

# NUESTRA FACULTAD

Con el propósito de servir de instrumento de intercambio de información entre los diferentes grupos que trabajan o estudian en la Facultad de Ciencias, abrimos nuestras páginas a un colectivo muy importante en las funciones formativas e investigadoras de nuestra Facultad, los becarios. Les ofrecemos la oportunidad de exponer su trabajo científico para que aquéllos que no están implicados directamente en su investigación conocieran qué estaban haciendo. Pensamos que para iniciar esta nueva andadura era mejor seleccionar a aquéllos que han defendido su Tesis Doctoral en los últimos años. Así lo hicimos y nos hemos encontrado con once colaboraciones. Puesto que su labor está circunscrita a los departamentos, la hemos incluido en las informaciones proporcionadas por éstos.

Los Centros Asociados de la UNED que disponen de infraestructura en el ámbito de las Ciencias también han querido ofrecer a los lectores de nuestra revista cómo se desarrollan las actividades relacionadas con nuestra Facultad, con qué infraestructura cuentan (laboratorios, bibliotecas,...), número de profesores-tutores, alumnos,... Seguro que estas informaciones nos servirán a todos para conocernos mejor.

Por otra parte, teniendo en cuenta el gran número de personas que conformamos esta Facultad y, por consiguiente, la enorme cantidad de actividades que por formación, medios adecuados o, simplemente, entretenimiento realizamos, nos pareció oportuno abrir un apartado dedicado a las aficiones que puedan ser de interés general y que hemos llamado *El rincón de las aficio-*

*nes*. Nos encontramos con una primera colaboración que estamos seguros que os gustará, *la observación de buitres africanos en España*. No nos cabe la menor duda que hay muchos temas relacionados con el medio ambiente, la música, la literatura,..., que pueden tener cabida en estas páginas, pero nos gustaría que antes de emprender ningún trabajo, las personas interesadas en contar a los demás su afición se pusieran en contacto con el Consejo de Redacción. El espacio limitado a la periodicidad de la revista nos obliga a seleccionar los trabajos.

Finalmente, es en nuestra Facultad donde desgraciadamente hemos dejado de contar con una persona emblemática, por lo menos para los que llevamos muchos años trabajando en ella. Nos referimos a D. ISIDORO GONZÁLEZ RINCÓN, ordenanza con destino en nuestra Facultad desde que disponemos del actual edificio. Las personas que pasamos muchas horas en la Facultad sabemos el importante papel que juegan los ordenanzas en el quehacer diario. Isidoro era un hombre que, como buen sevillano, era agradable, dispuesto a ayudar, a echar una mano en lo que buenamente pudiera. Por problemas de salud había decidido jubilarse anticipadamente (tenía solamente 63 años) y retirarse a su tierra natal, Guadalcanal, a la que amaba profundamente. Esos mismos problemas de salud son los que le impidieron ver su sueño realizado. El Consejo de Redacción quiere expresar en estas páginas su dolor por tan sensible pérdida. El sitio que él ha dejado, su idiosincrasia, su forma de hacer,..., difícilmente podrán ser reemplazados. *Hasta siempre, Isidoro.*

## INFORMACIÓN DE LOS DEPARTAMENTOS

### Departamento de Física Fundamental

Este departamento nos ha proporcionado como información más relevante de las actividades realizadas durante el año pasado la defensa de cuatro Tesis Doctorales, cuyos resúmenes indicamos a continuación.

#### TESIS DOCTORAL

**Estudio experimental de la dinámica espacio-temporal de un sistema con fricción decreciente con la velocidad: dinámica stick-slip y modelos de sismicidad**

Javier Galeano Prieto. Autor

Miguel Ángel Rubio Álvarez. Director

### INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se ha realizado un gran número de estudios sobre la dinámica de sistemas que trabajan próximos a un umbral de inestabilidad [1]. Dichos sistemas presentan dinámicas con leyes de escala, y se ha sugerido que pueden ser mecanismos genéricos de producción de fenómenos como el ruido  $1/f$ . Uno de los campos en los que este tipo de dinámica ha despertado más interés es la investigación de los mecanismos de producción de terremotos, y la posible explicación de su compleja dinámica en relación con inestabilida-

des deterministas de tipo parada-deslizamiento (stick-slip) [2] [3]. En particular, el modelo que ha generado mayor número de trabajos es un modelo totalmente determinista, compuesto por bloques y muelles. En él, una falla se modeliza por medio de dos placas que se mueven con una velocidad relativa constante, y entre ellas se considera un conjunto de bloques acoplados entre sí por muelles armónicos que, a su vez, están unidos a una de las placas por resortes puramente elásticos iguales entre sí. El ingrediente crucial del modelo es la existencia de una fuerza de rozamiento entre los bloques y la placa móvil, que presenta un umbral estático y que decrece con la velocidad instantánea del bloque. Los estudios de la versión puramente determinista de este modelo revelan diferentes regímenes dinámicos complejos en el espacio y el tiempo, dependiendo de las diferentes escalas de longitud y velocidad del sistema. Por ejemplo, para determinadas condiciones se han conseguido regímenes donde aparecen estadísticas en ley de potencia para la magnitud de los eventos, que coinciden con los resultados empíricos para los terremotos reales. También se han obtenido relajaciones globales periódicas y soluciones propagantes de tipo solitónico.

La realización de experimentos en medios elásticos continuos en situaciones en que los ingredientes relevantes sean parecidos a los del modelo de bloques y muelles presenta gran interés. En primer lugar permitirían analizar si los diferentes regímenes dinámicos que aparecen en el modelo discreto siguen siendo válidos para un sistema parecido pero continuo. En segundo lugar, si el modelo puede ser realmente relevante para la explicación de la dinámica de los terremotos en una falla. Por tanto, el trabajo de la tesis se ha centrado en el estudio experimental de un sistema que sirva para la comprensión de los mecanismos de génesis global de terremotos.

## SISTEMA EXPERIMENTAL

Los experimentos se han realizado en una celda anular, formada por dos cilindros coaxiales y dos placas paralelas de cierre. El interior de la celda se rellena con una solución acuosa de gelatina [4], que al descender por debajo de 40 °C forma un gel transparente. El rotor interior gira con velocidad constante, gracias a un dispositivo mecánico formado por un motor paso a paso, que genera velocidades angulares del orden de  $2,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  y una reductora con una relación 1/20 sobre la velocidad que desarrolla el motor. Este sistema mecánico desarrolla velocidades muy pequeñas, que nos permite poder trabajar sin problemas de fractura en el gel.

Algunas gelatinas presentan la propiedad de ser birrefringentes accidentales, es decir, aparecen diferentes índices de refracción cuando sufren una presión. Por tanto, cuando el rotor gira crea tensiones en la gelatina, y se observan un conjunto de líneas de colores (isocromas), que llevan información sobre dicho campo de tensiones. Para que aparezcan estas figuras de fotoelasticidad hemos utilizado un conjunto óptico, formado por una lámpara fluorescente anular, un difusor, dos polarizadores en configuración cruzada, y entre ellos dos láminas cuarto de onda ( $\lambda/4$ ) [5]. Las imágenes que se obtienen se capturan con una cámara CCD color, y se digitalizan directamente con una tarjeta de imágenes MATROX IM-640 de  $768 \times 512$  pixels.

Un experimento típico podría describirse de la siguiente manera: el rotor comienza a girar con una velocidad constante, y empiezan a crearse tensiones en el gel, en la superficie de contacto entre el gel y el rotor. Las tensiones siguen aumentando hasta que se supera el umbral del rozamiento estático. Entonces, parte del gel se moverá con respecto al rotor y parte de las tensiones se liberan. Este proceso de aparición de tensiones y relajaciones se repetirá dando una típica dinámica de stick-slip.

## ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Sobre los ficheros de imágenes hemos estudiado las relajaciones del gel de una manera local, determinando la duración de los eventos, el tiempo entre relajaciones y tamaño de la relajación a lo largo del tiempo. Hemos obtenido en nuestros experimentos los dos comportamientos típicos de una falla: desplazamiento constante asísmico (creep) y dinámica de tipo stick-slip. Este segundo tipo de dinámica, en nuestro experimento, se presenta para relajaciones que afectan a todo el sistema, dando dos tipos bien diferenciados de comportamientos: relajaciones globales y relajaciones propagantes. Para las relajaciones que afectan a todo el sistema experimental, hemos estudiado las estadísticas de la duración de los eventos y el intervalo entre eventos consecutivos obteniendo distribuciones de tipo exponencial. Además hemos estudiado las relajaciones propagantes que se producen en nuestro sistema experimental, comparándolas con simulaciones numéricas de los modelos de bloques y muelles. Para ello hemos medido la velocidad de propagación de estas relajaciones propagantes, estableciendo que esta velocidad es directamente proporcional a la velocidad de arrastre del sistema e inversamente proporcional al número de zonas de relajación simultánea.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] BAK, P.; TANG, C., and WIESENFELD, K., *Phys Rev Lett.*, **59** (1987), 381.
- [2] CARLSON, J. M., and LANGER, J. S., *Phys. Rev. Lett.*, **62** (1989), 2632.
- [3] CARLSON, J. M., and LANGER, J. S., *Phys. Rev. A*, **40** (1989), 6470.
- [4] FERRY, J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers* (John Wiley and Sons, New York, 1980).
- [5] KUSKE, K., *Photoelastic Stress Analysis* (John Wiley and Sons, New York, 1974).

