alpha(h_1 h_2 1) = 0,62$$

$$\alpha(h_1 h_2 2) = 1,15$$

$$\alpha(h_1 h_2 3) = 1,23$$

$$\alpha(h_1 h_2 4) = 1,9.$$

Es evidente que, siendo muy buena la precisión que corresponde a los planos con  $h_3 = 0$ , se desmejora al crecer el tercer índice, en completo acuerdo con la teoría. Esto permite afir-

mar que el  $PtO_2$  está formado por cadenas de átomos desordenadamente agrupadas.

El tipo de curva que representa dicho desorden, que puede no ser gaussiano, como hemos supuesto en este trabajo, deberá deducirse de la distribución de los valores  $\alpha$  en función de  $h_2$ .

TABLA I  
Factores de estructura del  $PtO_2$

$h_1h_2h_3$	$F_{h_1h_2h_3}$	
	obs.	calc.
001	103	174
100	220	221
101	66	160
002	98	157
102	57	147
110	185	177
111	122	140
003	104	166
200	170	162
201	88	129
112	65	128
103	76	150
202	79	124
004	—	117
113	—	136
120	163	134
121	126	112
104	—	109
203	—	127
122	45	110
300	106	126
301	21	108
114	60	117

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. L. CLARK, *Applied X-Rays*. N. Y. and London, 1940, p. 490.
- (2) A. KOCHENDORFER, *Zs. F. Krist.* 105, 393, 1944.
- (3) W. H. ZACHARIASEN, *Acta Cryst.* 1, 277, 1948.
- (4) W. H. ZACHARIASEN, *Phys. Rev.* 71, 715, 1947.
- (5) B. E. WARREN, *Phys. Rev.* 59, 693, 1941.
- (6) R. H. BUSCH, A. CAIRO, E. E. GALLONI, J. RASKOSVAN, *As. Fis. Arg.*, 14a. Reunión, La Plata, Sept. 1949.
- (7) K. LONSDALE, *Proc. Roy. Soc. (A)* 123 494, 1941.

# EL TEOREMA ERGODICO EN LA MECANICA CUANTICA

por OSCAR ALBERTO VARSAVSKY

(Recibido el 13 de abril de 1950)

SUMMARY: Known methods of ergodic theory are applied to the phase space of quantum mechanics in the case of a finite number of degrees of freedom. The flows constitute inner automorphisms of a matrix algebra. Physical criteria are used to characterize the "transitive cells". A sequence of consecutive measurements is seen to behave as a Markov chain, which is simple if equal a priori probabilities are assumed, and the limit of their means agrees with the ergodic theorem.

## I) *Introducción.*

En este trabajo se aplican los resultados más sencillos de la teoría ergódica al caso particular de la mecánica cuántica, ya abordado por von Neumann (4) antes de poseerse las herramientas matemáticas necesarias (que él mismo contribuyó en gran parte a crear).

El método seguido es considerar a los operadores como puntos de cierto espacio de Hilbert que sólo se estudia para el caso de dimensión finita.

En este espacio las «corrientes» tienen una interpretación sencilla; la «transitividad métrica» existe para un cierto subespacio cuyo complemento ortogonal está formado por operadores invariantes para la corriente de que se trata, y en su interpretación física se encuentra que la admisibilidad de cualquier método de medición de una magnitud tiene la misma importancia que en la deducción de la forma del «operador estadístico» hecha por von Neumann (5).

Por último se demuestra que una sucesión de mediciones constituye estadísticamente una cadena de Markov, mas bien

que un proceso aleatorio estacionario, y se calcula el promedio temporal de una tal sucesión hallándosele igual al promedio espacial con hipótesis equivalentes a la transitividad métrica, que aquí aseguran que la cadena de Markov sea simple.

## II) El espacio ergódico.

Llamaremos  $EH-1$  al espacio de las fases de un sistema físico, con las características descritas por von Neumann (5), a saber:  $EH-1$  es un espacio de Hilbert; cada dirección en él representa un «estado puro» del sistema; los operadores autoadjuntos están en correspondencia biunívoca con las magnitudes físicas y en particular los operadores proyección o «proyectorres» (autoadjuntos e idempotentes) se corresponden con las «propiedades» físicas, es decir, magnitudes cuya medición tiene sólo dos resultados posibles: sí y no. El conocimiento que se tiene del estado de un sistema se engloba en un operador autoadjunto definido positivo, llamado «operador estadístico»  $S$ , mediante el cual puede calcularse el valor medio de una magnitud  $A$  cualquiera por la fórmula:  $vm(A) = Sp(SA)/SpS$ , donde el símbolo  $Sp$  significa traza (Spur) del operador a que se aplica. La traza es una funcional lineal, invariante para cualquier transformación unitaria del operador y real cuando éste es autoadjunto. Aplicada a una proyección da el número de dimensiones del subespacio sobre el que se proyecta.

En  $EH-1$  consideremos un subespacio  $I$  (con la misma letra designaremos a un subespacio y al operador que proyecta sobre él) de número de dimensiones  $N = SpI$  tan grande como se quiera; pero finito. Observacionalmente este  $I$  no se diferencia del espacio total si  $N$  es suficientemente elevado (ver (10), pág. 30); por ello llamaremos en lo sucesivo  $EH-1$  a cualquiera de ambos, siempre que no produzca confusión.

Todos los operadores lineales acotados que conmutan con  $I$  pueden representarse en ese subespacio por matrices de  $N$  filas y columnas. Dado entonces un operador  $A_0$  lineal, acotado y tal que  $A_0 v I$  (el símbolo  $v$  significa «conmuta con»), consideraremos sólo su «componente según  $I$ »:  $A = A_0 I$ . Si  $A$  es autoadjunto, su representación canónica será:  $A = \sum_n \alpha_n E_n$ , siendo los  $\alpha_n$  sus valores propios y los  $E_n$  sus «proyectores propios»,

es decir, los operadores que proyectan sobre sus subespacios característicos, y  $E_j E_k = \delta_{jk} E_j$ .

Admitiendo valores complejos para los  $a_n$ , esta representación vale para los operadores «normales», o sea aquellos que conmutan con sus adjuntos (en particular los unitarios). En general, siendo  $B$  una matriz cualquiera, se puede escribir

$$B = R + iJ, \text{ donde } R \text{ y } J \text{ son autoadjuntos: } R = \frac{1}{2}(B + B^*);$$

$$iJ = \frac{1}{2}(B - B^*). \text{ (Mediante } B^* \text{ se indica el adjunto de } B). R$$

y  $J$  conmutan si y sólo si el operador  $B$  es normal.

Con los elementos de  $EH-1$  como puntos, definimos un nuevo espacio euclídeo, el  $EH-2$ , que es entonces a la vez el álgebra de las matrices de la forma  $AI = IA$ , y tiene  $N^2$  dimensiones.

El punto de apoyo para las conclusiones que pretendemos obtener es la siguiente definición de producto interior:

$$(A, B) = Sp AB^*.$$

Es fácil verificar que se trata de un producto interno hermitiano recordando que  $SpA^* = \overline{SpA}$  y que  $SpAB = SpBA$ .

La métrica así obtenida es idéntica a la que se define usualmente mediante el isomorfismo que existe entre el espacio de las matrices de  $N$  filas y columnas y el de los vectores de  $N^2$  componentes. Pero esta correspondencia no es cómoda de aplicar a productos de matrices, y además nos parece que la noción de traza es la básica (nótese, por ejemplo, que se obtiene así un criterio de convergencia que es un caso particular de lo que von Neumann llama «strongest convergence» (7)).

En  $EH-2$  definiremos a su vez operadores lineales, que se indicarán con mayúsculas verticales:  $T, E$ , etc. En particular nos ocuparemos de los operadores unitarios de  $EH-2$ , o sea aquellos  $T$  tales que:

$$(TA, TB) = (A, B), \text{ para todo } A \text{ y } B.$$

Es desagradable tener que limitarse al caso de dimensión finita, pero son conocidas las dificultades que se presentan si se quiere pasar al límite  $N \rightarrow \infty$ . La más evidente aquí es que

habría que trabajar con operadores tales que  $SpAA^* < \infty$ , y entonces los unitarios no cabrían en el  $EH-2$ . Tampoco parece posible aplicar en este caso el concepto de dimensión continua introducido por Murray y von Neumann (8).

### III) Corrientes en el $EH-2$ .

Sea  $\{T_t\}$  un grupo abeliano de operadores unitarios en  $EH-2$ , donde  $t$  es real. En caso que valga la relación  $T_t[AB] := T_t A \cdot T_t B$  para todo  $A$  y  $B$  diremos que el grupo  $\{T_t\}$  representa una corriente en  $EH-2$  (ver von Neumann (6)).

Pero es sabido que toda aplicación de un álgebra de matrices sobre sí misma, que sea biunívoca, lineal y distributiva con respecto al producto, es un automorfismo interior. En otras palabras, para cada  $T_t$  de una corriente, existe una matriz  $T_t$  tal que:

$$T_t A = T_t A T_t^{-1}, \text{ para todo } A.$$

La unitariedad de los  $T_t$  en  $EH-2$  implica que las  $T_t$  deben ser unitarias en  $EH-1$ ; y la estructura de grupo, que las  $T_t$  también forman un grupo abeliano y  $T_t^{-1} = T_{-t}$ .

El ejemplo físico más interesante es aquél en que las  $T_t$  son de la forma  $T_t = \exp(itH)$  donde  $H$  es una matriz autoadjunta relacionada con la energía del sistema. Los  $T_t$  dan la evolución temporal del sistema, y estudiarla como hasta aquí en su efecto sobre los operadores, corresponde a la llamada «representación de Heisenberg». Si se prefiere por más intuitiva la «representación de Schrödinger», en que aparece explícitamente la dirección del  $EH-1$ , que indica el estado del sistema, y se sigue la evolución de dicho estado manteniendo fijos los operadores, debe usarse en lugar de cada operador  $A$ , la función  $A(P) \equiv AP$ , donde  $P$  es el proyector de una dirección genérica de  $EH-1$ . Tendremos ahora como nuevas definiciones:

$$\text{producto interno: } (AP, BP) = SpAB^*;$$

$$\text{producto de funciones: } A(P) \cdot B(P) = AB(P),$$

$$\text{corriente: } T_t A(P) = A(T_{-t} P T_t) = A T_{-t} P T_t.$$

1) *Descomposición del EH-2 según una corriente.*

Sea  $T$  un operador unitario de corriente en  $EH-2$ ; le corresponde, como hemos visto, un operador unitario  $T$  de  $EH-1$  (que puede multiplicarse, trivialmente, por un factor numérico de módulo uno). Con respecto a éste podemos descomponer al  $EH-2$  en dos subespacios ortogonales, a cuyos proyectores llamaremos  $E'_1$  y  $E_2$ .

$E'_1$  es el anillo de todas las matrices que conmutan con  $T$ . Es evidente que forman un espacio lineal, que  $T$  deja invariante.

$E_2$  es el contradominio del operador  $T-I$  (donde  $I$  es la identidad en  $EH-2$ ); o sea,  $A \in E_2$  si y sólo si es de la forma  $A = TBT^{-1} - B$  para algún punto  $B$  de  $EH-2$ . Es también un espacio lineal y su ortogonalidad con  $E'_1$  se ve fácilmente: si  $A \in E_2$  y  $B \in E'_1$ :  $(A, B) = ([T-I]C, B) = (C, T^{-1}B) - (C, B) = 0$ , pues  $T^{-1}$  también deja invariante a  $B$ .

A la inversa, todo elemento  $M$  perpendicular a  $E_2$  pertenece a  $E'_1$ , pues:  $(M, TC - C) = (T^{-1}M, C) - (M, C)$ , y si esto es cero para todo  $C$  de  $EH-2$ ,  $M$  es invariante por  $T^{-1}$  y por lo tanto, por  $T$ .

A su vez el  $E'_1$  puede descomponerse en una parte «trivial», de proyector  $E_0$ , formada por las matrices de la forma  $aI$ , y su complemento ortogonal con respecto a  $E'_1$ , que llamaremos  $E_1$ .

En resumen, un operador cualquiera  $A$  puede descomponerse en suma de otros tres, perpendiculares entre sí según la definición de producto interno de  $EH-2$ :  $A = aI + L + M$ , donde  $I$  es la identidad en  $EH-1$ ;  $L$  es invariante por  $T$  y  $M$  es de la forma  $M = TCT^{-1} - C$  para algún  $C$ . Por ser perpendiculares a  $I$ , tanto  $L$  como  $M$  son de traza nula, y por lo tanto es  $a = SpA/SpI$ .

El operador  $I$  no tiene interés físico, pues como tiene un solo autovalor, corresponde a una magnitud física cuya medición puede dar un solo resultado y por lo tanto no nos enseña nada nuevo sobre el sistema que se está estudiando. Representa los datos que se conocen por hipótesis, por ejemplo la existencia del sistema. Recordemos también que como operador estadístico (véase (5)) representa a un sistema del cual no se sabe absolutamente nada, y en tal sentido, el número  $SpA/SpI = (A, I)/SpI$  es el valor medio de la magnitud física representada

por  $A$  (si es autoadjunto) en el conjunto de Gibbs representativo de tal sistema.

Si por lo tanto nos limitamos al subespacio ortogonal a  $E_0$ , ello equivale a restar a cada magnitud física su valor medio sobre un conjunto totalmente desordenado. En otras palabras: toda magnitud física cuyo operador pertenezca a  $E_1 + E_2$  tiene como valor medio cero cuando se la mide sobre un sistema del cual no se sabe a priori nada.

Diremos que se ha «normalizado» un operador cuando se lo ha proyectado sobre  $E_1 + E_2$ , es decir, cuando se le ha restado  $(SpA/SpI) \cdot I$ .

El significado físico de  $E_1$  está claro: si  $T$  representa la evolución temporal del sistema (es decir, aproximamos el grupo  $\{T_t\}$  por las potencias de  $T$ ), las magnitudes físicas de  $E_1$  son constantes del movimiento.

En cuanto al  $E_2$ , veremos que sus elementos merecen el nombre de ergódicos con respecto al operador  $T$ .

Un problema importante es la determinación de las dimensiones de estos subespacios. El  $E_0$  tiene por supuesto dimensión uno. Las de los otros dos dependen del espectro de  $T$ .

Hay dos casos extremos: uno, trivial, cuando  $T=I$  y entonces el subespacio  $E_2$  desaparece; otro, el más interesante, ocurre cuando  $T$  tiene espectro simple, o sea es de la forma  $T = \sum_n e^{i\lambda_n} P_n$ , donde los  $P_n$  son proyectores unidimensionales ortogonales entre sí y los  $\lambda_n$  son todos distintos.

En este caso es fácil ver que  $E'_1$  está formado exclusivamente por operadores normales de la forma  $A = \sum_n a_n P_n$  (sin restricción sobre los  $a_n$ ). Por lo tanto los  $P_n$  forman en  $E'_1$  un sistema ortogonal completo, de modo que  $E_1$  tiene  $N-1$  dimensiones (si  $EH-1$  tenía  $N$ ) y  $E_2$  tiene  $N^2-N$ .

Para un caso intermedio cualquiera, sea  $r_n$  la degeneración del  $n$ -ésimo autovalor de  $T$ . Es también inmediato que la dimensión de  $E'_1$  es  $\sum r_n^2$  (la suma extendida a todos los autovalores diferentes).

Tomemos como ejemplo el caso de dos dimensiones. El  $EH-2$  está formado por todas las matrices de dos filas y dos columnas; las tres matrices de Pauli y la unidad forman allí un sistema ortogonal completo. Sea  $T$  una matriz unitaria de espectro simple, si elegimos los ejes de modo que resulte dia-

gónal tendremos la siguiente descomposición del  $EH-2$ : el  $E_0$  tiene como base a la matriz unidad; el  $E_1$  es unidimensional y tiene como base a la matriz diagonal de Pauli; el  $E_2$  es bidimensional y está subtendido por las dos matrices no diagonales de Pauli. Tomando como  $T$  a una de las matrices de Pauli (pues son unitarias), obtenemos la siguiente propiedad: «Si  $P$  es una matriz de Pauli y  $A$  una matriz cualquiera, la función  $PAP^{-1} - A$  es una combinación lineal de las otras dos matrices de Pauli».

V) *El teorema ergódico.*

Nos limitaremos al estudio de una corriente «discreta»

$$T^n A = T^n A T^{-n}$$

ya que el pasaje al caso continuo no trae novedad. No nos ocuparán tampoco las posibles generalizaciones (reemplazo de los operadores  $T$  por otros no unitarios, etc.). Para lo que sigue, compárese con Hopf (2), parágrafos 8 y 9.

Sea entonces  $A$  un elemento cualquiera de  $EH-2$  y  $\{T^n\}$  una corriente discreta, se trata de calcular el límite del «promedio temporal»:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n T^k A = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n T^k A T^{-k} = l. p. t. A$$

(límite del promedio temporal).

Según lo visto en el párrafo anterior, podemos descomponer a  $A$  en tres partes ortogonales entre sí:  $A = A_0 + A_1 + A_2$ , siendo  $A_0 = (SpA/SpI)I$ ;  $A_1 \nu T$ ;  $A_2 = TBT^{-1} - B$  para cierto  $B$ , y  $SpA_1 = SpA_2 = 0$ .

Es evidente que:

$$l. p. t. A_0 = A_0; \quad l. p. t. A_1 = A_1$$

pues conmutan con  $T$ .

Como  $T^n A_2 = T^{n+1} B T^{-n-1} - T^n B T^{-n}$ , resulta, como es inmediato:

$$l. p. t. A_2 = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} (T^{n+1} B T^{-n-1} - B) = 0$$

en la métrica de  $EH-2$ . En resumen:

*Teorema ergódico:*

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n T^k A = (SpA/SpI) I + A_1 = E_1 A.$$

Se dice que la corriente  $\{T^n\}$  es «ergódica» si, y sólo si,  $A_1 = 0$ , para todo  $A$  de  $EH-2$ .

VI) *Transitividad métrica.*

Diremos que una corriente es «métricamente transitiva» cuando sólo deja invariantes a los elementos  $I$  y  $0$  de  $EH-2$ , es decir, a todo el espacio  $EH-1$  o a sus partes vacías.

Evidentemente esto es lo mismo que pedir que la corriente sea ergódica (equivalencia que en el fondo se debe a la finitud de  $EH-1$ ).

Podemos pues enunciar el siguiente

**Teorema 2.** - En el espacio  $EH-2$  no hay corrientes métricamente transitivas.

En efecto, el subespacio  $E_1$  no es nunca vacío, y en el caso más favorable tiene  $N-1$  dimensiones (cuando  $T$  tiene espectro simple, ver pgfo. IV). Sin embargo, como  $EH-2$  tiene  $N^2$  dimensiones, si  $T$  se mantiene de espectro simple al tomar  $N$  cada vez mayor, podemos desprestigiar el subespacio invariante frente al espacio total, y decir que existe una transitividad métrica aproximada.

Lo mismo ocurre cuando, sin ser  $T$  de espectro simple, su degeneración máxima se mantiene acotada al crecer  $N$ . Tales operadores de «degeneración acotada» dan origen a corrientes «aproximadamente métricamente transitivas».

Sin embargo, físicamente el camino correcto no consiste en desprestigiar esas magnitudes invariantes. Si por ejemplo se trata de un sistema que evoluciona a energía constante, nadie se preocupa porque no haya transitividad métrica en el espacio total de las fases. Sólo interesa el subespacio compatible con la condición dada.

En nuestro caso, al dar el operador  $T$  estamos indicando

todas las constantes del movimiento del sistema. Es pues lógico que nos baste la transitividad métrica en el subespacio  $E_2$ , que incluso puede ampliarse agregándole el  $E_0$ , como es inmediato.

La no transitividad del espacio total puede expresarse pues diciendo que: «cuánticamente es forzoso que haya constantes del movimiento no triviales ( $\neq I$ )».

Para todo  $A \in E_2 + E_0 \equiv M$  vale entonces

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n T^k A = (SpA/SpI) I = E_0 A.$$

Si se quiere ver el significado de esta fórmula en la representación de Schrödinger, puede multiplicarse ambos miembros por un proyector unidimensional genérico  $P$  y tomar trazas. Resulta entonces:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n SpAT^{-k} PT^k = SpA/SpI.$$

$SpAP$  es el valor medio de la magnitud  $A$  para un sistema en el «estado puro» simbolizado por  $P$ . Por lo tanto el primer miembro es el promedio temporal de  $A$  al ir variando el estado del sistema según la corriente originada por  $T^{-1}$ . El segundo miembro hemos dicho ya que representa el valor medio de  $A$  sobre el conjunto de Gibbs más general posible que representa al sistema. En este sentido es un promedio espacial.

Más aclaratorio aún es el caso en que  $A$  es un proyector. Desde von Neumann (4) se sabe que los proyectores representan las «celdas» del espacio de las fases cuántico, y el volumen de dichas celdas está medido por su número de dimensiones, es decir, por la traza del proyector. Ahora entonces el segundo miembro es la relación de volúmenes entre la celda  $A$  y el espacio total  $EH-1$ , y el primero es la permanencia límite temporal del punto  $P$  en la celda  $A$ .

#### VII) Existencia de proyectores en el subespacio $E_2$ .

Sea  $T = \sum_r e^{i\lambda_r} E_r$  la descomposición canónica de  $T$  (los  $\lambda_r$  diferentes entre sí; los  $E_r$  de cualquier dimensión).

Entonces:

$$T^k = \sum e^{ik\lambda_r} E_r$$

$$T^k A T^{-k} = \sum_{r,s} E_r A E_s e^{ik(\lambda_r - \lambda_s)}$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n!} \sum_1^n T^k A = \sum_{r,s} E_r A E_s \cdot \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n!} \sum_{k=1}^n e^{ik(\lambda_r - \lambda_s)} = \sum_r E_r A E_r$$

o sea:

$$\sum_r E_r A E_r = E'_1 A = (E_0 + E_1) A$$

Si  $A \in E_2 + E_0$ , es  $A - aI$  ortogonal a  $E'_1$  ( $a = SpA/SpI$ ), y por lo tanto  $SpAE_r = aSpE_r$  para todo  $E_r$ , o sea que  $A$  debe tener igual valor medio para todos los conjuntos de Gibbs caracterizados por los operadores estadísticos  $E_r$ .

Si además algún  $E_r$  tiene más de una dimensión, y  $P$  es un proyector cualquiera contenido en él, también  $P \in E'_1$  y entonces

$$SpAP = aSpP.$$

(Si esto se cumple para todos los  $P$  unidimensionales de  $E'_1$ , se cumple para todos los elementos de  $E'_1$ , ya que son combinaciones lineales de ellos):

Veamos en qué casos pueden satisfacerse esas igualdades suponiendo que  $A$  es también un proyector.

Un proyector de  $M$  dimensiones está dado por  $M^2 + (N-M)^2$  condiciones, pues se comporta como unidad en un subespacio  $M$ -dimensional y como cero en el complemento.

Si  $D$  es la dimensión de  $E_1$  (ver párrafo IV), tendremos para un proyector de  $M = E_0 + E_2$ ,  $M^2 + (N-M)^2 + D$  condiciones, pero que no son necesariamente independientes entre sí.

Se ve entonces que aun en el peor de los casos ( $T$  con sólo dos autovalores y de igual dimensión, y todas las condiciones independientes) habrá siempre proyectores en  $M$ , pero puede no haberlos unidimensionales.

Por la linealidad de  $M$  es obvio que si un proyector pertenece a  $M$ , su complemento también.

### VIII) Un criterio físico.

Veamos ahora cuál es el significado experimental de ese límite en media a que hemos sometido a los operadores, y si existe

algún criterio físico, que permita caracterizar al subespacio «ergódico»  $M = E_2 + E_0$ .

Por lo pronto sólo deberíamos considerar operadores auto-adjuntos, para poder hablar de significado físico, pero nos reduciremos a tratar los proyectores (que representan «propiedades», ver parágrafo II), pues sólo para éstos hemos encontrado una solución sencilla al segundo problema.

La utilización de la expresión

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n T^k E T^{-k}$$

significa que al sistema se lo deja evolucionar en el tiempo sin perturbarlo con mediciones, que acarrearían discontinuidades salvo en el caso en que  $E \vee T$ , que dejaremos de lado. Sería lo mismo decir que se hacen mediciones, pero en número finito, y a partir de la última podemos estudiar la evolución que sufre el sistema por el mero transcurso del tiempo.

Podemos pues limitar el problema a dos mediciones: la última medición de  $E$ , y la del límite, que es un operador auto-adjunto  $E_1$ .

Para que esto tenga algún sentido observacional, es menester que la medición de  $E$  no cambie el límite  $E_1$ , y eso independientemente del método de medición utilizado.

Que la medición de  $E$  no perturbe a  $E_1$ , es decir, que ambas tengan significado físico simultáneamente, se expresa como es bien sabido por la condición:  $E_1 \vee E$ . Que esto sea independiente del método de medición implica más. En efecto, la medición de cualquier magnitud  $A$  equivale a la de  $E$  con la única condición de que los subespacios característicos de  $A$  estén incluidos en alguno de los de  $E$  y ambas magnitudes conmutan. Pero si exigimos que  $A$  tampoco perturbe al límite  $E_1$ , éste debe ser forzosamente de la forma

$$E_1 = aE + b(I - E)$$

o, en otras palabras,  $E_1$  debe conmutar con todo lo que conmuta con  $E$  (en símbolos  $E_1 \vee \vee E$ ).

Demostraremos ahora que, para que un proyector pertenezca al subespacio  $M$ , es necesario y suficiente que no sea invariante

y que los métodos de medirlo no perturben al promedio temporal asintótico.

La necesidad de ambas condiciones es evidente. Veamos la suficiencia.

**Teorema 3.** - Sea  $E$  un proyector:  $E$  no  $vT$ ;  $E_1 = aE + b(I - E)$ . Entonces es

$$E_1 = (SpE/SpI) I.$$

La demostración es inmediata con sólo recordar que el límite  $E_1$  tiene que ser invariante, es decir  $E_1 vT$ , y eso implica

$$a = b = SpE/SpI.$$

En el párrafo anterior hemos dado condiciones de existencia de proyectores en el subespacio  $M$ .

#### IX) *Las corrientes como funciones aleatorias estacionarias.*

Es sabido que un proceso estacionario puede representarse mediante un grupo de operadores unitarios en un espacio de Hilbert (véase Kampé de Fériet (3)). En el presente caso, por ejemplo, cada operador autoadjunto  $A$  aplicado a un sistema en el estado  $P$  (proyección unidimensional en  $EH-1$ ) representa una variable aleatoria real cuya función de distribución está dada en términos de su familia espectral. Es decir, si

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} \lambda dE_{\lambda}$$

es la representación canónica del operador  $A$ ,  $SpE_{\lambda}P$  es la función de distribución de la variable aleatoria  $AP$  (cuyo valor medio sería entonces  $SpAP$ ).

A primera vista entonces toda corriente  $\{T\}$  genera un proceso aleatorio estacionario a partir de una variable  $A$ , y entonces el teorema ergódico cuántico sería sólo un caso particular del ya conocido en estadística.

Pero es menester recordar que la función de correlación a dos tiempos cualesquiera debe ser una magnitud medible, y esta

condición, que en la mecánica clásica no agrega nada nuevo, en la cuántica implica que las mediciones de la magnitud  $A$  a los tiempos  $t$  y  $t'$  no deben perturbarse, o lo que es lo mismo, que los operadores  $A_t = T_t A$  y  $A_{t'} = T_{t'} A$  deben conmutar (ver Arnous y Massignon (1)). De otro modo toda medición introduciría un factor independiente del grupo generador del proceso, que dejaría entonces de ser estacionario.

Sin embargo esta exigencia entraña grandes limitaciones, que los autores citados (1) no han señalado. Si, como es lo usual en Física, la corriente es una función continua del parámetro  $t$ , la ecuación

$$AT_t AT_{-t} = T_t AT_{-t} A$$

no puede satisfacerse para todo  $t$ , salvo en el caso trivial  $A \propto T$ , en que justamente no hay transitividad métrica. Incluso si se admitiera la existencia de un quantum elemental de tiempo, de modo que el grupo  $\{T_n\}$  fuese efectivamente discreto; para que valga  $AT^n AT^{-n} = T^n AT^{-n} A$  para todo  $n$  y  $A \neq \propto T$  las transformaciones  $T$  admisibles son muy pocas relativamente, pues deben consistir en el intercambio de autofunciones de  $A$  pertenecientes a distintos autovalores.

Nótese la diferencia con la condición exigida en el párrafo anterior: aquí se pide que  $A$  conmute con todos sus transformados según  $T$ ; allí sólo que conmute con su límite temporal  $A_1$ , aunque de un modo más completo, a saber:  $A_1 \propto A$ .

#### X) Las corrientes como cadenas de Markov.

Sin embargo a todas luces es más físico, o por lo menos más «operacional» el planteo de Arnous y Massignon, porque se refiere a mediciones sucesivas realmente efectuadas. ¿Por qué se limita tanto entonces el alcance del teorema?

A juicio del autor, el error consiste en tratar a una sucesión de mediciones cuánticas como un proceso estacionario. Cuando se recuerda que una de las primeras leyes cuánticas es que el resultado de una medición depende del estado del sistema en ese instante y *no de su historia anterior*, (luego se puntualizará esto) resulta evidente que, como proceso estadístico, corresponde a una cadena de Markov.

El «estado» de un sistema físico a un tiempo  $t$  es la colección de todo lo que se sabe acerca de él, y este conocimiento proviene de mediciones, la última de las cuales se supone efectuada al tiempo cero. Todas las propiedades del sistema así verificadas se resumen en una proyección  $E$  (que corresponde al operador estadístico de von Neumann). El transcurso del tiempo  $t$  transforma el estado  $E$  por ejemplo en  $TET^{-1}$ , siendo  $T$  el operador unitario apropiado. Sea el caso no trivial,  $E$  no  $vT$ . En este nuevo estado el sistema tiene una cierta probabilidad de seguir poseyendo la propiedad  $E$ , que es  $SpETET^{-1}/SpE$  (esta fórmula se deduce a partir del principio de equiprobabilidad a priori y es una generalización de la conocida fórmula  $|(\varphi, \varphi_i)|^2$  a la que se reduce cuando  $E$  es la proyección sobre la función de onda  $\varphi$ . Véase (5)). Efectuada la medición al tiempo  $t$ , por ejemplo con resultado afirmativo (si fuese negativo habría que reemplazar  $E$  por  $I-E$ ), se sabe que el estado es nuevamente  $E$ ; pero puede ocurrir que se sepa algo más. En efecto, si  $E$  y  $TET^{-1}$  tienen un subespacio común, éste puede mantenerse sin perturbar eligiendo convenientemente el método de medición (habría que verificar la propiedad  $E$  midiendo una magnitud  $A$   $v E$  de espectro puntual positivo cuando las autofunciones pertenecen a  $E$  y negativo en caso contrario, y tal que algunas de sus autofunciones formen una base en el subespacio común).

Para que esto no ocurra es menester recurrir a la misma condición del párrafo VIII: que la propiedad  $E$  pueda ser verificada por cualquier método, o en otras palabras, que en la elección del método no intervenga la inteligencia. Entonces todo «recuerdo» del estado  $TET^{-1}$  queda borrado y el sistema queda caracterizado por la proyección  $E$  solamente.

El proceso es entonces una cadena de Markov simple.

Las probabilidades que fijan el problema son:

$SpET_{t_n}ET_{-t_n}/SpE$  = probabilidad de que una medición dé resultado afirmativo si una medición efectuada  $t_n$  segundos antes dió resultado *afirmativo*.

$SpET_{t_n}(I-E)T_{-t_n}/Sp(I-E)$  = probabilidad de que una medición dé afirmativo si una medición  $t_n$  segundos anterior dió *negativo*.

Llamándolas respectivamente  $a_n$  y  $b_n$ , donde el subíndice indica que se trata de la  $n$ -ésima medición, debe cumplirse la

conocida ecuación (ver p. ej. Uspensky (9)):  $p_n = (a_n - b_n) \cdot p_{n-1} + b_n$ , siendo  $p_n$  la probabilidad de obtener un resultado afirmativo en la  $n$ -ésima medición. Una solución particular de esta ecuación es  $p_n = SpE/SpI$ , como puede verificarse con fáciles cálculos.

La ecuación homogénea:  $p_n = (a_n - b_n) \cdot p_{n-1}$  tiene como solución:

$$p_n = c \prod_1^r (a_j - b_j);$$

de modo que la solución general es:

$$p_n = c \prod_1^r (a_j - b_j) + \frac{SpE}{SpI}$$

Como

$$a_n - b_n = \frac{SpI \cdot SpET_n ET_{-n} - (SpE)^2}{SpI \cdot SpE - (SpE)^2}$$

y esto es menor que uno en valor absoluto siempre que  $E$  no  $\underline{v}T$ , la solución de la ecuación homogénea tiende a cero al tender a infinito el número de mediciones. Se toma ahora como definición de promedio temporal de  $E$  la cantidad:

$$p = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n p_k$$

y se obtiene como resultado final:  $p = \frac{SpE}{SpI}$ , que como se ha dicho, es también el promedio espacial en el espacio de las fases.

La transitividad métrica vale, pues, con las mismas hipótesis anteriores, aunque aquí se trata de una sucesión de mediciones efectivas, efectuadas a intervalos cualesquiera e incluso admitiendo que el operador  $T$  cambie de un intervalo a otro, con la única condición de que no conmute con  $E$ .