## TESIS DOCTORAL

### Desarrollo y aplicación de funcionales de la densidad no locales para sistemas no homogéneos de electrones

Pablo García González. Autor

José E. Alvarellos Bermejo y Enrique Chacón Fuertes. Directores

La investigación cada vez mayor de nuevos materiales precisa de técnicas teóricas y experimentales que nos permitan conocer de forma fiable sus propiedades. Entre ellas se encuentran las relacionadas con la estructura electrónica. El estado de los electrones determina, por ejemplo, cómo se enlazan los átomos entre sí para formar moléculas, y cuáles son muchas de las propiedades ópticas y magnéticas de los sólidos. Desde una perspectiva teórica, la Mecánica Cuántica nos indica que para obtener el estado físico de un sistema de electrones *basta* con resolver la Ecuación de Schrödinger asociada. Sin embargo, incluso en el caso de un átomo ligero con pocos electrones, la Ecuación de Schrödinger resulta excesivamente compleja. La resolución, ya no con técnicas analíticas, sino utilizando métodos numéricos, es inviable. Esta complejidad está debida, naturalmente, al hecho de que los electrones interactúan entre sí a través de un potencial de Coulomb. Un conjunto de electrones es, por tanto, un sistema de partículas *correlacionadas* en el que el estado de cada una de ellas influye en el de las demás. A ello hemos de añadir que los electrones están sujetos al principio de indistinguibilidad de partículas idénticas, que supone un problema adicional. Las aproximaciones, como el conocido método de Hartree-Fock, resultan imprescindibles a la hora de conocer cuál es la estructura electrónica de un sistema físico.

Uno de los métodos más elegantes para abordar el problema es el llamado *Formalismo del Funcional de la Densidad* (DFF, de sus siglas en inglés), desarrollado por P. Hohenberg, W. Kohn y L. Sham a mediados de la década de los 60.

Esta teoría establece que las propiedades de un sistema de  $N$  electrones en su estado cuántico fundamental quedan unívocamente determinadas por la densidad electrónica (esto es, por la función que describe cuántos electrones hay por unidad de volumen en el entorno del punto dado). El resultado es importantísimo porque nos muestra que para caracterizar el estado fundamental de los electrones no hace falta conocer *toda* la función de ondas del sistema (una función de  $3N$  variables), sino que basta con saber cuál es su densidad (una función de sólo tres variables). La simplificación, basada además en una teoría *exacta*, resulta evidente.

El problema (y de eso nos dicen muy poco los teoremas fundamentales del DFF), es cómo extraer información útil a partir de la densidad. Al investigador no sólo le interesa cómo se distribuyen espacialmente los electrones, sino además saber

cuál es su energía, cómo reaccionan frente a una perturbación exterior o cuáles son sus modos de oscilación colectivos (plasmones). Esa información se obtiene mediante *funcionales* en los cuales la variable es la propia densidad electrónica (y de ahí el nombre de la teoría). En la mayoría de los casos dichos funcionales son desconocidos y el teórico los tiene que ir construyendo acudiendo a principios físicos lo más generales posibles.

En esta Tesis nos hemos centrado en este último punto. Hemos desarrollado *aproximaciones funcionales* con las cuales, usando tan sólo la densidad de electrones, podemos obtener resultados que son muy parecidos a los que se obtienen empleando técnicas que requieren un esfuerzo computacional mucho más elevado. Estas aproximaciones funcionales son necesariamente complicadas, puesto que tenemos que incluir una gran información (la que nos da toda la función de ondas del estado cuántico) en una expresión general que, como ya hemos dicho, ha de depender únicamente de una función como la densidad. Una función de la que, si no fuera por el DFF, resultaría difícil creer que se pudieran extraer todas las propiedades de un sistema de muchos electrones.

## TESIS DOCTORAL

### Estudio experimental de fenómenos de crecimiento superficial: estructuras compactas, fractales autoafines y leyes de escala

Juan Manuel Pastor Ruiz. Autor

Miguel Ángel Rubio Álvarez. Director

El trabajo de la tesis se centra en el estudio experimental de las estructuras rugosas-compactas que aparecen en electrodeposición [1] [2], caracterizando su geometría mediante análisis de rugosidad [3]; y su evolución a largos tiempos con posibles desestabilizaciones que dan lugar a las otras morfologías. En el aspecto teórico, se presenta un modelo que

representa bien este tipo de crecimientos, tanto desde el punto de vista morfológico, como dinámico.

## TRABAJO EXPERIMENTAL

Los experimentos se han realizado en una celda electrolítica que permite la digitalización de las imá-

genes y el registro continuado de los parámetros eléctricos del sistema. La celda consiste en dos piezas de vidrio o metacrilato entre las que se colocan los electrodos y la disolución. El espesor de la celda es el de los propios electrodos que hacen de espaciadores, y en nuestro caso ha sido de 10  $\mu\text{m}$  (cuasibidimensional). Estas piezas van encerradas entre unos marcos que mediante unas juntas tóricas aseguran la estanqueidad de la celda, pues para estos crecimientos tan lentos, los experimentos pueden durar varios días, y en este tiempo existe el problema de que se fugue la disolución por capilaridad, o que se vaya evaporando, con lo que iría aumentando la concentración y, por tanto, la posibilidad de precipitación. Toda la celda está incluida en una serie de piezas de cobre para permitir mantener la temperatura de la celda constante; para ello, estas piezas de cobre llevan encastrados un termistor, una resistencia de platino y un calefactor, que conectados a un controlador de temperatura [4] que hemos desarrollado y calibrado, se consigue una estabilización en la temperatura mejor que 5 mK.

La digitalización de las imágenes se realiza a través de una cámara CCD RGB acoplada en el microscopio y una tarjeta digitalizadora de imágenes de  $768 \times 512$  pixels, que conectada al ordenador permite una resolución total máxima de 0,6 micras/pixel. La corriente (o voltaje) aplicado a la celda durante el experimento es suministrada por un Potenciostato-Galvanostato (según se quiera trabajar a potencial constante o a corriente constante) *Radio-meter PGP201* que permite una precisión de 0,01% sobre el rango de corrientes seleccionado (típicamente de 1 mA). Además, permite una lectura continua de los valores de la corriente, voltaje aplicado, y voltaje de referencia que, mediante una tarjeta digitalizadora AD/DA de 16 bits de resolución, podemos ir registrando a lo largo del experimento.

Con esta configuración, y con el software desarrollado para tal propósito, podemos ir digitalizando la

imagen del depósito y calculando su perfil de manera periódica (a tiempo real) y, a la vez, registrando los datos eléctricos del sistema.

El análisis de los perfiles se hace por dos vías principalmente: mediante el estudio de la rugosidad, a través de la función *rugosidad* y de la función *correlación de diferencias de alturas*, y analizando el escalado de estas funciones con el tiempo y con la tamaño de la ventana en la que analizamos [3]; y estudiando la inestabilidad morfológica a partir del espectro de potencia a lo largo del tiempo, para así poder obtener la relación de dispersión [5] [6].

Trabajando en un rango de densidades de corriente bajas (menores que  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , se ha encontrado un cuadro de morfologías que depende fundamentalmente del potencial aplicado necesario para mantener la corriente constante en el experimento. A medida que este potencial va aumentando debido a la ausencia de cationes en el entorno del electrodo (porque se van depositando y, a la vez, porque al migrar los aniones debido al campo eléctrico van arrastrando también a los cationes para mantener la electro-neutralidad local) nos encontramos con 3 tipos de morfologías: en primer lugar una interfase inicialmente rugosa; posteriormente, cuando el voltaje alcanza un determinado valor umbral ( $0,30 \pm 0,05 \text{ V}$ ) se desestabiliza dando paso a unas estructuras con una clara anisotropía, que se denominan habitualmente *dendritas compactas*; y, finalmente, cuando el voltaje toma valores superiores a  $0,5 \text{ V}$  la interfase evoluciona a estructuras multivaluadas más complejas de tipo arborescente (“dense branching morphology” o “algas compactas”).

Nuestro estudio se ha centrado en el análisis de la rugosidad de la etapa inicial y de la inestabilidad que aparece a tiempos más largos, y da paso a morfologías multivaluadas de mayor complejidad estructural. Respecto al primer punto, hemos encontrado que se puede definir muy bien un exponente de rugosidad, con un valor medio de

$\alpha = 0,78 \pm 0,05$ ; además, este valor resulta ser independiente de la corriente aplicada. Respecto a la inestabilidad, hemos estudiado la evolución de los modos de Fourier, y observamos que parece obedecer a una inestabilidad morfológica del tipo Mullins-Sekerka [6], con una longitud de onda característica de  $\lambda = 50 \mu\text{m}$ , y con un tiempo característico de 120 minutos, valores perfectamente compatibles con la relación de dispersión de Mullins-Sekerka [7].

## TRABAJO TEÓRICO

Presentamos como modelo de crecimiento de los depósitos compactos electroquímicos para baja densidad de corriente la ecuación de Kuramoto-Sivashinsky estabilizada y con un término de ruido aditivo. La ecuación de Kuramoto-Sivashinsky ha sido planteada para describir las fluctuaciones en el frente plano en diversos fenómenos de avance de interfases (avance de un frente de llama, solidificación direccional, etc.) [8]. Ésta es una ecuación difusiva con un término no lineal que refleja el crecimiento en la dirección normal:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -v\nabla^2 h - \mu\nabla^4 h + \frac{\lambda}{2}(\nabla h)^2. \quad (1)$$

A esta ecuación le hemos añadido un término que estabiliza el crecimiento, y un término de ruido que induce una rugosidad en la interfase:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\varepsilon h - v\nabla^2 h - \mu\nabla^4 h + \frac{\lambda}{2}(\nabla h)^2 + \eta(x, t); \quad (2)$$

el coeficiente  $\varepsilon$  nos permitirá controlar la estabilización, y el último término corresponde a un ruido blanco gaussiano delta-correlacionado.

Esta ecuación ha sido estudiada a partir de su simulación numérica, y a partir del método de fluctuaciones lineales. La simulación numérica se ha realizado para distintos valores del coeficiente del término lineal, es decir, para distintos tipos de amortiguamiento según el análisis de

estabilidad lineal: marginalmente estable, linealmente estable, y linealmente inestable.