## VII) Conclusiones.

Se ha visto, pues, que en un espacio de las fases de dimensión finita vale el teorema ergódico, es decir, existe el límite

temporal; y hay transitividad métrica, es decir, igualdad con el límite espacial, con dos condiciones: 1) que el operador o magnitud a medir no conmute con el que genera la corriente; es decir que no sea una constante del movimiento, y 2) que el procedimiento de medición no pueda ser elegido inteligentemente. La primera es clásica; la segunda ha sido discutida parcialmente por von Neumann en relación con la hipótesis de equiprobabilidad a priori (5) y será analizada en otra oportunidad.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) E. ARNOUS - D. MASSIGNON. *Compt. Rend.* 226 - 318 y 557. 1948.
- 2) E. HOPF. "Ergodentheorie". *Erg. d. Math.* 1937.
- 3) J. KAMPÉ DE FÉRIET. *Compt. Rend.* 226 - 368. 1948.
- 4) J. VON NEUMANN. *Zeits. f. Phys.* 57 - 30. 1929.
- 5) J. VON NEUMANN. "Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik". Springer, 1932.
- 6) J. VON NEUMANN. *Ann. Math.* 33 - 587. 1932.
- 7) J. VON NEUMANN. *Ann. Math.* 37 - 111. 1936.
- 8) J. VON NEUMANN. *Ann. Math.* 37 - 116. 1936.
- 9) J. USPENSKY. "Introduction to Mathematical probabilities". 1937.
- 10) O. VARSAVSKY. *Tests*. Buenos Aires. 1948.

## SOBRE LA OXIDACION DIRECTA DEL PLATINO POR OXIGENO

por RODOLFO H. BUSCH

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Buenos Aires

(Recibido 20 abril 1950)

ABSTRACT. — Evidence favouring the hypothesis of the direct oxidation of platinum by oxygen is reviewed, with special reference to the author's results.

La posibilidad de la oxidación directa del platino se discute desde los tiempos de Sainte-Claire Deville, quien estableció que, contrariamente a lo que sucede con otros miembros de la familia del platino, éste no se combina directamente con el oxígeno, cualesquiera sean las condiciones experimentales (Deville y Debray (1)). Le Chatelier (2) era en cambio de la opinión exactamente opuesta.

Entre los hechos que pueden citarse en favor de la hipótesis de la oxidación directa cuentan en primer lugar las observaciones de Wöhlér (3) sobre el color azulado que toma el platino calentado durante mucho tiempo en atmósfera de oxígeno a 450° C, los resultados de los análisis químicos realizados por Laffitte y Granddam (4) y por Baroni (5) sobre muestras de platino sometido durante muchas horas a la acción del oxígeno a presión, a temperaturas relativamente elevadas y que parecen indicar la formación de óxidos de composición definida.

Además, la formación de películas de óxido durante la oxidación anódica de platino observada ya por de la Rive (6), Helmholtz (7) y otros sugieren una posibilidad de ataque del platino por el oxígeno.

Altmann y Busch (8) demostraron que en ciertas condiciones, las películas observadas consisten del dióxido de platino hidratado.

Finch, Stuart, Murison y Thomson (9) estudiaron los productos obtenidos por dispersión catódica de platino en atmósfera

de oxígeno, con difracción de electrones, concluyendo que se trata de la misma sustancia que se adquiere en el comercio como dióxido de platino, salvo que esta última contiene abundante cantidad de platino, como lo demuestran los diagramas obtenidos.

Rideal y Wansborough Jones (10) estudian la combustión del platino en atmósfera de oxígeno, llegando también a la conclusión de que se forma el dióxido. Por otra parte, Langmuir (11) en sus célebres experiencias sobre la actividad catalítica del platino en la síntesis del agua, admite que los lugares activos del catalizador consisten de  $PtO_2$ . También Pennycuik (12) admite que el comportamiento de los soles de platino preparados por dispersión eléctrica de platino en presencia de aire se explica suponiendo la formación del ácido hexahidroxiplatínico, o sea formalmente el tetrahidrato del dióxido de platino. Güntherschulze y Betz (13) miden el trabajo de extracción de electrones de una superficie de platino en atmósfera de diversos gases, concluyendo que la superficie del platino se recubre en presencia de oxígeno de una tenue capa de óxido. También habla en favor de la oxidación directa del platino la circunstancia de que Galloni y Roffo (14) hallaron un óxido de platino recubriendo un alambre del mismo metal que había servido durante más de 10 años para catalizar la síntesis del agua.

Busch y D'Alessio (15) prepararon más tarde el mismo óxido, confirmando los resultados roentgenográficos anteriores.

Como habíamos adquirido cierta experiencia en el trabajo con los óxidos del platino (véase Busch, Galloni, Cairo y Raskovan (16), Busch, Galloni y Gotzulsky (17), Galloni, Busch, Raskovan y Cairo (18), Raskovan y Pena (19), Cairo (20), Galloni (21)), parecía posible resolver definitivamente este problema, llegando a una demostración directa de la formación de óxidos. La principal dificultad consistía en que las experiencias que indudablemente demuestran que el platino aumenta de peso al ser calentado en atmósfera de oxígeno, no dan resultados concluyentes acerca de la forma en que se halla ese oxígeno incorporado al platino.

Los resultados de Finch, Stuart, Murison y Thomson (o. c) parecían indicar la posibilidad de demostrar si se forma o no el dióxido de platino, pero Baroni, (o. c.), encontró sólo el diagrama del platino sobre muestras cuya composición estequiomé-

trica es la de un óxido. Este resultado no debe sorprender, ya que Busch, Galloni y Gotzulsky (o. c.) mostraron que el diagrama de rayos X correspondiente al monóxido de platino es muy semejante al del platino, con una ligera alteración de los parámetros, de tal forma que si se mezcla con platino una muestra de monóxido, las reflexiones aparecen duplicadas. Otra diferencia importante es que el monóxido de platino es insoluble en agua regia, el diagrama de los parámetros alterados no desaparece a pesar de sucesivos lavados con agua regia.

Repetimos entonces las experiencias de Laffitte y Grandadam (o. c.) con algunas modificaciones. Nuestras experiencias con la descomposición térmica del  $\text{PtO}_2$  (Busch, Galloni, Cairo y Raskovan (22)) nos indicaron la conveniencia de trabajar a temperaturas más elevadas que aquellos autores y la posibilidad de emplear presiones menores.

Colocamos 0,3 g de platino, purificado previamente por el método de Gilchrist (23), en un baloncito de vidrio difícilmente fusible, unido en la forma habitual a la bomba de vacío y a un manómetro de mercurio. Se llenó el aparato de oxígeno puro, se llevó el bulbo a la temperatura elegida, regulando la presión de oxígeno en el interior del aparato de tal modo que fuera ligeramente inferior a una atmósfera. Esto tiene la ventaja de que la reacción puede ser seguida por la disminución de la presión del oxígeno. Establecida la temperatura en  $540^\circ\text{C}$ , se dejó el aparato funcionando, leyendo la presión de oxígeno cada 24 horas

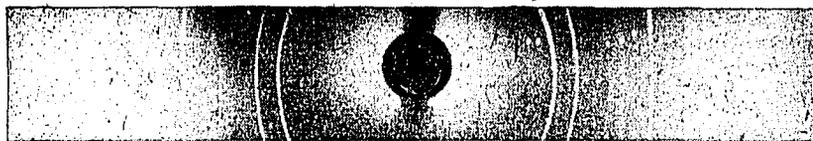


Fig. 1

Diagrama de rayos X del  $\text{Pt} + \text{O}_2$  después de 45 días a  $t=550^\circ\text{C}$ ,  $p \approx 1$  atm.

(Busch) (24)). Al cabo de algunos días se observó que la presión disminuía en forma sistemática, pasando de 629 a 584 mm de Hg en 14 días de funcionamiento continuado. La experiencia fué repetida varias veces, extrayendo muestras para ser analizadas mediante rayos X a los 8, 14, 30 y 45 días. Se observó así que al principio se ensanchan las líneas correspondientes al platino,

hecho que puede interpretarse como indicio de la formación de soluciones sólidas. A los 15 días aparecen, además de las líneas del platino, otras que pueden identificarse con las del  $Pt_3O_4$ . A los 30 días aparece también la línea más intensa del dióxido de platino y a los 45 días se tiene prácticamente todo el diagrama del  $Pt_3O_4$  además de las líneas del platino y de las cinco más intensas del  $PtO_2$ .

La figura 1 muestra el diagrama obtenido a los 45 días, la tabla muestra las líneas medidas y su interpretación.

TABLA I

Línea N°	d (A)	Interpretación
1	4.56	4.41 $Pt_3O_4$
2	3.36	3.13 $Pt_3O_4$
3	2.63	2.66 $PtO_2$
4	2.44	$Pt$ 2.23
5	2.33	2.22 $Pt_3O_4$
6	2.20	2.23 $Pt$
7	2.11	$Pt$ 1.93
8	1.926	1.93 $Pt$
9	1.796	1.81 $Pt_3O_4$
10	1.69	1.69 $Pt_3O_4$
11	1.63	
12	1.604	1.57 $Pt_3O_4$ ?
13	1.536	1.547 $PtO_2$
14	1.508	$Pt$ 1.37
15	1.44	1.45 $PtO_2$
16	1.37	1.37 $Pt$
17	1.32	1.34 $PtO_2$ 1.33 $Pt_3O_4$
18	1.314	$Pt$ 1.17
19	1.247	1.279 $Pt_3O_4$
20	1.22	$Pt$ 1.12
20'	1.21	1.227 $Pt_3O_4$
21	1.17	1.17 $Pt$
22	1.14	1.14 $Pt_3O_4$
23	1.123	1.12 $Pt$
24	1.074	$Pt$ 0.976
25	1.057	1.07 $Pt_3O_4$
26	1.035	1.04 $Pt_3O_4$
27	1.005	1.015 $PtO_2$
28	0.989	0.983 $Pt_3O_4$
29	0.977	0.976 $Pt$
30	0.964	0.96 $Pt_3O_4$
31	0.954	0.938 $Pt_3O_4$

BIBLIOGRAFIA

- (1) DEVILLE y DEBRAY C. R. *87*, 441, 1878.
- (2) LE. CHATELIER, Bull. Soc. Chim. (2), *48*, 344, 1887.
- (3) WÖHLER, Ber. *36*, 3480, 1903.
- (4) LAFFITTE y GRANDADAM, C. R. *198*, 1925, 1934.
- (5) BARONI, Atti Acc. Lincei, *21*, 756, 1935.
- (6) DE LA RIVE, C. R. *7*, 1062, 1838.
- (7) HELMHOLTZ, Pogg. Ann. *150*, 488, 1873.
- (8) ALTMANN y BUSCH, 12ª Reunión de la A. F. A., 1948. Trans. Far. Soc. XLV, 720, 1949.
- (9) FINCH, STUART, MURISON y THOMSON, Proc. R. Soc. (A) *141*, 418, 1933.
- (10) RIDEAL y WANSBOROUGH JONES, Proc. R. Soc. (A) *123*, 202, 1925.
- (11) LANGMUIR, J. Am. Chem. Soc. *40*, 1398, 1918. Trans. Far. Soc. *17*, 653, 1922.
- (12) PENNYCUICK, J. Chem. Soc; 1928, 2108.
- (13) GÜNTHERSCHULZE y BETZ, Z. Elekt. *44*, 254, 1938.
- (14) GALLONI, 2ª Reunión de la A. F. A., 1943.  
GALLONI y ROFFO, J. Chem. Phys. *9*, 875, 1941.
- (15) BUSCH y D'ALESSIO, 2ª reunión de la A. F. A. 1943, Rev. U. Mat. A. *X*, 47, 1944.  
GALLONI, BUSCH y D'ALESSIO, Anales Ac. Arg. de Ciencias, *X*, 73, 1944.
- (16) BUSCH, CAIRO, GALLONI y RASKOVAN, 14ª R. de la A. F. A., 1949.
- (17) BUSCH, GALLONI y GOTZULSKY, 14ª R. de la A. F. A. 1949.
- (18) GALLON, BUSCH, RASKOVAN y CAIRO, en prensa.
- (19) RASKOVAN y PENA, Tesis, Buenos Aires, 1946.
- (20) CAIRO, Trabajo de Adscripción, Buenos Aires, 1949.
- (21) GALLONI, este volumen, pág. 338.
- (22) BUSCH, GALLONI, CAIRO y RASKOVAN. Sesiones Químicas Arg., Buenos Aires, 1950.
- (23) GILCHRIST, Bur. St. J. of Res. *3*, 993, 1929, *6*, 421, 1931, *9*, 547, 1932, *12*, 283, 1934.
- (24) BUSCH, Zeitschrift f. Nat. Mayo 1950

## EL PROBLEMA DE LA ROTURA. SUS ASPECTOS FISICOS

por FRANCISCO GARCÍA OLANO

(Recibido el 25 abril 1950)

**RESUMEN:** En este estudio el autor enumera las principales teorías de rotura propuestas. Señala luego la necesidad de definir con precisión la terminología técnica relativa a la rotura e insiste en la gran importancia que tienen los aspectos físicos de este problema. Finalmente indica las teorías técnicas más satisfactorias, dando una nueva y más lógica interpretación de la teoría de Huber-von Mises-Hencky.

**SUMMARY:** In this paper the author reviews the principal proposed theories of failure. He shows afterwards the necessity of defining precisely the technical terms relative to failure, and he insists upon the great importance of the physical aspects of this problem. Finally, he points out the most satisfactory technical theories and gives a new and more logical interpretation of the theory of Huber-von Mises-Hencky.

### INTRODUCCION

El problema de la rotura de los cuerpos, especialmente de aquellos utilizados en la construcción y las industrias, es, como se comprenderá, de especial interés para la Técnica.

No es de extrañar, pues, que desde hace más de 170 años (\*) se hayan propuesto numerosas teorías y criterios al respecto y que desde fines del siglo pasado sea impresionante la cantidad de ensayos realizados en los principales laboratorios técnicos mundiales, tendientes a comprobar dichas teorías y criterios o a encontrar nuevos.

A pesar de toda esa ingente labor de gran utilidad práctica,

---

(\*) El primer trabajo técnico sobre estas cuestiones puede considerarse que es el de COULOMB, "Essai sur une application des regles de maximum et minimum", París, 1776.

no creemos que el tema haya sido aclarado debidamente en el campo técnico.

Por otra parte, los físicos a quienes interesa cada vez más la teoría de los sólidos, han hecho también importantes aportes teóricos que no han encontrado entre los técnicos en general, la difusión que merecen. A su vez, en el campo físico, a través de las lecturas que hemos hecho, no parecen ser debidamente aprovechados muchos de los resultados obtenidos en los ensayos técnicos.

La experiencia adquirida en varios años de estudios de estos temas y de concurrencia a Congresos Técnicos y a las reuniones de la Asociación Física Argentina, nos reafirman en nuestra convicción de que sólo se obtendrán avances de trascendencia en este campo, a través de la colaboración estrecha e íntima entre físicos, dedicados a la teoría de los sólidos, poseedores del serio bagaje teórico y experimental correspondiente, y técnicos, que dominen bien las teorías de elasticidad y plasticidad y estén acostumbrados a trabajar en laboratorios o a interpretar críticamente los resultados de los ensayos.

### § 1. Teorías de rotura.

La primera dificultad con que se tropieza en este tema es la gran cantidad de teorías de rotura que han sido elaboradas, muchas de las cuales continúan siendo defendidas por diversos autores.

No cabe en el propósito de este estudio, entrar a su explicación y análisis. Simplemente nos limitaremos a dar una lista de las principales, indicando los autores y las fuentes donde pueden ser consultadas.

A quien interese tener una exposición metódica de las mismas, remitimos a las siguientes obras que traen excelentes exposiciones y resúmenes:

Timoshenko S. - Strength of Materiales - vol. II.

Baes L. - Resistance des Matériaux - Bruselas 1930-34, pgs. 500 a 602.

Marin J. - Failure theories of materials subjected to combined Stresses - Proceedings American Society of Civil Engineers, agosto 1935.

Marin J. - Mechanical Properties of Materiales and Design New York, 1942.

Nadai A. - Plasticity - New York, 1931 - Pgs. 55 a 74.

Nadai A. - Theories of Strength - Transactions American Society of Mechanical Engineers - 1933.

Westergaard. - The resistance of ductile materiales to combine stressen in two or three directions perpendicular to one another - Journal Franklin Institute - Mayo, 1920.

La lista de teorías de rotura que nosotros hemos fichado es la siguiente (\*):

(a) *Teorías basadas en las tensiones en general.*

(1) Máxima tensión principal positiva (Baes L., pág. 529). Según dicho autor esta teoría fué la primera enunciada por Galileo y Leibnitz.

(2) Máxima tensión principal (positiva o negativa) «Maximum stress theory» de Rankine y Lamé. (Baes, pág. 533).

(3) Máxima tensión normal: (Marin Proceedings A. S. C. E., agosto 1935, pág. 853).

(4) Combinación de las teorías de máxima tensión principal con máxima tensión normal (Marin, op. cit., pág. 854).

b) *Teorías basadas en las deformaciones:*

(5) Teoría de la mayor dilatación principal positiva. (Baes, pág. 534), conocida como teoría de Poncelet y de Saint-Venant.

(6) Teoría de la mayor dilatación principal positiva y de la mayor dilatación principal negativa (Baes, pág. 542), aplicada por Grashof, Resal y Bach.

(7) Teoría de la máxima distorsión (Marin, op. cit., pág. 855).

(8) Teoría de la máxima distorsión y máxima dilatación (Marin, op. cit., pág. 856).

c) *Teorías basadas en las tensiones tangenciales.*

(9) Teoría de la máxima tensión tangencial (Baes, pág. 543),

---

(\*) Hemos seguido el sistema de clasificación de las teorías adoptado por MARIN en su estudio publicado en los Proceedings A. S. C. E.

conocida como teoría de Saint-Venant-Guest. (Guest - *Philosophical Magazine*, 1900).

(10) Teoría de Coulomb generalizada o de frotamiento interno proporcional (Baes, pág. 547).

(11) Teoría de Mohr (Baes, pág. 553 y Mohr: Welche Umstände bedingen die Elastizitätsgrenze und den Bruch eines Materials, *Z. V. D. I.*, 1900, págs. 1524 a 1572).

d) *Teorías basadas en la energía de deformación:*

(12) Teoría de la máxima energía total de deformación (Baes, pág. 560). Conocida como teoría de Beltrami y Haigh. (Beltrami: *Sulle condizione di resistenza dei corpi elastici. Opera matematiche Rend.* 1885 y Haigh: *The strain-energy function and the elastic limit. Engineering*, 1920).

(13) Teoría de la máxima energía de distorsión (Baes, pág. 563), conocida como teoría de Huber-von Mises-Hencky. (Huber: *Die spezifische Formänderungsarbeit als Mass der Anstrengung eines Materialen; Czasopismo technice, Lemberg*, 1904; von Mises: *Mechanik der festen Körper in plastisch deformablen Zustand, Nachr. d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen*, 1913 y Hencky: *Zur Theorie plastischer Deformationen, etc., Z. ang. Math. und Mech.*, vol. 4, 1924 y *Über das Wesen der plastischen Verformung, Z. V. D. I.*, vol. 69, 1925).

(14) Teoría combinando la energía de distorsión y de deformación total (Baes, pág. 56 y Marin, op. cit., pág. 861).

(15) Teoría de la máxima energía de dilatación cúbica (volume energy) (Marin, op. cit., pág. 861).

(16) Teoría de la energía de distorsión función de la tensión normal media o de la dilatación cúbica; propuesta por F. Schleicher en «*Der Spannungszustand an der Fließgrenze*», *Zeits. für ang. Math. und Mech.*, junio 1926 (Baes, pág. 573).

e) *Teorías varias.*

(17) Teoría de la máxima distorsión o máxima tensión tangencial, función lineal de la dilatación cúbica o de la presión normal; propuesta por G. Sandel: *Über die Festigkeitsbedingungen*, Leipzig, 1925 (Baes, pág. 570).

(18) Teoría de Wehage. empírica (Marin, op. cit., pg. 862).

(19) Teoría de la máxima dilatación de volumen (Marin, op. cit., pág. 862).

(20) Teoría basada en la combinación de las teorías de máxima dilatación y de máxima tensión tangencial. Teoría de Becker (Marin, op. cit., pág. 863).

(21) Teoría de Norris, semi-empírica propuesta para la madera de pino en «The elastic theory of wood failure», Trans. American Society Mechanical Engineers, 1939; (Marin, Mechanical Properties of Materials and Design, pág. 65).

(22) Teoría del comportamiento plástico de materiales no isótropos; desarrollado por Brandtzaeg. («The failure of plain and specially reinforced concrete in compression», por F. Richart, A. Brandtzaeg y R. Brown en el Bulletin No. 190 de la Engineering Experiment Station de la Universidad de Illinois). Existe además otra publicación, que no hemos obtenido, titulada «Failure of a Material Composed of non-isotropic Elements», en Kgl. Norske Videnskab. Selskabs Skrifter, Trondheim, 1927.

Aunque la consideración de esta teoría escapa a los fines de este estudio, no queremos dejar de aprovechar la ocasión para llamar la atención sobre esta teoría, muy lógica y razonable y que no ha tenido la difusión que merecía dentro de los ambientes técnicos.

(23) Teoría basada en las pequeñas fallas de los materiales (minute-cracks) y en especial en el vidrio. Basado en las fuertes concentraciones de esfuerzos en los bordes de las fallas; propuesta por Griffith en 1920 en Philosophical Transactions Royal Society, Serie A y en 1924 en el primer Congreso Internacional de Mecánica Aplicada que tuvo lugar en Delft (Holanda).

f) *Teorías basadas en la estructura de la materia:*

(24) Un grupo de teorías muy difundidas trata de determinar la cohesión de los sólidos partiendo de consideraciones teóricas sobre las fuerzas atómicas o de la energía superficial. Como todos los materiales corrientemente utilizados, están muy lejos de cumplir las condiciones supuestas en esas teorías deben esperarse grandes diferencias en los resultados experimentales, lo que realmente ocurre.

Fürth y Born M., Proc. of the Cambridge Phil. Society, 1940.

M. Polanyi, Z. PPhysik (1921), basado en la energía superficial.

F. Zwicky, Phys. Z. (1923).

J. H. de Boer, Trans. Faraday Soc. (1936).

Véase también al respecto R. Houwink, Materie plastiche ed altri materiali (Trad. italiana, Milán, 1946).

## § 2. Definición de rotura.

Al examinar detenidamente estas teorías y los ensayos que las fundamentan, uno de los primeros hechos que resaltan es la diversidad de criterios adoptados por los distintos autores para considerar que un material ha llegado a la «rotura».

Aunque cueste creerlo, una de las mayores fuentes de múltiples discrepancias y divergencias es que no existe acuerdo técnico acerca de cuándo deba considerarse «roto» un material. Quien se inicie en estos estudios, debe tomar muy en cuenta al leer un artículo o estudiar ensayos de laboratorio el criterio de «rotura» adoptado por los autores.

En la literatura anglo-sajona; en especial, existe un término genérico «failure», que podríamos traducir por «fracaso o falla» del material o estructura, que se presta a múltiples interpretaciones. Con razón dice Marin (\*): «El término *failure* está sujeto a una gran variación de definiciones. Implica un valor límite de cambio de forma, tensión, deslizamiento, energía o una combinación de estos factores, determinándose experimentalmente un punto de *failure* por una curva de tensiones-deformaciones. En la lista de ensayos que transcribe fueron elegidos los criterios de considerar que se había llegado a *failure* cuando se alcanzaba: (1) el límite inicial de escurrimiento; (2) el límite de escurrimiento; (3) el límite de elasticidad; (4) el punto de rotura (rupture point); (5) el límite de proporcionalidad; (6) el límite de escurrimiento de Johnson (\*\*), y (7) el punto determinado por

(\*) Proc. Am. Soc. Civil Engineers. Agosto, 1935, pg. 851.

(\*\*) Adoptado por A. BECKER en su trabajo: "The streng and stiffness of steel under biaxial loading". Boletín nº 85 de la Universidad de Illinois. El "límite elástico aparente" de Johnson se define "como el esfuerzo unitario en el cual la relación de deformación  $\left(\frac{\Delta \epsilon}{\Delta \sigma}\right)$  es 50% mayor que en el origen  $\left(\frac{1}{E_0}\right)$ ."

la intersección de las prolongaciones de la parte elástica y parte plástica de la curva de tensiones-deformaciones.

En un trabajo muy importante e interesante, reciente, titulado «Fracture and Strength of solids», aparecido en 1949 en el volumen XII de los «Reports on progress in physics», de la Physical Society de Londres, E. Orawan comienza así:

«Strength is the resistance of a material to fracture; in the quantitative sense, it is a critical value of stress at which fracture occurs. In a loose usage which has not completely disappeared yet from engineering and metallurgical literature, strength denotes the stress at which the material «fails» either by fracture or by plastic deformation. However, the stress at which plastic deformation takes place should be called the yield stress».

No hemos traducido este párrafo porque no hemos querido traicionar en lo más mínimo el pensamiento y las palabras del autor y además porque la traducción hubiera ocultado varios términos ingleses muy empleados en la literatura técnica moderna y que conviene conocer en el original.

Como puede apreciarse, existen términos que necesitarían definiciones técnicas concretas y precisas, tanto para los materiales como para las estructuras. En castellano: rotura, falla o fracaso, fractura, resistencia. En inglés: fracture, failure, rupture, strength. Esperemos que en próximos congresos, reuniones, o simplemente por acuerdo suficiente entre los autores, se avance hacia un entendimiento común y generalizado del significado de esos términos. Grandes malentendidos desaparecerán de inmediato.

No entraremos aquí a proponer definiciones, pues consideramos que debe tratarse que ellas salgan de instituciones o grupos, en vez de ser personales. Nos limitaremos a señalar que en lo que sigue nos referiremos en especial a los materiales más corrientemente utilizados en la Técnica y que adoptaremos el criterio de *failure* o sea de falla o fracaso del material en su utilización, o sea justamente el aspecto que Orawan no considera necesario analizar en su informe citado. Este estudio trata pues de ser complementario de aquél; y pretende que entre ambos se tenga una idea lo más concreta posible del estado actual del problema.

### § 3. Aspectos físicos del problema.

Dos son, a nuestro juicio, las causas principales que han llevado a la multiplicidad de las teorías de rotura y a la insuficiencia de la mayor parte de ellas. En primer término se ha pretendido por algunos autores aplicar fórmulas deducidas de la teoría de la elasticidad más allá de su campo de validez. Así se han querido aplicar dichos tipos de fórmulas para materiales en evidente estado plástico, o para grandes deformaciones o cerca de la rotura. Se olvida que la teoría de la elasticidad parte de cuerpos isótropos, deformaciones infinitesimales (en el sentido físico) y de la ley de Hooke. Si estas hipótesis no se cumplen, no tiene sentido alguno aplicar esos tipos de fórmulas. Es absurdo pretender que pueda tener algún sentido la teoría de rotura de la máxima deformación, cuando se calculan éstas con la teoría de la elasticidad. Lo mismo ocurre al tratar de aplicar en la rotura las teorías de la energía elástica de deformación (tanto de dilatación como de distorsión). No insistiremos en este punto, dado su evidencia. Llama por eso mismo la atención que Mur-naghram en su estudio aparecido en el American Journal of Mathematics, 1937, trate de determinar teóricamente el límite de escurrimiento cuando el cuerpo ya no es elástico, aplicando las fórmulas por él deducidas rigurosamente para deformaciones finitas *elásticas*.

La otra causa de las dificultades reside en que en general no existe mayor preocupación por los aspectos físicos del problema. Este olvido es la causa precisamente de que hasta hace relativamente pocos años no se reconociera categóricamente la imposibilidad de encontrar una teoría única y general de la rotura. Por el contrario, hasta hace 20 años, los mayores esfuerzos se hicieron para tratar de encontrar esa teoría general y se descartaban o discutían teorías con amplios campos de validez, únicamente porque no eran válidas para todos los materiales.

Al reconocimiento de esa imposibilidad se llegó después de arduos y numerosos ensayos. El primero que la enunció en términos precisos fué M. Ross, en lo que Freudenthal (\*) llama el teorema de Ross, que enuncia así:

(\*) En su trabajo "Allgemeine Plazititätstheorie, Gleitlinienfelder", 2º Congreso en 1936, en Berlin y Munich de la Internationale Vereinigung für Brückenbau und Hochbau.

«No es posible una teoría general de rotura que no tenga en cuenta la textura del material, debido al hecho de que el comportamiento de los materiales de estructura interna diferente es a menudo fundamentalmente diferente».

«Cada material exige su propia teoría de rotura, como consecuencia de su estructura interna y de su comportamiento bajo deformación» (\*). Añade Freudenthal, con toda razón: «El hecho de que este teorema no hubiera sido nunca formulado tan precisamente y que hubiera así una tendencia a generalizar los resultados de experimentos llevados a cabo al ensayar ciertos materiales, explica la existencia de tantas hipótesis».

En efecto, basta observar simplemente los ensayos de los laboratorios para comprender por ejemplo, que el mecanismo de rotura de una pieza de hormigón, tanto a la compresión como a la tracción, flexión o torsión o de una de acero son totalmente diferentes. Todavía más, un mismo material, según su estado, puede romper en forma diferente y para cada estado habrá una teoría diferente que mejor se ajuste a los hechos.

Orawan en su Informe señala: «El mismo material puede romperse según diferentes mecanismos de fractura, según las condiciones de esfuerzo y deformación y según la temperatura; así, un acero con bajo tenor de carbono puede mostrar los tipos de fractura fibrosa y al corte a la temperatura ambiente, fractura frágil a menos de  $-80^{\circ}\text{C}$ , y fractura por deslizamiento intergranular (creep) en deformación lenta a temperaturas superiores a  $600^{\circ}\text{C}$ ». Incidentalmente queremos llamar la atención sobre la interpretación que da Orawan, en ese estudio, a esta distinta manera de comportarse el material por ser la mejor que conocemos y un buen ejemplo de teoría lógica ajustada a los aspectos físicos.

Sentadas estas consideraciones, que estimamos esenciales, debemos comenzar por clasificar los principales y más corrientes tipos de rotura, o falla (failure) de los materiales, en general distintos entre sí, para cada uno de los cuales deberá elegirse la teoría que mejor se adapte y lo explique.

(\*) La primera definición del teorema de Ross que nosotros hemos encontrado en sus trabajos es: «La afirmación de que cada grupo de materiales tiene su teoría de la rotura que le es propia parece justificada». Ella consta al final de la publicación de febrero de 1929 del Gabinete de Materiales de Zurich titulada «Versuche zur Klärung der Frage der Bruchgefahr».

Eligiendo los materiales más corrientemente usados por la técnica los podemos clasificar en cinco grandes grupos: 1º metales y aleaciones dúctiles como hierro, acero, cobre, aluminio, bronce, etc.; 2º. materiales frágiles, en especial la fundición de hierro y el hormigón; 3º. materiales plásticos, el asfalto, los metales a alta temperatura, etc.; 4º. materiales con textura fibrosa; como la madera. y 5º. materiales compuestos por grandes agrupaciones moleculares; por ejemplo el caucho.

En el capítulo siguiente indicaremos cuáles son las teorías técnicas más satisfactorias para los dos primeros grupos de materiales que incluyen un porcentaje, particularmente elevado de materiales usados en construcciones. Con respecto al primer grupo, o sea el de metales dúctiles consideraremos que el material deja de cumplir su función cuando se produce el escurrimiento (yield stress failure).

Se tratará allí de interpretar físicamente las teorías más aceptadas y mejor comprobadas.

A quien interese los fenómenos de rotura, ruptura y fractura propiamente dicho, remitimos al trabajo reiteradamente citado de E. Orowan «Fracture and strength of solids»; tanto por ser reciente (1949), como por la excelente y realista apreciación de los fenómenos involucrados, así como por la bibliografía que trae. Aun a riesgo de extendernos demasiado, creemos interesante reproducir los tipos de rotura (fracture) que Orowan analiza y estudia.

«(1) *Fractura frágil* (fractura por clivaje).— Este es el mecanismo de fractura teóricamente mejor conocido. Es el único que ocurre en materiales completamente frágiles; sin embargo, también se observan en materiales dúctiles bajo ciertas condiciones (por ejemplo la fragilidad del acero en piezas con entalladuras).

(2) *Ruptura* (por localización de deformación plástica).— Muchos materiales muy dúctiles, particularmente en formas laminadas, sufren ruptura en tensión por el adelgazamiento continuo alrededor de una sección («necking»); las partes arriba y abajo del cuello finalmente se separan según una arista aguda o en un punto, como un hilo de melaza o vidrio caliente. En forma similar, cristales únicos de materiales dúctiles pueden separarse en dos partes, cuando se deforman lentamente a una tem-

peratura suficientemente elevada, por deslizamientos limitados a unos o pocos planos de deslizamiento que finalmente terminan en que dos partes del cristal se separan una de la otra. Tales procesos no pueden ser llamados con precisión fractura (fracture); en lo que sigue se denominarán ruptura (rupture).

(3) *Fractura fibrosa.*—Esta forma el fondo de la copa en la fractura de «copa y cono» de metales dúctiles en el ensayo a tracción. La superficie de fractura aparece mate aterciopelada al ojo desnudo y fuertemente mellada bajo el microscopio; es aproximadamente perpendicular a la máxima tensión.

(4) *Fractura por corte.*—Esta produce la fractura de borde de la copa en la fractura de «copa y cono»; es la fractura típica de materiales dúctiles al corte, a la torsión, y en los ensayos a tracción de láminas. La fractura sigue una superficie de máxima deformación de corte; la superficie de fractura es a menudo notablemente lisa.

(5) *Fractura por fatiga.*—La fractura por fatiga mecánica bajo esfuerzos cíclicos tiene mucha semejanza con la fractura frágil, por ejemplo, en su sensibilidad a los defectos superficiales, y en el hecho de que la superficie de fractura es generalmente perpendicular a la máxima tensión. Sin embargo, la fractura típica de fatiga no puede ocurrir sin deformación plástica local en el borde de la pequeña fisura de propagación, y una delgada capa en la superficie de la fractura es intensamente endurecida (cold-worked).