Los perfiles de la interfase que aparecen en la simulación son semejantes a los que se encuentran en los experimentos. Estos perfiles son inicialmente rugosos, sea cual sea el carácter de su relación de dispersión; la evolución temporal del valor RMS de estos perfiles muestra un carácter de ley de potencia, dando un escalado temporal con un exponente  $\beta = 0,36 \pm 0,04$ , compatible con el que se calculó en los experimentos de Iwamoto y colaboradores [2]. Analizando esta rugosidad de los perfiles a partir de la función  $w(l, t)$  (fluctuaciones rms sobre ventanas de tamaño  $l$ ), de igual manera que se hace con los perfiles obtenidos experimentalmente, se encuentra un exponente de rugosidad  $\alpha = 0,80 \pm 0,05$ , muy coincidente con los que aparecen en los experimentos [2] [7].

La curva de la relación de dispersión lineal es del mismo tipo que la encontrada en algunos experimentos [1] [7] (compatible con una inestabilidad del tipo de Mullins-Sekerka), siendo el parámetro del término estabilizante,  $\epsilon$ , el que desplaza esta curva verticalmente y permite la existencia de modos estables, marginalmente estables o completamente inestables.

Por otro lado, la evolución de la posición media de la interfase muestra a tiempos cortos un comportamiento lineal, pero para tiempos más largos se puede observar, cuando hay modos inestables, un crecimiento exponencial como tam-

bién se puede ver esta transición en los experimentos cuando se comienza a desarrollar la inestabilidad.

El método de fluctuaciones lineales nos permite analizar el peso de cada término en la ecuación, y obtener el espectro de potencia y los exponentes de rugosidad analíticamente en los primeros estadios del crecimiento cuando el término no lineal todavía no tiene un papel importante en la dinámica. Estos resultados analíticos coinciden muy bien con los obtenidos de la simulación [9].

#### BIBLIOGRAFÍA

- [1] G.L.M.K.S. KAHANDA, X.-q. ZHOU, R. FARRELL, and P.-z. WONG, *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992), 3741.
- [2] A. IWAMOTO, T. YOSHINOBU, and H. IWASAKI, *Phys. Rev. Lett.*, **72** (1994), 4025.
- [3] A.L. BARABÁSI and H.E. STANLEY, *Fractal Concepts in Surface Growth* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [4] M.A. RUBIO, L. CONDE, and E. RIANDE, *Rev. Sci. Instr.*, **59** (1988), 2041.
- [5] J.S. LANGER, *Rev. Mod. Phys.*, **52** (1980), 1.
- [6] W.W. MULLINS and R.F. SEKERKA, *J. Appl. Phys.*, **34** (1963), 323, **35** (1964), 444.
- [7] J.M. PASTOR y M.A. RUBIO, *Phys. Rev. Lett.*, **76** (1996), 1838, *Physica D*, **96** (1996), 384.
- [8] Y. KURAMOTO and T. TSUZUKI, *Prog. Theor. Phys.*, **55** (1976), 356, G. SIVASHINSKY, *Acta Astronautica*, **4** (1977), 1177, M.L. FRANKEL, *Phys. Lett.*, **128** (1988), 57.
- [9] J. BUCETA, J.M. PASTOR, M.A. RUBIO y F.J. DE LA RUBIA, *Phys. Lett. A*, **235** (1997), 464, *Physica D*, **113** (1998), 166.

estudiado las propiedades de estabilidad de ciertas ecuaciones con retardo, no lineales, discretas y aleatorias bajo la acción de un ruido exponencialmente correlacionado. Los resultados obtenidos mediante diferentes experimentos numéricos describen la estabilidad global del sistema no lineal considerado y reflejan algunas propiedades fundamentales que podrían ser compartidas con otros sistemas.

A raíz de los resultados obtenidos con este tipo de dinámica hemos considerado además la aparición de fenómenos cooperativos. En particular, se ha analizado la aparición del fenómeno conocido como resonancia estocástica, siendo éste el primer trabajo en reportar el aumento de la coherencia del sistema como una función del tiempo de correlación de la perturbación aleatoria. Los resultados obtenidos muestran que, al menos para un tipo de sistemas considerados, la resonancia estocástica viene acompañada de un aumento en la localización estadística de las órbitas del sistema dinámico.

Se concluye que el comportamiento resonante no es exclusivo de los sistemas con retardo, ya que éste se observa en otros sistemas autónomos carentes de memoria. La aparente generalidad de los resultados obtenidos hace esperar que esta fenomenología encuentre pronta aplicación en modelos de relevancia física, biológica o química.

### Departamento de Física de los Materiales

El departamento de Física de los Materiales se propone exponer en estas páginas cómo son sus laboratorios de alumnos. Inicia este propósito con un trabajo de las Profesoras María Shaw Martos y Amalia Williard Torres sobre el Laboratorio de Física Nuclear (asignatura de quinto curso de la licenciatura en Ciencias Físicas). También nos ha proporcionado el resumen de tres Tesis Doctorales, defendidas a lo largo de 1997.

#### TESIS DOCTORAL

### Contribución a la descripción estocástica de algunos sistemas dinámicos no lineales con retardo temporal

Juan Luis Cabrera. Autor

F. Javier de la Rubia. Director

Esta investigación ha estudiado una parte específica del problema de la estabilidad de los sistemas

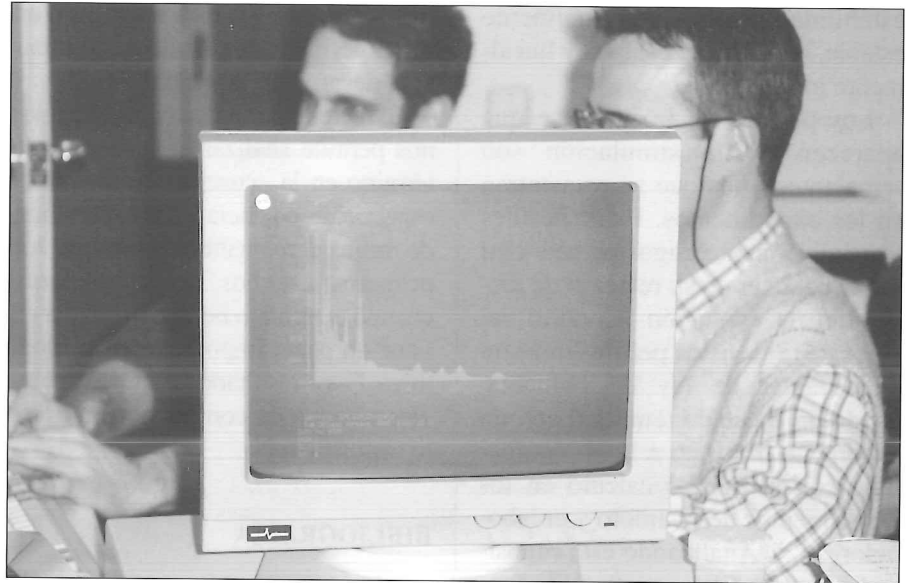
dinámicos con retardo temporal bajo la acción de perturbaciones estocásticas. En concreto, se han

## Prácticas en el laboratorio de Física Nuclear

El conjunto de las prácticas de Física Nuclear, que realizan los alumnos de 5.º Curso de Ciencias Físicas de la UNED, permite la consolidación de los conceptos teóricos previamente estudiados y también la adquisición de experiencia en el manejo de distintos detectores empleados en Física Nuclear experimental.

Dichas prácticas se realizan en el laboratorio de Física Nuclear, perteneciente al Departamento de Física de los Materiales. El laboratorio está dado de alta como Instalación Radiactiva en el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) y las personas que trabajan en él poseen el título de Supervisor de Instalaciones Radiactivas, otorgado, después de la oportuna capacitación, por el CSN. Es el mismo CSN el encargado de realizar las inspecciones anuales, para comprobar el correcto funcionamiento y cumplimiento de las normas de seguridad exigidas en este tipo de instalaciones.

En el laboratorio, el alumno observa y comprende una serie de fenómenos físicos que van desde la absorción de partículas beta en aire, interacción de electrones monoenergéticos con la materia, alcance de partículas alfa, pasando por los fenómenos de atenuación e interac-



*Alumnos de Física Nuclear en el laboratorio.*

ción de la radiación gamma con la materia (efecto fotoeléctrico, efecto Compton,...). Además, al realizar las prácticas, el alumno se familiariza con el uso de distintos tipos de detectores más comunes en la Física Nuclear experimental, como: Geiger-Müller, plástico de centelleo, barrera de superficie, INa(Tl), Si(Li).

Para ello el laboratorio cuenta con dos contadores Geiger-Müller, dos detectores de plástico de centelleo, dos espectrómetros de barrera de superficie y tres de INa(Tl); además, está instalado un detector de semiconductor de Si(Li), más utilizado en labores de investigación,

pero que permite mostrar espectros de rayos X y rayos gamma de baja energía. Para completar el estudio de los fenómenos relativos a la interacción de la radiación con la materia, se ha instalado un programa de simulación, basado en el método de Monte Carlo, que permite contemplar la interacción de electrones con medios materiales. Para los alumnos que realizan también la parte de Reactores Nucleares, hay instalado un programa de simulación y cálculo de la vida del neutrón y del balance neutrónico en un reactor.

Los alumnos disponen de un libro de prácticas, o guiones, en donde se les orienta sobre el trabajo a realizar. Estos guiones (editados en Cuadernos de la UNED n.º 121) constan, para cada una de las experiencias, de una introducción teórica sobre el tipo de detector utilizado, el fenómeno físico a estudiar y los resultados que se van buscando. Al final de cada práctica, con una serie de preguntas, se pretende que el alumno obtenga las conclusiones oportunas sobre el experimento realizado. Además el libro tiene un apéndice donde aparecen todos los esquemas de desintegración de las muestras empleadas en todas las prácticas ( $\text{Am}^{241}$ ,  $\text{Sr}^{90}$ ,  $\text{Cs}^{137}$ ,  $\text{Co}^{60}$ ,  $\text{Na}^{22}$ ,  $\text{Eu}^{152}$ ,  $\text{Zn}^{65}$ ,  $\text{Mn}^{54}$ ).