La fatiga por corrosión, la corrosión por esfuerzos y los fenómenos de fatiga estática en materiales frágiles (por ejemplo la fractura retardada del vidrio) tienen mecanismos diferentes.

(6) *Fractura viscosa intergranular* (creep fracture).—Esta ocurre solamente si la temperatura es elevada y el ritmo de deformación bastante lento para que los granos puedan deslizarse uno con respecto al otro sin considerable deformación intracristalina. Como consecuencia del deslizamiento, se abren cavidades entre los granos y finalmente tiene lugar la fractura.

(7) *Fractura intergranular frágil.*—En numerosos casos, impurezas que se segregan y acumulan a lo largo de los límites de los granos en metales bajan tanto la cohesión entre los granos

que la fractura puede ocurrir por separación intergranular sin ninguna (o muy pequeña) deformación plástica, aun si los granos individuales son muy dúctiles.

(8) *Fractura por deslizamiento molecular.* - Esta es similar a la fractura viscosa intergranular en el hecho de que la estructura del material se debilita por un deslizamiento de tipo viscoso entre elementos estructurales; en el presente caso, sin embargo, los elementos no son granos de metales policristalinos sino grandes moléculas de materiales orgánicos. La fractura está a menudo precedida por el desarrollo de opacidad debido a la abertura de cavidades intermoleculares.

(9) *Tipos especiales de fractura.* - Cada uno de los tipos enumerados arriba ocurre con muchos materiales diferentes; además hay numerosos mecanismos de fractura que se deben a algún rasgo especial de la estructura y textura limitada a una clase de material más bien especial. Así por ejemplo materiales con la textura dendrítica a menudo se rompen según los límites de los dendritos (Iitaka, 1931; Iitaka y Yamagishi, 1938) y cristales gemelos o plegados según los planos de apareamiento o plegado (Orowan, 1942). Algunos de estos mecanismos especiales están íntimamente vinculados a uno de los tipos más generales; otros, sin embargo, son demasiado particulares para forzarlos a un esquema general».

#### § 4. *Las teorías técnicas de rotura más satisfactorias.*

Deseamos terminar este estudio indicando, por dos razones, cuáles son las teorías técnicas de rotura que para los materiales más importantes mejor se ajustan a los resultados de los ensayos.

En primer lugar, para mostrar el estado concreto, satisfactorio, en que se encuentra la técnica con respecto a las teorías de rotura de los principales materiales.

En segundo lugar, porque con respecto a la teoría de Huber-von Mises-Hencky, que es la que mejor se ajusta a la realidad, para los materiales dúctiles damos una nueva interpretación que consideramos más sencilla, más lógica y que contempla mejor los aspectos físicos.

Aquí nos referimos a los dos grupos de materiales más corrientemente utilizados en las construcciones.

I. - *Materiales frágiles*. Hormigón y fundición.

La rotura se produce debido a las tensiones tangenciales sobre planos de deslizamiento, existiendo fuerte frotamiento interno; o por arrancamiento interno; o por arrancamiento debido a tensiones de tracción.

La teoría que mejor interpreta los hechos y da resultados prácticos muy satisfactorios es la de Mohr. Para una comprensión más íntima y profunda del fenómeno debería ahondarse la investigación siguiendo las líneas propuestas por Brandtzaeg (\*).

II. *Materiales dúctiles*. Hierro, acero, aluminio, cobre, níquel, etc.

Para estos materiales, una gran cantidad de ensayos (destacándose entre ellos los del concienzudo y serio investigador suizo Ross en Zúrich y los de Lode en Alemania (\*\*)), permite asegurar que la teoría que mejor se ajuste a la realidad es la de energía de distorsión, llamada teoría de Huber-von Mises y Hencky, que damos por conocida del lector.

Al autor no le cabe duda, desde hace varios años, de que esta teoría da resultados muy satisfactorios para los metales dúctiles, pero le chocaba profundamente que la energía de distorsión fuera calculada aplicando fórmulas válidas sólo en el campo elástico, que eran luego extendidas, sin más, al período plástico. Evidentemente era ésta una seria falla lógica que debía ser subsanada.

Desarrollando una idea esbozada en van Iterson (\*\*\*) y Ross y Eichinger (\*\*\*\*), hemos llegado a la conclusión de que esta teoría da buenos resultados, no porque la energía de distorsión sea un criterio que realmente se ajuste a los hechos, sino porque simplemente da resultados prácticamente similares a los que se obtienen con otra interpretación física más lógica, y sin la falla señalada.

En los metales dúctiles parece natural pensar que el factor

---

(\*) Para estas teorías, véase la bibliografía que consta en el capítulo donde se enumeran las distintas teorías de rotura.

(\*\*) Berichte des Werkstoff ansschuss V. D. E. Düsseldorf, 1925. Proc. 2nd. International Congress of Applied Mechanics, Zürich, 1926. Mitt. ü. Forschungsarb, Heft 303, 1928.

(\*\*\*) Traité de plasticité pour l'Ingenieur, Paris-Lieja, 1947.

(\*\*\*\*) Versuche zur klärung der Frage der Bruchgefahr. Zurich.

determinante debe ser el esfuerzo tangencial máximo en el plano más favorable al deslizamiento.

(Si el factor determinante, fuera simplemente el esfuerzo tangencial máximo llegaríamos a la teoría de Guest-Mohr y, por ejemplo, se tendría para el corte simple  $\tau_{\max} = \frac{1}{2} \sigma_z$ , en lugar de  $0,577 \sigma_z$ , como da la experiencia y la teoría de la energía de distorsión).

Supongamos dadas las tres tensiones principales  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  y  $\sigma_3$ . Elijamos un sistema de coordenadas, cuyos ejes  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , coincidan con las rectas de acción de las tensiones principales. Si queremos determinar las tensiones en un plano cualquiera determinado por su normal  $n$ , cuyos cosenos directores son  $\cos(nx)$ ,  $\cos(ny)$ ,  $\cos(nz)$  tendremos:

$$p_n = \sqrt{p_{nn}^2 + \tau_{nn'}^2} = \sqrt{p_{nx}^2 + p_{ny}^2 + p_{nz}^2} \quad [1]$$

$$p_{nx} = \sigma_1 \cos(nx); \quad p_{ny} = \sigma_2 \cos(ny); \quad p_{nz} = \sigma_3 \cos(nz) \quad [2]$$

$$p_{nn} = \sigma_1 \cos^2(nx) + \sigma_2 \cos^2(ny) + \sigma_3 \cos^2(nz), \quad [3]$$

siendo  $p_n$  la tensión que actúa sobre el plano determinado por  $n$  y que en general tendrá una componente normal a dicho plano  $p_{nn}$  (el primer índice indica al plano sobre el que actúa la tensión y el segundo índice la dirección de la componente) y una tensión tangencial  $\tau_{nn'}$  (el primer índice corresponde al plano  $n$ ; el segundo,  $n'$ , es la dirección normal a  $n$  en el plano determinado por  $p$  y  $n$ ).

Teniendo en cuenta las (1), (2) y (3), resulta:

$$\begin{aligned} \tau_{nn'}^2 &= p_{nx}^2 + p_{ny}^2 + p_{nz}^2 - p_{nn}^2 = \sigma_1^2 \cos^2(nx) + \sigma_2^2 \cos^2(ny) + \\ &+ \sigma_3^2 \cos^2(nz) - [\sigma_1 \cos^2(nx) + \sigma_2 \cos^2(ny) + \sigma_3 \cos^2(nz)]^2 = \\ &= \sigma_1^2 [\cos^2(nx) - \cos^4(nx)] + \sigma_2^2 [\cos^2(ny) - \cos^4(ny)] + \\ &+ \sigma_3^2 [\cos^2(nz) - \cos^4(nz)] - 2\sigma_1 \sigma_2 \cos^2(nx) \cos^2(ny) - \\ &- 2\sigma_1 \sigma_3 \cos^2(nx) \cos^2(nz) - 2\sigma_2 \sigma_3 \cos^2(ny) \cos^2(nz). \end{aligned}$$

Simplificando esta expresión, utilizando la relación

$$\cos^2(nx) + \cos^2(ny) + \cos^2(nz) = 1,$$

después de algunas transformaciones se llega a:

$$\tau_{nn'}^2 = (\sigma_1 - \sigma_2)^2 \cos^2(nx) \cos^2(ny) + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 \cos^2(nx) \cos^2(nz) + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 \cos^2(ny) \cos^2(nz). \quad [4]$$

Para el caso de los metales que cristalizan en el sistema cúbico de caras centradas (el aluminio, cobre, níquel, etc.) el plano en que más favorablemente se efectúa el deslizamiento es el (111) cuyos cosenos directores con los ejes de simetría son

$$\cos(nx) = \cos(ny) = \cos(nz) = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

(Para el hierro los planos más favorables son el (101) y el (112). Para el tungsteno el (112)).

Si las tensiones principales actuaran según los ejes de simetría, la tensión tangencial en el plano (111) sería

$$\tau_{nn'} = \frac{1}{3} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2} \quad [4a]$$

Si fijamos como criterio de rotura que  $\tau_{nn'}$  en el plano (111) no debe exceder de un cierto valor, característico para cada material llegamos a la condición

$$(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 \leq 2\sigma_z^2 \quad [5]$$

Siendo  $\sigma_z$  la resistencia a la tracción simple ( $\sigma_1 = \sigma_z$ ,  $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$ ).

La condición (5) que hemos determinado únicamente en base a la máxima tensión tangencial en el plano de deslizamiento más favorable, es *casualmente* igual a la condición que resulta de aplicar el criterio de máxima energía de distorsión.

En el caso del metal policristalino debe tenerse en cuenta la expresión general [4]. Pero no es lógico seguir el procedimiento de determinar el valor medio de  $\tau_{nn'}$ , suponiendo orientados igualmente en todas las direcciones los cristales elementales. Este criterio legítimo para determinar las deformaciones elásticas de un policristal partiendo de los principales coeficientes elásticos de un monocristal, no es válido para el caso de rotura, en que

interesan, no el promedio, sino los valores mínimos de resistencia determinados sólo por los elementos orientados más desfavorablemente.

Para el caso de tracción simple

$$(\sigma_1 = \sigma_z, \quad \sigma_2 = \sigma_3 = 0)$$

la [4] nos da que el valor crítico constante

$$\tau_{n\nu} = \sigma_z \cos(nx) \operatorname{sen}(nx)$$

o

$$\sigma_{z_1} = \frac{\tau_{n\nu}}{\cos(nx) \operatorname{sen}(nx)} \quad [4b]$$

El valor mínimo de  $\sigma_{z_1}$  se tiene para

$$\cos(nx) = \operatorname{sen}(nx) = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Es decir que la resistencia mínima a la tracción de un monocristal cúbico se tiene cuando se aplica la fuerza de tracción formando un ángulo de  $45^\circ$  con la normal al plano de deslizamiento más favorable. La fórmula (4b) permitiría suponer que orientando favorablemente al cristal, siendo  $\tau_{n\nu}$  el factor determinante  $\sigma_z$  podría crecer. Ello es exacto y la experiencia lo comprueba (\*). Pero  $\sigma_z$  no puede crecer indefinidamente, pues al llegar a cierto valor el deslizamiento se produciría sobre otro plano para el cual es, desde luego,  $\tau_{n\nu}$  mayor que para el primer plano.

Con respecto al caso general de tres tensiones principales distintas la fórmula [4] nos dice que para que no ocurra la rotura debe tenerse

$$\begin{aligned} & (\sigma_1 - \sigma_2)^2 \cos^2(nx) \cos^2(ny) + & \leq \sigma_{z_1}^2 \cos^2(nx) \operatorname{sen}^2(nx) \\ & (\sigma_1 - \sigma_3)^2 \cos^2(nx) \cos^2(nz) + & \leq \sigma_{z_2}^2 \cos^2(ny) \operatorname{sen}^2(ny) \\ & (\sigma_2 - \sigma_3)^2 \cos^2(ny) \cos^2(nz) & \leq \sigma_{z_3}^2 \cos^2(nz) \operatorname{sen}^2(nz). \end{aligned}$$

(\*) Véase "Les bases de la résistance mécanique des métaux et alliages", por P. LAURENT, J. VALEUR et S. BOGROFF, Paris, 1947, cap. IV.

Para el caso de corte simple ( $\tau_0 = \sigma_1 = -\sigma_2$ ;  $\sigma_3 = 0$ ) se tendrá:

$$4\tau_0^2 \cos^2(nx) \cos^2(ny) + \tau_0^2 \cos^2(nx) \cos^2(nz) + \tau_0^2 \cos^2(ny) \cos^2(nz) \leq \sigma_z^2 \cos^2(nx) \operatorname{sen}^2(nx); \text{ etc.}$$

El valor mínimo de  $\frac{\tau_0}{\sigma_z}$  se tiene para

$$\cos^2(nx) = \cos^2(ny) = \frac{1}{2}; \cos^2(nz) = 0$$

(o para los valores alternativos correspondientes) y es igual a  $\tau_0 \leq 0,5 \sigma_z$  o sea igual al valor dado por la teoría de Guest-Mohr y encontrado en algunos ensayos. De acuerdo con la fórmula anterior el valor de  $\frac{\tau_0}{\sigma_z}$  podría crecer teóricamente en forma indefinida.

El límite superior físico estará dado por el hecho de que el deslizamiento se producirá según el plano más favorable en segundo término. Faltan datos experimentales para llegar a valores concretos definitivos. Admitiendo a título de hipótesis que la resistencia en el segundo plano de deslizamiento fuera superior en un 50 % al del más favorable, se puede estimar que  $\frac{\tau_0}{\sigma_z}$  máxima sería igual a 0,72. Debiéndose esperar una orientación media de los elementos más débiles, groseramente puede calcularse que  $\frac{\tau_0}{\sigma_z}$  medio  $\cong 0,60 \cong \frac{1}{\sqrt{3}}$ .

Estos valores, tanto el mínimo como el máximo y el medio son precisamente los obtenidos en los ensayos.

Podemos concluir provisoriamente, hasta que se realicen los ensayos, que esta interpretación sugiere, que desde el punto de vista de la resistencia, se llega a los mismos resultados en el policristal y en el unicristal cuando las rectas de acción de las tensiones principales coinciden con los ejes de simetría.

#### *Agradecimientos.*

El autor quiere dejar aquí constancia de su agradecimiento a aquellos con quienes ha cambiado ideas sobre estos problemas

y que lo han ayudado con valiosas sugerencias y aportes bibliográficos. Entre ellos se cuentan: el Dr. Teófilo Isnardi, cuyo curso dictado en 1935 en el Doctorado de Física sobre Teoría Matemática de Elasticidad le fué de gran utilidad; los Dres. Enrique Gaviola, Guido Beck, F. Westerkamp, A. E. Rodríguez y el Ing. Ernesto E. Galloni, con quien le ha sido grato colaborar en diversos estudios técnicos-científicos y quien ha leído varias partes del manuscrito.

Buenos Aires, abril de 1950.

# CALCULO DE FRECUENCIAS NORMALES DE VIBRACION DE MOLECULAS Y IONES COMPLEJOS DEL TIPO $M(XY)_6$

por JULIO V. IRIBARNE

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Laboratorio de Físicoquímica

(Recibido el 29 de abril de 1950)

SUMMARY. — A vibrational analysis has been made for molecules or complex ions the type  $M(XY)_6$ , assuming an octahedric structure (symmetry group  $O_h$ ). As internal coordinates, valence force coordinates were chosen. An expression for the potential energy, containing some interaction constants, was written. Symmetry coordinates were determined. The kinetic energy was calculated by Wilson's method, and the secular equation was reduced.

The results were applied to the Raman frequencies known for three cyanide complex ions. Experimental data only allow calculation of two force constants, corresponding to bond-length variations for metal-carbon and carbon-nitrogen.

## Introducción

El cálculo de vibraciones de moléculas y iones complejos octaédricos de la fórmula general  $XY_6$  ha sido realizado en detalle por varios autores (1), (págs. 336 y 342). En este trabajo se efectúa el cálculo para las moléculas y iones de fórmula  $M(XY)_6$ , donde  $M$  es un átomo central, y  $XY$  un radical biatómico; la estructura se supone octaédrica, con los radicales  $XY$  alineados radialmente, siendo  $X$  el átomo más interno. Las siguientes especies moleculares e iónicas responden a esa fórmula:  $Fe(CN)_6^{4-}$ ,  $Fe(CN)_6^{3-}$ ,  $Co(CN)_6^{3-}$ ,  $Rh(CN)_6^{3-}$ ,  $Ir(CN)_6^{3-}$ ,  $Mn(CN)_6^{3-}$ ,  $Cr(CN)_6^{3-}$ ,  $Cr(CO)_6$ ,  $Mo(CO)_6$ ,  $W(CO)_6$ . De estos, sólo existen datos experimentales de frecuencias de vibración, de acuerdo con la información del autor, para los cinco primeros iones, cuyos espectros Raman han sido estudiados por varios experimentadores (2).

La molécula (o ion) octaédrica estudiada, pertenece al grupo de simetría  $O_h$  y la aplicación de la teoría de grupos per-

mite deducir (ver, p. ej., 3) para la misma los siguientes tipos de vibraciones normales: 2 pertenecientes a la representación no degenerada  $A_{1g}$ , 2 a la representación doblemente degenerada  $E_g$ , 1 a  $T_{1g}$ , 4 a  $T_{1u}$ , 2 a  $T_{2g}$  y 2 a  $T_{2u}$ , triplemente degeneradas estas últimas. De ellas, las frecuencias  $A_{1g}$ ,  $E_g$  y  $T_{2g}$  serán activas en Raman y darán rayas totalmente polarizadas para  $A_{1g}$  y totalmente depolarizadas ( $\rho=6/7$ ) para  $E_g$  y  $T_{2g}$ . En infrarrojo sólo serán activas las frecuencias  $T_{1u}$ .

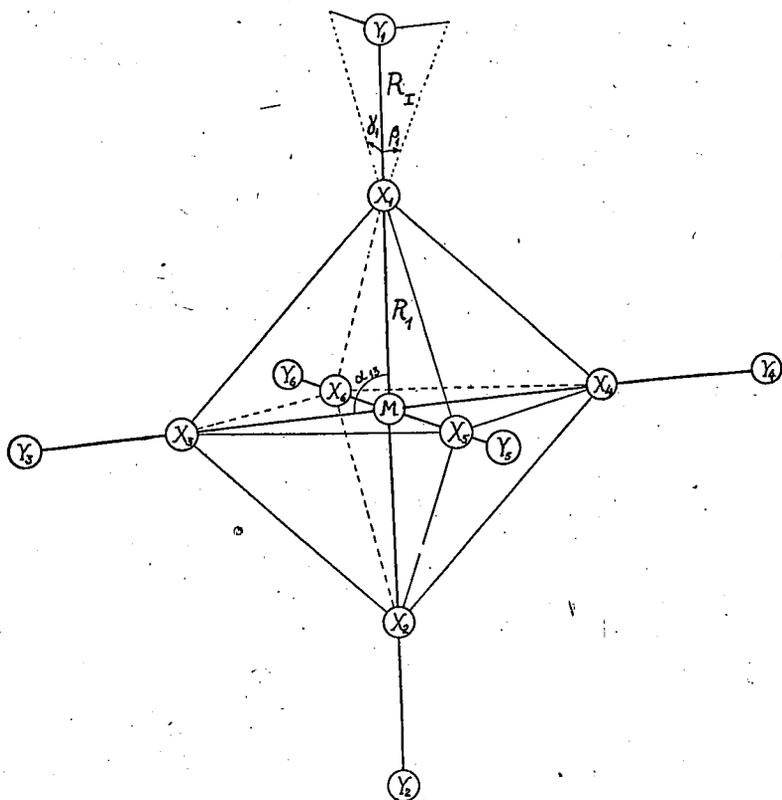
La molécula queda descrita por  $3N-6=33$  coordenadas, y correspondientemente, la ecuación secular que plantea el cálculo de las vibraciones normales, estará dada por un determinante de orden 33. Aplicando los métodos de la teoría de grupos, por la elección de coordenadas de simetría adecuadas (3), es posible sin embargo, factorar la ecuación en una serie de determinantes de menor orden.

De acuerdo con los números de frecuencias normales citados más arriba, se deberá obtener en este caso: 1 determinante de 2º. orden ( $A_{1g}$ ), 2 determinantes idénticos de 2º. orden ( $E_g$ ), 3 determinantes idénticos de 1er. orden ( $T_{1g}$ ), 3 determinantes idénticos de 4º. orden ( $T_{1u}$ ), 3 determinantes idénticos de 2º. orden ( $T_{2g}$ ) y 3 determinantes idénticos de 2º. orden ( $T_{2u}$ ). Se ve que, debido a la gran simetría de la molécula, el problema se simplifica enormemente en este caso.

### Coordenadas internas

Como coordenadas internas de la molécula, se han adoptado «coordenadas de fuerzas de valencia», o sea, variaciones en las longitudes de las uniones interatómicas y en los ángulos de valencia (ver figura). Las mismas forman cuatro conjuntos de coordenadas equivalentes, de acuerdo con el siguiente cuadro:

Coordenadas internas	Nº de coordenadas equivalentes
$\Delta R_1, \Delta R_2, \Delta R_3, \Delta R_4, \Delta R_5, \Delta R_6$	6
$\Delta R_{VI}, \Delta R_{VII}, \Delta R_{VIII}, \Delta R_{IX}, \Delta R_{X}, \Delta R_{XI}$	6
$\Delta \alpha_{13}, \Delta \alpha_{14}, \Delta \alpha_{15}, \Delta \alpha_{16}, \Delta \alpha_{23}, \Delta \alpha_{24}, \Delta \alpha_{25}, \Delta \alpha_{26},$ $\Delta \alpha_{35}, \Delta \alpha_{36}, \Delta \alpha_{45}, \Delta \alpha_{46}$	12 (3 redundantes)
$\beta_1, \gamma_1, \beta_2, \gamma_2, \beta_3, \gamma_3, \beta_4, \gamma_4, \beta_5, \gamma_5, \beta_6, \gamma_6$	12



De las coordenadas  $\Delta \alpha$ , hay 3 redundantes, lo cual corresponde a condiciones geométricas que deben llenar los ángulos  $\alpha$  (\*).

Para determinar la posición de los átomos Y, se tomaron las dos componentes  $\beta$  y  $\gamma$  de la variación del ángulo  $MYX$  (igual a  $\pi$ , en el equilibrio), según dos planos ortogonales arbitrarios; de la siguiente manera:

(\*) P. ej., a menos de variaciones de segundo orden, debe cumplirse:

$$\begin{cases} \Delta \alpha_{13} + \Delta \alpha_{23} + \Delta \alpha_{24} + \Delta \alpha_{14} = 0 \\ \Delta \alpha_{15} + \Delta \alpha_{25} + \Delta \alpha_{26} + \Delta \alpha_{16} = 0 \\ \Delta \alpha_{45} + \Delta \alpha_{46} + \Delta \alpha_{35} + \Delta \alpha_{36} = 0 \end{cases}$$

$\beta_1$ : componente del ángulo que forma  $R_1$  con  $R_I$  en el plano  $X_1X_3X_2X_4$  (que se ha elegido por los átomos  $X$  de número más bajo, después del  $X_1$  y el  $X_2$ ), considerada positiva si  $Y_1$  se aleja de  $X_3$  (del átomo  $X$  próximo de número más bajo).

$\gamma_1$ : componente del mismo ángulo en el plano perpendicular al anterior, considerada positiva si  $Y_1$  se aleja de  $X_3$ .

Y análogamente para las demás.

### REPRESENTACIONES

A los efectos de determinar las coordenadas de simetría, es conveniente conocer, no sólo la tabla de caracteres del grupo de simetría, sino también las matrices de representación. En este caso basta obtener las representaciones del grupo  $O$  ( $O_h = O \times I$ , donde  $I$  es la operación inversión).

Para la representación  $E$ , se observa que el subgrupo invariante de  $O$ :  $E, C_{4_1}^2, C_{4_2}^2, C_{4_3}^2$  (donde las  $C_4^2$  son giros en  $\pi$  alrededor de los tres ejes de simetría cuaternarios) determina un grupo factor isomorfo con el grupo de simetría  $C_{3v}$ . La representación  $E$  de este último (véase, p. ej., 4, pg. 533) es también, por lo tanto, representación de  $O$ .

Para la representación  $T_1$ , se eligen tres ejes de coordenadas  $x, y, z$ , a lo largo de las uniones  $R_3, R_4$  y  $R_2$ , respectivamente, con centro en el átomo  $M$ . Las matrices de las permutaciones que efectúan las distintas operaciones de simetría en las coordenadas  $x, y, z$ , constituyen la representación  $T_1$ . Por ej.:

$$T_1(C_{4_1}^2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

(el eje  $C_{4_1}^2$  está dirigido a lo largo de las uniones  $R_3, R_4$ ).

Los ejes de coordenadas  $x, y, z$  dividen el espacio en cuatro pares de octantes opuestos. Numerando estos pares de octantes, y determinando las matrices de 4º orden de permutación de los mismos correspondientes a las distintas operaciones de simetría, se obtiene una representación reducible  $R$ , que contiene la representación  $T_2$ . P. ej., denominando  $a, b, c, d$  a los pares de octantes determinados por las uniones  $R_1R_3R_4, R_1R_2R_4, R_1R_3R_2, R_1R_2R_3$  y sus opuestos, respectivamente, la matriz correspondiente a  $C_{4_1}^2$  resulta:

$$R(C_{4_1}^2) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Es posible reducir la representación  $R$  a la "suma" de la representación tridimensional  $T_2$  y una representación unidimensional. Se encontró que una

matriz adecuada para esta reducción es (\*):

$$D = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\sqrt{\frac{2}{3}} & 0 \\ \frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{2\sqrt{3}} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Así, p. ej., para la operación  $C_{4_1^2}$  resulta:

$$DB(C_{4_1^2})D^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\sqrt{\frac{2}{3}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{2}{3} & -\frac{2}{\sqrt{3}} & 0 \\ -\sqrt{\frac{2}{3}} & -\frac{\sqrt{2}}{3} & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};$$

$$T_2(C_{4_1^2}) = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\sqrt{\frac{2}{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{2}{3} & -\frac{\sqrt{2}}{3} \\ -\sqrt{\frac{2}{3}} & -\frac{\sqrt{2}}{3} & -\frac{1}{3} \end{pmatrix}$$

### Coordenadas de simetría

Se utilizaron coordenadas «de simetría geométrica», es decir, coordenadas de simetría que no contienen las masas atómicas. Algunas se determinaron con el método de Nielsen y Berryman (5), pero la mayoría, y en particular las pertenecientes a las representaciones  $T_{2g}$  y  $T_{2u}$ , de las cuales sólo se buscaron algunas matrices, se obtuvieron al tanteo. En este sentido

(\*) La matriz  $D$  se halló como producto de las matrices de 3 rotaciones de planos en un espacio de cuatro dimensiones:

$$D = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \gamma & \operatorname{sen} \gamma \\ 0 & 0 & -\operatorname{sen} \gamma & \cos \gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \beta & \operatorname{sen} \beta & 0 \\ 0 & -\operatorname{sen} \beta & \cos \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha & \operatorname{sen} \alpha & 0 & 0 \\ -\operatorname{sen} \alpha & \cos \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

determinando luego los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  adecuados.

facilitó el problema el conocimiento de las vibraciones normales de las moléculas de fórmula  $XY_6$  (ver p. ej., 1, Fig. 51, pág. 122). A continuación se da la lista de las coordenadas de simetría utilizadas.

*Representación  $A_{1g}$*

$$R_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta R_1 + \Delta R_2 + \Delta R_3 + \Delta R_4 + \Delta R_5 + R_6)$$

$$R_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta R_I + \Delta R_{II} + \Delta R_{III} + \Delta R_{IV} + \Delta R_V + \Delta R_{VI}).$$

*Representación  $E_g$*

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{3a} = \frac{1}{2\sqrt{3}} [2(\Delta R_5 + \Delta R_6) - (\Delta R_1 + \Delta R_2 + \Delta R_3 + \Delta R_4)] \\ R_{3b} = \frac{1}{2} [(\Delta R_1 + \Delta R_2) - (\Delta R_3 + \Delta R_4)] \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{4a} = \frac{1}{2\sqrt{3}} [2(\Delta R_V + \Delta R_{VI}) - (\Delta R_I + \Delta R_{II} + \Delta R_{III} + \Delta R_{IV})] \\ R_{4b} = \frac{1}{2} [(\Delta R_I + \Delta R_{II}) - (\Delta R_{III} + \Delta R_{IV})]. \end{array} \right.$$

*Representación  $T_{1g}$*

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{5a} = \frac{1}{2} [(\gamma_2 + \beta_5) - (\gamma_1 + \beta_6)] \\ R_{5b} = \frac{1}{2} [(\beta_1 + \beta_4) - (\beta_2 + \beta_3)] \\ R_{5c} = \frac{1}{2} [(\gamma_3 + \gamma_6) - (\gamma_4 + \gamma_5)]. \end{array} \right.$$

Representación  $T_{1u}$

$$\left\{ \begin{aligned} R_{6a} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} [(\Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{35} + \Delta\alpha_{36}) - (\Delta\alpha_{14} + \Delta\alpha_{24} + \Delta\alpha_{45} + \Delta\alpha_{46})] \\ R_{6b} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} [(\Delta\alpha_{15} + \Delta\alpha_{25} + \Delta\alpha_{35} + \Delta\alpha_{45}) - (\Delta\alpha_{16} + \Delta\alpha_{26} + \Delta\alpha_{36} + \Delta\alpha_{46})] \\ R_{6c} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} [(\Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{14} + \Delta\alpha_{15} + \Delta\alpha_{16}) - (\Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{24} + \Delta\alpha_{25} + \Delta\alpha_{26})]. \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} R_{7a} &= \frac{1}{2} (\beta_1 + \beta_2 + \gamma_5 + \gamma_6) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} R_{7b} &= \frac{1}{2} (\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} R_{7c} &= \frac{1}{2} (\beta_3 + \beta_4 + \beta_5 + \beta_6) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} R_{8a} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta R_3 - \Delta R_4) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} R_{8b} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta R_5 - \Delta R_6) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} R_{8c} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta R_1 - \Delta R_2) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} R_{9a} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta R_{III} - \Delta R_{IV}) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} R_{9b} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta R_V - \Delta R_{VI}) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} R_{9c} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta R_I - \Delta R_{II}). \end{aligned} \right.$$

Representación  $T_{2g}$

$$\left\{ \begin{aligned} R_{10a} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (\delta_2 - \delta_1) \\ R_{10b} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} (2\delta_3 - \delta_1 - \delta_2) \\ R_{10c} &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (\delta_1 + \delta_2 + \delta_3) \end{aligned} \right. \quad \left\{ \begin{aligned} \text{Donde:} \\ \delta_1 &= [(\Delta\alpha_{35} + \Delta\alpha_{46}) - (\Delta\alpha_{36} + \Delta\alpha_{45})] \\ \delta_2 &= [(\Delta\alpha_{25} + \Delta\alpha_{16}) - (\Delta\alpha_{15} + \Delta\alpha_{26})] \\ \delta_3 &= [(\Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{14}) - (\Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{24})]. \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{11a} = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \\ R_{11b} = \frac{1}{2\sqrt{6}} (2\varepsilon_3 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2) \\ R_{11c} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Donde:} \\ \varepsilon_1 = (\gamma_3 + \gamma_5) - (\gamma_4 + \gamma_6) \\ \varepsilon_2 = (\gamma_2 + \beta_6) - (\gamma_1 + \beta_5) \\ \varepsilon_3 = (\beta_2 + \beta_4) - (\beta_1 + \beta_3). \end{array} \right.$$

Representación  $T_{2ii}$

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{12a} = \frac{1}{4} (\xi_2 - \xi_1) \\ R_{12b} = \frac{1}{4\sqrt{3}} (-2\xi_3 - \xi_1 - \xi_2) \\ R_{12c} = \frac{1}{2\sqrt{6}} (\xi_1 + \xi_2 - \xi_3) \end{array} \right.$$

Donde:

$$\begin{aligned} \xi_1 &= [(\Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{14} + \Delta\alpha_{25} + \Delta\alpha_{26}) - (\Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{24} + \Delta\alpha_{15} + \Delta\alpha_{16})] \\ \xi_2 &= [(\Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{45} + \Delta\alpha_{46}) - (\Delta\alpha_{14} + \Delta\alpha_{24} + \Delta\alpha_{35} + \Delta\alpha_{36})] \\ \xi_3 &= [(\Delta\alpha_{15} + \Delta\alpha_{25} + \Delta\alpha_{36} + \Delta\alpha_{46}) - (\Delta\alpha_{16} + \Delta\alpha_{26} + \Delta\alpha_{35} + \Delta\alpha_{45})]. \end{aligned}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{13a} = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\eta_2 - \eta_1) \\ R_{13b} = \frac{1}{2\sqrt{6}} (-2\eta_3 - \eta_1 - \eta_2) \\ R_{13c} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (\eta_1 + \eta_2 - \eta_3) \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Donde:} \\ \eta_1 = [(\beta_3 + \beta_4) - (\beta_5 + \beta_6)] \\ \eta_2 = [(\beta_1 + \beta_2) - (\gamma_5 + \gamma_6)] \\ \eta_3 = [(\gamma_1 + \gamma_2) - (\gamma_3 + \gamma_4)]. \end{array} \right.$$

Llamaremos en lo sucesivo  $U$  a la matriz (de  $33 \times 36$ ) formada por los coeficientes de las 36 coordenadas internas en las expresiones de las 33 coordenadas de simetría.