Por el laboratorio pasan al año del orden de 90 alumnos. Los alumnos que viven en la Comunidad de



*Alumnos de Física Nuclear en el laboratorio.*



Alumnos de Física Nuclear en el laboratorio.

Madrid se dividen en tres grupos que vienen durante cinco martes o jueves seguidos, cada grupo. Los alumnos que viven fuera de la Comunidad de Madrid, vienen durante una semana, coordinadas estas prácticas con las demás de 5º curso. En este caso se realizan dos grupos. La estancia media de cada alumno en el laboratorio es de 20 horas.

Vamos a enumerar el material utilizado y los principales objetivos de cada práctica:

#### **PRÁCTICA PRIMERA: DETECTOR GEIGER-MÜLLER**

Se utiliza un detector Geiger-Müller que se aloja dentro de un blindaje de plomo, lo que permite disminuir la radiación de fondo procedente del exterior, una fuente de alta tensión que puede proporcionar hasta 1000 V y una escala de recuento donde se recoge el impulso dado por el Geiger.

*Objetivos:* Determinación de la curva característica del contador, con la meseta o "plateau", junto con la tensión umbral y la tensión de operación. Obtención del tiempo de resolución del detector. Determinación de la eficiencia para distintos tipos de emisión ( $\beta$ ,  $\gamma$ ) con muestras calibradas. Determinación de la desviación estadística de una serie de

medidas, comparación con la distribución de Poisson.

#### **PRÁCTICA SEGUNDA: ABSORCIÓN DE PARTÍCULAS $\beta$**

Esta práctica se realiza con el mismo equipo que el de la práctica anterior. Además, se utilizan láminas de aluminio, de distintos espesores.

*Objetivos:* Determinación de la curva que da el alcance en función del espesor del absorbente (en este caso aluminio) para una fuente de  $\text{Sr}^{90}$ . Comparación de los resultados experimentales con los obtenidos utilizando la fórmula de Feather.

#### **PRÁCTICA TERCERA: INTERACCIÓN DE LOS ELECTRONES CON LA MATERIA**

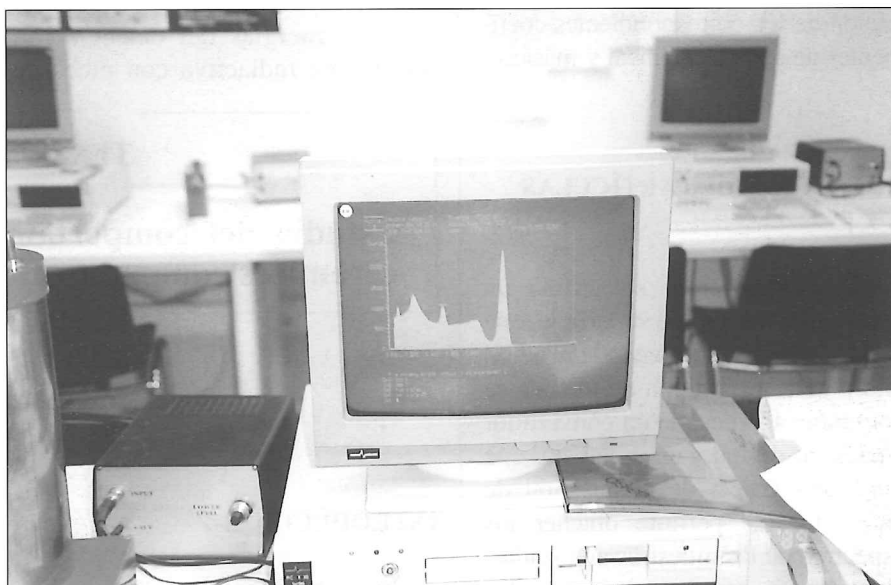
Se realiza con un programa informático que simula el proceso de interacción y sólo necesita conocer los datos particulares del experimento (número atómico, peso atómico y densidad del elemento, energía de los electrones incidentes y espesor de la lámina). El programa se basa en el método de Monte Carlo.

*Objetivos:* Estimación del alcance de los electrones monoenergéticos para distintas energías en un material determinado y representación de la curva de alcances ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) en función de la energía.

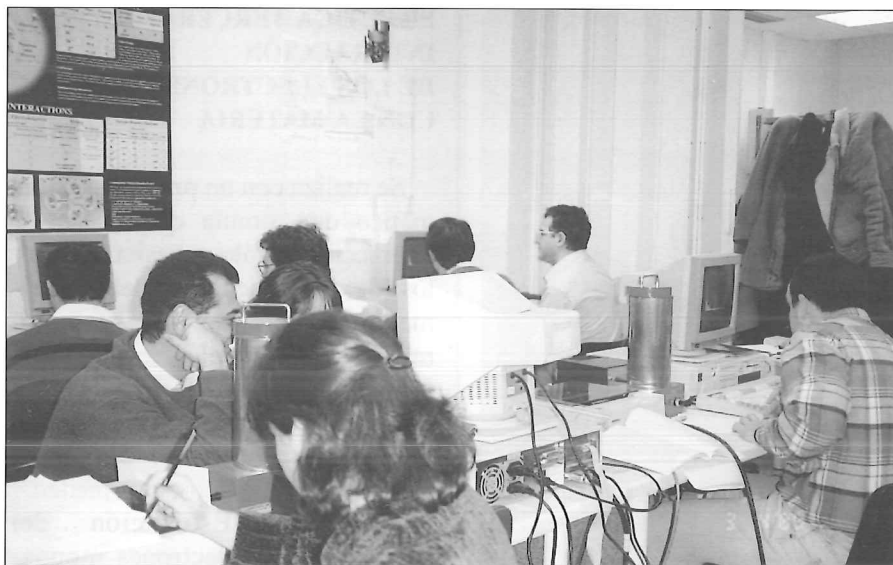
#### **PRÁCTICA CUARTA: VARIACIÓN DE LA DOSIS EN FUNCIÓN DE LA DISTANCIA**

Se emplea un monitor de tasa de exposición y una fuente emisora gamma ( $\text{Cs}^{137}$ ), que se va alejando del monitor a lo largo del experimento.

*Objetivos:* Conocimiento y manejo de un monitor de radiación y sus unidades de medida. Comprobación de que se cumple la ley del inverso del cuadrado de la distancia para las dosis.



Laboratorio de Física Nuclear.



Alumnos de Física Nuclear en el laboratorio.

#### PRÁCTICA QUINTA: DETECTORES DE CENTELLEO. ABSORCIÓN DE RADIACIÓN GAMMA

Se utiliza con un detector de plástico de centelleo, trabajando como contador. Al detector se le proporciona la tensión con una fuente que proporciona 1200 V y el impulso generado se recoge en una escala de recuento asociada al sistema.

*Objetivos:* Determinación de la eficiencia del contador para una muestra emisora gamma. Obtención de las curvas de absorción en función del espesor del material interpuesto (Al, Fe y Pb). Cálculo del espesor de semirreducción de un material para un determinado radionucleido, determinación de los correspondientes coeficientes de absorción lineal y másico.

#### PRÁCTICA SEXTA: DETECCIÓN DE PARTÍCULAS $\alpha$ Y $\beta$

En esta práctica se utiliza un detector de barrera de superficie, que puede trabajar midiendo radiación alfa o beta. El sistema de medida se compone, además, de un convertidor analógico-digital y un ordenador que tiene una tarjeta de adquisición de datos, lo que permite obtener los espectros de las muestras analizadas. Con el software apropiado se estudian los espectros obtenidos.

*Objetivos:* Estudio del espectro  $\alpha$  del  $\text{Am}^{241}$ . Determinación del alcance de las partículas alfa en aire. Estudio del espectro  $\beta$  del  $\text{Sr}^{90}$ . Calibración en energías del espectro beta obtenido.

#### PRÁCTICA SÉPTIMA: CARACTERÍSTICAS DE UN DETECTOR DE $\text{INa(Tl)}$

Para obtener los espectros de las muestras emisoras gamma se utiliza un detector de  $\text{INa(Tl)}$ , que es la sustancia luminiscente más utilizada para este tipo de fuentes radiactivas. El sistema se completa de manera similar al de la práctica anterior: Detector, ADC y ordenador.

*Objetivos:* Medida del fondo radiactivo del laboratorio. Calibración en energías del detector con una fuente radiactiva con picos de

energía conocida,  $\text{Eu}^{152}$ . Determinación de la eficiencia y la resolución del detector, para distintas energías.

#### PRÁCTICA OCTAVA: ACTIVIDAD $\gamma$ CON UN DETECTOR DE $\text{INa(Tl)}$

Se realiza con el detector caracterizado en la práctica anterior (calibrado y calculadas su eficiencia y resolución)

*Objetivos:* Medida de los espectros gamma de distintas fuentes radiactivas ( $\text{Co}^{60}$ ,  $\text{Cs}^{137}$ ,  $\text{Na}^{22}$ ,...), observando el fotopico, el borde Compton y la retrodispersión. Comparación con los valores teóricos, basándose en los esquemas de desintegración. Determinación de la actividad de una muestra desconocida.

#### PRÁCTICA NOVENA: CÁLCULO DE LOS SEIS FACTORES

Se utiliza un programa de cálculo de K. Almenas y R. Lee del libro ("Nuclear Engineering", Springer-Verlag).

*Objetivos:* Estudio de las diferentes etapas del ciclo de vida del neutrón y el balance de neutrones en un reactor nuclear. Estimación de la reactividad de un reactor con unas determinadas condiciones. Estimación de los factores de multiplicación  $k_{\text{ef}}$  y  $k_{\infty}$ .

María Shaw Martos  
y Amalia Williart Torres  
Depto. de Física de los Materiales

### TESIS DOCTORAL

#### Estudio del comportamiento físico de materiales cerámicos compuestos y semiconductores

Davide Settembre Blundo. Autor

Cristina Leonelli. Directora (Università di Módena, Italia)

José María Pérez Casas. Tutor

#### INTRODUCCIÓN

En este trabajo se desarrollan investigaciones de materiales cerá-

micos avanzados pertenecientes a dos grupos de características distintas. El primero son materiales estructurales, tales como compues-



tos de matriz cerámica en un nuevo sistema vitrocerámico y técnicas de obtención originales; el segundo, materiales electrónicos, como semiconductores de óxido de estaño dopado, realizados por medio de un proceso totalmente nuevo con respecto a los datos de la bibliografía actual.

La presencia de dos fases en ambos materiales ha conectado dos clases de manufacturas, que habitualmente son tratados desde perspectivas científicamente separadas: *ingeniería de materiales* los primeros y *física*, los segundos.

Al desarrollarse la investigación en un entorno científico en el que se podía profundizar la reactividad química en la interfase, se decidió estudiar con preferencia este aspecto, añadiendo una serie de investigaciones detalladas sobre la estructura cristalográfica de las fases constituyentes de los materiales sinterizados.

#### MATERIALES COMPUESTOS ESTRUCTURALES

Se ha considerado una nueva familia de vitrocerámicos perteneciente al sistema de base (mol.%)  $25\text{CaO}-20\text{MgO}-5\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$  (CMAS) en ausencia de agentes nucleantes; sustituyendo el CaO por el BaO o el SrO, se han obtenidos nuevos sistemas:  $5\text{BaO}-20\text{CaO}-20\text{MgO}-5\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$  (CMAS-I),  $25\text{BaO}-20\text{MgO}-5\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$  (BMAS),  $5\text{SrO}-20\text{CaO}-20\text{MgO}-5\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$  (CMAS-II) y  $25\text{SrO}-20\text{MgO}-5\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$  (SMAS). Todos estos sistemas fueron caracterizados fisicoquímicamente con el fin de seleccionar la matriz vitrocerámica. Los mejores resultados fueron alcanzados por el sistema CMAS-I, por su bajo coeficiente de dilatación térmica, elevada resistencia química, elevada estabilidad de fases cristalinas y óptimas propiedades mecánicas.

Se han contrastado varias categorías de refuerzos evaluando tanto las propiedades físicas (fibras cortas y largas, whiskers y partículas) como

la reactividad química (óxidos, carburos y nitruros).

Se han ensayado como técnicas de formación el colaje de cinta y la granulación de polvos asociados al prensado uniaxial. La primera técnica representa una innovación respecto a las usualmente empleadas en cerámicos avanzados.

Se ha propuesto un modelo matemático nuevo para prever el comportamiento termoelástico de compuestos reforzados con fibras largas, cortas o partículas, que tiene también en cuenta las características de las interfases. Con los resultados obtenidos se ha procedido a la realización experimental de los compuestos.

El colaje de cinta y la granulación de polvos asociados al prensado uniaxial resultan ser técnicas simples y eficaces para la formación de materiales con valores de densidad correspondiente al 82-99% de la densidad teórica. En el caso del colaje de cinta, se ha observado la orientación de los refuerzos en la dirección del colaje y el adelanto de la temperatura de cristalización en casi  $175\text{ }^\circ\text{C}$  respecto a lo previsto por el ATD. Durante el proceso de sinterización, las fases cristalinas son las de la matriz vitrocerámica y de los refuerzos, y no se forman nuevas fases en las intercaras. La presencia de inclusiones rígidas debidas a los refuerzos, no retrasa los procesos de densificación, excepto en el compuesto reforzado con partículas de AlN (compuesto altamente refractario). El compuesto reforzado con partículas de SiC ha presentado, a lo largo de la sinterización en aire, fenómenos de oxidación del carburo de silicio con emisión de  $\text{CO}_2$  y consiguiente formación de porosidades en la intercara.

Se han investigado las propiedades mecánicas de los materiales por medio de las técnicas de indentación. En los compuestos la microdureza Vickers aumenta del 57% a 105% y el módulo de Young, del 5% al 16% con respecto a la matriz vitrocerámica. El principal mecanismo de aumento de la tenacidad,

observado por medio de la microscopía de barrido, ha sido la desviación de las grietas, sea por parte de los cristales en la matriz vitrocerámica sea por parte de los refuerzos, y por el consiguiente desencolamiento de las interfases matriz/refuerzos. La tenacidad se incrementa del 32% al 42% con respecto a la matriz, excepto en el caso del compuesto con partículas de SiC en el que disminuye en el 5% por efecto de la oxidación. En general, los compuestos fabricados por colaje de cinta presentan mejores propiedades mecánicas que los realizados por granulación de polvos, lo cual es debido al elevado grado de compactación alcanzado en las probetas verdes.

La modelización matemática ha permitido prever con buena aproximación las propiedades termoelásticas de los compuestos, por lo que cabe subrayar la importancia, en fase de proyecto, de un enfoque teórico-analítico imprescindible para ahorrar tiempo y optimizar los procesos.

Se ha demostrado cómo estos compuestos, por sus propiedades físico-químicas, se sitúan entre los materiales cerámicos con aplicaciones tecnológicas. Hay que destacar cómo la simple técnica de formación, la baja temperatura de sinterización, su ligereza asociada a una buena tenacidad y resistencias química y térmica, permiten utilizar estos materiales en aplicaciones aeroespaciales, hasta ahora reservadas a aleaciones metálicas.

#### MATERIALES COMPUESTOS SEMICONDUCTORES

El desarrollo actual de los cerámicos exige nuevas investigaciones en el campo de materiales que permitan la descarga electrostática: desde resistencias IC o esmaltes semiconductores para aislantes en porcelana para tensiones elevadas, hasta pavimentos que encuentran un uso generalizado en quirófanos y centros de cálculo, que evitan problemas de

carácter fisiológico en las personas o de índole técnica en los equipos.

Con este fin, se ha experimentado un esmalte compuesto semiconductor para azulejos cerámicos de monococción rápida, añadiendo a un vidrio fundente una mezcla de  $\text{SnO}_2$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (calcinada o no). Se realizaron distintas pruebas variando el porcentaje de polvo añadido al vidrio y la cantidad de antimonio. En todas las muestras se midió la impedancia y, para las más representativas, se efectuaron estudios microestructurales por medio de los rayos X y de espectroscopía UV.

Se ha tomado en consideración el sistema  $\text{SnO}_2$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , realizando muestras de distinta composición que se han sometido a tratamiento térmico de calcinación. Por efecto de la temperatura se produce la oxidación del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  a  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  y la formación de una solución sólida entre los óxidos de estaño y antimonio, hecho que se puso de manifiesto por la deformación de la celda elemental de la casiterita en los diagramas de rayos X. El desplazamiento máximo corresponde a una concentración de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  del 5,7%, demostrando la existencia de un umbral de solubilidad. Estos resultados fueron confirmados por estudios colorimétricos.

Se ha concluido que el sistema de composición (wt%) 94,3 $\text{SnO}_2$ -

5,7 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  es el más apto para realizar esmaltes compuestos semiconductores.

Se han experimentado una serie de esmaltes compuestos antiestáticos para azulejos cerámicos en monococción rápida, añadiendo más  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  a un vidrio bajo fundente  $\text{SnO}_2$ . Se demostró, en contra de los datos publicados, que no hace falta una calcinación previa de este polvo, sino que basta el tratamiento térmico del proceso de cocción para alcanzar con éxito el dopado de la casiterita.

Las medidas de impedancia eléctrica han confirmado las propiedades semiconductoras de los compuestos y la disminución de la resistividad al aumentar la cantidad de óxido de antimonio o del polvo total  $\text{SnO}_2$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Se han cotejado los datos experimentales con dos modelos teóricos (GFW y EDAE1), siendo los resultados obtenidos óptimos excepto en el caso del compuesto en el que la casiterita se ha disuelto en exceso en la matriz de vidrio (15% de polvo total).

Los materiales realizados se clasifican como azulejos pertenecientes al grupo BIIa, según las normas CEN (EN 87), y pueden emplearse en quirófanos, centros de cálculo y en todo lugar donde se requiera evitar cargas electrostáticas.

Son impurezas porque la proporción de ellas en el material es demasiado pequeña como para considerarlas un compuesto del sistema. La conductividad depende fuertemente de la densidad de estas impurezas. Si las impurezas son de tipo donadoras, es decir, tienen un electrón de valencia más que el material base, decimos que son de tipo n. Si las impurezas son de tipoceptoras, es decir, tienen un electrón de valencia menos que el material base, son de tipo p. Cuando voluntariamente se introducen estas impurezas, se dice que hemos *dopado* el material. Así, por ejemplo, los famosos transistores, consisten en un material *dopado* una mitad con impurezas tipo n y la otra mitad con impurezas tipo p.

¿Cómo se pueden explicar teóricamente estas sorprendentes propiedades?

Si tomamos un material infinito y suponemos que es una red cristalina, es decir, es la repetición infinita de una cierta forma geométrica, podremos utilizar el teorema de Bloch en la solución de la ecuación de Schrödinger, es decir, suponer que la función de onda de un electrón es el producto de una onda plana por una cierta función que tiene la periodicidad de la red cristalina. De aquí surgen las bandas de energías, es decir, los electrones en una red cristalina tienen regiones de energías prohibidas y regiones de energías permitidas. En los semiconductores existe una clara división entre la región de las bandas correspondientes a los electrones de valencia y las correspondientes a los electrones de conducción. Esta distancia energética entre la última banda de electrones de valencia y la primera de electrones de conducción, en los semiconductores, se conoce como *gap*.

Imaginemos que tenemos una impureza donadora dentro de una red cristalina. Al formarse los enlaces, quedará un electrón sin *aparearse*; este electrón quedará orbitando alrededor del corazón iónico de *su impureza*. Este modelo se conoce como modelo hidrogenoi-

## TESIS DOCTORAL

### Propiedades electrónicas de sistemas cuánticos semiconductores formados por el dopaje deltaico de impurezas

Luis Manuel Gaggero Sager. Autor

Rolando Pérez Álvarez (Universidad de La Habana)  
y Francisco Javier Fernández Velicia. Directores

No podemos comenzar a relatar los resultados de estos trabajos (las propiedades electrónicas de sistemas delta-dopados) sin una pequeña introducción acerca de los materiales semiconductores cristalinos.