*Energía potencial*

En la expresión elegida para la energía potencial  $V$ , solamente se conservaron, además de los términos cuadráticos, los términos mixtos correspondientes a los siguientes ejemplos típicos:

$\Delta R_1 \cdot \Delta R_3$ ,	con la constante de fuerza	$f_{RR}$
$\Delta R_1 \cdot \Delta R_2$ ,	» » » » »	$f_{RR}$
$\Delta R_1 \cdot \Delta R_I$ ,	» » » » »	$f_{RR_I}$
$\Delta R_1 \cdot \Delta \alpha_{13}$ ,	» » » » »	$f'_{R\alpha}$
$\Delta \alpha_{13} \cdot \Delta \alpha_{14}$ ,	» » » » »	$f'_{\alpha\alpha}$
$\Delta \alpha_{13} \cdot \Delta \alpha_{15}$ ,	» » » » »	$f'_{\alpha\bar{\alpha}}$

La expresión completa queda, pues:

$$\begin{aligned}
 2V = & f_R (\Delta R_1^2 + \Delta R_2^2 + \Delta R_3^2 + \Delta R_4^2 + \Delta R_5^2 + \Delta R_6^2) + \\
 & + f_{R_I} (\Delta R_I^2 + \Delta R_{II}^2 + \Delta R_{III}^2 + \Delta R_{IV}^2 + \Delta R_V^2 + \Delta R_{VI}^2) + \\
 & + f'_\alpha (\Delta \alpha_{13}^2 + \Delta \alpha_{14}^2 + \Delta \alpha_{15}^2 + \Delta \alpha_{16}^2 + \Delta \alpha_{23}^2 + \\
 & + \Delta \alpha_{24}^2 + \Delta \alpha_{25}^2 + \Delta \alpha_{26}^2 + \Delta \alpha_{35}^2 + \Delta \alpha_{36}^2 + \Delta \alpha_{45}^2 + \Delta \alpha_{46}^2) + \\
 & + f'_\beta (\beta_1^2 + \gamma_1^2 + \beta_2^2 + \gamma_2^2 + \beta_3^2 + \\
 & \quad \gamma_3^2 + \beta_4^2 + \gamma_4^2 + \beta_5^2 + \gamma_5^2 + \beta_6^2 + \gamma_6^2) + \\
 & + 2f_{RR} [\Delta R_1 (\Delta R_2 + \Delta R_3 + \Delta R_4 + \Delta R_5 + \Delta R_6) + \Delta R_2 (\Delta R_3 + \\
 & \quad + \Delta R_4 + \Delta R_5 + \Delta R_6) + \Delta R_3 (\Delta R_4 + \Delta R_5 + \Delta R_6) + \\
 & \quad + \Delta R_4 (\Delta R_5 + \Delta R_6) + \Delta R_5 \Delta R_6] + \\
 & + 2f_{RR_I} (\Delta R_1 \Delta R_I + \Delta R_2 \Delta R_{II} + \Delta R_3 \Delta R_{III} + \\
 & \quad + \Delta R_4 \Delta R_{IV} + \Delta R_5 \Delta R_V + \Delta R_6 \Delta R_{VI}) + \\
 & + 2f'_{R\alpha} [\Delta R_1 (\Delta \alpha_{13} + \Delta \alpha_{14} + \Delta \alpha_{15} + \Delta \alpha_{16}) + \Delta R_2 (\Delta \alpha_{23} + \\
 & \quad + \Delta \alpha_{24} + \Delta \alpha_{25} + \Delta \alpha_{26}) + \\
 & + \Delta R_3 (\Delta \alpha_{13} + \Delta \alpha_{23} + \Delta \alpha_{35} + \Delta \alpha_{36}) + \Delta R_4 (\Delta \alpha_{14} + \\
 & \quad + \Delta \alpha_{24} + \Delta \alpha_{45} + \Delta \alpha_{46}) +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \Delta R_5 (\Delta \alpha_{15} + \Delta \alpha_{25} + \Delta \alpha_{35} + \Delta \alpha_{45}) + \Delta R_6 (\Delta \alpha_{16} + \\
 & \qquad \qquad \qquad + \Delta \alpha_{26} + \Delta \alpha_{36} + \Delta \alpha_{46})] + \\
 & + 2f_{\alpha\alpha} [\Delta \alpha_{13} (\Delta \alpha_{14} + \Delta \alpha_{15} + \Delta \alpha_{16} + \Delta \alpha_{23} + \Delta \alpha_{35} + \Delta \alpha_{36}) + \\
 & \qquad + \Delta \alpha_{14} (\Delta \alpha_{15} + \Delta \alpha_{16} + \Delta \alpha_{24} + \Delta \alpha_{45} + \Delta \alpha_{46}) + \\
 & \qquad \qquad \qquad + \Delta \alpha_{15} (\Delta \alpha_{16} + \Delta \alpha_{25} + \Delta \alpha_{35} + \Delta \alpha_{45}) + \\
 & - \Delta \alpha_{16} (\Delta \alpha_{26} + \Delta \alpha_{36} + \Delta \alpha_{46}) + \Delta \alpha_{23} (\Delta \alpha_{24} + \Delta \alpha_{25} + \\
 & \qquad \qquad \qquad + \Delta \alpha_{26} + \Delta \alpha_{35} + \Delta \alpha_{36}) + \\
 & + \Delta \alpha_{24} (\Delta \alpha_{25} + \Delta \alpha_{26} + \Delta \alpha_{45} + \Delta \alpha_{46}) + \\
 & \qquad \qquad \qquad + \Delta \alpha_{25} (\Delta \alpha_{26} + \Delta \alpha_{35} + \Delta \alpha_{45}) + \\
 & + \Delta \alpha_{26} (\Delta \alpha_{36} + \Delta \alpha_{46}) + \Delta \alpha_{35} (\Delta \alpha_{36} + \Delta \alpha_{45}) + \\
 & \qquad \qquad \qquad + \Delta \alpha_{36} \Delta \alpha_{46} + \Delta \alpha_{45} \Delta \alpha_{46}].
 \end{aligned}$$

Puede escribirse, matricialmente:

$$2V = R' F R$$

donde  $R$  es el vector columna formado por las coordenadas internas,  $R'$  su traspuesta, y  $F$  la matriz energía potencial expresada con respecto a las coordenadas internas, es decir, la matriz formada por los coeficientes de la expresión anterior. Pasando al sistema de coordenadas de simetría, la matriz energía potencial se reduce a una serie de submatrices a lo largo de la diagonal principal, en la misma forma que se describió para el determinante completo de la ecuación secular (3): 1 submatriz de 2º. orden correspondiente a la representación  $A_{1g}$ , 2 submatrices iguales de 2º. orden, correspondientes a la representación  $E_g$ , etc. Llamaremos  $F$ , que será

$$F = U F U' \quad (1)$$

a la matriz energía potencial expresada con respecto a las coordenadas de simetría, y  $F_{A_{1g}}$ ,  $F_{E_g}$ , etc. a las submatrices que la componen.

Se encuentra así, aplicando la (1), las siguientes submatrices:

$$F_{A_{1g}} = \begin{pmatrix} f_R + 5f_{RR} & f_{RR_I} \\ f_{RR_I} & f_{R_I} \end{pmatrix}$$

$$F_{Eg} = \begin{pmatrix} f_R - f_{RR} & f_{RR_I} \\ f_{RR_I} & f_{R_I} \end{pmatrix}$$

$$F_{T_{1g}} = (f'_\beta)$$

$$F_{T_{1u}} = \begin{pmatrix} f'_\alpha + 2f'_{\alpha\alpha} & 0 & 2f'_{R\alpha} & 0 \\ 0 & f'_\beta & 0 & 0 \\ 2f'_{R\alpha} & 0 & 2(f_R - f_{RR}) & 2f_{RR_I} \\ 0 & 0 & 2f_{RR_I} & 2f_{R_I} \end{pmatrix}$$

$$F_{T_{2g}} = F_{T_{2u}} = \begin{pmatrix} f'_\alpha - 2f'_{\alpha\alpha} & 0 \\ 0 & f'_\beta \end{pmatrix}$$

### *Energía cinética*

Para el cálculo de la energía cinética se aplicaron los métodos de Wilson (6). Llamaremos  $B$  a la matriz que define las coordenadas internas en función de las coordenadas cartesianas de todos los átomos de la molécula:

$$R = BX \quad (2)$$

donde  $R$  es el vector columna de las coordenadas internas, y  $X$  el vector columna de las coordenadas  $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N$ .

La energía cinética se puede expresar en forma matricial como

$$2T = R' G^{-1} R$$

donde  $R$  es el vector columna de las velocidades generalizadas, y  $G^{-1}$  queda definida por los coeficientes que aparecen en la expresión de la energía cinética. Se demuestra que los elementos

de la matriz inversa  $G$  quedan dados por:

$$G_{kl} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{B_{ki} \cdot B_{li}}{m_i} \quad (3)$$

donde  $B_{ki}$  y  $B_{li}$  son elementos de la matriz  $B$  y  $m_i$  la masa del átomo correspondiente. La matriz  $G$  puede reducirse en la misma forma que  $F$ , expresándola con respecto a las coordenadas de simetría, a una matriz  $G$ , compuesta por una serie de submatrices  $G_{A1g}$ ,  $G_{Eg}$ , etc., a lo largo de la diagonal principal:

$$G = U G U' \quad (4)$$

Por otra parte, pueden definirse vectores  $\vec{s}_{kl}$  y  $\vec{S}_l^{(t)}$  por las ecuaciones:

$$R_k = \sum_{i=1}^{3N} B_{ki} x_i = \sum_{t=1}^N s_{kl} \cdot \rho_t \quad (5)$$

$$\vec{S}_l^{(t)} = \sum_k U_{lk} \cdot \vec{s}_{kl} \quad (6)$$

donde  $R_k$  es la  $k$ -ésima coordenada interna,  $\rho_t$  es el vector desplazamiento del átomo  $t$ , los  $U_{lk}$  son los elementos de la matriz  $U$ ; el subíndice  $l$  se refiere al número de orden de las coordenadas de simetría y el punto en la última expresión de (5)

indica producto escalar. Los vectores  $\vec{s}_{kl}$  pueden hallarse fácilmente por expresiones generales dadas por Wilson, y a partir de los mismos, mediante la (6), se obtienen los vectores  $\vec{S}_l^{(t)}$ . Wilson demuestra que con estos vectores pueden calcularse directamente los elementos de la matriz  $G$ , aplicando la fórmula:

$$G_{kl} = \frac{1}{d} \sum_p \mu_p g_p \sum_a^d \vec{S}_{la}^{(t)} \cdot \vec{S}_{ka}^{(t)} \quad (7)$$

donde  $d$  es la degeneración de las coordenadas  $R_l$ ,  $\mu_p$  es la inversa de la masa de los átomos del conjunto de átomos equivalentes  $p$ ,  $g_p$  el número de átomos en ese conjunto,  $t$  es un átomo arbitrariamente elegido del mismo conjunto y  $a$  indica a qué parte de la representación degenerada se refiere la coorde-

nada  $R_{i\alpha}$  (hay una, dos o tres  $R_i$ , según que pertenezcan a una representación no degenerada, doblemente, o triplemente degenerada).

En este trabajo se calcularon los elementos de la matriz  $G$  por los dos caminos indicados: 1) determinando las expresiones de las coordenadas internas en función de coordenadas cartesianas (\*) (fórmula 2), y aplicando luego la (3) y la (4); 2) calculando los vectores  $\vec{s}_{ki}$  y  $\vec{S}_i^{(i)}$ , y aplicando la fórmula (7). Ambos procedimientos dieron resultados concordantes, corroborando así la corrección de los cálculos. Las submatrices obtenidas se escriben a continuación.

$$G_{A1g} = G_{Eg} = \begin{pmatrix} \mu_X & -\mu_X \\ -\mu_X & \mu_X + \mu_Y \end{pmatrix}$$

$$G_{T1g} = \frac{1}{R_1^2} (\mu_X + \mu_Y)$$

$$G_{T1a} = \begin{pmatrix} \frac{1}{R_1^2} (8\mu_M + 2\mu_X) & -\frac{4\sqrt{2}}{R_1^2} \mu_M - \frac{\sqrt{2}}{R_1 R_1} \mu_X & -\frac{4}{R_1} \mu_M & 0 \\ -\frac{4\sqrt{2}}{R_1^2} \mu_M - \frac{\sqrt{2}}{R_1 R_1} \mu_X & \frac{4}{R_1^2} \mu_M + \frac{1}{R_1^2} (\mu_X + \mu_Y) & \frac{2\sqrt{2}}{R_1} \mu_M & 0 \\ -\frac{4}{R_1} \mu_M & \frac{2\sqrt{2}}{R_1} \mu_M & 2\mu_M + \mu_X & -\mu_X \\ 0 & 0 & -\mu_X & \mu_X + \mu_Y \end{pmatrix}$$

$$G_{T2g} = \begin{pmatrix} \frac{4}{R_1^2} \mu_X & -\frac{2}{R_1 R_1} \mu_X \\ -\frac{2}{R_1 R_1} \mu_X & \frac{1}{R_1^2} (\mu_X + \mu_Y) \end{pmatrix}$$

(\*) Resulta cómodo elegir para cada átomo el origen de coordenadas en el mismo átomo, y orientarlas en forma análoga; p. ej., con el eje  $z$  en dirección radial, y los ejes  $x$  e  $y$  en las direcciones de los ángulos  $\beta$  y  $\gamma$ .

$$G_{T_{2u}} = \begin{pmatrix} \frac{2}{R_1^2} \mu_X & -\frac{\sqrt{2}}{R_1 R_2} \mu_X \\ -\frac{\sqrt{2}}{R_1 R_2} \mu_X & \frac{1}{R_1^2} (\mu_X + \mu_Y) \end{pmatrix}$$

*Aplicación a datos numéricos*

La ecuación secular, que puede ser escrita

$$|GF - E\lambda| = 0$$

( $E$ : matriz unidad;  $\lambda = 4\pi^2 c^2 \nu^2$ , donde las  $c^2 \nu^2$  son las frecuencias normales de vibración y  $c = 2,9978 \cdot 10^{10}$  cm/s es la velocidad de la luz), queda reducida por el tratamiento anterior a una serie de ecuaciones

$$|G_{r_i} F_{r_i} - E\lambda| = 0 \quad (8)$$

correspondientes a las distintas representaciones irreducibles  $r_i$  del grupo. Analizaremos ahora su aplicación a los datos experimentales de espectros Raman. Tomaremos para ello los resultados y las asignaciones de Mathieu (2). Dejando de lado los espectros de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\equiv}$  y  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\equiv}$ , en los cuales sólo se obtuvieron 2 y 1 rayas, respectivamente, los resultados de Mathieu se resumen en el siguiente cuadro:

Compuesto	$A_{1g}$		$E_g$		$T_{2g}$	
	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda \cdot 10^{-20}$ ( $\text{s}^{-2}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda \cdot 10^{-20}$ ( $\text{s}^{-2}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda \cdot 10^{-20}$ ( $\text{s}^{-2}$ )
$\text{Co}(\text{CN})_6\text{K}_3$	406	0,0585	—	—	98	0,00341
	2149	1,638	2137	1,620	—	—
$\text{Rh}(\text{CN})_6\text{K}_3$	445	0,0703	435	0,0671	94	0,00313
	2166	1,664	2147	1,635	—	—
$\text{Ir}(\text{CN})_6\text{K}_3$	463	0,0761	450	0,0718	95	0,00320
	2167	1,666	2143	1,629	—	—

De las 6 frecuencias distintas activas en Raman, se han observado 5 para los compuestos de Rh e Ir, y 4 para el Co. Si nos referimos a los modos simétricos de vibración (ver tabla de coordenadas de simetría), vemos que la pequeña frecuencia  $T_{ig}$  corresponde a deformaciones angulares, mientras que las otras rayas corresponden a modificaciones de las longitudes de unión  $M-C$  y  $C-N$ ; como lo observa Mathieu, las pequeñas diferencias entre las frecuencias  $A_{1g}$  y las  $E_g$  se deben al acoplamiento de los distintos grupos coordinados en el ion complejo, pues los modos de vibración correspondientes se relacionan por simples diferencias de fase en el movimiento de estos grupos y por el número de grupos que se mueven.

Las ecuaciones (8) resultan, para las representaciones  $A_{1g}$  y  $E_g$  (reemplazando las letras  $X$  e  $Y$  por los símbolos  $C$  y  $N$ , respectivamente):

$$A_{1g}: \lambda^2 - \lambda [(f_R + 5f_{RR} - 2f_{RR_1}) \mu_C + f_{R_1}(\mu_C + \mu_N)] + \\ + [(f_R + 5f_{RR}) f_{R_1} - f_{RR_1}^2] \cdot \mu_C \mu_N = 0 \quad (9)$$

$$E_g: \lambda^2 - \lambda [(f_R - f_{RR} - 2f_{RR_1}) \cdot \mu_C + f_{R_1}(\mu_C + \mu_N)] + \\ + [(f_R - f_{RR}) f_{R_1} - f_{RR_1}^2] \cdot \mu_C \mu_N = 0 \quad (9')$$

Dado que se conocen las raíces  $\lambda$ , y se buscan las constantes de fuerza  $f$ , conviene plantear, para cada una de las anteriores, las relaciones

$$\begin{cases} \lambda_1 + \lambda_2 = -p \\ \lambda_1 \lambda_2 = q \end{cases} \quad (10)$$

siendo  $p$  el coeficiente de  $\lambda$  en las mismas, y  $q$  el término independiente. Como para los compuestos de Rh e Ir se conocen las 4 frecuencias, se podría en principio plantear los dos pares de ecuaciones (10) y deducir los valores de las 4 constantes  $f_R$ ,  $f_{R_1}$ ,  $f_{RR}$  y  $f_{RR_1}$ . El procedimiento conduce sin embargo a valores inaceptables de  $f_{R_1}$ , lo cual es inmediatamente explicable si se atribuye a las medidas de longitudes de onda un error del orden del Angström. Se ensayó un cálculo por aproximacio-

nes sucesivas, pero no se obtuvo convergencia. La proximidad de los pares de líneas observados no permiten, pues, deducir valores para las constantes de interacción  $f_{RR}$  y  $f_{RR_1}$ . Despreciando entonces  $f_{RR_1}$ , las (9) y (9') quedan ambas:

$$\lambda^2 - \lambda [f' \cdot \mu_C + f_{R_1}(\mu_C + \mu_N)] + f' f_{R_1} \cdot \mu_C \mu_N = 0$$

donde  $f'$  es  $f_R + 5f_{RR}$  para  $A_{1g}$  y  $f_R - f_{RR}$  para  $E_g$ . Para los compuestos del Rh y del Ir, del par de valores de  $f'$  se puede estimar el valor de  $f_{RR}$ ; con éste se puede aún corregir  $f'$  para obtener  $f_R$ , pero hay que tener presente que  $f_R$  y  $f_{R_1}$  estarían sujetos a una corrección más importante si se pudiera calcular  $f_{RR_1}$ , que es presumiblemente mayor que  $f_{RR}$ .

En el cuadro siguiente se consignan los valores obtenidos de  $f'$  (o sea  $f_R$ , si se pone  $f_{RR} = 0$ ),  $f_{R_1}$ , el valor estimado de  $f_{RR}$ , y  $f_R$  corregido por este último. Todos los valores están dados en  $10^5$  dyn/cm.

Compuesto	Datos	$f'$	$f_{R_1}$	$f_{RR}$	$f_R$
Co(CN) <sub>6</sub> ≡	$A_{1g}$	2,65	16,79	---	---
Rh(CN) <sub>6</sub> ≡	$A_{1g}$	3,21	16,90	0,025	3,09
	$E_g$	3,06	16,63		
Ir(CN) <sub>6</sub> ≡	$A_{1g}$	3,49	16,82	0,033	3,33
	$E_g$	3,29	16,49		

Naturalmente, para obtener valores de las constantes de fuerza correspondientes a un esquema tan simplificado, no es necesario llevar a cabo el tratamiento completo de coordenadas de simetría (\*). Queda sin embargo, la posibilidad de disponer de las cuatro frecuencias activas en el infrarrojo  $T_{1u}$ , aún no determinadas, que corresponden a una ecuación de cuarto grado

(\*) P. ej., considerando por separado los sistemas formados por el átomo central  $M$  y cada uno de los grupos  $XY$  (véase 1, pág. 173, fórmulas II, 198/9), y considerando la masa de  $M$  como infinita, para dar cuenta de su inmovilidad, se obtienen dos relaciones equivalentes a la (11). Véase también MATHIEU, L. C.

en la que también figuran las constantes de fuerza anteriores, junto con las de deformación angular.

Para la representación  $T_{2g}$ , la ecuación (8) toma la forma:

$$\lambda^2 - \lambda [4\mu_C(f_\alpha - 2f_{\alpha\alpha}) + (\mu_C + \mu_N)f_\beta] + 4f_\beta(f_\alpha - 2f_{\alpha\alpha})\mu_C\mu_N = 0 \quad (12)$$

donde en lugar de  $f_\alpha$ ,  $f_\beta$  y  $f_{\alpha\alpha}$  se ha escrito

$$f_\alpha = \frac{f'_\alpha}{R_1^2}, \quad f_\beta = \frac{f'_\beta}{R_1^2} \quad \text{y} \quad f_{\alpha\alpha} = \frac{f'_{\alpha\alpha}}{R_1^2}.$$

Simplificando la (12) con  $f_{\alpha\alpha} \cong 0$ , planteando las (10), y suponiendo que la única línea observada esté en realidad compuesta por dos líneas no separadas, es decir  $\lambda_1 \cong \lambda_2$ , se obtienen constantes  $f$  imaginarias. Se deduce en cambio, que para que estas constantes sean reales,  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  deben estar relacionadas por un factor no menor que 6,5. Pueden darse entonces dos casos: que la frecuencia observada sea la mayor, o la menor. El segundo caso parece poco probable, por no haberse observado ninguna otra línea en el espectro. En el primer caso, la frecuencia no observada sería tan pequeña ( $\nu \leq 38 \text{ cm}^{-1}$ ) que quedaría seguramente confundida con la línea excitadora; si el factor  $\lambda_1/\lambda_2$  no pasara de 50 y suponiendo  $f_\beta \leq f_\alpha$ ,  $f_\alpha$  estaría próxima a  $0,014 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$  y  $f_\beta$  sería del orden de los milésimos de  $10^5 \text{ dyn/cm}$ . Como para las constantes de fuerza consideradas antes, se puede esperar que la determinación de las frecuencias activas en el infrarrojo complementen los datos de frecuencias Raman, a los fines de calcular los valores de las constantes de fuerza.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) G. HERZBERG. *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, 1945.
- (2) J. P. MATHIEU. *J. Chimie Physique* 36, 271 y 308 (1939).
- (3) J. E. ROSENTHAL y G. M. MURPHY. *Rev. Mod. Phys.* 8, 317 (1936); A. G. MEISTER y F. F. CLEVELAND, *Amer. J. Phys.* 11, 239 (1943) y 14, 13 (1946).
- (4) H. MARGENAU y G. M. MURPHY. *The Mathematics of Physics and Chemistry*. 1943.
- (5) J. R. NIELSEN y L. H. BERRYMAN, *J. Chem. Phys.* 17, 659 (1949).
- (6) E. B. WILSON, *J. Chem. Phys.* 7, 1047 (1939) y 9, 76 (1941).

# TRANSFORMACION DE CONFIGURACIONES Y FLUCTUACIONES DE CAMPOS CUANTICOS ESTACIONARIOS

por JOSÉ A. BALSEIRO

Instituto de Física.—La Plata

(Recibido el 9 Mayo 1950)

**SUMMARY.** In a previous paper, quoted below, we have dealt with the problem of the transformation of configurations of the radiation field. The generalization for quantum fields satisfying Bose-Einstein statistics is immediately obtained. For quantum fields satisfying Fermi-Dirac statistics a particular representation of the wave functions is chosen, which permits, in a simple way, to find the particle distribution. The problem arises if we deal with the passage of a particle field through a physical apparatus without absorption and in the case that the field can be considered stationary. The description of the field requires a particle distribution to be given over the states of an orthogonal system of vibration satisfying the field equations, and after the fields passage through the apparatus, it will be, in general, convenient to describe the field in terms of another orthogonal system, for which the particle distribution remains to be determined. The problem is of interest in particular with respect to the fluctuation phenomena, for which we obtain expressions which resemble those of fields in thermodynamic equilibrium, for they contain a term that gives the classical fluctuations of particles and further, other terms, which must be attributed to interferences.

§ 1. - *Introducción.* Trataremos el problema de obtener una descripción completa de campos estacionarios de partículas en el caso en que, estando dada una configuración de campo referida a los estados de un sistema ortonormal de soluciones de las ecuaciones de campo, se adopta para la descripción del mismo otro sistema ortonormal de soluciones.

El problema se origina al considerar el pasaje de un campo de partículas por un dispositivo, idealmente supuesto sin absorción, y en el caso en que el campo puede ser considerado estacionario (por ej. radiación que atraviesa un sistema óptico, partículas cargadas en un sistema de campos electro-magnetostático, espectrógrafo de masa, etc). El campo descrito inicialmente mediante un sistema de soluciones  $f_r$  será conveniente, después de atravesar el dispositivo, describirlo mediante otro

sistema de soluciones  $F_s$ , respecto de cuyos estados se trata de determinar la distribución de partículas. Es también el caso en que, por la naturaleza del problema o por las condiciones de contorno, el campo se describe mediante cierto sistema de soluciones de las ecuaciones de campo y por las condiciones de observación es necesario adoptar una representación mediante otro sistema de soluciones de estas ecuaciones. Tal por ej. el campo descrito mediante ondas esféricas observado dentro de ángulos sólidos pequeños (ondas planas).

Si bien las condiciones impuestas (campos estacionarios y conservación del número total de partículas asociadas al campo), restringen considerablemente la generalidad del problema, éste es, sin embargo, de interés en lo concerniente a una mejor comprensión del mecanismo de los campos cuánticos y, en particular, en lo referente a los fenómenos de fluctuaciones que aparecen y que, en condiciones adecuadas, podrían permitir verificaciones experimentales.

En un trabajo previo<sup>(1)</sup> hemos tratado la transformación de configuraciones del campo de radiación, determinándose la distribución de fotones sobre los estados del segundo sistema de soluciones de las ecuaciones de campo. La correspondiente generalización para campos cualesquiera de estadística Bose-Einstein ( $B-E$ ) es inmediata, pues el tipo de estas transformaciones depende solamente de las relaciones de conmutación de los operadores de amplitud.

Tratándose de campos de partículas de estadística Fermi-Dirac una representación adecuada de las autofunciones del hamiltoniano permite, en forma simple resolver el mismo problema para esta clase de campos.

Sea  $\Phi$  el operador de campo expresado mediante un sistema de soluciones  $f_r$  de las ecuaciones de campo:

$$\Phi = \sum_r a_r f_r + a_r^+ f_r^+ \quad (1.1)$$

siendo  $a_r$  y  $a_r^+$  los operadores de amplitud que involucran los factores periódicos  $\exp\left(\frac{2\pi i}{h} E_r t\right)$  y  $\exp\left(-\frac{2\pi i}{h} E_r t\right)$ , respec-

<sup>(1)</sup> J. A. BALSEIRO, *Revista de la Unión Mat. Arg.*, vol. XIV, pág. 64, 1949.

tivamente, llamando  $E_r$  a la energía de la partícula asociada al estado  $r$ . Consideramos, por otra parte, a  $\Phi$  expresada mediante otro sistema de soluciones  $F_s$  de las mismas ecuaciones de campo,

$$\Phi = \sum_s b_s F_s + b_s^+ F_s^* \quad (1.2)$$

siendo  $b_s$  y  $b_s^+$  los operadores de amplitud referidos al nuevo sistema de soluciones, vinculadas con las anteriores mediante la transformación unitaria

$$f_r = \sum_s C_{rs} F_s \quad (1.3)$$

transformación, ésta, que establece entre los operadores de amplitud las relaciones de transformación

$$a_r = \sum_s C_{rs}^* b_s \quad (1.4)$$

$$b_s = \sum_r C_{rs} a_r \quad (1.4')$$

Si se da una distribución de partículas sobre los estados del sistema de soluciones  $f_r$  expresada mediante la autofunción  $\gamma(n_1 n_2 \dots)$  del hamiltoniano del campo referido a este sistema, el problema de determinar la distribución de partículas sobre los estados del sistema  $F_s$ , se resuelve encontrando la autofunción transformada de  $\gamma(n_1 n_2 \dots)$  expresable mediante la combinación lineal

$$\sum_m d(n_1 n_2 \dots / m_1 m_2 \dots) E(m_1 m_2 \dots) \quad (\sum n_r = \sum m_s = N)$$

en donde  $E(m_1 m_2 \dots)$  se refieren a cada una de las configuraciones de campo referidas al sistema  $F_s$ . La probabilidad de la configuración a la cual se refiere esta autofunción queda dada por  $W(n_1 n_2 \dots / m_1 m_2 \dots) = d^*(n_1 n_2 \dots / m_1 m_2 \dots) d(n_1 n_2 \dots / m_1 m_2 \dots)$ .

El valor medio del número de partículas asociadas al estado  $t$ , perteneciente al sistema de soluciones  $F_s$ , se define:

$$\bar{m}(n_1 n_2 \dots / t) = \sum_m m_t W(n_1 n_2 \dots / m_1 m_2 \dots m_t \dots) \quad (1.5)$$

entendiéndose que la suma sobre  $m$  debe efectuarse sobre todos los valores de  $m$  compatibles con  $\sum_s m_s = \sum_r n_r = N$ .

La dispersión media respecto del valor medio o fluctuación, queda dada por

$$\sigma^2(n_1 n_2 \dots / t) = \overline{m^2}(n_1 n_2 \dots / t) - [\overline{m}(n_1 n_2 \dots / t)]^2 \quad (1.6)$$

siendo

$$\overline{m^2}(n_1 n_2 \dots / t) = \sum_m m_l^2 W(n_1 n_2 \dots / m_1 m_2 \dots m_l \dots) \quad (1.7)$$

Se encuentra para estas fluctuaciones expresiones que contienen términos que dan las fluctuaciones clásicas de partículas y términos atribuibles a interferencias propias de una y otra de las estadísticas cuánticas, en forma que recuerdan las expresiones correspondientes a fluctuaciones de campos cuánticos en equilibrio termodinámico. En el caso de estadística  $B-E$  cuando el número de partículas asociadas a cada estado del campo es suficientemente grande las fluctuaciones de partículas desaparecen quedando únicamente las debidas a interferencias.

### I. - Fluctuaciones clásicas

§ 2. - *Fluctuaciones de partículas.* Consideraremos respecto de las fluctuaciones de partículas clásicas, un ejemplo que nos servirá como punto de comparación referente a los resultados que enunciaremos más adelante y que, por otra parte, no está desarrollado, con la generalidad que lo necesitamos, en los tratados de estadística<sup>(2)</sup>.

Sean  $N$  cajas que contienen esferas:  $n_1$  la primera,  $n_2$  la segunda ...  $n_N$  la  $N$ ma. Estas esferas pueden caer al azar en  $M$  celdas de distintas dimensiones y disposición. Sean  $P_{11}, P_{12} \dots P_{1M}$ , las probabilidades que una esfera de la caja 1 caiga en las celdas 1, 2, ...  $M$ ma.  $P_{21}, P_{22} \dots P_{2M}$ , las probabilidades correspondientes a una esfera proveniente de la caja 2, etc. De esta

<sup>(2)</sup> Ver p. e. R. B. LINDSAY, *Introduction to physical statistics*, Cap. VII, § 3, (John Wiley & Sons, New York, 1941).

manera definimos las  $N \times M$  probabilidades elementales  $P_{ji}$ . Si introducimos el polinomio

$$Z_j = \sum_{i=1}^M P_{ji} y_i$$

se demuestra que en el desarrollo:

$$\begin{aligned} Z_1^{n_1} Z_2^{n_2} \dots Z_N^{n_N} &= \\ &= \sum_{m_1 m_2 \dots} w(n_1 n_2 \dots / m_1 m_2 \dots) y_1^{m_1} y_2^{m_2} \dots y_M^{m_M} (\sum n_i = \sum m_i) \end{aligned}$$

los coeficientes  $w(n_1 n_2 \dots / m_1 m_2 \dots)$  dan la probabilidad que  $m_1, m_2, \dots, m_M$  esferas caigan, respectivamente, en las celdas 1, 2, ... M.

Observando que  $Z_j = 1$  para  $y_1 = y_2 = \dots = y_M = 1$ , calculamos el valor medio del número de esferas que caen en la celda  $t$  de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \bar{m}(n_1 n_2 \dots / t) &= \sum_m m_t w(n_1 n_2 \dots / m_1 m_2 \dots) = \\ &= \left[ \frac{\partial}{\partial y_t} (Z_1^{n_1} Z_2^{n_2} \dots Z_N^{n_N}) \right]_{y_1=y_2=\dots=1} = \sum_r n_r P_{rt}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Calculando el valor medio cuadrático  $\bar{m}^2(n_1 n_2 \dots / t)$  de manera análoga, mediante una segunda derivación de  $Z_1^{n_1} Z_2^{n_2} \dots Z_N^{n_N}$  obtenemos para la dispersión media cuadrática, según la definición (1.6), la expresión:

$$\sigma^2(n_1 n_2 \dots / t) = \sum_{r=1}^N n_r P_{rt} (1 - P_{rt}). \quad (2.2)$$

Cuando  $N=1$  esta expresión se reduce:

$$\sigma^2(0.0 \dots n_r 0 \dots 0 / t) = n_r P_{rt} (1 - P_{rt}). \quad (2.3)$$

§ 3. - *Fluctuaciones debidas a interferencias.* Paralelamente al ejemplo del parágrafo anterior trataremos un ejemplo en el que quedan de manifiesto las fluctuaciones clásicas, debidas a interferencias, de un campo de radiación estacionario.