Una de las propiedades más importantes de los semiconductores, desde el punto de vista de su utilización técnica, es que la conducción depende fuertemente de las características de las impurezas.

deo de las impurezas, porque explica la formación de niveles en la región del gap, pegados a la banda, a partir de considerar los niveles de las impurezas como si fueran los niveles de un átomo de hidrógeno.

Supongamos que dopamos una sola capa atómica de impurezas, de tal manera que los radios de Bohr efectivos de las impurezas se solapan. Para que esto se produzca, la densidad bidimensional de impurezas debe ser suficientemente grande. En esta situación, se forma un gas electrónico cuasi-bidimensional alrededor de la capa dopada de impurezas cargadas positivamente. Esto provocará el curvamiento de las bandas; este curvamiento estará caracterizado matemáticamente por la ecuación de Poisson del sistema. La densidad de carga, en la ecuación de Poisson, tendrá dos términos, uno debido a la densidad de cargas libres y otro debido a la densidad de impurezas ionizadas. El término de la densidad de impurezas ionizadas, estará dado por la delta de Dirac, mientras que el término de las cargas libres depende de las funciones de onda. Es decir, caracterizar las propiedades electrónicas de estos sistemas requiere la solución simultánea de las ecuaciones de Schrödinger y de Poisson.

En primer lugar estudiamos el sistema formado por el dopaje deltaico de impurezas tipo n en GaAs. En este sistema buscamos conocer la estructura electrónica a través de encontrar soluciones aproximadas, tanto para la ecuación de Poisson, como la ecuación de Schrödinger. En cuanto a las aproximaciones utilizadas para la ecuación de Poisson, desarrollamos en serie de Taylor la densidad de impurezas y obtuvimos dos potenciales para los dos primeros términos del desarrollo, uno lineal y otro parabólico. Con estos dos potenciales nos planteamos resolver la ecuación de Schrödinger, de modo que propusimos dos aproximaciones para ésta, la variacional y la cuasi-clásica. Propusimos un esquema cuantitativo para valorar la validez de la aproximación cuasi-

clásica. Para la aproximación variacional, propusimos dos clases de funciones de prueba. La aproximación cuasi-clásica resultó ser mejor. En todos los casos, la dependencia del estado básico con la densidad bidimensional de impurezas ( $n_{2D}$ ) resultó de la forma  $n_{2D}^{2/3}$ . La comparación con los experimentos resultó satisfactoria.

Posteriormente, estudiamos dos sistemas diferentes pero emparentados, el caso de dopaje delta de impurezas tipo p en GaAs y en Si. En estos casos, es necesario considerar al menos dos bandas, la de huecos pesados y la de huecos livianos. Nosotros trabajamos en la suposición de que ambas bandas eran independientes. A diferencia del caso anterior, aquí realizamos un cálculo autoconsistente, es decir, resolvimos de manera iterativa la ecuación de Poisson y la ecuación de Schrödinger. Para esto, necesitamos una primera aproximación, ya sea del potencial o de la estructura electrónica del sistema. Utilizamos los resultados aproximados obtenidos anteriormente para realizar estos cálculos. El parámetro experimental más importante de estos sistemas es la densidad bidimensional de impurezas. Todo el rango experimentalmente posible, que recorre dos órdenes de magnitud, fue calculado. En ambos casos, se observó que el nivel de Fermi está pegado a la banda de valencia, a una distancia de 1 meV, aproximadamente. Se observa también, que prácticamente la totalidad de la carga está a unos 5 nm de radio, en la dirección de crecimiento. Esto puede explicar, cualitativamente, el aumento de dos órdenes de magnitud de la movilidad electrónica en esta dirección. En el caso de los pozos delta dopados tipo p en GaAs, los huecos livianos son, aproximadamente el 5% de la carga total. En el caso del Si, los huecos livianos son el 15%. La comparación con los experimentos, en el caso de los pozos tipo p en GaAs, es excelente; en el Si es muy buena.

Uno de los aspectos nunca antes estudiado teóricamente en ninguno

de estos sistemas es el efecto de la temperatura en la estructura electrónica. Nosotros estudiamos el efecto estadístico de la temperatura en la estructura electrónica de un pozo delta dopado tipo p en Si. Al considerar temperaturas distintas de cero, debemos considerar que en este caso no solo están ocupados los niveles hasta el nivel de Fermi; ahora todos los niveles tienen una probabilidad distinta de cero de estar ocupados. Si los niveles de la parte continua tuvieran alguna probabilidad de estar ocupados, habría una probabilidad distinta de cero de encontrar un electrón en el infinito, pero como todos los electrones provienen de las impurezas ionizadas, en el origen habría una carga neta positiva igual a la carga negativa del infinito, ambas cargas tenderían a atraerse y, por tanto, la probabilidad de ocupación del espectro continuo es estrictamente cero. En estas condiciones, obtuvimos que la temperatura *provocó* un cambio cualitativo en la estructura electrónica, pasando de tener 6 niveles a  $T = 0$  a tener 12 niveles a temperatura ambiente. Esto explicaría el ancho observado experimentalmente en el coeficiente de absorción intersubbanda. Por otra parte, observamos que la concentración de carga de cada nivel tuvo muy poca variación, lo que permitiría seguir utilizando los modelos a bajas temperaturas para describir los dispositivos electrónicos, donde lo fundamental es lo que sucede con la densidad de carga.

Finalmente, estudiamos un dispositivo electrónico concreto, el  $\delta$ -FET, es decir, un transistor de efecto de campo (FET) que tiene una capa atómica dopada de impurezas entre la fuente y el sumidero. En este sistema, realizamos un cálculo autoconsistente para distintos valores del potencial de contacto. Estos cálculos resultaron extremadamente complicados, resultaba muy difícil mantenerse en la región de convergencia. El objetivo fundamental de estos cálculos es prever en qué regiones de los parámetros resulta mejor construir, en función de las

necesidades, el transistor. Por esto, propusimos un modelo sencillo para el potencial que permitiera estudiar

de manera completa las regiones de los parámetros y relacionarlos con el potencial.

## TESIS DOCTORAL

### Estructuras cristalinas de compuestos de interés en Farmacia, determinadas por rayos X

Malvaliu Liu González. Autora

Francisco Sanz Ruiz (Universidad de Valencia). Director

Miguel Giménez Murria. Tutor

En este trabajo se expone la determinación de las estructuras cristalinas de cuatro compuestos cuyo interés se orienta fundamentalmente a la obtención y desarrollo de medicamentos así como la potencial obtención de nuevos fármacos:

Las estructuras determinadas son:

- 2-[(Z)-(2-phenylamino-2-p-methoxyphenyl)ethenyl]-2-oxazoline. ( $C_{18}, N_2, O_2, H_{18}$ )
- 4,4-Dimethyl-2-[(Z)-2-N-p-anisyl-3,3,3-trifluoro)propenyl]-2oxazoline. ( $C_{15}, N_2, O_2, F_3, H_{17}$ )
- 2-[N'(Ethoxycarbonyl)-Carbazoyl]-1-Methylpiperol. ( $C_9, N_3, O_3, H_{13}$ )
- 5-óxido-10-Metilfenotazina. ( $C_{18}, S_1, N_1, H_{18}$ )

Los dos primeros compuestos pertenecientes a la misma familia se enmarcan en el área de la síntesis de moléculas de origen natural y también al desarrollo de nuevos métodos de síntesis de compuestos  $\beta$ -aminoácidos que, a diferencia de los  $\alpha$ -aminoácidos, son mucho menos abundantes y son también menos estudiados. Los  $\beta$ -aminoácidos, al igual que sus análogos  $\alpha$ , se encuentran también presentes en los péptidos, y se ha demostrado que el intercambio de algunos  $\alpha$ -aminoácidos por sus análogos  $\beta$  aumenta, e incluso mejora, las propiedades farmacológicas de los péptidos biológicamente activos. Además, son precursores de las  $\beta$ -lactamas, compuestos con interesantes propiedades antibacterianas.

Los derivados de los  $\beta$ -aminoácidos son una clase de compuestos, que se usan frecuentemente en la síntesis de gran cantidad de productos naturales, así como de otros compuestos que poseen actividad biológica. El segundo compuesto además presenta el hecho de contener átomos de flúor en su estructura, lo cual hace que el compuesto sea más atractivo, si cabe, debido fundamentalmente a las interesantes propiedades que los compuestos organofluorados presentan en el campo de la medicina y de la agricultura química.

El interés del estudio estructural del tercer compuesto radica en el estudio de reacciones de Diels-Alder con dienos carbonados, donde uno de los átomos ha sido reemplazado por O, en los cuales un heterocíclico forma parte del dieno reactivo.

Por último, el 5-óxido-10-Metilfenotazina es también un derivado de la N-metil fenotiazina, que se emplea como sedante en el tratamiento de la esquizofrenia y bloqueante de los receptores de la dopamina del cerebro.

Los tres primeros compuestos, absolutamente nuevos, obtenidos en los laboratorios de la Facultad de Farmacia de Valencia, han sido determinados con errores residuales de  $R_1 = 0,038$ ,  $R_1 = 0,036$ ,  $R_1 = 0,036$ , respectivamente.

Algún problema de origen químico en el uso de la cuarta estructura nos hizo pensar que podía ser conveniente volver a estudiarla, aún cuando ya era conocida. Nuestro estudio dio un factor de acuerdo de

$R_1 = 0,035$ , ligeramente mejor al dado en la publicación, aunque no establece ninguna diferencia fundamental.

## Departamento de Inteligencia Artificial

El departamento de Inteligencia Artificial nos ha proporcionado el resumen de una Tesis Doctoral, defendida en diciembre del año pasado. También nos ha proporcionado información de varios Congresos Internacionales en los que ha participado como organizador.