Sea  $B_t$  una onda electromagnética expresada en función de ciertas soluciones particulares  $A_r$  de las ecuaciones de Maxwell:

$$B_t = \sum_r C_{rt} A_r = \sum_r \alpha_{rt} e^{i\varphi_{rt}} A_r$$

donde hemos expresado explícitamente las fases relativas:

$$C_{rt} = \alpha_{rt} e^{i\varphi_{rt}} \quad |C_{rb}| = \alpha_{rt}$$

La intensidad  $I_t$  de la radiación es proporcional al cuadrado del módulo de  $B_t$ :

$$I_t \sim |B_t|^2 = \sum_r \alpha_{rt}^2 |A_r|^2 + \sum_{r \neq r'} \alpha_{rt} \alpha_{r't} e^{i(\varphi_{rt} - \varphi_{r't})} A_r^* A_{r'}$$

El valor medio de la intensidad se obtiene promediando sobre todas las fases relativas

$$\bar{I}_t \sim \sum_r \alpha_{rt}^2 |A_r|^2 = \sum_r |C_{rt}|^2 |A_r|^2 \quad (3.1)$$

De la misma manera obtenemos la intensidad media cuadrática:

$$\bar{I}_t^2 \sim \sum_r \alpha_{rt}^4 |A_r|^4 + 2 \sum_{r \neq r'} |C_{rt}|^2 |C_{r't}|^2 |A_r|^2 |A_{r'}|^2$$

con lo cual calculamos la dispersión media cuadrática:

$$\sigma_t^2 = \bar{I}_t^2 - (\bar{I}_t)^2 \sim \sum_{r \neq r'} |C_{rt}|^2 |C_{r't}|^2 |A_r|^2 |A_{r'}|^2 \quad (3.2)$$

Teniendo presente que  $|A_r|^2$  es proporcional al número  $n_r$  de fotones asociados al estado  $r$  podemos expresar la (3.1) y (3.2) en la forma:

$$\bar{I}_t \sim \sum_r \dot{n}_r |C_{rt}|^2 \quad (3.1')$$

$$\sigma_t^2 \sim \sum_{r \neq r'} n_r n_{r'} |C_{rt}|^2 |C_{r't}|^2 \quad (3.2')$$

II. - Campos de estadística Bose-Einstein

§ 4. - Probabilidad de una configuración de campo. Se demuestra que las autofunciones del hamiltoniano de campos de estadística B-E  $\gamma(n_1 n_2 \dots)$ , admiten la representación<sup>(3)</sup>

$$\gamma(n_1 n_2 \dots) = \frac{\mathfrak{z}_1^{n_1}}{\sqrt{n_1!}} \frac{\mathfrak{z}_2^{n_2}}{\sqrt{n_2!}} \dots$$

siendo  $\mathfrak{z}_r = -i a_r$ .

Mediante esta representación, la transformación de las autofunciones a las correspondientes autofunciones referidas al sistema de soluciones  $F_s$  se reduce a una transformación de coordenadas dada por la transformación ortogonal (1.4), de modo que:

$$\begin{aligned} \gamma(n_1 n_2 \dots) &= \frac{\mathfrak{z}_1^{n_1}}{\sqrt{n_1!}} \frac{\mathfrak{z}_2^{n_2}}{\sqrt{n_2!}} \dots = \sum_{m_1 m_2 \dots} \delta(n_1 n_2 \dots / m_1 m_2 \dots) \frac{Z_1^{m_1}}{\sqrt{m_1!}} \frac{Z_2^{m_2}}{\sqrt{m_2!}} \\ &\dots = \sum_{m_1 m_2 \dots} \delta(n_1 n_2 \dots / m_1 m_2 \dots) F(m_1 m_2 \dots). \end{aligned} \quad (4.1)$$

Formando el desarrollo de  $\frac{Z_1^{m_1}}{\sqrt{m_1!}} \frac{Z_2^{m_2}}{\sqrt{m_2!}} \dots$  en función de  $\frac{\mathfrak{z}_1^{n_1}}{\sqrt{n_1!}} \frac{\mathfrak{z}_2^{n_2}}{\sqrt{n_2!}} \dots$  mediante la (1.4') se demuestra que

$$\delta^*(n_1 n_2 \dots / m_1 m_2 \dots) = \delta(m_1 m_2 \dots / n_1 n_2 \dots) \quad (4.2)$$

y, además, que estos coeficientes cumplen la propiedad

$$\sum_{m_1 m_2 \dots} \delta^*(n_1 n_2 \dots n_r \dots / m_1 m_2 \dots) \delta(n_1 n_2 \dots n'_r \dots / m_1 m_2 \dots) = \delta_{n_r n'_r} \quad (4.3)$$

En esta forma la probabilidad de la configuración de cam-

<sup>(3)</sup> Loc. cit. § 1.

po referida al sistema de soluciones  $F_s$  a la cual corresponde  $E(m_1 m_2 \dots)$  queda determinada por

$$W(n_1 n_2 \dots / m_1 m_2 \dots) = \delta^*(n_1 n_2 \dots / m_1 m_2 \dots) \delta(n_1 n_2 \dots / m_1 m_2 \dots). \quad (4.4)$$

En el caso de una sola partícula presente en la representación original del sistema  $f_r$ , en el estado  $r$  observable en el sistema  $F_s$  en el estado  $t$  está dado por  $C_{rt}^* C_{rt}$ . Las probabilidades elementales de los estados del segundo sistema referidos a los estados del primero están dado, pues, por

$$P_{rt} = C_{rt}^* C_{rt} = |C_{rt}|^2. \quad (4.5)$$

§ 5. - *Valores medios y fluctuaciones.* Teniendo en cuenta la definición general del valor medio (1.5), la expresión (4.4) se demuestra (Apén. § 1) que el valor medio del número de partículas asociadas al estado  $t$  (perteneciente al sistema  $F_s$ ) está dada por:

$$\bar{m}(n_1 n_2 \dots / t) = \sum_r n_r |C_{rt}|^2. \quad (5.1)$$

Análogamente, el correspondiente valor medio cuadrático:

$$\bar{m}^2(n_1 n_2 \dots / t) = \sum_r (n_r |C_{rt}|^2)^2 + \sum_r n_r |C_{rt}|^2 \sum_{r' \neq r} (n_{r'} + 1) |C_{r't}|^2$$

con lo cual encontramos según la definición (1.6), para la desviación media la expresión:

$$\sigma^2(n_1 n_2 \dots / t) = \sum_r n_r |C_{rt}|^2 (1 - |C_{rt}|^2) + \sum_{r \neq r'} n_r n_{r'} |C_{rt}|^2 |C_{r't}|^2. \quad (5.2)$$

Teniendo en cuenta la notación y el significado de (4.5) podemos expresar a la (5.1) y (5.2) en la forma:

$$\bar{m}(n_1 n_2 \dots / t) = \sum_r n_r P_{rt} \quad (5.1')$$

$$\sigma^2(n_1 n_2 \dots / t) = \sum_r n_r P_{rt} (1 - P_{rt}) + \sum_{r \neq r'} n_r n_{r'} P_{rt} P_{r't}. \quad (5.2')$$

En el caso en que en la representación original solamente el estado  $r$  está ocupado por  $n_r$  partículas la (5.2') se reduce a

$$\sigma^2(0,0 \dots n_r \dots 0/t) = n_r P_{rt}(1 - P_{rt}). \quad (5.3)$$

Además, la fluctuación dada por la (5.2) puede, también expresarse en la forma:

$$\sigma^2(n_1 n_2 \dots /t) = \overline{m}(n_1 n_2 \dots /t) + [\overline{m}(n_1 n_2 \dots /t)]^2 - \sum_r n_r (n_r + 1) (C_{rt}^* C_{rt})^2$$

que nos permite, formando la dispersión relativa:

$$\left[ \frac{\sigma(n_1 n_2 \dots /t)}{\overline{m}(n_1 n_2 \dots /t)} \right]^2 = \frac{1}{\overline{m}(n_1 n_2 \dots /t)} + 1 - \frac{1}{[\overline{m}(n_1 n_2 \dots /t)]^2} \sum_r n_r (n_r + 1) (C_{rt}^* C_{rt})^2$$

discutir el caso en que, en la representación original, los estados están ocupados por un gran número de partículas de modo que  $n_r \gg 1$ . En efecto, en tal caso el primer término se anula de modo que podemos dar para las fluctuaciones el valor asintótico:

$$\sigma^2(n_1 n_2 \dots /t) \simeq \sum_{r \neq r'} n_r n_{r'} |C_{rt}|^2 |C_{r't}|^2. \quad (5.4)$$

### III. - Campos de estadística Fermi-Dirac

§ 6. - Probabilidad de una configuración de campo. Para los campos de estadística  $F-D$  es posible escoger una representación de las autofunciones del hamiltoniano en la cual los operadores de amplitud  $a_{r_1}, a_{r_2} \dots$  considerados como variables no conmutables, describen los estados  $r_1, r_2 \dots$  ocupados por una partícula y  $a_{r_1}^*, a_{r_2}^* \dots$  los mismos estados vacíos. En esta representación las autofunciones  $\psi_{r_1}(q_1) \psi_{r_2}(q_2) \dots$  expresadas en función de las coordenadas de partículas se transforman en (Apén. § 2):

$$\gamma(r_1 r_2 \dots r_N) = a_{r_1} a_{r_2} \dots a_{r_N} \quad (6.1)$$

donde es necesario tener en cuenta que las variables  $a_r$  anti-conmutan entre sí. Por ello convendremos en ordenar los factores en forma que los índices formen una sucesión creciente. Por otra parte, el principio de exclusión expresado  $a_r a_r = 0$ , implica que cada una de las configuraciones de campo representada por  $\gamma(r_1 r_2 \dots)$  no contiene dos índices iguales.

Las autofunciones  $\gamma(r_1 r_2 \dots)$  referidas a los estados del sistema de soluciones  $f_r$  de las ecuaciones de campo se transforman, mediante (1.4) en:

$$\begin{aligned} \gamma(r_1 r_2 \dots r_N) &= a_{r_1} a_{r_2} \dots a_{r_N} = \sum_{s_1 < s_2 \dots} \Delta(r_1 r_2 \dots / s_1 s_2 \dots) b_{s_1} b_{s_2} \dots b_{s_N} = \\ &= \sum_{s_1 < s_2 \dots} \Delta(r_1 r_2 \dots / s_1 s_2 \dots) E(s_1 s_2 \dots s_N), \quad (6.2) \end{aligned}$$

en donde  $E(s_1 s_2 \dots s_N)$  corresponde a cada uno de los estados individuales del sistema de soluciones  $F_s$ .

Los coeficientes  $\Delta(r_1 r_2 \dots r_N / s_1 s_2 \dots s_N)$  resulten ser los determinantes menores del determinante unitario  $\|C_{rs}^*\| = 1$  y de orden igual al número  $N$  de estados ocupados.

Formando  $b_{s_1} b_{s_2} \dots b_{s_N}$  mediante (1.4') se encuentra que

$$\Delta^*(r_1 r_2 \dots / s_1 s_2 \dots) = \Delta(s_1 s_2 \dots / r_1 r_2 \dots)$$

y, además, se demuestra (Apén. § 3) que estos coeficientes cumplen la propiedad (4)

$$\sum_{s_1 < s_2 \dots} \Delta^*(r_1 r_2 \dots r_p \dots r_N / s_1 s_2 \dots s_N) \Delta(r_1 r_2 \dots r_{p'} \dots r_N / s_1 s_2 \dots s_N) = \delta_{pp'}. \quad (6.3)$$

La probabilidad de la configuración de campo a la cual se refiere  $E(s_1 s_2 \dots s_N)$  queda determinada por:

$$W(r_1 r_2 \dots r_N / s_1 s_2 \dots s_N) = \Delta^*(r_1 r_2 \dots r_N / s_1 s_2 \dots s_N) \Delta(r_1 r_2 \dots r_N / s_1 s_2 \dots s_N). \quad (6.4)$$

(4) La propiedad de estos determinantes menores de un determinante ortogonal

$$\sum \Delta(r_1 r_2 \dots r_N / s_1 s_2 \dots s_N) \Delta(r_1 r_2 \dots / s_1 s_2 \dots s_N) = 1$$

como caso particular del nuestro, ha sido demostrado por N. TRUDI. Ver T. MUIR, *The theory of determinants in the historical order of development*, pág. 286, T. III (Mac Millan, 1920).

En el caso en que una sola partícula está presente en el campo, en el estado original  $r$ , la probabilidad de observarla en el estado  $t$  se reduce, como en el caso de estadística  $B-E$  a  $C_{rt}^* C_{rt}$ . La (4.5) es, pues, válida para ambas estadísticas.

§ 7. - *Valores medios y fluctuaciones.* El valor medio del número de partículas observables en el estado  $t$ , dados originalmente los estados ocupados  $r_1, r_2, \dots, r_N$  está dado por:

$$\bar{m}(r_1 r_2 \dots r_N / t) = \sum_m m_t W(r_1 r_2 \dots r_N / s_1 s_2 \dots s_t \dots s_N)$$

donde es necesario tener en cuenta que  $m_t$  admite solamente los valores 0 o 1 y que la suma sobre  $m$  está extendida sobre todos los valores compatibles con  $\sum m_t = N$ , número total de partículas presentes en el campo.

Usando de la propiedad (6.3) se muestra que

$$\bar{m}(r_1 r_2 \dots r_N / t) = |C_{r_1 t}|^2 + |C_{r_2 t}|^2 + \dots + |C_{r_N t}|^2 = \sum_r n_r |C_{rt}|^2 \quad (7.2)$$

debiéndose notar que  $n_r = 1$  para los estados correspondientes al sistema  $f_r$  ocupados, y  $n_r = 0$  para los vacíos.

Teniendo en cuenta los valores posibles de  $m_t$  se ve en forma inmediata que:

$$\bar{m}^2(r_1 r_2 \dots / t) = \sum_m m_t^2 W(r_1 r_2 \dots r_N / s_1 s_2 \dots s_t \dots s_N) = \bar{m}(r_1 r_2 \dots / s_1 s_2 \dots) \quad (7.3)$$

con lo cual obtenemos para la dispersión la expresión:

$$\sigma^2(r_1 r_2 \dots / t) = \sum_r n_r |C_{rt}|^2 (1 - |C_{rt}|^2) - \sum_{r \neq r'} n_r n_{r'} |C_{rt}|^2 |C_{r't}|^2 \quad (7.4)$$

$r, r' = r_1 r_2 \dots$

o bien, según la (4.5),

$$\sigma^2(r_1 r_2 \dots / t) = \sum_r n_r P_{rt} (1 - P_{rt}) - \sum_{r \neq r'} n_r n_{r'} P_{rt} P_{r't} \quad (7.4')$$

En el caso en que todos los estados  $r$  están ocupados de (7.2) y (7.3) se sigue que  $\bar{m}_t = 1, \sigma_t^2 = 0$ . Las fluctuaciones correspondientes a cualquier estado  $t$ , como es de esperar, se anulan.

#### IV. - *Discusión*

Teniendo presente (5.1') y (7.2) podemos dar para el valor medio del número de partículas observables en el estado  $t$ , para campos de una u otra estadística la expresión

$$\bar{m}_t = \sum_r n_r P_{rt} \quad (\text{IV. 1})$$

y según (5.2') y (7.4') para las fluctuaciones:

$$\sigma_t^2 = \sum_r n_r P_{rt} (1 - P_{rt}) \pm \sum_{r \neq r'} n_r n_{r'} P_{rt} P_{r't} \quad (\text{IV. 2})$$

donde debe tenerse en cuenta que  $n_r, n_{r'}$  toman para los campos de estadística  $F-D$  los valores 0 o 1, y que el signo  $+$  de  $\sigma_t^2$  corresponde a la estadística  $B-E$  y el  $-$  a la de  $F-D$ .

Según hemos visto (final de §§ 4 y 6)  $P_{rt}$  define la probabilidad elemental del estado  $t$  respecto del estado  $r$ . Esto nos permite afirmar que el primer grupo de términos de  $\sigma_t^2$  corresponde a fluctuaciones de partículas clásicas, según se muestra en el § 2.

El segundo grupo de términos de  $\sigma_t^2$  debe ser atribuido a fluctuaciones provenientes de interferencias. En un instante dado, concurren al estado  $t$  partículas provenientes de distintos estados originales. En condiciones adecuadas, las ondas asociadas a estas partículas pueden interferir dando origen a las fluctuaciones mencionadas. Se ve que es así, pues en el caso que en el campo se hallen presente sólo  $n_r$  partículas en el estado original  $r$ , las fluctuaciones debidas a interferencias desaparecen, quedando solamente las correspondientes a partículas, como lo indican (5.3) y (7.4'), comparadas con (2.3). En este caso, las fluctuaciones son las que corresponden a las del número de moléculas en subvolúmenes de un volumen de gas ideal.

Rutherford determinó experimentalmente las fluctuaciones de la desintegración  $\alpha$ . Usando el método de los centelleos con-

taba el número de impactos de partículas  $\alpha$  (estadística  $B-E$ ) producidas dentro de un pequeño ángulo sólido, durante cierto intervalo de tiempo, dividido en subintervalos. Observando el número de centelleos en cada uno de estos subintervalos, se determina experimentalmente las fluctuaciones referidas a cada uno de éstos. Rutherford encontró que el valor así determinado, coincide, dentro de un error del 5 % con el dado por la (2.3), siendo, en este caso,  $n_r$  el número de impactos observados. Desde nuestro punto de vista, las partículas  $\alpha$  emitidas por los núcleos pueden ser descriptas mediante ondas esféricas, cada una de las cuales, en general, no contiene más de 1 partícula ( $n_r=1$ ). Para que en las fluctuaciones del número de partículas dentro de un pequeño ángulo sólido (onda plana) los términos debidos a interferencias fueran significativos, es necesario que al mismo estado del sistema en el cual se realizan las observaciones (onda correspondiente al ángulo sólido elemental) concurren simultáneamente más de una partícula, lo que en el dispositivo de Rutherford es muy poco probable<sup>(5)</sup>.

Por otra parte, como hemos visto (§ 5 (5.4) en el caso de estadística  $B-E$  las fluctuaciones de partículas desaparecen cuando el número de partículas presente en cada estado es suficientemente grande, quedando solamente las fluctuaciones debidas a interferencias, lo que es de esperar según el principio de correspondencia. Comparando la (5.4) con (3.2') y (3.2) se aprecia estas fluctuaciones corresponden a las determinadas clásicamente para un campo de ondas<sup>(6)</sup>.

En el caso de estadística  $F-D$  cuando todos los estados están ocupados las fluctuaciones desaparecen (final del § 7).

Finalmente, señalaremos la analogía existente entre los resultados obtenidos y las fluctuaciones a las cuales conducen las estadísticas cuánticas obtenidas por Einstein (estadística  $B-E$ ) y por Pauli (estadística  $F-D$ )<sup>(7)</sup>.

---

<sup>(5)</sup> Para los valores de las mediciones ver R. B. LINDSAY, *loc. cit.*, Cap. II, § 11.

<sup>(6)</sup> Un ejemplo concerniente a las fluctuaciones de fotones y la transición al límite clásico ha sido estudiado por D. CANALS FRAU, *Rev. de la Unión Mat. Argentina*. Vol. XIV, pág. 213, 1950.

<sup>(7)</sup> Ver p. e. art. de W. PAULI, *Handb. der Physik*, T. 24. 1 § 14, pág. 197, Berlín, 1933.

Se obtienen en estos casos,

$$\sigma_i^2 = \bar{m}_i \pm \frac{(\bar{m}_i)^2}{G_i}$$

siendo  $G_i$  el peso de la configuración a la cual se refiere  $\bar{m}_i$  y correspondiendo el signo + a la estadística  $B-E$ , y el - a la de  $F-D$ . Por otra parte las fluctuaciones a las cuales conduce la ley de distribución de Boltzmann están dadas por:

$$\sigma_i^2 = \bar{m}_i.$$

Es conocido el hecho que, en caso de equilibrio termodinámico, las fluctuaciones debidas a interferencias están representadas por el término  $\frac{(\bar{m}_i)^2}{G_i}$  con lo cual, la analogía con (IV.2) fluye en forma inmediata.

Deseo expresar, en forma especial, mi agradecimiento al Prof. G. Beck por las sugerencias y críticas concernientes a los temas tratados en este trabajo.

## APENDICE

§ 1. - *Demostración de (5.1) y (5.2).* Teniendo en cuenta que  $z$  y  $Z$  son variables complejas los coeficientes de (4.1) admiten la representación

$$\delta(n_1 n_2 \dots / m_1 m_2 \dots) = \frac{1}{(2\pi i)^N} \sqrt{\frac{m_1! m_2! \dots}{n_1! n_2! \dots}} \oint \dots$$

$$\oint \frac{z_1^{n_1} z_2^{n_2} \dots}{Z_1^{m_1+1} Z_2^{m_2+1} \dots} dZ_1 dZ_2 \dots \quad (\text{Ap. 1}).$$

Además, teniendo en cuenta la (4. 2)

$$\delta^*(n_1 n_2 \dots / m_1 m_2 \dots) = \frac{1}{(2\pi i)^N} \sqrt{\frac{n_1! n_2! \dots}{m_1! m_2! \dots}} \oint \dots$$

$$\oint \frac{Z_1^{m_1} Z_2^{m_2} \dots}{z_1^{n_1} z_2^{n_2} \dots} dz_1 dz_2 \dots \quad (\text{Ap. 2})$$

en dond  las integraciones están tomadas sobre el círculo unidad con centro en el origen. Mediante esta representación, de (4. 1) se sigue inmediatamente

$$\sum_{m_1 m_2 \dots} \delta^*(n_1 n_2 \dots n'_r / m_1 m_2 \dots) \delta(n_1 n_2 \dots n'_r / m_1 m_2 \dots) = \delta_{n_r n'_r} \quad (\text{Ap. 3})$$

Teniendo en cuenta la (Ap. 1):

$$m_l \delta(n_1 n_2 \dots / m_1 m_2 \dots m_l \dots) = - \frac{1}{(2\pi i)^N} \sqrt{\frac{m_1! m_2! \dots}{n_1! n_2! \dots}} \oint \dots$$

$$\oint \frac{d}{dZ_l} \left( \frac{1}{Z_l^{m_l}} \right) \frac{z_1^{n_1} z_2^{n_2} \dots}{Z_1^{m_1+1} \dots Z_{l-1}^{m_{l-1}+1} Z_{l+1}^{m_{l+1}+1} \dots} dZ_1 dZ_2 \dots$$

Integrando por partes, considerando que el integrando es una función uniforme y teniendo presente la (1. 4)

$$m_l \delta(n_1 n_2 \dots / m_1 m_2 \dots m_l \dots) =$$

$$= \sum_r n_r C_{rl}^* C_{rl} \delta(n_1 n_2 \dots n_r \dots n_r \dots / m_1 m_2 \dots) +$$

$$\sum_r n_r C_{rl}^* \sum_{r'=-r} C_{r'l} \delta(n_1 n_2 \dots n_{r-1} \dots n_{r'+1} / m_1 m_2 \dots). \quad (\text{Ap. 4})$$

Multiplicando por  $\delta(n_1 n_2 \dots n_r \dots n_s \dots / m_1 m_2 \dots)$  sumando sobre  $m$  y teniendo presente la (Ap. 3) se obtiene para el valor medio la expresión (5. 1).

Tenemos, por otra parte, que calcular:

$$m_l^2 \delta(n_1 n_2 \dots / m_1 m_2 \dots m_l \dots).$$

Repitiendo el desarrollo mediante el cual se ha obtenido (Ap. 4) llegamos:

$$\begin{aligned} & m_l^2 \delta(n_1 n_2 \dots / m_1 m_2 \dots m_l \dots) = \\ & \sum_r (n_r C_{r'l}^* C_{rl})^2 \delta(n_1 n_2 \dots n_r \dots n_{r'} \dots / m_1 m_2 \dots) + \\ & + \sum_r n_r C_{r'l}^* C_{r'} \sum_{r'=r'} (n_{r'}+1) C_{r'l}^* C_{r't} \delta(n_1 n_2 \dots n_r \dots n_{r'} \dots / m_1 m_2 \dots) + \\ & \text{términos en } \delta(n_1 n_2 \dots n_{r-2} \dots n_{r'}+2 / m_1 m_2 \dots). \end{aligned}$$

Multiplicando por  $\delta(n_1 n_2 \dots n_r \dots n_{r'} \dots / m_1 m_2 \dots)$  y sumando sobre  $m$  se obtiene

$$\sigma^2(n_1 n_2 \dots / t) = \sum_r n_r C_{r'l}^* C_{rl} \sum_{r'=r'} (n_{r'}+1) C_{r'l}^* C_{r't}.$$

Finalmente teniendo en cuenta que

$$\sum_{r'=r'} C_{r'l}^* C_{r't} = 1 - C_{r'l}^* C_{r't}.$$

se llega a la (5.2).

§ 2. - *Demostración de (6.1)*. En el caso de estadística Fermi-Dirac los operadores de amplitud cumplen las reglas de conmutación

$$\begin{aligned} a_r a_{r'} + a_{r'} a_r &= \delta_{r'r'} \\ a_r a_r + a_r a_r &= a_r a_{r'} + a_{r'} a_r = 0 \quad r \neq r' \\ a_r a_r &= a_r a_r = 0. \end{aligned} \quad (\text{Ap. 5})$$

Estas reglas son satisfechas, como es sabido, representando estos operadores mediante variables  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  que cumplen las

reglas de conmutación de los operadores de espín de Pauli:

$$a_r = \frac{1}{2} (\sigma_1 - i \sigma_2)_r$$

$$a_r^+ = \frac{1}{2} (\sigma_1 + i \sigma_2)_r$$

$$a_r^+ a_r = \frac{1}{2} (1 + \sigma_3)_r$$

Este último es el operador de número  $N_r$  de partículas asociadas al estado  $r$  y cuyos autovalores son 0 y 1. Introduciendo los espinores de Pauli  $\xi_r, \eta_r$  que describen los estados ocupados y vacíos, respectivamente

$$a_r^+ a_r \xi_r = \xi_r$$

$$a_r^+ a_r \eta_r = 0 \eta_r \quad (\text{Ap. 6})$$

se encuentra:

$$a_r \xi_r = \eta_r \quad a_r^+ \xi_r = 0$$

$$a_r^+ \eta_r = \xi_r \quad a_r \eta_r = 0 \quad (\text{Ap. 7})$$

Las autofunciones del hamiltoniano  $\psi_{r_1}(q_1) \psi_{r_2}(q_2) \dots$  donde  $q_1 q_2 \dots$  son las coordenadas de partículas, corresponden a la representación  $(q/W)$ .

Efectuamos las transformaciones:

$$(N/W) = (N/q) (q/W)$$

$$(a/W) = (a/N) (N/W) \quad (\text{Ap. 8})$$

De (Ap. 6) se sigue que  $(N_r/W_r)$  admite solamente los dos valores  $(N_r/W_r) = \begin{cases} \xi_r \\ \eta_r \end{cases}$ .

Además  $(a_r/N_r)$  dado que los autovalores de  $N$  son 0 y 1 admite igualmente los dos valores  $(a_r/N_r) = \begin{cases} (a_r/1) \\ (a_r/0) \end{cases}$ .

La segunda ecuación (Ap. 8) es, por consiguiente, considerando por ahora una sola partícula presente en el campo en el estado  $r$ :

$$(a_r/N_r) = (a_r/1) \xi_r + (a_r/0) \eta_r.$$

Teniendo presente las (Ap. 7):

$$(a_r/N_r) = (a_r/1) a_r^+ \eta_r + (a_r/0) a_r \xi_r$$

Igualmente término a término con la anterior resulta

$$(a_r/1) = (a_r/0) a_r$$

$$(a_r/0) = (a_r/1) a_r^+$$

y, finalmente, teniendo en cuenta las reglas de conmutación obtenemos

$$(a_r/1) = a_r \quad (a_r/0) = a_r^+. \quad (\text{Ap. 9})$$

En la representación  $(a/N)$  los estados ocupados y vacíos están descriptos por las variables  $a_r$  y  $a_r^+$ , respectivamente. Las reglas de conmutación, aparecen desde este punto de vista como las relaciones de ortogonalidad de estas funciones.

Se encuentra en forma inmediata, teniendo en cuenta que  $(q/W) = \psi_{r_1}(q_1) \psi_{r_2}(q_2) \dots$  en el caso general de varios estados ocupados <sup>(8)</sup>:

$$(a/N) = a_{r_1} a_{r_2} \dots a_{r_N}.$$

§ 3. - Demostración de (6.3) y (7.2). Los coeficientes de (6.2) admiten la representación

$$\Delta(r_1 r_2 \dots r_N / s_1 s_2 \dots s_N) = \frac{\partial^N (a_{r_1} a_{r_2} \dots a_{r_N})}{\partial b_{s_N} \partial b_{s_{N-1}} \dots \partial b_{s_2} \partial b_{s_1}} \quad (\text{Ap. 10})$$

<sup>(8)</sup> Esta representación de las funciones de onda, así como la dada en el § 64 ha sido empleada por H. W. PENG, Proc. Roy Ir. Ac. vol. 51, pág. 113, 1947.

$$\Delta^*(r_1 r_2 \dots r_N / s_1 s_2 \dots s_N) = \frac{\partial^N (b_{s_1} b_{s_2} \dots b_{s_N})}{\partial a_{r_N} \partial a_{r_{N-1}} \dots \partial a_{r_2} \partial a_{r_1}}$$

donde debe tenerse en cuenta el orden de las derivaciones debido al carácter no conmutativo de las variables. Teniendo en cuenta la dependencia lineal entre las variables  $a_r$  y  $b_s$  y el carácter anticonmutativo de las variables  $a$  y de las variables  $b$  se demuestra sin dificultad

$$\begin{aligned} \frac{\partial^N (a_{r_1} a_{r_2} \dots a_{r_i} \dots a_{r_N})}{\partial a_{r_N} \partial a_{r_{N-1}} \dots \partial a_{r_i'} \dots \partial a_{r_1}} &= \delta_{r_i r_i'} = \\ &= \sum_s \frac{\partial^N (a_{r_1} \dots a_{r_i} \dots a_{r_N})}{\partial b_{s_N} \partial b_{s_{N-1}} \dots \partial b_{s_1}} \cdot \frac{\partial^N (b_{s_1} b_{s_2} \dots b_{s_N})}{\partial a_{r_N} \dots \partial a_{r_i'} \dots \partial a_{r_1}} \end{aligned}$$

de donde, en forma inmediata, teniendo en cuenta (Ap. 10) se sigue la (6.3).

Mediante la representación (Ap. 10) de los coeficientes de (6.2) operando de manera similar a la del primer párrafo de este apéndice se logra la (7.2).

## DIFRACCION DE LUZ EN UN FILO

por RICARDO GANS (La Plata) y GUIDO BECK (Córdoba).

(Recibido el 11 de Mayo de 1950)

**ZUSAMMENFASSUNG:** Es ist ein schwieriges Problem, den Krümmungsradius einer Schneide zu messen. Deshalb liegt es nahe, es nicht mechanisch, sondern auf optischem Wege zu tun. Dazu muss man die Lichtbeugung an der Schneide in Abhängigkeit von ihrer Krümmung kennen. Die vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar, diesen Einfluss in erster Näherung, d. h. für Krümmungsradien, die klein gegen die Wellenlänge sind, theoretisch zu ermitteln.

Die Lichtbeugung an einer Halbebene  $\sigma$  eines vollkommen reflektierenden Materials ist bekannt, es ist die berühmte strenge Lösung Sommerfelds. Diese bildet den Ausgangspunkt unseres Verfahrens. Wir überlagern ihr eine Störung derart, dass die neue Lösung den Grenzbedingungen an der benachbarten Fläche  $\sigma'$  mit dem Krümmungsradius  $\rho$  ( $2\pi\rho/\lambda \ll 1$ ) genügt. Dabei beschränken wir uns auf die Lösung in grosser Entfernung (gross gegenüber der Wellenlänge) von der Schneide, was praktisch allein in Frage kommt. Ausserdem entwickeln wir, ohne dass es nötig wäre, unsere Formeln nur im Bereich des geometrischen Schattens, d. h. wir setzen die besonders bequeme Beobachtung im Dunkelfeld voraus.

Das Endresultat findet sich in den Formeln (43) und (44). Es ist die Intensität des in den Schattenraum abgelenkten Lichts für die Fälle, dass das Licht parallel resp. senkrecht zur Schneide schwingt. Die Klammern stellen den Einfluss der Krümmung dar; das Verhältnis der beiden Intensitäten ist von  $\rho$  unabhängig.

Es un problema difiil medir mecanicamente el radio de curvatura de un filo. Por esta razón se sugiere efectuarlo ópticamente. Para eso hay que conocer la difracción de la luz en un filo en dependencia de su curvatura. El actual trabajo representa un ensayo para determinar teóricamente esa influencia en primera aproximación, es decir para radios de curvatura pequeños en comparación con la longitud de onda.

La difracción en un semiplano  $\sigma$  de un material perfectamente reflejante es conocida. Es la famosa solución de Sommerfeld. Ella forma el punto de partida de nuestro procedimiento. Superponemos a ella una perturbación tal que la nueva solución obedezca a las condiciones de contorno en la superficie próxima  $\sigma'$  del radio de curvatura  $\rho$  ( $2\pi\rho/\lambda \ll 1$ ).

Nos limitamos a la solución a gran distancia (grande en comparación con la longitud de onda) del filo, la única que es

de interés práctico. Además deducimos, lo que no sería necesario, las fórmulas solamente en el dominio de la sombra geométrica, es decir, suponemos la observación particularmente cómoda a campo oscuro.