## TESIS DOCTORAL

### Aspectos metodológicos en el diseño de redes neuronales: Ejemplos de Aplicación en Identificación y Control

José Ramón Álvarez Sánchez. Autor

José Mira Mira. Director

Ante la clara falta de metodología en el diseño de las redes neuronales, nos proponemos, como principal objetivo, realizar un estudio sobre algunos de los aspectos metodológicos que creemos necesarios para que las redes neuronales tengan, al menos, las propiedades útiles que se observan en otras ramas de la computación, como la ingeniería del software y en las otras ingenierías de la materia y energía. El desarrollo completo de una metodología adecuada es un trabajo inmenso que requiere el esfuerzo de muchas personas durante mucho tiempo, por lo cual en esta tesis únicamente investigaremos los aspectos metodológicos iniciales necesarios para que el diseño de redes salga del empirismo actual y se convierta en una tarea sistemática con procedimientos genéricos separables del diseñador y del dominio de aplicación y, al menos, con la claridad y precisión

de las otras perspectivas de la Inteligencia Artificial aplicada.

Como objetivo secundario se plantea la comprobación de la viabilidad, adecuación y eficacia de los aspectos metodológicos que se proponen en los estudios realizados. Esta comprobación se debería realizar tanto en el plano teórico como en el práctico, pero de nuevo este objetivo es de largo alcance. Aquí nos limitaremos a comprobar la validez de los métodos propuestos en problemas de control e identificación de sistemas dinámicos y en el establecimiento de las analogías y diferencias entre el aprendizaje supervisado y no supervisado. También ilustraremos, sobre un problema académico (las dos espirales de Wieland) la importancia del uso de todo el conocimiento disponible sobre la solución de un problema en el prediseño de la red. En resumen, los objetivos del trabajo que se presenta en esta Tesis son:

1. Plantear el problema de la falta de metodología.
2. Clasificar las propuestas actuales en términos de un conjunto de características.
3. Proponer un marco de descripción formal de redes que facilite el paso del nivel de conocimiento al nivel de los símbolos.
4. Desarrollar un lenguaje adecuado al marco.
5. Desarrollar un editor de redes.
6. Ilustrar la utilidad del marco, el lenguaje y el editor para el análisis y diseño de aplicaciones usando varios ejemplos representativos.

A cada uno de estos objetivos corresponde, de forma aproximada, un capítulo de esta Tesis. Así, en el primer capítulo se revisan los problemas y dificultades con los que se encuentra la computación neuronal, destacando especialmente el mayor problema que es la falta de metodología en los diseños de soluciones neuronales a problemas adecuados. En ocasiones la solución neuronal no es la adecuada y cuando lo es, el procedimiento de diseño es puro empirismo.

Como un paso previo a la metodología se hace necesario sistematizar y organizar el conocimiento relativo a los sistemas conexionistas. Hay mucha confusión en el campo, resultado de la falta de claridad, precisión y unicidad en los términos usados para describir los distintos paradigmas. Por eso se hace difícil su comparación. En el segundo capítulo se catalogan y clasifican los sistemas que actualmente se utilizan en este campo. Esta clasificación se realiza tanto de las propiedades y elementos característicos, como de los propios paradigmas y arquitecturas de redes neuronales más conocidos.

En el capítulo 3 se desarrollan los fundamentos de esta tesis con la proposición de un modelo para los sistemas conexionistas que define un marco formal común para la descripción de los mismos. En este marco deben encajar tanto los paradigmas actuales como los modelos genéricos tipo CommonKADS (en su vertiente conexionista) y todos bajo una perspectiva única. Junto al marco formal se dan los detalles de su aplicación, más una comparación a nivel conceptual con otros marcos formales de redes neuronales y de otros campos afines.

En el capítulo 4 se propone un lenguaje basado en el marco formal propuesto y que nos permite definir redes a partir de un conjunto de especificaciones formales. Ilustraremos la capacidad del lenguaje para expresar diferentes arquitecturas, y mostraremos la capacidad unificadora del marco formal realizando una descripción mediante el lenguaje propuesto de dos paradigmas tradicionales que normalmente son considerados como muy diferentes, para comprobar que ambos encajan perfectamente en el marco y que realmente no se diferencian tanto entre sí. Se presenta también un ejemplo de implementación del marco y el lenguaje mediante un prototipo de simulador.

En el capítulo 5 se muestra un prototipo de un editor de redes basado en el marco formal y en el lenguaje correspondiente, que gestiona

todas la interrelaciones entre diferentes elementos y sirve de aglutinador para mantener diferentes descripciones y reutilizar elementos de unas en otras. Este editor, basado en la herramienta Protégé, introduce en el campo de las redes neuronales las inquietudes metodológicas de la perspectiva simbólica de la Inteligencia Artificial sobre la necesidad de bibliotecas de componentes reusables en tareas genéricas y métodos asociados a la descomposición de esas tareas.

Para comprobar la adecuación y posibilidades de los diferentes elementos metodológicos que se han ido definiendo en los capítulos de esta Tesis, se utilizarán algunos ejemplos tanto de análisis como de síntesis, reunidos en el capítulo 6 y basados en problemas académicos y prácticos, con especial desarrollo en el campo del control y la identificación de sistemas dinámicos.

---

## Departamento de Química Orgánica y Biología

Este departamento nos ha proporcionado la relación de actividades científicas más importantes llevadas a cabo durante el primer trimestre del curso académico 1997/98, así como el resumen de dos Tesis Doctorales defendidas a lo largo de 1997.

### CONFERENCIAS

- *"Intramolecular Cycloaddition Reactions with C-annulated Furanes: Oxa and Aza Steroid Analogues"* (14 de octubre de 1997). Esta conferencia fue pronunciada por el Dr. Olaf Peters, que ha realizado una estancia postdoctoral de un año en nuestro departamento. El tema corresponde a su Tesis Doctoral, realizada en Alemania.

- *"Liquid Crystals with Novel Structure Elements"* (24 de octubre de 1997), por el profesor Dr.

Dr. W. Friedrichsen (profesor visitante), del Institute of Organic Chemistry de la Universidad de Kiel (Alemania).

• "History and Research in the Saint Petersburg Institute of Technology: The Chemistry Department of Nitrogen Containing Compounds" (5 de noviembre de 1997), por el profesor Dr. R. Trifonov (profesor visitante), del Saint Petersburg Institute of Technology (Rusia).

## SEMINARIOS

El grado de participación en los *Seminarios para Profesores Tutores* de las asignaturas que se imparten desde el Departamento ha sido excelente, tanto en lo que se refiere

a asistencia como en las discusiones que siguieron a las ponencias presentadas.

• 17 de octubre de 1997 para los Profesores Tutores de Biología, con la presentación del nuevo libro de texto "Biología. Curso de Introducción", editado por el Centro de Estudios Ramón Areces.

• 21 de noviembre de 1997 para los Profesores Tutores de Química General, Técnicas Experimentales de Química, Prácticas: Síntesis Orgánica, Química Orgánica I y Adaptación de Primer Ciclo y Química Orgánica II, Análisis Orgánico, Química Orgánica Heterocíclica y Síntesis Orgánica de Segundo Ciclo, de la Licenciatura de Ciencias Químicas de la UNED.

## TESIS DOCTORAL

### **Empaquetamiento cristalino de compuestos de inclusión: complejos de poliazolilbencenos y poliazolilpiridinas**

Cristina Fernández Castaño. Autora

Dra. Concepción Foces-Foces (Depto. de Cristalografía del Instituto de Química-Física Rocasolano del CSIC). Directora

Dra. Dionisia Sanz del Castillo. Tutora

El proyecto original de investigación desarrollado supone el estudio cristalográfico de una nueva familia de compuestos heteroaromáticos, **Bis- y Hexa-pirazolilbencenos** y **Penta-pirazolilpiridinas**. El objetivo primordial del trabajo ha consistido en el análisis de la potencialidad de estos compuestos, denominados **Propelenos**, para dar polimorfos y complejos de inclusión.

Los resultados obtenidos son de gran importancia en el área de la Química Supramolecular y desde un punto de vista cristalográfico se han encontrado facetas muy interesantes, esencialmente derivadas de las características estructurales que presentan los Propelenos, una unidad central de benceno o piridina y anillos periféricos aromáticos de pira-

zoles directamente enlazados al anillo central.

El uso de cálculos teóricos a nivel semi-empírico y la comparación de los datos experimentales con estructuras similares obtenidas a partir de la Base de Datos CSD (Cambridge Structural Database) ha permitido su interpretación en términos químico-físicos y el establecimiento de modelos predictivos.

El trabajo ha originado varias publicaciones internacionales, además de comunicaciones a congresos, y un artículo de revisión bibliográfica: "A review on Polyzolylbenzenes and related compounds: Propellene-like Aromatic Compounds", en *Topics in Heterocyclic Systems. Synthesis, Reactions and Properties*. Eds. O. A. Attanasi and D. Spinelli (1998).

## TESIS DOCTORAL

### **Ácidos y Ésteres Imidazol-1-ilalcanoicos. Indicadores Extrínsecos del pH y Volumen Celular por <sup>1</sup>H RMN**

Paula Zaderenko Partida. Autora

Paloma Ballesteros García. Directora y Tutora

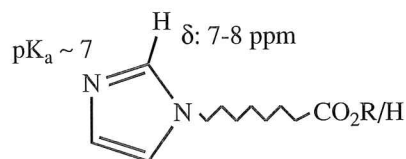
El objetivo principal de esta Tesis consistió en diseñar y preparar nuevos indicadores de pH y volumen celular de utilidad en el campo de la Resonancia Magnética (RM) Biomédica.