Nos proponemos, pues, determinar la solución de la ecuación de onda que corresponde a una onda plana de dirección determinada, incidente sobre una pantalla semiinfinita  $\sigma'$  idealmente conductora de la forma indicada en la figura 1, en el caso restringido  $k\rho = 2\pi\rho/\lambda \ll 1$ .

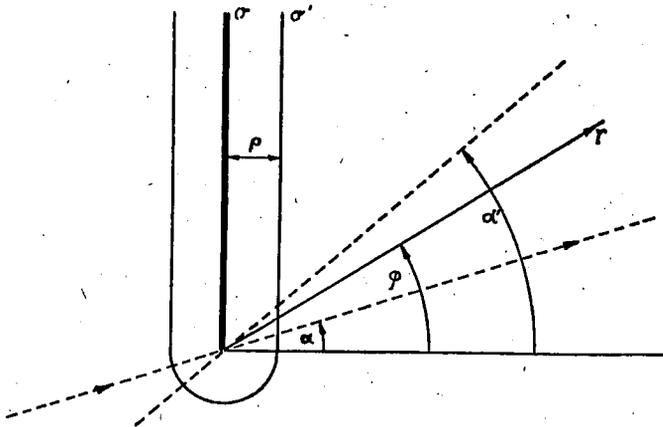


Fig. 1

Utilizaremos la solución rigurosa para el caso de un semiplano ( $\sigma$ ), dada por A. Sommerfeld (onda plana ramificada), como punto de partida.

§ 1. *La solución de Sommerfeld.* - La solución de Sommerfeld se construye mediante las funciones

$$\begin{aligned}
 U_+(r, \varphi) &= e^{-ikr \cos(\varphi - \alpha)} \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{2kr \sin \frac{\varphi - \alpha}{2}}}^{\infty} e^{-i\tau^2} d\tau \\
 U_-(r, \varphi) &= e^{ikr \cos(\varphi + \alpha)} \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{2kr \cos \frac{\varphi + \alpha}{2}}}^{\infty} e^{-i\tau^2} d\tau
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

En el caso de que el vector eléctrico de la onda incidente oscila paralelamente al filo,  $\vec{E} = (0, 0, E_z)$ , la solución de Sommerfeld para  $E_z$  se escribe

$$U_1(r, \varphi) = U_+ - U_- \quad (2)$$

y, si es el vector magnético,  $\vec{H} = (0, 0, H_z)$ , el que oscila en esta dirección,  $H_z$  está dado por

$$U_2(r, \varphi) = U_+ + U_- \quad (3)$$

Las soluciones (2) y (3) satisfacen las condiciones

$$U_1\left(r, \frac{\pi}{2}\right) = U_1\left(r, -\frac{3\pi}{2}\right) = 0 \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial U_2}{\partial \varphi}\right)_{\varphi = \frac{\pi}{2}} = \left(\frac{\partial U_2}{\partial \varphi}\right)_{\varphi = -\frac{3\pi}{2}} = 0. \quad (5)$$

Notamos, para lo que sigue, las integrales

$$e^{i\frac{\pi}{4}} \int_0^{\infty} e^{-i\tau^2} d\tau \left( \equiv \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} e^{-z^2} dz \right)_{z = \tau \cdot e^{i\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\varepsilon}{2}\right)}} = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \quad (*) \quad (6)$$

$$\frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{\pi}{4}}^{\infty} e^{-i\tau^2} d\tau = \frac{e^{-i\left(x + \frac{\pi}{4}\right)}}{2\sqrt{\pi x}}; \quad \sqrt{x} \gg 1.$$

§ 2. *La polarización en la sombra geométrica.*— Consideramos los valores de las funciones (1) a gran distancia del origen, en el punto  $r = R$ ,  $\varphi = \alpha'$ ,  $kR \gg 1$ ,  $\alpha' > \alpha$ , donde  $\alpha' = \alpha$  caracteriza el límite de la sombra geométrica.

(\*) Esta relación muestra, que el factor multiplicativo arbitrario en (1) ha sido elegido de manera tal, que la amplitud de la luz incidente sea igual a la unidad.

Con (1) y (6) obtenemos

$$U_{+} = \frac{e^{-i(kR + \frac{\pi}{4})}}{2\sqrt{2\pi kR} \operatorname{sen} \frac{\alpha' - \alpha}{2}}, \quad U_{-} = \frac{e^{-i(kR + \frac{\pi}{4})}}{2\sqrt{2\pi kR} \cos \frac{\alpha' + \alpha}{2}} \quad (7)$$

y, para la relación de las intensidades de las dos polarizaciones mencionadas

$$q = \left| \frac{U_1}{U_2} \right|^2 = \frac{\left| 1 - \frac{\operatorname{sen} \frac{\alpha' - \alpha}{2}}{\cos \frac{\alpha' + \alpha}{2}} \right|^2}{\left| 1 + \frac{\operatorname{sen} \frac{\alpha' - \alpha}{2}}{\cos \frac{\alpha' + \alpha}{2}} \right|^2} = \frac{\cos^2 \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\alpha}{2} \right) \cos^2 \left( \frac{\pi}{4} + \frac{\alpha'}{2} \right)}{\cos^2 \left( \frac{\pi}{4} + \frac{\alpha}{2} \right) \cos^2 \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\alpha'}{2} \right)} (*) \quad (8)$$

$q$ , en función de  $\alpha'$  está dada, para  $\alpha = 0^\circ$  y para  $\alpha = 45^\circ$  en la figura 2.

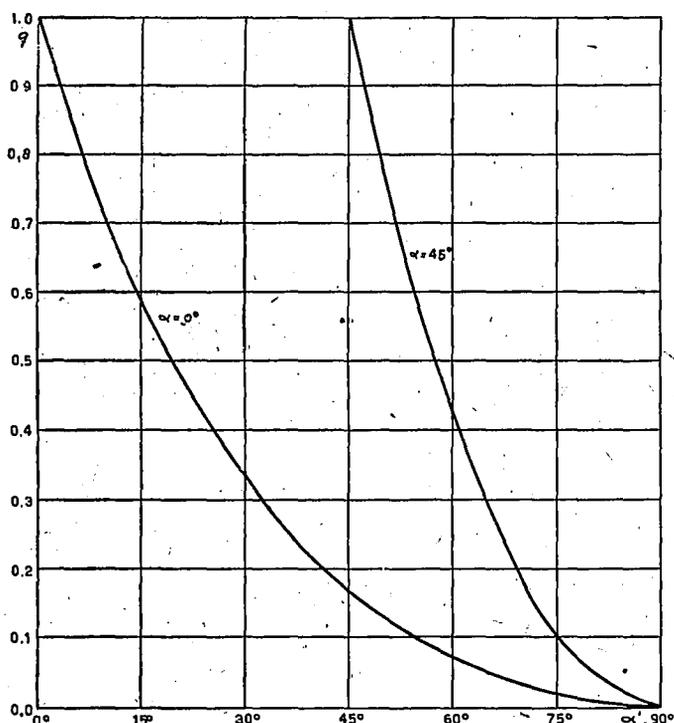


Fig. 2

(\*) Ver: B. B. BAKER and E. T. COPSON, *The mathematical theory of Huygens' principle* (Oxford, 1939), pp. 147-49.

La relación (8) se presta particularmente para la observación: se enfoca un anteojo al filo, intercalando entre ellos un prisma birrefringente y un nicol, girando este último hasta que se vean las dos imágenes del filo con igual intensidad (penumbra).

§ 3. *Aplicación del teorema de Green.*—El primer paso de nuestro cálculo consiste en agregar a las soluciones de Sommerfeld, (2) y (3), las funciones de perturbación  $u_1$  y  $u_2$ , respectivamente, de manera tal que sean satisfechas las condiciones de contorno en  $\sigma'$ .

Sea  $G_1$  ( $G_2$ ) la función de Green del espacio limitado por  $\sigma'$ , de manera que  $G_1 \frac{\partial G_2}{\partial n}$  se anula en  $\sigma'$ , donde, por otra parte  $u_1 = -U_1$ ,  $\partial u_2 / \partial n = -\partial U_2 / \partial n$ . Entonces vale, con una normalización apropiada de  $G_1$  y  $G_2$

$$u_1 = - \int U_1 \frac{\partial G_1}{\partial n} \cdot d\sigma'; \quad u_2 = \int \frac{\partial U_2}{\partial n} G_2 \cdot d\sigma'.$$

Teniendo  $U_1$  y  $\partial U_2 / \partial n$  valores muy pequeños en  $\sigma'$ , por la vecindad de las dos superficies  $\sigma$  y  $\sigma'$ , podemos reemplazar las funciones de Green  $G_1$  y  $G_2$  relativas a  $\sigma'$  por las que se refieren a  $\sigma$  y podemos, además, reemplazar la integración sobre  $\sigma'$  por la sobre  $\sigma$ , por lo menos a gran distancia del filo.

Notamos que, para proceder con todo rigor, la superficie  $\sigma'$  debe ser completada por una superficie cilíndrica de radio infinito alrededor del filo, para formar una superficie cerrada. Sin embargo, dejaremos esta superficie cilíndrica en el infinito de lado, porque es sabido que su contribución es nula (\*).

$G_1$  y  $G_2$  son soluciones de la ecuación de onda que corresponden a un hilo luminoso (en nuestro caso de amplitud  $1/2\pi$ ), paralelo al filo, colocado en el punto campo. Dado que no nos interesan sino puntos a gran distancia del filo,  $G_1$  y  $G_2$  son, nuevamente, soluciones de Sommerfeld.

Por esta razón, consideramos, ahora, las soluciones de Sommerfeld que obtenemos de (1) por la substitución  $\alpha \rightarrow \alpha' - \pi$ ,

(\*) Ver: A. SOMMERFELD, *Vorlesungen über theoretische Physik*, Bd. VI, p. 195; F. RELICH, *Jahresbericht d. D. Math. Vereinigung*, 53, (1943), 57.

$$G_+ = \frac{1}{N} e^{ikr \cos(\varphi - \alpha')} \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{\pi}} \int_{-\sqrt{2}kr \cos \frac{\varphi - \alpha'}{2}}^{\infty} e^{-i\tau^2} d\tau \quad (9)$$

$$G_- = \frac{1}{N} e^{-ikr \cos(\varphi + \alpha')} \frac{e^{i\frac{\pi}{2}}}{\sqrt{\pi}} \int_{-\sqrt{2}kr \operatorname{sen} \frac{\varphi + \alpha'}{2}}^{\infty} e^{-i\tau^2} d\tau$$

$$G_1 = G_+ - G_-; \quad G_2 = G_+ + G_- \quad (10)$$

y que satisfacen, según (4) y (5), las condiciones

$$G_1\left(r, \frac{\pi}{2}\right) = G_1\left(r, -\frac{3\pi}{2}\right) = 0$$

$$\left(\frac{\partial G_2}{\partial n}\right)_{\varphi = \frac{\pi}{2}} = \left(\frac{\partial G_2}{\partial n}\right)_{\varphi = -\frac{3\pi}{2}} = 0 \quad (11)$$

$N$  es un factor de normalización constante que determinaremos a continuación.

(10) representa, en el finito, una onda plana incidente sobre el semiplano de Sommerfeld en la dirección  $\alpha' - \pi$ . Podemos considerar esta onda como una parte de un frente de onda cilíndrica emergente de un hilo paralelo al filo, colocado a gran distancia del mismo, en  $R \rightarrow \infty$ ,  $\Phi = \alpha'$ .

Cerca del origen,  $R, \Phi$ , estas ondas cilíndricas se comportan como la función de Hankel  $H_0^{(2)}(kr')$  y, en particular podemos conseguir por elección conveniente de la constante de normalización  $N$ , que valga para  $kr' \ll 1$

$$G_{1,2}(kr') = \frac{1}{4i} H_0^{(2)}(kr') \sim -\frac{1}{2\pi} \cdot \ln r' + \text{const.} \quad (12)$$

Comparando el valor asintótico de la función  $H_0^{(2)}(kr')$

$$H_0^{(2)}(kr') \cong \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{e^{-i(kR - \frac{\pi}{4})}}{\sqrt{kR}} e^{ikr \cos(\varphi - \alpha')}$$

$$r' \cong R - r \cos(\varphi - \alpha')$$

con (9) y (10), el valor de  $N$  que asegura (12) resulta ser

$$1/N = \frac{1}{4i} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{e^{-i(kR - \frac{\pi}{4})}}{\sqrt{kR}} \quad (13)$$

En la forma (10), con (9) y (13), las funciones  $G$  pueden servir, inmediatamente, como funciones de Green que permiten construir, por

$$u_1(R, \alpha') = \int u_1(\sigma) \left( \frac{\partial G_1}{\partial n} \right)_{\sigma} d\sigma \quad (14)$$

$$u_2(R, \alpha') = - \int G_2(\sigma) \left( \frac{\partial u_2}{\partial n} \right)_{\sigma} d\sigma \quad (15)$$

soluciones de la ecuación de onda

$$\Delta u + k^2 \cdot \bar{u} = 0$$

que tengan, en el semiplano  $\sigma$  de Sommerfeld, valores predeterminados o de la función  $u_1(\sigma)$  o de la derivada normal

$$\left( \frac{\partial u_2}{\partial n} \right)_{\sigma},$$

siempre que el valor de  $R$  sea suficientemente grande.

Como ya hemos mencionado arriba, las relaciones (14) y (15) quedan válidas, salvo términos de orden superior, en una superficie  $\sigma'$  cualquiera, suficientemente vecina al semiplano de Sommerfeld, p. ej., en la superficie indicada en la figura 1, siempre que la distancia  $\rho$  sea pequeña en comparación con la longitud de onda ( $k\rho \ll 1$ ).

Elijiendo, en la superficie  $\sigma'$  indicada,

$$u_1(\sigma') = -U_1(\sigma') \quad (16)$$

$$\left( \frac{\partial u_2}{\partial n} \right)_{\sigma'} = - \left( \frac{\partial U_2}{\partial n} \right)_{\sigma'} \quad (17)$$

las funciones

$$V_1(R, \alpha') = U_1(R, \alpha') + u_1(R, \alpha') \quad (18)$$

$$V_2(R, \alpha') = U_2(R, \alpha') + u_2(R, \alpha') \quad (19)$$

satisfacen las condiciones de contorno necesarias sobre la superficie  $\sigma'$  y representan, con la aproximación deseada, las soluciones que buscamos.

Si nos limitamos a calcular las perturbaciones para  $\alpha' > -\pi/2$ , en particular en la sombra geométrica,  $\alpha' > \alpha$ , lo que corresponde a la observación a campo oscuro, los integrandos de los segundos miembros de (14) y (15), con (16) y (17), consisten, en ambos lados de la pantalla, de dos factores de los cuales uno es muy pequeño menos en la cercanía inmediata del filo. Eso fluye del hecho, que en el mencionado caso siempre una de las caras de la pantalla se encuentra en la sombra geométrica, sea de la fuente luminosa  $U$ , sea de la fuente imaginaria que corresponde a  $G$ . De ahí resulta la convergencia rápida de esas integrales, a las que contribuyen solamente unas pocas longitudes de onda alrededor del filo de la extensión de  $\sigma'$ .

§ 4. *La contribución de la cercanía del filo.* - Para poder evaluar las integrales (14) y (15), necesitamos los valores de las funciones  $u_1$ ,  $G_2$ ,  $\partial u_2/\partial n$  y  $\partial G_1/\partial n$  en la vecindad del semiplano de Sommerfeld, los que estableceremos a continuación en cada caso.

Simplificaremos el cálculo, dividiendo la superficie  $\sigma'$  en dos partes: a) la cercanía del borde, la que comprende el semicírculo  $r = \rho$ ,  $-\pi \leq \varphi \leq 0$  y las partes vecinas de los dos planos  $x = \pm \rho$ ,  $0 \leq y \leq y_0$ ; b) la parte alejada de los dos planos,  $x = \pm \rho$ ,  $y \geq y_0$ . Eligiendo  $k\rho \ll ky_0 \ll 1$  podemos encontrar en cada una de las dos partes un desarrollo conveniente de las funciones que nos interesan y podemos tratar las dos partes por separado.

En la cercanía del borde,  $kr \ll 1$ , vale

$$u_1 = -U_1 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{i\frac{\pi}{4}} \sqrt{kr} \left\{ \operatorname{sen} \frac{\varphi - \alpha}{2} - \cos \frac{\varphi + \alpha}{2} \right\} \quad (20)$$

$$G_2 = \frac{1}{N} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{i\frac{\pi}{4}} \sqrt{kr} \left( \cos \frac{\varphi - \alpha'}{2} + \operatorname{sen} \frac{\varphi + \alpha'}{2} \right) \right\} \quad (21)$$

$$\frac{\partial G_1}{\partial n} = \frac{\partial G_1}{\partial r}, \quad \frac{\partial u_2}{\partial n} = \frac{\partial u_2}{\partial r} \quad \text{en el semicírculo } -\pi \leq \varphi \leq 0$$

$$\frac{\partial G_1}{\partial n'} = \pm \frac{\partial G_1}{\partial x}, \quad \frac{\partial u_2}{\partial n} = \pm \frac{\partial u_2}{\partial x} \quad \text{en los planos } x = \pm \rho$$

con

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_1}{\partial r} &= \frac{1}{2N} \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{i\frac{\pi}{4}} \sqrt{\frac{k}{r}} \left( \cos \frac{\varphi - \alpha'}{2} - \operatorname{sen} \frac{\varphi + \alpha'}{2} \right) \\ \frac{\partial G_1}{\partial x} &= \frac{1}{2N} \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{i\frac{\pi}{4}} \sqrt{\frac{k}{r}} \left( \cos \frac{\varphi + \alpha'}{2} + \operatorname{sen} \frac{\varphi - \alpha'}{2} \right) \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_2}{\partial r} = -\frac{\partial U_2}{\partial r} &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{i\frac{\pi}{4}} \sqrt{\frac{k}{r}} \left( \cos \frac{\varphi + \alpha}{2} + \right. \\ &\quad \left. + \operatorname{sen} \frac{\varphi - \alpha}{2} \right) + ik \operatorname{sen} \varphi \operatorname{sen} \alpha \end{aligned} \quad (23)$$

$$\frac{\partial u_2}{\partial x} = -\frac{\partial U_2}{\partial x} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{i\frac{\pi}{4}} \sqrt{\frac{k}{r}} \left( \cos \frac{\varphi - \alpha}{2} - \operatorname{sen} \frac{\varphi + \alpha}{2} \right).$$

Es característico para nuestro problema, que el borde del semiplano de Sommerfeld es un punto de ramificación y que las derivadas de las funciones presentan, en este punto, singularidades (integrables).

Introduciendo (20) y (22) en (14) y (21). (23) en (15) e integrando sobre

$$\begin{aligned} &\int_{-\pi}^0 d\varphi \quad \text{con } r = \rho \\ &\int_{-\frac{3\pi}{2} + \frac{\rho}{y_0}}^{-\pi} d\varphi + \int_0^{\pi - \frac{\rho}{y_0}} d\varphi \quad \text{con } r = \frac{\rho}{|\cos \varphi|} \end{aligned}$$

encontramos, sin dificultad

$$\bar{u}_1 = -\frac{k\rho}{2\pi} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{e^{-i(kR - \frac{\pi}{4})}}{\sqrt{kR}} \sqrt{(1 + \operatorname{sen} \alpha)(1 - \operatorname{sen} \alpha')} \left( \frac{\pi}{2} + 1 + \ln \frac{2ky_0}{k\rho} \right) \quad (24)$$

$$\bar{u}_2 = -\frac{k\rho}{2\pi} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{e^{-i(kR - \frac{\pi}{4})}}{\sqrt{kR}} \left\{ -\pi \operatorname{sen} \alpha + \sqrt{(1 - \operatorname{sen} \alpha)(1 + \operatorname{sen} \alpha')} \left( \frac{\pi}{2} - 1 + \ln \frac{2ky_0}{k\rho} \right) \right\} \quad (25)$$

§ 5. *La contribución de  $y \geq y_0$ .* - Para evaluar las funciones (1) y (9) y sus derivadas de ambos lados del semiplano de Sommerfeld, a pequeña distancia del mismo, observamos primero que

$$\begin{aligned} \sqrt{2kr} \cdot \operatorname{sen} \frac{\varphi - \alpha}{2} &= \pm \sqrt{k \cdot (r - x \cdot \cos \alpha - y \cdot \operatorname{sen} \alpha)} \\ \sqrt{2kr} \cdot \cos \frac{\varphi + \alpha}{2} &= \pm \sqrt{k \cdot (r + x \cdot \cos \alpha - y \cdot \operatorname{sen} \alpha)} \\ -\sqrt{2kr} \cdot \cos \frac{\varphi - \alpha'}{2} &= \mp \sqrt{k \cdot (r + x \cdot \cos \alpha' + y \cdot \operatorname{sen} \alpha')} \\ -\sqrt{2kr} \cdot \operatorname{sen} \frac{\varphi + \alpha'}{2} &= \mp \sqrt{k \cdot (r - x \cdot \cos \alpha' + y \cdot \operatorname{sen} \alpha')} \end{aligned}$$

para  $x \geq 0$  respectivamente.

Obtenemos, entonces, para  $x = \pm \rho$ ,  $y \geq y_0$

$$\begin{aligned} u_1 &= \pm k\rho \cos \alpha \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{\pi}} \left\{ 2ie^{-iky \operatorname{sen} \alpha} \int_{\pm \sqrt{ky(1 - \operatorname{sen} \alpha)}}^{\infty} e^{-t^2} dt \mp \frac{e^{-iky}}{\sqrt{ky(1 - \operatorname{sen} \alpha)}} \right\} \\ \pm \frac{\partial G_1}{\partial x} &= \pm \frac{k \cos \alpha'}{N} \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{\pi}} \left\{ 2ie^{iky \operatorname{sen} \alpha'} \int_{\mp \sqrt{ky(1 + \operatorname{sen} \alpha')}}^{\infty} e^{-t^2} dt \pm \frac{e^{-iky}}{\sqrt{ky(1 + \operatorname{sen} \alpha')}} \right\} \quad (26) \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}
 G_2 &= \frac{2}{N} \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{\pi}} e^{iky \operatorname{sen} \alpha'} \int_{\mp \sqrt{ky(1+\operatorname{sen} \alpha')}}^{\infty} e^{-i\tau^2} d\tau \\
 \pm \frac{\partial u_2}{\partial x} &= k\rho \cos^2 \alpha \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{\pi}} \left\{ 2ke^{-iky \operatorname{sen} \alpha} \int_{\pm \sqrt{ky(1-\operatorname{sen} \alpha')}}^{\infty} e^{-i\tau^2} d\tau \right. \\
 &\quad \left. \pm ik \frac{e^{-iky}}{\sqrt{ky(1-\operatorname{sen} \alpha)}} \pm \frac{k}{2} \frac{\sqrt{1-\operatorname{sen} \alpha}}{\cos^2 \alpha} \frac{e^{-iky}}{\sqrt{ky}^3} \right\}. \quad (27)
 \end{aligned}$$

Introducimos, primero, (26) en (14) e integramos sobre y

$$\int_{ky_0}^{\infty} dky.$$

Siendo  $ky_0 \ll 1$ , podemos, en general, reemplazar el límite inferior de la integral por cero. Solamente en el caso de términos donde las integrales divergen en  $y=0$  indicaremos, en lo que sigue, el valor finito del límite inferior. Las integrales que obtenemos se simplifican por las substitutiones

$$z = 2 \cdot ky$$

$$\int \frac{e^{-iky(1+\operatorname{sen} \alpha)}}{\sqrt{ky}} dky = \frac{2}{\sqrt{1+\operatorname{sen} \alpha}} \int e^{-i\sigma^2} d\sigma, \quad \sigma = \sqrt{ky(1+\operatorname{sen} \alpha)}$$

$$\int \frac{e^{-iky(1-\operatorname{sen} \alpha')}}{\sqrt{ky}} dky = \frac{2}{\sqrt{1-\operatorname{sen} \alpha'}} \int e^{-i\sigma^2} d\sigma, \quad \sigma = \sqrt{ky(1-\operatorname{sen} \alpha')}$$

y resulta, por cálculo directo,

$$\bar{u}_1 = -\frac{k\rho}{2\pi} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{e^{-i(kR-\frac{\pi}{4})}}{\sqrt{kR}} \left\{ \sqrt{(1+\operatorname{sen} \alpha)(1-\operatorname{sen} \alpha')} \int_{2ky_0}^{\infty} \frac{e^{-iz}}{z} dz \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + 2 \cdot i \sqrt{(1 - \operatorname{sen} \alpha)(1 - \operatorname{sen} \alpha')} \int_0^{\infty} e^{-i\sigma^2} d\sigma \int_{-\sigma \operatorname{tg} \delta}^{+\sigma \operatorname{tg} \delta} e^{-i\tau^2} d\tau \\
 & + 2 \cdot i \sqrt{(1 + \operatorname{sen} \alpha)(1 + \operatorname{sen} \alpha')} \int_0^{\infty} e^{-i\sigma^2} d\sigma \int_{-\sigma \operatorname{tg} \delta'}^{+\sigma \operatorname{tg} \delta'} e^{-i\tau^2} d\tau \\
 & + 2 \cdot \cos \alpha \cdot \cos \alpha' \int_0^{\infty} e^{iky(\operatorname{sen} \alpha' - \operatorname{sen} \alpha)} \int_{+\sqrt{ky(1 - \operatorname{sen} \alpha)}}^{\infty} e^{-i\sigma^2} d\sigma \int_{-\sqrt{ky(1 + \operatorname{sen} \alpha')}}^{\infty} e^{-i\tau^2} d\tau \\
 & + 2 \cdot \cos \alpha \cdot \cos \alpha' \int_0^{\infty} e^{iky(\operatorname{sen} \alpha' - \operatorname{sen} \alpha)} \int_{-\sqrt{ky(1 - \operatorname{sen} \alpha)}}^{\infty} e^{-i\sigma^2} d\sigma \int_{+\sqrt{ky(1 + \operatorname{sen} \alpha')}}^{\infty} e^{-i\tau^2} d\tau \}
 \end{aligned} \tag{28}$$

con

$$\begin{aligned}
 \operatorname{tg} \delta & = \sqrt{\frac{1 - \operatorname{sen} \alpha}{1 + \operatorname{sen} \alpha}}, \quad \delta = \frac{\pi}{4} - \frac{\alpha}{2}; \quad \operatorname{tg} \delta' = \\
 & = \sqrt{\frac{1 + \operatorname{sen} \alpha'}{1 - \operatorname{sen} \alpha'}}, \quad \delta' = \frac{\pi}{4} + \frac{\alpha'}{2}.
 \end{aligned} \tag{29}$$

Introduciendo (27) en (14) obtenemos de manera análoga

$$\begin{aligned}
 u_2 & = -\frac{k\rho}{2\pi} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{e^{-i(kR - \frac{\pi}{4})}}{\sqrt{kR}} \left\{ \sqrt{(1 - \operatorname{sen} \alpha)(1 - \operatorname{sen} \alpha')} \int_{\sigma_0}^{\infty} \frac{e^{-i\sigma^2}}{\sigma^2} d\sigma \right. \\
 & \qquad \qquad \qquad \left. \int_{-\sigma \operatorname{tg} \delta'}^{+\sigma \operatorname{tg} \delta'} e^{-i\tau^2} d\tau \right. \\
 & + \frac{2i \cos^2 \alpha}{\sqrt{(1 - \operatorname{sen} \alpha)(1 - \operatorname{sen} \alpha')}} \int_0^{\infty} e^{-i\sigma^2} d\sigma \int_{-\sigma \operatorname{tg} \delta'}^{+\sigma \operatorname{tg} \delta'} e^{-i\tau^2} d\tau \\
 & \left. + 2 \cdot \cos^2 \alpha \int_0^{\infty} e^{iky(\operatorname{sen} \alpha' - \operatorname{sen} \alpha)} dky \int_{+\sqrt{ky(1 - \operatorname{sen} \alpha)}}^{\infty} e^{-i\sigma^2} d\sigma \int_{-\sqrt{ky(1 + \operatorname{sen} \alpha')}}^{\infty} e^{-i\tau^2} d\tau \right\}
 \end{aligned} \tag{30}$$

$$+ 2 \cdot \cos^2 \alpha \int_0^{\infty} e^{iky(\sin \alpha' - \sin \alpha)} dk \gamma \left\{ \int_{-\sqrt{ky(1-\sin \alpha)}}^{\infty} e^{-i\sigma^2} d\sigma \int_{+\sqrt{ky(1+\sin \alpha')}}^{\infty} e^{-i\tau^2} d\tau \right\}$$

donde la primera integral puede, todavía, ser transformada integrando por partes

$$\int_{\sigma_0}^{\infty} \frac{e^{-i\sigma^2}}{\sigma^2} d\sigma \int_{-\sigma \operatorname{tg} \delta'}^{+\sigma \operatorname{tg} \delta'} e^{-i\tau^2} d\tau = 2 \operatorname{tg} \delta' + \operatorname{tg} \delta' \int_{\sigma_0}^{\infty} \frac{e^{-iz}}{z} dz - 2i \int_0^{\infty} e^{-i\sigma^2} d\sigma \int_{-\sigma \operatorname{tg} \delta'}^{+\sigma \operatorname{tg} \delta'} e^{-i\tau^2} d\tau \quad (31)$$

con

$$\sigma_0 = \sqrt{ky_0(1-\sin \alpha')}; \quad \operatorname{tg} \delta' = \sqrt{\frac{1+\sin \alpha'}{1-\sin \alpha'}}$$

Llama la atención el hecho, que, contrariamente a (28), la expresión (30) no hace intervenir en forma simétrica los ángulos  $\alpha$  y  $\alpha'$ . Veremos, sin embargo, más adelante, que esta asimetría no es sino aparente y que las expresiones (28) y (30) presentan simetría del mismo tipo.

§ 6. *Evaluación de las integrales.* - Notamos, primero, que para valores pequeños de  $ky_0$  vale con suficiente aproximación

$$\int_{\sigma_0}^{\infty} \frac{e^{-iz}}{z} dz = -\ln \gamma \cdot 2ky_0 - i \frac{\pi}{2}, \quad \ln \gamma = 0,577 \dots \quad (32)$$

La integral

$$I_1 = \int_0^{\infty} d\sigma \int_{-\sigma \operatorname{tg} \delta}^{+\sigma \operatorname{tg} \delta} d\tau e^{-i(\sigma^2 + \tau^2)}$$

puede ser considerada como una integral en el plano de la figura 3 extendida sobre la parte rayada de la superficie. Intro-

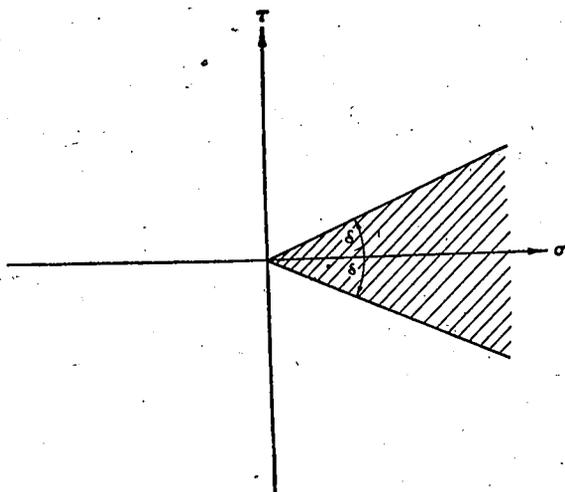


Fig. 3

duciendo en el plano  $(\sigma, \tau)$  coordenadas polares  $(\rho, \psi)$  resulta

$$I_1 = \frac{1}{2i} \int_{-\delta}^{+\delta} d\psi \int_0^{\infty} e^{-i\rho^2} d\rho^2 = -i\delta \quad (*)$$

y obtenemos para las integrales que aparecen en (28), (30) y (31) con la condición (29)

$$\int_0^{\infty} e^{-i\sigma^2} d\sigma \int_{-\sigma \operatorname{tg} \delta}^{+\sigma \operatorname{tg} \delta} e^{-i\tau^2} d\tau = -i \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\alpha}{2} \right) \quad (33)$$

(\*) Para determinar el valor, a primera vista indeterminado, de la integral

$$\int_0^{\infty} e^{-i\rho^2} \cdot d\rho^2$$

tenemos que recurrir a la definición más rigurosa de nuestras integrales, dada en (6). Entonces resulta

$$\int_0^{\infty} e^{-i\rho^2} \cdot d\rho^2 = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} e^{-(\epsilon+i)\rho^2} \cdot d\rho^2 = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon+i} = -i$$

$$\int_0^{\infty} e^{-i\sigma^2} d\sigma \int_{-\sigma \operatorname{tg} \delta'}^{+\sigma \operatorname{tg} \delta'} e^{-i\tau^2} d\tau = -i \left( \frac{\pi}{4} + \frac{\alpha'}{2} \right). \quad (34)$$

Para determinar, finalmente, la última integral,

$$I_2^{\pm} = \int_0^{\infty} e^{iky(\operatorname{sen} \alpha' - \operatorname{sen} \alpha)} dk \gamma \int_{\pm \sqrt{ky(1-\operatorname{sen} \alpha)}}^{\infty} e^{-i\sigma^2} d\sigma \int_{\mp \sqrt{ky(1+\operatorname{sen} \alpha')}}^{\infty} e^{-i\tau^2} d\tau \quad (35)$$

partimos de la identidad

$$\begin{aligned} 2 ik \operatorname{sen} \alpha e^{-iky \operatorname{sen} \alpha} \int_{\pm \sqrt{ky(1-\operatorname{sen} \alpha)}}^{\infty} e^{-i\sigma^2} d\sigma \pm k \sqrt{1-\operatorname{sen} \alpha} \frac{e^{-iky}}{\sqrt{ky}} = \\ = -2 \frac{\partial}{\partial y} \left[ e^{-iky \operatorname{sen} \alpha} \int_{\pm \sqrt{ky(1-\operatorname{sen} \alpha)}}^{\infty} e^{-i\sigma^2} d\sigma \right]. \end{aligned}$$

Multiplicando los dos miembros por

$$\frac{e^{iky \operatorname{sen} \alpha'}}{\pm \sqrt{ky(1+\operatorname{sen} \alpha')}} \int_0^{\infty} e^{-i\tau^2} d\tau$$

integrando sobre  $y$  y transformando por integración por partes obtenemos

$$\begin{aligned} 2 ik \operatorname{sen} \alpha I_2^{\pm} \pm 2 \sqrt{\frac{1-\operatorname{sen} \alpha}{1-\operatorname{sen} \alpha'}} \int_0^{\infty} e^{-i\tau^2} d\tau \int_{\mp \sigma \operatorname{tg} \delta'}^{\infty} e^{-i\tau^2} d\tau \\ = -2 \int_0^{\infty} \frac{\partial}{\partial y} \left[ e^{-iky \operatorname{sen} \alpha} \int_{\pm \sqrt{ky(1-\operatorname{sen} \alpha)}}^{\infty} e^{-i\sigma^2} d\sigma \right] e^{+iky \operatorname{sen} \alpha'} dk \gamma \int_{\mp \sqrt{ky(1+\operatorname{sen} \alpha')}}^{\infty} e^{-i\tau^2} d\tau \\ = -2 \left[ e^{iky(\operatorname{sen} \alpha' - \operatorname{sen} \alpha)} \int_{\pm \sqrt{ky(1-\operatorname{sen} \alpha)}}^{\infty} e^{-i\sigma^2} d\sigma \int_{\mp \sqrt{ky(1+\operatorname{sen} \alpha')}}^{\infty} e^{-i\tau^2} d\tau \right]_0^{\infty} \\ + 2 \int_0^{\infty} e^{-iky \operatorname{sen} \alpha} dk \gamma \int_{\pm \sqrt{ky(1-\operatorname{sen} \alpha)}}^{\infty} e^{-i\sigma^2} d\sigma \frac{\partial}{\partial y} \left[ e^{iky \operatorname{sen} \alpha'} \int_{\mp \sqrt{ky(1+\operatorname{sen} \alpha')}}^{\infty} e^{-i\tau^2} d\tau \right] \end{aligned}$$

$$= -i \frac{\pi}{2} + 2ik \operatorname{sen} \alpha' I_2^{\pm} \pm 2 \sqrt{\frac{1+\operatorname{sen} \alpha'}{1+\operatorname{sen} \alpha}} \int_0^{\infty} e^{-i\sigma^2} d\sigma \int_{\pm \sigma \operatorname{tg} \delta}^{\infty} e^{-i\tau^2} d\tau.$$

De aquí fluye inmediatamente la relación

$$2 \cdot (\operatorname{sen} \alpha' - \operatorname{sen} \alpha) \cdot (I_2^{+} + I_2^{-}) = \pi$$

$$-2i \sqrt{\frac{1+\operatorname{sen} \alpha'}{1+\operatorname{sen} \alpha}} \int_0^{\infty} e^{-i\sigma^2} d\sigma \int_{-\sigma \operatorname{tg} \delta'}^{+\sigma \operatorname{tg} \delta'} e^{-i\tau^2} d\tau - 2i \sqrt{\frac{1-\operatorname{sen} \alpha}{1-\operatorname{sen} \alpha'}} \int_0^{\infty} e^{-i\sigma^2} d\sigma \int_{-\sigma \operatorname{tg} \delta'}^{+\sigma \operatorname{tg} \delta'} e^{-i\tau^2} d\tau \quad (36)$$

y, con (33) y (34), el valor de la integral que nos interesa

$$I_2^{+} + I_2^{-} = \frac{1}{\operatorname{sen} \alpha' - \operatorname{sen} \alpha} \left\{ \frac{\pi}{2} - \sqrt{\frac{1+\operatorname{sen} \alpha'}{1+\operatorname{sen} \alpha}} \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\alpha}{2} \right) - \sqrt{\frac{1-\operatorname{sen} \alpha}{1-\operatorname{sen} \alpha'}} \left( \frac{\pi}{4} + \frac{\alpha'}{2} \right) \right\} \quad (37)$$

§ 7. Resultado del cálculo. — Introduciendo los valores obtenidos en (32), (33), (34) y (36) en (28) obtenemos

$$\begin{aligned} \bar{u}_1 = & -\frac{k\rho}{2\pi} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{e^{-i(kR - \frac{\pi}{4})}}{\sqrt{kR}} \\ & \left\{ \sqrt{(1+\operatorname{sen} \alpha)(1-\operatorname{sen} \alpha')} \left( -\ln \gamma 2ky_0 - i \frac{\pi}{2} \right) \right. \\ & + \sqrt{(1-\operatorname{sen} \alpha)(1-\operatorname{sen} \alpha')} \left( \frac{\pi}{2} - \alpha \right) + \\ & \left. + \sqrt{(1+\operatorname{sen} \alpha)(1+\operatorname{sen} \alpha')} \left( \frac{\pi}{4} + \alpha' \right) \right. \\ & \left. + \frac{\cos \alpha \cos \alpha'}{\operatorname{sen} \alpha' - \operatorname{sen} \alpha} \left[ \pi - \sqrt{(1-\operatorname{sen} \alpha)(1+\operatorname{sen} \alpha')} \left( \frac{\pi}{2} + \alpha' + \frac{\pi}{2} - \alpha \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (38)$$

Para evaluar (30) con (31) llevamos, primero, estas rela-

ciones con ayuda de la identidad (30), a una forma más simétrica

$$\begin{aligned}
 u_2 = & -\frac{k\rho}{2\pi} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{e^{-i(kR - \frac{\pi}{4})}}{\sqrt{kR}} \left\{ \pi(1 + \operatorname{sen} \alpha) + \right. \\
 & + \sqrt{(1 - \operatorname{sen} \alpha)(1 + \operatorname{sen} \alpha')} \left( 2 - \ln \gamma 2ky_0 - i \frac{\pi}{2} \right) \\
 & - 2i \sqrt{(1 + \operatorname{sen} \alpha)(1 + \operatorname{sen} \alpha')} \int_0^{\infty} e^{-i\sigma^2} d\sigma \int_{-\sigma \operatorname{tg} \delta}^{+\sigma \operatorname{tg} \delta} e^{-i\tau^2} d\tau \\
 & - 2i \sqrt{(1 - \operatorname{sen} \alpha)(1 - \operatorname{sen} \alpha')} \int_0^{\infty} e^{-i\sigma^2} d\sigma \int_{-\sigma \operatorname{tg} \delta'}^{+\sigma \operatorname{tg} \delta'} e^{-i\tau^2} d\tau \\
 & \left. + 2(1 + \operatorname{sen} \alpha) \cdot (1 + \operatorname{sen} \alpha') \cdot (I_2^+ + I_2^-) \right\} \quad (39)
 \end{aligned}$$

y, observando (32), (33), (34) y (37), a

$$\begin{aligned}
 u_2 = & -\frac{k\rho}{2\pi} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{e^{-i(kR - \frac{\pi}{4})}}{\sqrt{kR}} \left\{ \pi(1 + \operatorname{sen} \alpha) + \right. \\
 & + \sqrt{(1 - \operatorname{sen} \alpha)(1 + \operatorname{sen} \alpha')} \left( 2 - \ln \gamma 2ky_0 - i \frac{\pi}{2} \right) \\
 & - \sqrt{(1 + \operatorname{sen} \alpha)(1 + \operatorname{sen} \alpha')} \left( \frac{\pi}{2} - \alpha \right) - \\
 & - \sqrt{(1 - \operatorname{sen} \alpha)(1 - \operatorname{sen} \alpha')} \left( \frac{\pi}{2} + \alpha' \right) \quad (40) \\
 & + \frac{(1 + \operatorname{sen} \alpha)(1 + \operatorname{sen} \alpha')}{\operatorname{sen} \alpha' - \operatorname{sen} \alpha} \\
 & \left. \left[ \pi - \sqrt{(1 - \operatorname{sen} \alpha)(1 + \operatorname{sen} \alpha')} \left( \frac{\frac{\pi}{2} - \alpha}{\cos \alpha} + \frac{\frac{\pi}{2} + \alpha'}{\cos \alpha'} \right) \right] \right\}
 \end{aligned}$$

Sumando, finalmente, (24) y (38) y (25) y (40) llegamos

a las soluciones buscadas

$$\begin{aligned}
 u_1(R, \alpha') = & -\frac{k\rho}{2\pi} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{e^{-i(kR - \frac{\pi}{4})}}{\sqrt{kR}} \\
 & \left\{ \sqrt{(1+\text{sen } \alpha)(1-\text{sen } \alpha')} \left( \frac{\pi}{2} + 1 - \ln \gamma k\rho - i \frac{\pi}{2} \right) \right. \\
 & + \sqrt{(1-\text{sen } \alpha)(1-\text{sen } \alpha')} \left( \frac{\pi}{2} - \alpha \right) + \\
 & \left. + \sqrt{(1+\text{sen } \alpha)(1+\text{sen } \alpha')} \left( \frac{\pi}{2} + \alpha' \right) \right. \\
 & \left. + \frac{\cos \alpha \cos \alpha'}{\text{sen } \alpha' - \text{sen } \alpha} \left[ \pi - \sqrt{(1-\text{sen } \alpha)(1+\text{sen } \alpha')} \left( \frac{\pi}{2} - \alpha + \frac{\pi}{2} + \alpha' \right) \right] \right\}.
 \end{aligned} \tag{41}$$

$$\begin{aligned}
 u_2(R, \alpha') = & -\frac{2\pi}{k\rho} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{e^{-i(kR - \frac{\pi}{4})}}{\sqrt{kR}} \\
 & \left\{ \pi + \sqrt{(1-\text{sen } \alpha)(1+\text{sen } \alpha')} \left( \frac{\pi}{2} + 1 - \ln \gamma k\rho - i \frac{\pi}{2} \right) \right. \\
 & - \sqrt{(1+\text{sen } \alpha)(1+\text{sen } \alpha')} \left( \frac{\pi}{2} - \alpha \right) - \\
 & \left. - \sqrt{(1-\text{sen } \alpha)(1-\text{sen } \alpha')} \left( \frac{\pi}{2} + \alpha' \right) \right. \\
 & \left. + \frac{(1+\text{sen } \alpha)(1+\text{sen } \alpha')}{\text{sen } \alpha' - \text{sen } \alpha} \right. \\
 & \left. \left[ \pi - \sqrt{(1-\text{sen } \alpha)(1+\text{sen } \alpha')} \left( \frac{\pi}{2} - \alpha + \frac{\pi}{2} + \alpha' \right) \right] \right\}.
 \end{aligned} \tag{42}$$

Los términos reales en los paréntesis de (41) y (42), corresponden al cambio de fase que acompaña cada desplazamiento de una superficie reflejante. Ellos no modifican la intensidad de las ondas consideradas y tienen poco interés físico. Los términos imaginarios, sin embargo, afectan la intensidad de la luz y son más significativos. Estos términos provienen de la parte imaginaria de la integral (32),

$$i \int_{y_0}^{\infty} \frac{\text{sen } 2ky}{y} dy$$

y su origen puede ser localizado en el primer cuarto de onda de las dos caras planas de  $\sigma'$ , cerca del filo.

Formando las soluciones (18), (19), con (1), (2), (3), (41) y (42) y elevando al cuadrado absoluto, obtenemos para la intensidad

$$|V_1|^2 = \frac{2}{\pi k R} \frac{\cos^2\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\alpha}{2}\right) \cos^2\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\alpha'}{2}\right)}{(\text{sen } \alpha' - \text{sen } \alpha)^2} [1 - k\rho(\text{sen } \alpha' - \text{sen } \alpha)] \quad (43)$$

y

$$|V_2|^2 = \frac{2}{\pi k R} \frac{\cos^2\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\alpha}{2}\right) \cos^2\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\alpha'}{2}\right)}{(\text{sen } \alpha' - \text{sen } \alpha)^2} [1 - k\rho(\text{sen } \alpha' - \text{sen } \alpha)]. \quad (44)$$

§ 8. *Discusión.*—Las ecuaciones (43) y (44) representan el resultado final, las intensidades de la luz difractada por una cuchilla en la región de la sombra ( $\alpha' > \alpha$ ), para ondas incidentes que oscilan paralela y normalmente con respecto al filo. Los factores afuera de los paréntesis corresponden a la solución de Sommerfeld y valen, pues, para  $\rho = 0$ . Los paréntesis representan la influencia del radio  $\rho$  en primera aproximación ( $k\rho = \frac{2\pi\rho}{\lambda} \ll 1$ ).

Esta influencia disminuye la intensidad y tanto más cuanto más entramos en la sombra. La relación de ambas intensidades es independiente de la curvatura  $\rho$  en la aproximación apetecida.

Hablando más exactamente, nuestro resultado contiene no solamente la influencia del radio de curvatura del filo, sino al mismo tiempo la del espesor  $2\rho$  de la cuchilla  $\sigma'$ , la que comparamos con la lámina  $\sigma$  (véase la figura 1).

## EL MECANISMO DE LA BOMBA A CHORRO DIFUSOR PARA ALTO VACIO

por ENRIQUE GAVIOLA, CRISTALERÍAS RIGOLLEAU

(Recibido el 10 de junio de 1950)

**ABSTRACT:** An experimental study is made of the factors governing the working of a vapor jet (diffusion) pump. A simplified technique for measuring pump speeds is described.

Gaede's diffusion is not needed, it is present as a negative term and it has to be kept small. Langmuir's condensation is important under all conditions. The postulated maximum compression factor of 100 does not exist: values of up to  $4.10^4$  for a single stage and  $9.10^4$  for 2 stages have been measured. The behavior is different under "static" and under "dynamic" conditions: in the first case the jet pump works mainly as a vent, in the second also as a compressor.

A small "booster" pump is described which stands between 2 and 3 mm Hg forepressure working with butyl-phthalate and gives a speed of up to 6 lts/sec with an intake tube of 27 mm inside diameter.

The speed of a jet pump is not constant below a certain value of the forepressure: this is so according to experience and to theory.

The importance of the "border of oil" and of the "second diffusion" (independent from Gaede's) is shown.

A formula is given for the speed, taking into account the swept volume, outgassing and oil cracking, "clean up" and "getter" action, Gaede's and the Second Diffusion.

### *Introducción*

La técnica de la construcción de bombas a chorro para alto vacío ha hecho notables progresos a partir de los primeros trabajos de Gaede<sup>(1)</sup>, Langmuir<sup>(2)</sup> y Crawford<sup>(3)</sup>. De la velocidad de 0,04 a 0,07 litros/seg obtenida originariamente por

(<sup>1</sup>) W. GAEDE, Ann. Phys. 46, 357 (1915); Zs. techn. Physik 4, 337 (1923).

(<sup>2</sup>) I. LANGMUIR, Phys. Rev. 6, 48 (1916).

(<sup>3</sup>) W. W. CRAWFORD, Phys. Rev. 10, 557 (1917).

Gaede en su difusor a ranura de unas décimas de mm. de ancho, se ha llegado a más de mil lts/seg en caños de diámetros que se acercan al metro.

La teoría no ha progresado, sin embargo, al mismo paso, a pesar de las contribuciones efectuadas por Alexander<sup>(4)</sup>. Subsisten aún prejuicios provenientes de razonamientos hechos sobre modelos primitivos o especiales, razonamientos que no son aplicables a modelos posteriores diferentes, tales como:

a) el factor de compresión máximo por escalón es igual a 100<sup>(5)</sup>;

b) la velocidad no depende de la presión preliminar, por debajo de un cierto valor de esta;

c) una bomba a chorro de aceite soporta, cuando mucho, algunas décimas de milímetro de presión preliminar (Strong, l. c., p. 111).

Veremos que estas afirmaciones o son incorrectas o tienen validez únicamente bajo condiciones especiales.

Una vieja controversia entre las escuelas de Gaede y de Langmuir colorea, por otra parte, la literatura: Gaede pone énfasis sobre la difusión del gas proveniente del recipiente de alto vacío contra la corriente de vapor de retroceso que surge de la garganta de chupada; Langmuir pone énfasis sobre la condensación del chorro de vapor que arrastra al gas y lo deposita parcialmente sobre la pared fría.

El propósito de este trabajo fué inicialmente, estudiar diseños de bombas a chorro que, funcionando con aceite, soportaran presiones preliminares relativamente altas. A ello se le ha dado poca importancia en países donde una bomba mecánica que chupe 2 o más litros por segundo a  $10^{-2}$  mm. es fácil de adquirir. Aquí tenemos que trabajar, a menudo, en condiciones menos favorables. Al perseguir este propósito, se ha conseguido, al mismo tiempo, aclarar algunos conceptos y precisar el modo de funcionamiento de las bombas a chorro.

(4) P. ALEXANDER, J. Sc. Instruments 23, 11 (1946).

(5) J. STRONG, Procedures in Experimental Physics, p. 112 (1938) repite la afirmación de Gaede.

### Aparato de Pruebas

La velocidad de un equipo de bombas trabajando en condiciones estacionarias, se determina midiendo el flujo de aire que entra al aparato, en presión por volumen sobre tiempo, y dividiendo este flujo por la presión estacionaria dentro de la cámara de alto vacío. La velocidad medida incluye la conductancia de la tubería.

La figura 1 muestra, en forma esquemática, el dispositivo usado. Consta de un Macleod para medir la presión fina  $P_2$ ; un manómetro a aceite (phthalato de butilo) que indica la dife-

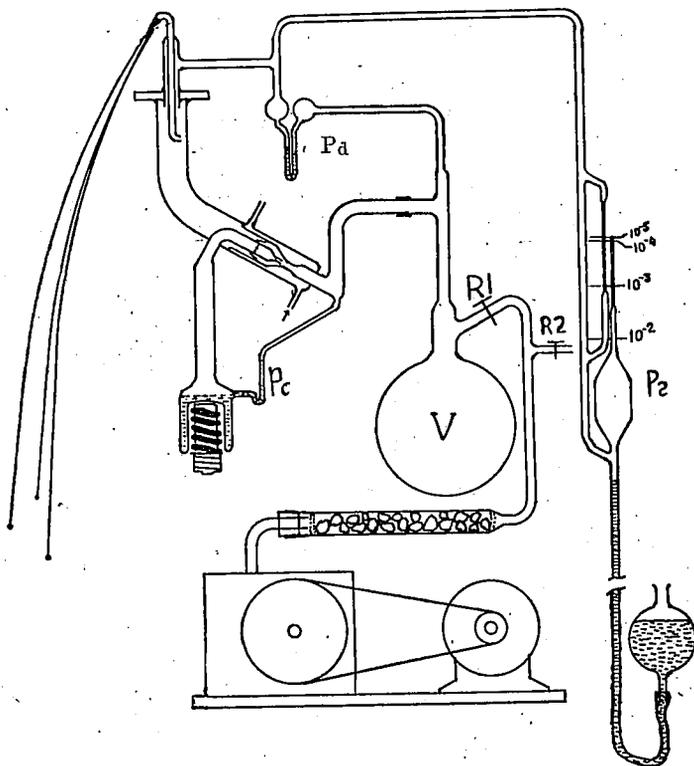


Fig. 1  
Dispositivo para ensayo de bombas de vacío

rencia  $P_d$ , entre la presión fina y la presión preliminar; un grupo de capilares finos y largos que permiten la entrada continua de pequeñas cantidades de aire (flujo); un manómetro incor-

porado a la bomba para medir la presión  $P_c$  de «caldera»; un balón  $V$  que estabiliza la presión preliminar y sirve de trampa de protección; un tubo secador, robinetes y las bombas a chorro — difusor amplificador de 2 escalones (D. A. 2) — y mecánica preliminar (\*).

Los capilares son hechos estirando rápidamente un tubito calentado al soplete. Para calibrarlos se procede del siguiente modo: se cierran los extremos libres de los capilares con una llamita; se desgasifica el aparato lo mejor posible, teniendo ambas bombas en funcionamiento durante algunas horas y calentando todas aquellas partes que soporten este tratamiento — especialmente el Macleod; se cierra el robinete  $R_1$  y se toma, simultáneamente, una lectura de presión con el Macleod; se toma una segunda lectura algunos minutos después. El aumento de presión por el volumen del aparato desde el difusor hasta el robinete, sobre el tiempo transcurrido indica el flujo de gases y vapores que se desprenden de las paredes interiores del aparato y de los cuerpos que contiene. Si este flujo fuese grande (de juntas de goma<sup>2</sup>) es conveniente localizar su origen introduciendo, si es necesario, robinetes adicionales. Se supone que las pérdidas, o entradas de aire exterior, ya han sido eliminadas. Evacuado de nuevo el aparato, se efectúan simultáneamente 3 cosas: se cierra  $R_1$ , se toma una lectura  $P_2$  y se quiebra el extremo de uno de los capilares. Se toma una segunda lectura con el Macleod después de  $n$  segundos. Se funde el extremo del capilar. Se tiene así el flujo del capilar más el flujo de desgasamiento. Es importante que la descarga de aire se produzca contra una pared, y no en dirección a la garganta de chupada.

La producción de flujos conocidos y prácticamente constantes mediante el método descrito tiene ventajas sobre el procedimiento usual que requiere una válvula a aguja, un capilar calibrado y una gota de mercurio: es más fácil de construir; hay menos posibilidades de pérdidas incontroladas; se tiene en cuenta el desgasamiento (no despreciable) del aparato y la descomposición del aceite; el estado estacionario producido al abrir un capilar con una o ambas bombas funcionando no tiene límite de tiempo; con capilares de sección prácticamente constante, el flujo es inversamente proporcional a su longitud, de modo que puede

---

(\*) Micropal B 2 de la "Compagnie Générale de Radiologie".

hacerse una serie de medidas acortando un capilar, con una sola calibración. El Macleod usado permite medir hasta una fracción de  $10^{-5}$  mm Hg; el manómetro de aceite  $P_d$  permite leer el décimo de milímetro a simple vista y el centésimo con una lupa. Debe notarse que  $P_d$  es la diferencia entre la presión preliminar y la presión fina  $P_2$ ; la presión preliminar es, pues,  $P_d + P_2 = P_1$ .

*Ensayos sobre Condensación y Difusión*

Crawford (l. c.) construyó ya en 1917 bombas a chorro sin circulación de agua. Ellas requerían una presión preliminar relativamente baja. Parecía interesante tratar de obtener una

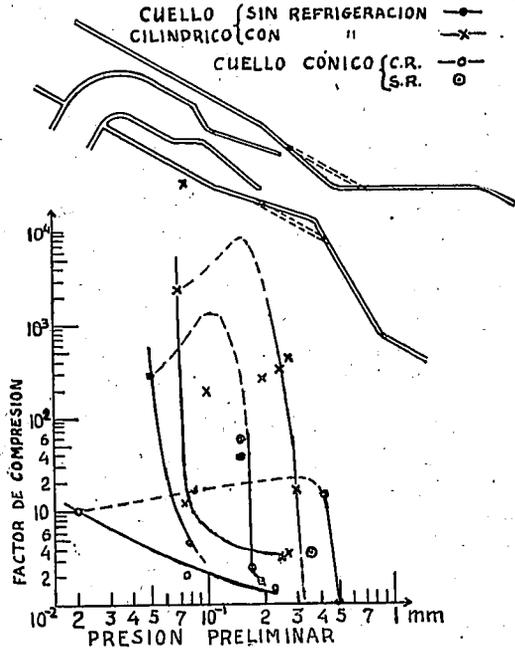


Fig. 2  
Efecto de la refrigeración

bomba del mismo tipo que resistiera una presión preliminar relativamente alta. A tal efecto fué diseñada y construída la bomba cuya parte esencial se encuentra reproducida al tope de la

figura 2. El cuello era cónico y tenía un diámetro mínimo igual al del extremo de la tobera. Llamaremos a esta bomba 1b.

Llenada con aceite, colocada en el aparato de pruebas y desgasada, la bomba a chorro no funcionaba:  $P_d$  era igual a cero y  $P_2$  era igual a la presión que se obtenía con la bomba mecánica sola. Podía observarse, a simple vista, que una parte del chorro de vapor emergente de la tobera retrocedía hacia el lado del alto vacío. Estábamos, pues, en el caso Gaedeano: los gases debían difundir a través de la contracorriente de vapor proveniente de la garganta de chupada; pero no difundían en cantidad suficiente para modificar las lecturas manométricas, a pesar de la teoría de Gaede. Abriendo un capilar fino, de flujo 0,0025 litros mm/seg, la bomba a chorro funcionaba, *si se permitía que la presión preliminar aumentase hasta 0,35 mm. Hg.* En este caso con  $P_c = 60$  mm. de aceite se obtenía  $P_2 = 0,1$  y  $P_d = 0,25$  mm Hg. Teníamos así un factor de compresión  $F = P_1/P_2 = 3,5$  y una velocidad  $V = 0,0025/0,1 = 0,025$  lts/seg.

Este resultado es importante para la teoría. Mientras en el sistema reinaba la presión de 0,02 mm. producida por la bomba mecánica, la contracorriente Gaedeana no permitía, prácticamente, la llegada de gas a la garganta de chupada; su velocidad era tal que la difusión del gas era, prácticamente, nula. Gaede mantenía baja la velocidad de la contracorriente de vapor usando capilares o ranuras finos, de décimas de milímetros de ancho o de diámetro. La garganta de chupada tenía en nuestro caso 2 mm. de ancho. La experiencia muestra que esta velocidad puede ser reducida, también, aumentando la presión del lado del alto vacío (por la abertura del capilar) y reduciendo la velocidad de la bomba a chorro por el aumento de la presión preliminar. Esto último se consigue obturando parcialmente la conexión a la bomba mecánica.

La observación anterior sugiere agregar al escalón a tobera un escalón a sombrilla, del lado del alto vacío, que pudiera trabajar a una presión preliminar (intermedia entre ambos escalones) de 0,1 mm. El escalón a tobera funcionaría como válvula capaz de soportar 0,35 mm de presión preliminar y el escalón a sombrilla como compresor.

La contracorriente no es, pues, indispensable para el funcionamiento de la bomba a chorro como Gaede lo creía, sino un inconveniente que hay que tratar de reducir a un mínimo.

Ello se consigue de varios modos. Uno de ellos es la condensación de Langmuir.

Envuelto el cuello con un algodón mojado, el comportamiento de la bomba cambió radicalmente. El mismo está descrito por la curva inferior, en forma de arpa acostada de la figura 2. Para interpretarla conviene aclarar algunos conceptos.

### *Válvula y Compresor; Sistemas Estático y Dinámico*

Desde que se generalizó el uso de bombas a chorro de grandes velocidades los autores separaron los sistemas de vacío en «estáticos» y «cinéticos». En los primeros se suponía que la parte de alto vacío era hermética y tan bien desgasada que la bomba, después de un corto tiempo, trabajaba esencialmente como válvula; en los segundos se suponía que la parte de alto vacío o no había sido desgasada o poseía juntas de goma o de lacre que no permiten un buen desgasamiento o tenía pequeñas pérdidas de magnitud tolerable. Sears<sup>(6)</sup> ha llamado recientemente la atención sobre el hecho de que esta separación es artificiosa. Todos los sistemas son cinéticos, en ese sentido, pues el desgasamiento nunca es completo y siempre existen en el alto vacío vapores del líquido que se usa en la bomba, descompuesto o no. La diferencia es pues, cuantitativa y no cualitativa.

En otro sentido, sin embargo, conviene distinguir dos tipos de funcionamiento. 1) Si en el aparato de figura 1, con los capilares sellados, después de un tiempo de funcionamiento de ambas bombas, se cierra el robinete  $R_1$ , la presión en el «reservoir»  $V$  aumentará lentamente debido al desgasamiento y a la descomposición del aceite. El factor de compresión  $F = P_1/P_2$  recorrerá una cierta curva en función de la presión preliminar  $P_1$ . Lo mismo ocurrirá con la velocidad; ésta puede calcularse únicamente si se conoce el flujo proveniente de la parte de alto vacío; 2) Si el robinete  $R_1$  está abierto —ambas bombas funcionando— se quiebra el extremo de uno de los capilares y progresivamente se acorta su longitud (aumentando el flujo) el factor  $F$  y la velocidad  $V$  recorren ahora en función de la presión preliminar una curva distinta de la anterior (véase figuras 2 y 3).

(<sup>6</sup>) G. W. SEARS, Rev. Sci Inst. 20, 458 (1949).

En el primer caso la cantidad de gas que la bomba comprime es tan pequeña que no perturba casi el o los chorros de vapor. Estos conservan (casi) todo su impulso para impedir la difusión de gas de la zona de presión preliminar al alto vacío (2ª. difusión). La bomba trabaja como válvula que sostiene una presión preliminar «estática».

En el segundo caso el flujo de gas a temperatura ambiente reduce el impulso y perturba la dirección del o de los chorros

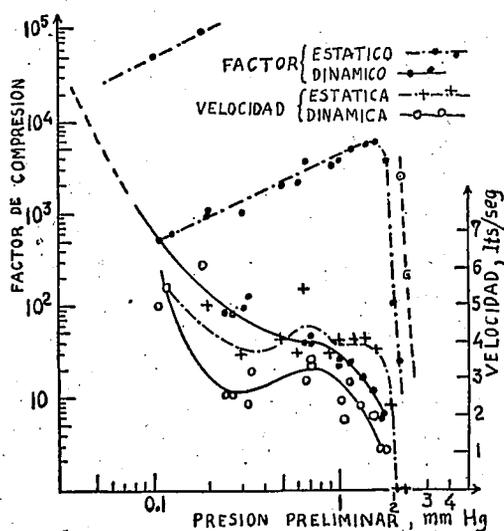


Fig. 3  
Factor y velocidad

de vapor. Este efecto perturbador es tanto mayor cuanto mayor es el flujo. Ello reduce la eficiencia de la bomba a chorro como válvula y también su velocidad. La presión preliminar será ahora la que resulte del flujo y de la velocidad de la bomba mecánica. El factor de compresión y la velocidad tendrán, ahora, en función de la presión preliminar, valores menores que antes. Este caso puede ser llamado «dinámico»; la bomba trabaja como compresor y como válvula.

A partir de un punto cualquiera de la segunda curva se puede cerrar el robinete  $R_1$ :  $F$  y  $V$  recorrerán curvas semejantes a la que se obtenía cerrando el robinete con el mínimo flujo. Sus valores serán siempre menores que los de esta última, de-

bido a la perturbación producida por el flujo mayor. La curva «estática» correspondiente al flujo mínimo encierra todas las otras curvas análogas.

### *Ensayos sobre Difusión y Condensación*

La curva en forma de arpa acostada al pie de Fig. 2 muestra los resultados obtenidos con la bomba 1b refrigerada con un algodón mojado envuelto en la zona del cuello y proximidades. La rama superior corresponde al comportamiento «estático» (con  $R_1$  cerrado) y la inferior al «dinámico» ( $R_1$  abierto). La presión preliminar máxima que soporta es relativamente satisfactoria. El factor de compresión, en cambio, en condiciones dinámicas, con algunas décimas de mm de presión preliminar, es reducido. Para  $2.10^{-2}$  de presión preliminar se obtiene tan sólo  $2.10^{-3}$  en el vacío «fino», valor insuficiente. Estos hechos muestran que la bomba trabaja relativamente bien como válvula, pero deficientemente como compresor (velocidad pequeña). La refrigeración ha reducido la contracorriente Gae-deana permitiendo la condensación de una parte del exceso de vapor que no pasa por el cuello. La refrigeración empleada es deficiente, pues el algodón mojado no disipa rápidamente el calor. Un enfriamiento eficiente mejoraría, sin duda, el comportamiento de la bomba. Pero sacrificaríamos el propósito inicial de poder trabajar con refrigeración a aire.

Era de esperar que la contracorriente se redujese, si se transformaba el cuello cónico en uno cilíndrico, de diámetro igual al que tenía en la garganta de chupada (al nivel de la boca de la tobera). Esto fué hecho sin modificar el resto del aparato. La bomba transformada funcionaba, ahora, sin y con refrigeración a agua. Las otras 2 curvas de la figura 2 muestran los resultados obtenidos.

Con refrigeración a aire se obtuvo un factor de compresión de hasta 300, en condiciones dinámicas, para flujo pequeño, con una presión preliminar de  $5.10^{-2}$ . Ello da un vacío fino del orden de  $10^{-4}$ . Pero la presión preliminar máxima que soporta es, ahora, reducida. Con el robinete cerrado se ha obtenido una velocidad de 0,44 lts/seg para  $P_1=0,15$  y flujo=0,0011.

Con un algodón mojado envuelto al cuello, el factor au-

menta hasta 2330 (\*) y la presión preliminar máxima hasta unas 3 décimas de mm. La velocidad alcanza ahora 2,2 lts/seg para flujo = 0,001 y  $P_1 = 0,10$  mm Hg. Una refrigeración eficiente mejoraría, seguramente, los resultados.

Observemos, de paso, que el «factor máximo» 100 por escalón no existe: aún sin refrigeración a agua hemos obtenido  $F = 300$  y con una refrigeración rudimentaria cerca de 8 veces más.

Estos ensayos muestran que uno de los efectos de la refrigeración es eliminar, en gran parte, por condensación, el exceso de vapor que de otro modo generaría la contracorriente Gaedeana. Se podría pensar en diseñar el cuello cilíndrico y la tobera de modo tal que no hubiera exceso de vapor ni contracorriente. Ello no puede ser realizado sino para flujo cero o para un flujo préfijado, pues el gas frío que se mezcla con el chorro de vapor cambia las trayectorias de las moléculas de éste, produciendo un ensanchamiento del chorro. Este ensanchamiento varía con el flujo. Si para un cierto flujo el diámetro del cilindro es correcto, para uno mayor habrá exceso de vapor, y para uno menor el chorro no llenará el cilindro y no servirá de válvula.