El estudio del papel del pH intracelular (pH<sub>i</sub>) y los mecanismos celulares implicados en su regulación han experimentado un gran desarrollo en los últimos años. El debate inicialmente existente sobre la relevancia de la homeostasis de pH como mecanismo de regulación fisiológica, ha sido sustituido recientemente por el reconocimiento de la importancia que tanto el pH<sub>i</sub> como su regulación tienen en una gran variedad de procesos fisiológicos y patológicos. El desarrollo experimentado durante la última década por la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en sus aplicaciones biomédicas, ha permitido comenzar a estudiar por esta técnica aspectos fundamentales de la biología y la medicina. Tanto la espectroscopía (RMS) como la imagen (RMI) se han empleado para estudiar, no invasivamente, una multitud de procesos fisiológicos y patológicos en animales y seres humanos. Hasta ahora, la mayor parte de las medidas de pH<sub>i</sub> llevadas a cabo por RMN han utilizado <sup>31</sup>P RMN, dada la dependencia del pH<sub>i</sub> con el desplazamiento químico de la resonancia del fósforo inorgánico intrínseco (P<sub>i</sub>) en la mayor parte de las células. La <sup>1</sup>H RMN, a pesar de ser la más sensible y convencional de las espectroscopías de RMN, permanece aún escasamente utilizada. Hasta muy recientemente, tan sólo el núcleo del imidazol sin sustituir

( $pK_a = 6,99$ ) había sido utilizado como sonda extrínseca para determinar el  $pH_i$  en suspensiones de eritrocitos por  $^1H$  RMN. Este método se basaba en: i) El amplio rango de titulación (0,93 ppm) del desplazamiento químico del protón H-2 del imidazol en la zona de pH fisiológico. ii) La teoría general de distribución de ácidos y bases débiles entre el interior y el exterior celular. iii) El intercambio lento (en la escala de tiempo de la RMN) de la sonda entre el espacio interior y el exterior celular. Estas circunstancias, hacen que aparezcan dos señales de  $^1H$  RMN distintas del protón H-2 del imidazol, inmediatamente después de añadir esta sonda a suspensiones de eritrocitos. Estas dos señales se derivan de moléculas de imidazol localizadas en el interior (H-2<sub>i</sub>) y el exterior (H-2<sub>e</sub>) celular, y permiten determinar respectivamente, el  $pH_i$  y el  $pH_e$ . Sin embargo, nosotros hemos comprobado que esta diferenciación de las señales H-2<sub>i</sub> y H-2<sub>e</sub> es un fenómeno de corta duración y al cabo de unos minutos se produce un colapso de las dos señales en una señal única H-2. Esto es debido, muy probablemente, a que la membrana del eritrocito es parcialmente permeable tanto a la forma desprotonada como a la protonada del imidazol, hecho que resulta, eventualmente, en el colapso del gradiente transmembrana de pH y en la aparición de una única señal para el protón H-2. Estos resultados ponen de manifiesto la necesidad de diseñar nuevos indicadores extrínsecos para  $^1H$  RMN.

En el diseño de indicadores de  $pH_i$  para  $^1H$  RMN se tuvo en cuenta que el núcleo del imidazol debía estar presente en la sonda por dos circunstancias fundamentales: i) la proximidad de su  $pK_a$  al pH fisiológico, que lo convierte en idóneo como grupo indicador de pH en el rango fisiológico, y ii) que las resonancias de sus protones H-2, H-4 y H-5 aparecen en la región aromática (7-8 ppm), muy alejadas de la mayor parte de las resonancias del entorno celular. Estos dos aspectos facilitan enormemente el análisis de las señales y la determinación del pH en muestras biológicas.

En este sentido, se sintetizaron diversos ácidos y ésteres carboxílicos anclados al anillo del imidazol a través de cadenas alquílicas.



Se estudiaron las reacciones utilizadas para la preparación de los mencionados ésteres, que consistieron en procedimientos de alquilación con  $\alpha$ -bromoésteres y de adición nucleófila a ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados. En este sentido, se analizó la adición de azoles a ésteres fumáricos y maleicos simétricos y no simétricos. Se determinó la regioselectividad encontrada en la adición en estos últimos sustratos, y se aplicaron cálculos teóricos semi-empíricos AM1 y PM3 para racionalizar los resultados.

Se analizaron en profundidad los mecanismos de hidrólisis de los ésteres, determinando las constantes de velocidad y el enriquecimiento isotópico obtenido con  $H_2O$  enriquecida con  $^{17}O$  y  $^{18}O$ , aplicando RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C$  y  $^{17}O$ .

Como complemento, se determinaron por difracción de rayos X las estructuras cristalinas de algunos de los compuestos y se compararon con las encontradas en disolución, mediante la utilización de RMN de sólidos, con la técnica CP/MAS. Además, se determinó el carácter complejante de algunos derivados frente a sales de lantánidos.

Los ensayos biológicos realizados con los ácidos y ésteres imidazol-1-ilalcanoicos, llevados a cabo en eritrocitos, revelaron que la utilización algunos de estos compuestos como indicadores externos permiten la medida simultánea del pH extracelular ( $pH_e$ ), intracelular ( $pH_i$ ) y el volumen celular. El ácido imidazol-1-ilacético se empleó como indicador en el estudio del papel que juegan diversos procesos que contribuyen al mantenimiento del  $pH_i$  y el volumen celular.

Los resultados obtenidos durante esta Tesis Doctoral dieron lugar a una nueva línea de investigación que

en la actualidad está permitiendo obtener imágenes de pH por RMN. Dichas imágenes pueden resultar, en un futuro muy próximo, decisivas en el diagnóstico precoz del cáncer.

## Departamento de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas

Este Departamento nos ha proporcionado el resumen de una Tesis Doctoral y la noticia del nombramiento de uno de sus profesores como miembro de la Academia de Ciencias de Chile:

Durante el año pasado tuvimos la enorme alegría de conocer el nombramiento de nuestro compañero Arturo Horta Zubiaga como miembro de la Academia Chilena de Ciencias, en consideración a sus méritos científicos y personales. Esta noticia aportó una nota de optimismo a la tristeza en la que estábamos sumidos, debido a la pérdida de dos buenos amigos en un breve espacio de tiempo: Ángel Pérez Dorado (UNED) e Irmina Hernández-Fuentes (UCM).

Un año antes, el Profesor Arturo Horta había recibido el Premio Solvay de Química, también en reconocimiento a su trayectoria profesional. Aunque para los que trabajamos a su lado no ha sido una sorpresa, nos satisface y enorgullece que su dedicación a la investigación y la docencia haya sido valorada internacionalmente.

### TESIS DOCTORAL

#### Estudio del sistema cuántico de esferas rígidas por simulación Monte Carlo con integración de caminos (PIMC)

Ricardo Ledesma Rubio. Autor

Luis M. Sesé. Director

El modelo de esferas rígidas juega un papel fundamental como sistema de referencia en Mecánica



Laboratorio de alumnos de los Departamentos de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas y Química Orgánica.

Estadística, ya que un gran número de propiedades de los sistemas macroscópicos reales pueden entenderse a partir de este "simple" modelo. Desde una perspectiva clásica puede decirse que la exploración de este sistema ha sido exhaustiva [1]. Sin embargo, su aplicación a situaciones de interés cuántico, esto es, bajas temperaturas, densidades altas y partículas muy ligeras, dista de ser tan completa. Hasta el momento presente el estudio del sistema de esferas rígidas cuánticas a densidad alta se ha realizado a través de enfoques semiclásicos [2], los cuales no arrojan toda la información deseable sobre el sistema, además de tener un dominio de aplicación muy limitado. Existe, no obstante, una alternativa en la Integración de Caminos (path-integral) [3] que combinada con el uso extensivo de cálculo con ordenador permite en principio acceder a la explicación completa de los fenómenos y propiedades de los sistemas cuánticos macroscópicos en equilibrio. El objetivo del presente trabajo de Tesis ha sido pues la realización de un estudio del sistema aludido, lejos del canje cuántico, con la Integral de Caminos, poniendo especial énfasis en sentar las bases metodológi-

cas de interés general para estudiar otros sistemas, así como en la aportación de una solución al problema pendiente del cálculo de factores de estructura estáticos de los fluidos cuánticos.

Aparte de los desarrollos teóricos necesarios, la técnica numérica concreta utilizada ha sido la de simulación Monte Carlo. Conviene indicar que todos los programas de cálculo empleados han sido elaborados íntegramente en esta Tesis, ya que, afortunadamente, este tipo de cálculo no puede adquirirse en el mercado informático.

Los resultados alcanzados se resumen a continuación [4]:

- Exploración de las propiedades de cuatro propagadores [5] a alta densidad y varias temperaturas.
- Cálculo de energías internas.
- Clarificación del sentido físico y cálculo de las diferentes funciones de correlación radial que aparecen en un fluido cuántico monoatómico: instantáneas, respuesta lineal, autocorrelación y de centroides.

- Localización de un cambio de fase líquido-sólido.
- Formulación del factor de estructura estático.
- Cálculo (variacional) de tal factor de estructura, de donde puede determinarse la compresibilidad del sistema para los estados pertenecientes a la fase líquida.
- Comparación entre las propiedades de los sistemas clásico y cuántico.

Nótese, finalmente, que el método propuesto para calcular factores de estructura es directamente aplicable al estudio de sistemas realistas (Lennard-Jones) y que, además, el cálculo directo de la presión, vía teorema del virial, puede ser obviado a través de la evaluación de las compresibilidades isothermas.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] D.A. MCQUARRIE, *Statistical Mechanics*, Harper & Row, New York, 1976.
- [2] E.P. WIGNER, *Phys. Rev.* 40, 749 (1932); J.G. KIRKWOOD, *Phys. Rev.* 44, 31 (1933); J.D. SINHA y S.K. SINHA, *Molec. Phys.* 71, 135 (1990).
- [3] R.P. FEYNMAN, *Statistical Mechanics*, Benjamin, Reading (1972).
- [4] L.M. SESÉ and R. LEDESMA, *J. Chem. Phys.* 102, 3776 (1995); *Ibid*, 106, 1134 (1997).
- [5] J.A. BARKER, *J. Chem. Phys.* 70, 2914 (1979); G. JACUCCI y E. OMERTI, *J. Chem. Phys.* 79, 3051 (1983); L.M. SESÉ, *Molec. Phys.* 74, 177 (1991); J. CAO y B.J. BERNE, *J. Chem. Phys.* 97, 2382 (1992).