Con refrigeración a aire el cuello necesita tener diámetros amplios para mantener dentro de límites la contracorriente (diseños de Crawford l. c.), pero la presión preliminar tolerada se hace exigua. Con refrigeración a agua corriente se puede reducir el diámetro del cuello y aumentar con ello la presión preliminar tolerada sin producir una contracorriente peligrosa; pero se reduce la velocidad de chupada.

Es interesante observar que para un mismo cuello cilíndrico la refrigeración aumenta el valor de la presión preliminar tolerada (figura 2); ello muestra que el exceso de vapor, además de producir la contracorriente, reduce el impulso hacia adelante del chorro. Se producen, seguramente, torbellinos de vapor no condensado a lo largo de las paredes, los que absorben parte del impulso del chorro y lo transmiten a las paredes laterales, restándolo al necesario para contener la presión preliminar.

---

(\*) En una medición posterior se ha llegado hasta  $F = 4.10^4$  para  $P_1 = 0,09$ .

Para obtener presión preliminar y velocidad altas parece conveniente usar 2 escalones, uno diseñado como válvula de retención y el otro como compresor de velocidad razonable.

### *Bomba a Chorro de 2 Escalones*

El diseño de esta bomba está indicado, esquemáticamente, en figura 1; los resultados de su prueba en figura 3. Tiene refrigeración a agua corriente. El tubo de conexión al alto vacío tiene un diámetro interior de 27 mm y el que va a la bomba preliminar de 15 mm. Los resultados de su prueba están indicados gráficamente en figura 3 y numéricamente en Tabla I. Los puntos llenos corresponden al valor del factor de compresión (la rama superior en condiciones estáticas y la inferior dinámicas), con escala a la izquierda. Las pequeñas circunferencias, a la velocidad, en condiciones dinámicas y las cruces en condiciones estáticas, cuya escala está a la derecha.

La presión preliminar que la bomba soporta en condiciones estáticas depende de la presión de caldera. La curva llena fué tomada con una presión de caldera de unos 65 a 70 mm de aceite o sea 5,0 a 5,4 mm de mercurio; la de puntos y rayas, con 85 mm de aceite, o sea 6,5 mm de mercurio. Este aumento hace crecer la presión preliminar máxima estática de 2,3 a cerca de 2,7 mm Hg.

La rama estática de la curva factor de compresión arranca del punto  $P_1 = 0,11$ ,  $P_2 = 2,2 \cdot 10^{-4}$ , flujo 0,0011 (medida N<sup>o</sup>. 6 de tabla I) de la curva dinámica; esto es, toda ella está tomada con el capilar N<sup>o</sup>. 2 abierto y el robinete  $R_1$  cerrado. Lo mismo vale para la rama estática de la curva de velocidad. Si las curvas estáticas arrancasen de puntos de menor flujo de la curva dinámica, su recorrido sería análogo pero sus valores podrían ser considerablemente superiores. Los dos puntos al tope, por ejemplo (mediciones 1 y 5 de tabla I), indican valores  $F = 5 \cdot 10^4$  y  $9 \cdot 10^4$  para una curva «estática» cuyo flujo, formado por el desgasamiento y la descomposición del aceite, no se conoce, pues los capilares estaban cerrados. No es posible, sin el valor del flujo, calcular una velocidad correspondiente a los mismos.

Se dice arriba que esos puntos corresponden a la rama estática porque, si bien el robinete estaba abierto, la presión preli-

minar de 0,10 y 0,18 no era debida al flujo proveniente del alto vacío sino a la humedad y vapores del aceite de la bomba mecánica preliminar. La presencia de estos vapores reduce prácticamente a cero, para flujo de alto vacío despreciable, la velocidad de la bomba mecánica, lo que es equivalente, en cierto sentido, a cerrar el robinete.

La reducción de  $P_1$  de 0,18 a 0,10 se debió a una limpieza del tubo secador después de la medición N<sup>o</sup>. 4.

La curva dinámica se interrumpe con un cierto flujo máximo, cuyo valor puede ser aumentado si se aumenta la presión de caldera; para un valor de la presión preliminar algo inferior al que se alcanza en condiciones estáticas.

Conviene observar que para mantener la presión de caldera  $P_c$  constante al llegar a presiones preliminares elevadas, es necesario aumentar la calefacción. Ello se debe a que  $P_c$  es la diferencia entre la presión de caldera y la presión preliminar, de modo que la presión total de caldera es  $P_c + P_1$ . Al aumentar  $P_1$  se reduce la corriente de evaporación si no se aumenta simultáneamente la temperatura. En las mediciones N<sup>o</sup>. 32 y 33, por ejemplo, fué necesario aumentar la calefacción de 138 a 210 watios para mantener  $P_c = 70$  mm aceite. Si se permitía bajar a la presión de ese valor, la bomba no podía contener el empuje de la presión preliminar y fallaba.

Podría pensarse en aumentar aún más la presión de caldera a fin de tolerar mayores presiones preliminares. Hay dos límites: uno es la diferencia de nivel entre la superficie líquida en caldera y el punto de arranque del tubo que conduce a la bomba preliminar; el otro es el hecho de que al aumentar la cantidad de vapor circulante más allá de cierto límite, disminuyen la velocidad y el factor de compresión de la bomba. En las mediciones 3 y 4 de tabla I, por ejemplo, funcionó la bomba en condiciones dinámicas, con un capilar de flujo 0,0079 lts./mm/seg abierto, el que producía una presión preliminar de 0,32, con 15 mm aceite (1,15 mm Hg) de presión de caldera, se obtuvieron  $V = 3,2$  lts/seg y  $F = 130$ ; aumentando la presión de caldera a 80 mm aceite (6,15 mm Hg) los valores se redujeron a  $V = 2,4$  y  $F = 95$ . Hay un aumento de 34 % en la velocidad al reducir  $P_c$ .

Este efecto se debe, seguramente, a que con la cantidad de vapor circulante aumenta la densidad de la contracorriente Gae-

deana, principal obstáculo a la llegada del gas a la garganta de chupada. Si el líquido hierve en forma irregular, con explosiones, en el momento de una de éstas bajan la velocidad y el factor por la misma razón. Esto introduce fluctuaciones en las medidas. Pueden evitarse desconectando la calefacción unos cuantos segundos antes de medir. Conviene observar, también, que, con frecuencia, al aumentar el flujo aumenta  $V$  pero se reduce  $F$ . Véase mediciones N<sup>o</sup>. 7 y 8, 24 y 25, 28 y 29. Esto muestra las limitaciones del concepto de velocidad, medido en volumen sobre tiempo, para la descripción del funcionamiento de una bomba a chorro.

Con esta bomba se ha conseguido el propósito inicial de construir una «amplificadora» («booster») que soportase presiones preliminares del orden del milímetro, fácilmente obtenibles aún con bombas preliminares más, y tuviese una velocidad de varios litros por segundo (4,1 lts/seg a 1 mm de presión preliminar «estática» y 2,4 a 2,9 lts/seg en condiciones dinámicas con flujo del orden de 0,1 lts mm/seg) y presión fina inferior a  $10^{-3}$  mm en el primer caso y de  $4 \cdot 10^{-2}$  en el segundo. Ella *amplifica* el poder de una bomba preliminar chica, de 0,1 lts/seg, 24 a 29 veces en condiciones dinámicas y 41 veces en condiciones estáticas, en cuanto a velocidad.

La combinación bomba mecánica chica y bomba amplificadora a chorro puede substituir a una bomba mecánica grande como equipo completo o como preliminar de una bomba a chorro de gran velocidad. No permite reducir el tiempo necesario para llegar de presión atmosférica a un par de milímetros. Pero elimina, en cambio, el tiempo necesario para pasar de un par de milímetros a  $10^{-2}$ , presión a la que comienzan a funcionar la mayoría de las bombas a chorro grandes. Ambos tiempos son del mismo orden de magnitud para bombas mecánicas de 2 escalones, con aceite de baja tensión de vapor y no emulsionado con agua y con un secador en buenas condiciones; en otras condiciones, el tiempo necesario para pasar de 2 a 0,01 mm suele ser muchas veces mayor que el que se emplea para llegar a 2 mm desde presión atmosférica.

### *La Inconstancia de la Velocidad*

La idea de que la velocidad, medida en volumen sobre tiempo, de una bomba a chorro es constante, por debajo de una cierta

presión preliminar, es tan antigua como las bombas mismas. Es curioso que se haya mantenido tanto tiempo. Ella implica sostener que una bomba a chorro trabaja como una bomba a cilindro y pistón sin espacio nocivo o residual. Esto es, que el volumen barrido por un «frente» del chorro es independiente de la cantidad de gas frío que se le mezcla. Ello es absurdo, desde el punto de vista de la aerodinámica. La velocidad del chorro de vapor en una bomba moderna es, según Alexander, en el caso de Hg, de 1, 2 a 3,4 veces mayor que la velocidad más probable de los átomos del mismo a la temperatura del vapor y su energía es mayor por cierto que la de las moléculas del gas a la temperatura ambiente. El mismo Alexander (l. c.) anota que el aumento del flujo (mayor número de choques) retarda, («slows down») el chorro que sale de la boquilla y acorta su alcance efectivo. Ello significa reducir el volumen barrido y con ello forzosamente la velocidad.

La perturbación producida por el flujo de gas ensancha el chorro una vez salido de la boquilla o tobera y aumenta con ello la contracorriente Gaedeana. Ello reduce también la velocidad.

La corriente del mismo flujo, en cambio, reduce el valor de la contracorriente y con ello aumenta la velocidad. Un ejemplo de esto último lo tuvimos en la bombita 1b sin refrigeración.

Se tienen, pues, hasta ahora, 3 efectos, 2 de los cuales reducen la velocidad y 1 la aumenta. Hay un 4º efecto ligado al 1º y al «borde de aceite» que se verá enseguida. La influencia cuantitativa de estos 4 efectos deberá calcularla la teoría dinámica de la bomba a chorro.

Las curvas empíricas muestran que no existe tal constancia ni en condiciones estáticas, ni en el caso dinámico (Fig. 3). El máximo intermedio, para  $P_1 = 0,6$  a  $0,75$  es sin duda real en el caso dinámico; en el caso estático es probable que sea real también. Su explicación habrá que buscarla, en parte, en el tercer efecto, la neutralización de la contracorriente.

La forma y el valor de las curvas de velocidad de la bomba a chorro dependen también de la curva de velocidad de la bomba mecánica que se use y de las tuberías que las conectan: para un mismo flujo, diversas bombas mecánicas o tuberías de distinto diámetro y largo producen distintos valores de la presión

preliminar, lo que modifica el factor de compresión y la velocidad.

Con mercurio se obtienen variaciones aún mayores de la velocidad en función de la presión preliminar. Ello será descrito en una próxima publicación.

Sin embargo, una buena cantidad de curvas de velocidad publicadas (¿o todas ellas?) presentan la zona de constancia postulada por Gaede desde una cierta presión preliminar hasta llegar cerca de la presión mínima, límite del alto vacío. Sears (I. c.) ha eliminado el límite inferior de la postulada constancia, mostrando que el descenso de la velocidad para flujos tendiendo a cero es aparente y debido al desgasamiento del aparato y a la descomposición del aceite.

¿Por qué se han publicado tantas curvas así?

El problema es en parte físico, en otra psicológico. Únicamente a la primera parte se puede hacer referencia aquí. La velocidad medida tiende a ser constante si ésta se acerca a la conductancia de cualquier parte de las conexiones y gargantas del alto o bajo vacío, o a la de su conjunto. Si éste es el caso, lo que se mide es la conductancia de tuberías y gargantas y no la velocidad de la bomba. Es  $1/V_m = 1/V + 1/C$  donde  $V_m$  es la velocidad medida.  $V$  la de la bomba a chorro y  $C$  la conductancia del aparato; si  $V > C$ , la velocidad medida  $V_m$  depende más de  $C$  que de  $V$ .

#### *El Borde de Aceite y la Segunda Difusión*

Es común observar en bombas de vidrio o vidrio-metal que funcionan a chorro de aceite, al final del período de calentamiento, algo después del comienzo de la circulación de vapor de aceite, la formación de un borde líquido sobre la pared de vidrio, casi al nivel del extremo de la sombrilla o tobera. Este borde presenta sectores circulares paralelos al canto de la sombrilla o tobera unidos por partes en  $Y$  donde puede observarse que el aceite corre hacia abajo (véase figura 4). El borde, cuya formación es rápida, se desplaza lentamente hacia abajo, paralelamente a sí mismo, reduciéndose al mismo su tiempo, su sección y, por lo tanto, su visibilidad. Desaparece cuando alcanza cierta distancia (30 mm en el caso de figura 4) del nivel del extremo de la sombrilla.

Se interpreta, generalmente, la presencia del borde de aceite como indicación de que la bomba no «tira» aún y que hay que esperar a que desaparezca para que «entre en régimen». Ello no es correcto. Es fácil demostrar, midiendo las presiones fina y preliminar, que la bomba ha comenzado a trabajar en el mismo instante en que aparecieron él o los bordes de aceite (puede haber uno en cada escalón). El borde de aceite demuestra que la bomba a chorro ya está trabajando.

$$P_1 + P_2 < 0.10 \quad = 0.15 \quad = 0.25 \text{ mm Hg}$$

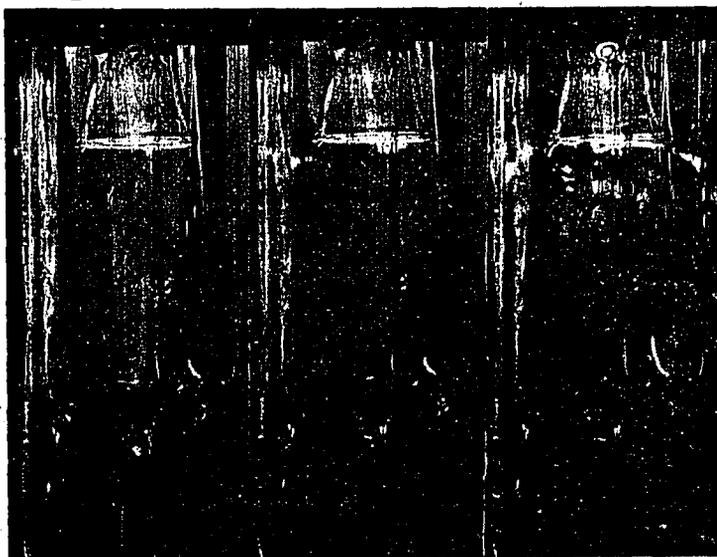


Fig. 4  
El borde de aceite.

El borde de aceite aparece de nuevo con la bomba a chorro «ya en régimen» si la presión preliminar aumenta más allá de cierto límite. A partir de este punto, si la presión preliminar sigue aumentando, el borde hace el recorrido inverso al descrito anteriormente. Sube y engorda acercándose al nivel de la boca de la sombrilla o tobera. Si la presión aumenta más aún, el borde se *derrama* en un cierto instante, hacia arriba y hacia abajo, desapareciendo: La bomba ha dejado de tirar por exceso de presión preliminar. La figura 4 muestra 3 fotografías de una bomba de ensayo (É. 2) de 2 escalones, en pleno funcio-

namiento, tomadas en idénticas condiciones, salvo la variación de la presión preliminar. En ellas se distingue el tubo de chupada, la sombrilla del escalón fino, el tubo que conduce el vapor al escalón a tobera central, ésta y el tubo que condensa el chorro de la tobera y conduce a la conexión de la bomba preliminar (esquemáticamente en figura 5). En la fotografía de la izquierda, tomada con presión preliminar 0,07 mm no hay borde de aceite visible en el escalón superior y a duras penas puede distinguirse en el escalón a tobera. La fotografía del centro corresponde a 0,15 mm. Puede verse, algo borroso, el borde en la parte izquierda del tubo de chupada del escalón a sombrilla, unos 7 mm por debajo del extremo de ésta. A la derecha, su presencia perturba la sombra lineal negra inclinada. En estas condiciones el borde es difícil de fotografiar porque no se está quieto: se desplaza varios milímetros hacia arriba y hacia abajo al compás de la irregular ebullición de la caldera. En la vista de la derecha el borde se muestra claramente, con sus sectores circulares y sus «desagües» en Y.

¿A qué se debe y qué significa el borde de aceite?

Para que el borde no «caiga» y tenga que «desaguar» por lugares especiales, es necesario que sea sostenido por una corriente de gas hacia arriba. El borde está en el lugar en que esta corriente da la vuelta, formando un torbellino sobre la pared del tubo de chupada (véase esquema en figura 5). En el torbellino reina un máximo de presión de gas. Ya Alexander (l. c.) al describir el funcionamiento del chorro afirmaba que sobre la pared se forma, debido a la condensación, una región en la cual la densidad del gas alcanza un máximo. Esa es la región cuya presencia demuestra el borde de aceite.

El borde sirve, también, para controlar el centraje de toberas y sombrillas: donde el extremo de una de éstas se encuentra más cercano a la pared del tubo de chupada, el borde de aceite es soplado a mayor distancia\*

La distancia media del borde de aceite al nivel del extremo de la sombrilla es linealmente proporcional al factor de compresión (figura 5). Ello muestra que por encima del borde de aceite y a lo largo de la pared difunde gas desde el torbellino

(\*) La asimetría de los agujeros que suministran vapor al escalón en sombrilla produce el mismo efecto.

hacia el alto vacío. Llamo a ésta la 2ª. difusión, para distinguirla de la difusión Gaedeana. Ella es posible, a pesar de la alta velocidad del chorro de vapor, debido a que esta velocidad se reduce por frotamiento al acercarse a la pared; en el límite es cero.

El borde líquido no puede ser observado para mercurio, porque no moja a la pared de vidrio.

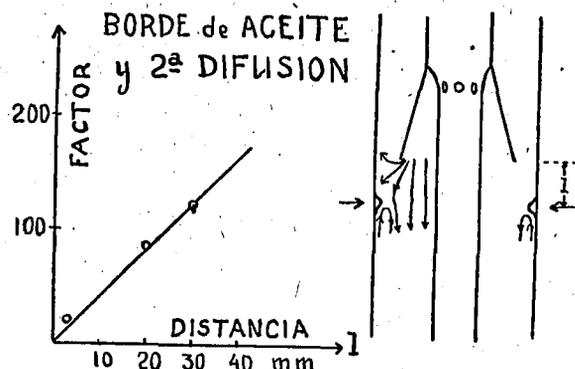


Fig. 5

### La Fórmula de la Velocidad

Como resumen de este trabajo se puede escribir una fórmula para la velocidad de un escalón de una bomba a chorro. Ella puede orientar al que encare el cálculo aerodinámico completo.

$$V = S - D/P_2 + C - G - H (P_1/P_2)$$

$S$  es el volumen barrido por un frente del chorro de vapor.  $D$  es la cantidad de gas generado por el desgasamiento de las paredes y por la descomposición del vapor de la bomba (Sears l. c.) medido en presión por volumen.  $P_2$  es la presión fina y  $P_1$  la preliminar.  $C$  es el volumen que se elimina por ad- y por absorción en la zona del vacío fino (efecto de «Cleanup» y de «Getter»).  $G$  es la reducción del volumen de gas que llega a la garganta de chupada debido a la contracorriente de Gaede; ella depende del diseño de la bomba y de las condiciones en que trabaja; para calcularla hay que tener muy en cuenta la pre-

sión lateral de Bernoulli para chorros a velocidades supersónicas.  $H$  es la 2ª. difusión, la que se produce lamiendo la pared, a partir del torbellino que señala el borde de aceite. Todo en la unidad de tiempo.  $S$ ,  $G$  y  $H$  son funciones del flujo y de las presiones de caldera, preliminar y fina.

Deseo expresar mi agradecimiento al señor Angel De Francesco por haber hecho posible la construcción de los diversos modelos de bombas a chorro utilizados; al señor Atilio Colautti, por haberme prestado una bomba mecánica de su construcción, por haberme obsequiado phthalato de butylo y otras cosas y por haberme cambiado mercurio sucio por mercurio tridestilado; a los señores Heyn y Heguilor de *Fadet* por haber manufacturado esmeradamente las bombas de acuerdo a mis diseños.

TABLA I  
BOMBA A CHORRO A-2

Número de orden	Capilar abierto	mm $P_c$ aceite	$P_s$ 10 <sup>4</sup> mm Hg	$P_d$	$P_d + P_s$	Flujo	Velocidad	Factor	Estático o Dinámico	Observac.
1	no	80	0,02	0,18	0,18	—	—	90000	dinám.	
2	2	80	1,8	0,19	0,19	0,0011	6,1	1050	»	
3	1	80	32,5	0,31	0,31	0,0079	2,4	95	»	aumento de $F$ y $V$
4	1	15	24,5	0,32	0,32	»	3,2	130	»	con reducción de $P_c$
5	no	80	0,02	0,10	0,10	—	—	50000	»	secador limpio
6	2	70	2,2	0,11	0,11	0,0011	5,0	500	»	aumento de $V$ con-
7	1	60	30	0,25	0,25	0,0079	2,6	33	»	flujo pero reducción
8	3	60	185	0,65	0,67	0,053	2,9	36	»	de $F$
9	3	30	430	0,65	0,69	»	1,2	16	»	reducción de $F$ y $V$
10	2	80	2,2	0,20	0,20	0,0011	5,0	910	estát.	con $P_c$
11	»	75	2,7	0,50	0,50	»	4,1	1850	»	
12	»	75	2,0	0,65	0,65	»	5,5	3250	»	
13	»	70	2,7	1,00	1,00	»	4,1	3700	»	
14	»	70	2,7	1,20	1,20	»	4,1	4450	»	
15	»	70	2,7	1,40	1,40	»	4,1	5200	»	
16	»	65	3,0	1,60	1,60	»	3,7	5340	»	
17	»	65	5,0	1,80	1,80	»	2,2	3600	»	
18	»	70	200	2,00	2,02	»	0,06	101	»	
19	»	65	1000	2,10	2,20	»	0,01	22	»	comienza a fallar
20	»	65	3,0	0,30	0,30	»	3,7	1000	»	
21	»	65	3,0	0,60	0,60	»	3,7	2000	»	
22	»	65	3,0	0,90	0,90	»	3,7	3000	»	
23	2	70	2,0	0,12	0,12	»	5,5	600	dinám.	
24	1	70	33	0,26	0,26	0,0081	2,5	79	»	aumento de $V$ con el
25	3	65	170	0,70	0,72	0,060	3,5	42	»	flujo y reducción $F$
26	3	65	180	0,70	0,72	»	3,3	40	»	
27	4	65	500	0,98	1,03	0,095	1,9	21	»	
28	5	65	400	0,97	1,01	»	2,4	25	»	aumento de $V$ y red.
29	6	70	500	1,10	1,15	0,146	2,9	23	»	$F$
30	7	70	900	1,25	1,34	0,204	2,3	15	»	
31	8	70	1300	1,40	1,53	0,256	2,0	12	»	
32	9	70	2800	1,40	1,68	0,307	1,1	6,0	»	
33	9	70	2700	1,50	1,77	»	1,1	6,5	»	aumento calefacción

## CRONICA

### EL INSTITUTO GMELIN HA REANUDADO SUS ACTIVIDADES Y SOLICITA LA BIBLIOGRAFIA QUIMICA ARGENTINA

Los trabajos para la continuación de la conocida enciclopedia de Gmelin, que se publica ininterrumpidamente desde 1817, han sido reanudados en 1946 en Clausthal-Zellerfeld, zona Británica de Alemania. La 8ª edición de la importante obra de consulta quedará así terminada dentro del plazo establecido durante el XI Congreso Internacional que Química celebró en Londres en 1947.

Una dificultad especial que se presenta al círculo de colaboradores es la falta de algunas revistas, originada por la guerra. Si bien esta dificultad es solucionada en parte gracias al apoyo prestado por algunas instituciones, como el Advisory Council on Beilstein and Gmelin (I. A. C.) de la Unión Internacional de Química y del Compendia Committee de la American Chemical Society, faltan no obstante muchas publicaciones importantes.

Los temas que interesan especialmente son los siguientes:

Química Inorgánica	Historia de la química.
Química Analítica	Físicoquímica
Electroquímica	Coloidequímica
Química de los equilibrios heterogéneos	Corrosión y pasividad
Química tecnológica	Mineralogía
Cristalografía	Geología
Geoquímica /	Beneficio de minerales
Hierro y acero	Química económica
Metalurgia	Metalografía
Metales no ferrosos	Metales livianos

Física experimental: física atómica y nuclear, radioactividad, propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, eléctricas y magnéticas de la materia.

El Instituto Gmelin solicita a los autores argentinos el envío de apartados de los trabajos científicos publicados en las últimas décadas, al Director, Prof. E. Pietsch, Instituto Gmelin, Clausthal-Zellerfeld Altenauer Strasse 24, Alemania, para ser tenidos en cuenta en la publicación de la próxima edición.

## PUBLICACIONES DE LA U. M. A.

Vol. I (1936-1937), Vol. II (1938-1939), Vol. VII (1940-1941), Vol. VIII (1942), Vol. IX (1943), Vol. X (1944-1945), Vol. XI (1945-1946), Vol. XII (1946-1947), Vol. XIII (1948)

Notas y memorias de J. BABINI, M. BALANZAT, J. BALSEIRO, J. BARRAL SOUTO, A. BATTIG, G. BECK, C. BIGGERI, G. BIRKHOFF, U. BROGGI, C. A. BULA, M. BUNGE, H. E. CALCAGNO, F. CERNUSCHI, A. W. CONWAY, E. COROMINAS, C. CRESPO, E. A. DE CESARE, J. DE CICCIO, J. A. DEL PERAL, M. FASSINA, J. FAVET, E. FERRARI, V. y A. FRAILE, Y. FRENKEL, R. FRUCHT, E. GASPAR, E. GAVIOLA, A. GONZÁLEZ DOMÍNGUEZ, B. GROSS, A. J. GUARNIERI, H. HADWIGER, J. B. HERRERA, E. KASNER, G. KNIE, N. KRIVOSHEIN, T. LEVI-CIVITA, W. LUYTEN, W. MACHLER, J. L. MASSERA, L. NACHEBIN, G. PALAMA, M. PETROVICH, M. M. PEIXOTTO, A. PERRACCA, P. A. PIZA, E. R. RAIMONDI, J. J. REBELLA, J. REY PASTOR, S. RÍOS, P. ROSSELL SOLER, M. SADOSKY, R. SAN JUAN, L. A. SANTALÓ, M. SCHÖNBERG, S. SISpanov, K. SITTE, A. TERRACINI, P. THUILLEN, F. TORANZOS, J. V. USPENSKY, G. VALIRON, E. VIDAL ABASCAL, G. WATAGHIN, A. WINTNER, J. WÜRSCHMIDT.

Informes de las reuniones de la Asociación Física Argentina.

Soluciones de temas propuestos. Bibliografía, Crónica, etc.

Vol. III (1938-1939). Vol. IV (1939). Vol. V (1940). Vol. VI (1940-1942).

### Fascículos separados

Nº 1. GINO LORIA. *Le Matematiche in Ispagna e in Argentina*. — Nº 2. A. GONZÁLEZ DOMÍNGUEZ. *Sobre las series de funciones de Hermite*. — Nº 3. MICHEL PETROVICH. *Remarques arithmétiques sur une équation différentielle du premier ordre*. — Nº 4. A. GONZÁLEZ DOMÍNGUEZ. *Una nueva demostración del teorema límite del Cálculo de Probabilidades. Condiciones necesarias y suficientes para que una función sea integral de Laplace*. — Nº 5. NIKOLA OBRECHKOFF. *Sur la sommation absolue par la transformation d'Euler des séries divergentes*. — Nº 6. RICARDO SAN JUAN. *Derivación e integración de series asintóticas*. — Nº 7. Resolución adoptada por la U. M. A. en la cuestión promovida por el Sr. Carlos Biggeri. — Nº 8. F. AMODEO. *Origen y desarrollo de la Geometría Projectiva*. — Nº 9. CLOTILDE A. BULA. *Teoría y cálculo de los momentos dobles*. — Nº 10. CLOTILDE A. BULA. *Cálculo de superficies de frecuencia*. — Nº 11. R. FRUCHT. *Zur Geometria auf einer Fläche mit indefiniter Metrik (Sobre la Geometría de una superficie con métrica indefinida)*. — Nº 12. A. GONZÁLEZ DOMÍNGUEZ. *Sobre una memoria del Prof. J. C. Vignaux*. — Nº 13. E. TORANZOS. *Sobre las singularidades de las curvas de Jordan*. — Nº 14. M. BALANZAT. *Fórmulas integrales de la intersección de conjuntos*. — Nº 15. G. KNIE. *El problema de varios electrones en la mecánica cuantista*. — Nº 16. A. TERRACINI. *Sobre la existencia de superficies cuyas líneas principales son dadas*. — Nº 17. L. A. SANTALÓ. *Valor medio del número de partes en que una figura convexa es dividida por n rectas arbitrarias*. — Nº 18. A. WINTNER. *On the iteration of distribution functions in the calculus of probability (Sobre la iteración de funciones de distribución en el cálculo de probabilidades)*. — Nº 19. E. FERRARI. *Sobre la paradoja de Bertrand*. — Nº 20. J. BABINI. *Sobre algunas propiedades de las derivadas y ciertas primitivas de los polinomios de Legendre*. — Nº 21. R. SAN JUAN. *Un algoritmo de sumación de series divergentes*. — Nº 22. A. TERRACINI. *Sobre algunos lugares geométricos*. — Nº 23. V. y A. FRAILE y C. CRESPO. *El lugar geométrico y lugares de puntos áreas en el plano*. — Nº 24. R. FRUCHT. *Coronas de grupos y sus subgrupos, con una aplicación a los determinantes*. — Nº 25. E. R. RAIMONDI. *Un problema de probabilidades geométricas sobre los conjuntos de triángulos*.

En 1942 la U. M. A. ha iniciado la publicación de una nueva serie de "Memorias y monografías" de las que han aparecido hasta ahora las siguientes:

Vol. I; Nº 1. — GUILLERMO KNIE, *Mecánica ondulatoria en el espacio curvo*. Nº 2. — GUIDO BECK, *El espacio físico*. Nº 3. — JULIO REY PASTOR, *Integrales parciales de las funciones de dos variables en intervalo infinito*. Nº 4. — JULIO REY PASTOR, *Los últimos teoremas geométricos de Poincaré y sus aplicaciones*. Homenaje póstumo al Prof. G. D. BIRKHOFF.

Vol. II; Nº 1. — YANNY FRENKEL, *Criterios de bicompatidad y de H-completidad de un espacio topológico accesible de Frechet-Riesz*. Nº 2. — GEORGES VALIRON, *Fonctions entières*.

Además han aparecido tres cuadernos de *Miscelánea matemática*.

## S U M A R I O

*Homenaje a Teófilo Isnardi en su 60º aniversario*

	PÁG.
Introducción, por J. B. COLLO	261
Sobre la calificación de emulsiones fotográficas. Estudio de un método, por D. G. DE KOWALEWSKI y V. J. KOWALEWSKI	264
Sobre algunos puntos de la teoría matemática de los circuitos lineales, por A. GONZÁLEZ DOMÍNGUEZ	275
Sobre los procesos radiativos de segundo orden, por C. MOSSIN KOTIN	323
Comportamiento singular del cobre en las disoluciones que contienen cationes extraños, por J. PALACIOS	332
Influencia de algunos factores en la difracción de rayos X por los medios cristalinos, por E. E. GALLONI	338
El teorema ergódico en la mecánica cuántica, por O. A. VARSAVSKY	350
Sobre la oxidación directa del platino por oxígeno, por R. H. BUSCH	366
El problema de la rotura. Sus aspectos físicos, por E. GARCÍA OLANO	371
Cálculo de frecuencias normales de vibración de moléculas y iones complejos del tipo $M(XY)_6$ , por J. V. IRIBARNE	389
Transformación de configuraciones y fluctuaciones de campos cuánticos estacionarios, por J. A. BALSEIRO	406
Difracción de luz en un filo, por R. GANS y G. BECK	425
El mecanismo de la bomba a chorro difusor para alto vacío, por E. GAVIOLA	444
<i>Crónica.</i> El Instituto Gmelin ha reanudado sus actividades y solicita la bibliografía química argentina	464

## UNION MATEMATICA ARGENTINA

### MIEMBROS HONORARIOS

Tullio Levi-Civita (†); Beppo Levi; Alejandro Terracini; George D. Birkhoff (†); Marshall H. Stone; Georges Valiron; Antoni Zygmund.

### REPRESENTANTES EN EL EXTRANJERO

Ing. Rafael Laguardia (Uruguay). Ing. José Luis Massera (Uruguay). Dr. Godofredo García (Perú). Dr. Leopoldo Nachbin (Brasil). Dr. Roberto Frucht (Chile). Dr. Peter Thullen (Ecuador). Dr. Mario González (Cuba). Dr. Alfonso Nápoles Gandara (México). Pedro Puig (España). Georges Valiron (Francia). Alejandro Terracini (Italia).

Contribuyen especialmente al sostenimiento de las publicaciones de la UNION MATEMATICA ARGENTINA los siguientes

### MIEMBROS PROTECTORES

COMPAÑIA INDUSTRIAL DEL NORTE DE SANTA FE. INGENIO AZUCARERO "ARNO" (Villa Ocampo. F. C. S. F.). — JULIO REY PASTOR (Buenos Aires). — EMILIA J. DE DOMÍNGUEZ (Buenos Aires). — TRICERRI HNOS. (Rosario). — CLOTILDE A. BULA (Rosario). — ELBA R. RAIMONDI (Buenos Aires). — FERNANDO L. GASPAR (Rosario).